



Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation des micropolluants : de la station d'épuration au milieu récepteur

Caroline Soares Pereira

► To cite this version:

Caroline Soares Pereira. Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation des micropolluants : de la station d'épuration au milieu récepteur. Chimie inorganique. Université Paris-Est, 2016. Français. \langle NNT : 2016PESC1154 \rangle . \langle tel-01621716 \rangle

HAL Id: tel-01621716

<https://pastel.hal.science/tel-01621716v1>

Submitted on 23 Oct 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



ECOLE DOCTORALE : Sciences Ingénierie et Environnement

Mémoire de thèse présenté pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST
Spécialité Sciences et Techniques de l'Environnement

Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation des micropolluants : de la station d'épuration au milieu récepteur

Par

Caroline Soares Pereira-Derome

Thèse préparée au Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, UMR MA 102
Dirigée par Gilles VARRAULT et Adèle BRESSY

Soutenue publiquement le 26 janvier 2016 devant le jury composé de :

Sophie AYRAULT
Edith PARLANTI
Béatrice BECHET
Pierre BENOIT
Marie-Claire GAZEAU
Gilles VARRAULT
Adèle BRESSY

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-encadrante

Remerciements

Cette étude a été réalisée au Laboratoire LEESU (Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains), laboratoire commun à l'École des Ponts ParisTech, l'Université Paris-Est et AgroParisTech.

J'aimerais tout d'abord remercier les directeurs : l'ancien directeur de ce laboratoire, Monsieur Bruno TASSIN et Monsieur Régis MOILLERON, directeur actuel du LEESU qui ont veillé au bon déroulement de ces années de thèse.

Ce travail a été mené sous la direction de Monsieur le Professeur Gilles VARRAULT et Madame Adèle BRESSY. Je tiens à remercier premièrement le Professeur Gilles VARRAULT pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser mon grand souhait de faire des sciences de l'environnement et, plus particulièrement du domaine de l'eau, mon métier. Merci aussi à lui de m'avoir ouvert les portes et de m'avoir, avec Adèle, accompagnée dans ce début de chemin pas toujours facile. Je les remercie aussi de m'avoir soutenue et de m'avoir donné les moyens scientifiques et financiers dans un cadre qui m'a permis de mener au mieux ce projet. Ce projet d'équipe m'a permis de mûrir personnellement et professionnellement. J'exprime mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance pour leur disponibilité et leur soutien même pendant les vacances de Noël et du nouvel an ; ce qui m'a aidé à terminer ce manuscrit.

Je remercie les membres de mon jury d'avoir accepté de participer à ma soutenance. Je remercie Edith PARLANTI et Sophie AYRAULT pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail de thèse, ainsi que Béatrice BECHET, Pierre BENOIT et Marie-Claire GAZEAU, d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Ce travail n'aurait pas pu se réaliser sans les partenaires financiers et opérationnels. Cette thèse a été subventionnée par la région Île-de-France qui m'accorde une allocation de recherche du DIM R2DS. Dans le cadre de ma thèse, les programmes de recherche Piren-Seine et OPUR ont aussi financé certaines parties de l'étude. Je tiens aussi à remercier l'Ecole doctorale SIE et son personnel.

Je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire : professeurs, maîtres de conférences, chercheurs, ingénieurs de recherche, techniciens et personnel administratif. Je tiens particulièrement à remercier la responsable de la cellule technique, Emilie CAUPOS pour son aide et sa gentillesse car elle m'a soutenue énormément dans ma thèse ce qui a été d'un grand réconfort ; elle m'a toujours donné confiance. Son aide a été d'une grande valeur pour moi ainsi que son amitié.

Nos travaux, basés sur une importante activité de terrain et d'analyses en laboratoire, ont bénéficié du soutien fondamental de la cellule technique. Je tiens aussi à remercier Mohammed, Lila et Damien. Encore une fois un grand merci pour votre aide. Enfin, je tiens à remercier tout le personnel administratif du laboratoire pour leur grande gentillesse, Catherine et Annick.

Les résultats obtenus ici sont dus aussi au travail de plusieurs stagiaires à qui j'adresse ma reconnaissance ; à mes chères précieuses mains et cerveaux : Tishoba, Shabeetha, Leticia, Tiphaine, Nicolas, Khadija. Un merci plus que spécial à Sifax et Angélique et qu'aujourd'hui sont de chanceux doctorants du LEESU.

Au cours de cette thèse j'ai également eu l'occasion de nouer des collaborations avec d'autres laboratoires et je souhaite remercier les personnes qui m'ont permis de mener à bien cette étude. Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Patrick AUSSET du LISA pour toutes les analyses en MEB, Monsieur Benoit VALLEE du CRRET et madame Racha EL OSMANI pour leur soutien pour le développement de la méthode analytique du SMX marqué au ^{14}C . Merci au laboratoire ITODY'S et plus particulièrement à Monsieur PIQUEMAL, Madame Sophie NOWAK et Madame Roberta BRAYNER de m'avoir permis de mieux caractériser mes particules.

Merci au SIAAP et plus particulièrement à Monsieur Vincent ROCHER pour son soutien aux collaborations avec le LEESU, pour avoir mis les moyens et la disponibilité de l'équipe de la DDP. Merci à Madame Céline Briand qui nous a aidés pour les prélèvements des échantillons des STEP Seine aval et Seine centre. Je tiens à remercier particulièrement la collaboration de Messieurs Johnny GASPERI et Romain MAILLER ainsi que celle de Monsieur Vincent ROCHER pour le projet d'étude du traitement tertiaire avec le pilote CarboPlus et pour leur collaboration aux manipulations avec les produits pharmaceutiques à l'échelle du laboratoire.

Merci aux thésards de l'équipe, aux occupants du bureau P4-038. J'ai envie de vous dire : Sifax je ne te laisse pas mon bureau ! Angélique tu nous dois encore les gâteaux. Romain et Adé vous me manquez déjà. Rachid tu es le meilleur danseur de tous les temps. Je vous adore !!! Je ne peux pas oublier les occupants du quatrième étage.

Un grand merci à Claire et à Racha pour leur fou rire, à Françoise, Cécile, Julien, Mathieu, Zeinab et Marielle pour les bons moments que nous avons passés. Je pense aussi à mes sœurs de cœur Juliana et Fernanda, à ma BFF Claire et à mes copines d'aventure océanique Ivia et Tatiana. Un gros bisou à mes chouchous la famille Chambaz à mes chers Zanc et Xavier. Une pensée plus que spéciale à mes éternelles copines, mes sœurs Bibinha (Bibi ma partenaire de jeu avec qui je me suis chamaillé et raccommodé tant de fois tous le long de notre enfance), Mitch qui a le cœur sur la main, pour son amour et sa bienveillance (la grande sœur !).

Enfin, je souhaite dédier ce travail à ma famille et belle-famille, un merci plus que spécial à mes parents qui m'ont permis d'accéder à mes rêves qui m'ont soutenue dans mes choix avec beaucoup d'amour. Je remercie mon mari d'être à mes côtés, pour amener de la légèreté et me faire rire, me motiver quand je doute, il construit avec moi la famille dont j'ai toujours rêvé.

Je pense, bien sûr, au petit être qui m'a accompagné tout au long de la rédaction de cette thèse. Qui a fait déborder mon cœur de joie et de tendresse. Je t'aime mon petit chou, bisous ma Chiara!

Table des matières

Remerciements.....	3
Table des matières	5
Liste des publications et communications	13
1 Publications.....	13
2 Communications.....	13
3 Rapports.....	13
Liste des abréviations	15
Liste des figures	19
Liste des tableaux	25
Introduction générale.....	29
Chapitre I : Interactions entre la matière organique dissoute et les particules : de la station d'épuration au milieu récepteur	33
1 Introduction.....	34
2 Synthèse bibliographique sur les interactions entre la matière organique dissoute et les particules.....	34
2.1 Généralités sur la matière organique dissoute	34
2.1.1 La matière organique dissoute dans les milieux aquatiques	34
2.1.2 La caractérisation de la matière organique dissoute	36
2.1.3 Le fractionnement de la matière organique dissoute.....	39
2.1.3.1 Méthodes de fractionnement	39
2.1.3.2 Les substances humiques	41
2.1.3.3 Les substances non humiques	42
2.1.4 La matière organique dissoute dans les milieux récepteurs sous forte pression urbaine : le cas de l'agglomération parisienne.....	43
2.2 Généralités sur les particules	45
2.2.1 Les particules du milieu récepteur	45
2.2.1.1 Origine, composition, caractéristiques et transport	45
2.2.1.2 Les particules représentatives du bassin de la Seine	45
2.2.2 Les particules utilisées en traitement des eaux usées : le cas du charbon actif en poudre	47
2.3 Les processus d'adsorption de la matière organique dissoute sur les particules	49
2.3.1 L'équilibre adsorption/désorption.....	49
2.3.2 Mécanismes d'adsorption à l'interface solide-liquide	49
2.3.3 Interactions entre la matière organique dissoute et la surface des particules du milieu récepteur	51
2.3.4 Mécanismes d'adsorption de la matière organique dissoute par le charbon actif	54
2.3.4.1 Les différents mécanismes d'adsorption et influence du pH et de la force ionique ..	55
2.3.4.2 Influence des propriétés physico-chimiques du charbon actif et de la MOD	55
2.4 Description des phénomènes d'adsorption sur les particules	57
2.4.1 Classification des isothermes	57
2.4.2 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	58
2.4.2.1 Le modèle de Langmuir	59
2.4.2.2 Le modèle de Freundlich.....	60
2.4.2.3 Le modèle Dubinin–Radushkevich	60
2.4.2.4 Le modèle de Sips ou Langmuir-Freundlich.....	60
2.4.2.5 Le modèle de Thot	61
2.4.2.6 Le modèle de Koble-Corrigan.....	61

2.4.3 Méthodologie de modélisation.....	61
2.4.3.1 Modélisation linéaire versus non linéaire.....	61
2.4.3.2 Évaluation de la qualité de la modélisation.....	62
2.5 Conclusion de la synthèse bibliographique sur les interactions entre la matière organique dissoute et les particules.....	62
3 Matériel et méthodes.....	63
3.1 Choix, préparation et caractérisation des matrices d'interaction.....	63
3.1.1 Outils analytiques de caractérisation de la matière organique dissoute	64
3.1.1.1 Dosage du carbone organique dissous	64
3.1.1.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible	64
3.1.1.3 Spectroscopie de fluorescence moléculaire.....	64
3.1.1.4 Fractionnement de la matière organique dissoute selon l'hydrophobicité	65
3.1.2 Matrices minérales.....	67
3.1.3 Matrices organiques.....	67
3.1.3.1 Matrice acides fulviques	67
3.1.3.2 Matrices Seine-Aval et Seine-Centre	69
3.1.3.2.a Station d'épuration Seine-Aval	69
3.1.3.2.b Station d'épuration Seine-Centre	70
3.1.3.2.c Choix de la méthode de prélèvement des échantillons de STEP.....	71
3.1.3.2.d Échantillonnage et préparation des matrices Seine-Aval et Seine-Centre.....	71
3.2 Choix, préparation et caractérisation des particules	72
3.2.1 Outils analytiques de caractérisation des particules.....	72
3.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	72
3.2.1.2 Mesure de la surface spécifique (BET).....	73
3.2.1.3 Mesure de la charge de surface des particules et du point de charge nulle	73
3.2.1.3.a Mesure de la charge de surface à partir du profil de mobilité électrophorétique	73
3.2.1.3.b Le point de charge nulle	73
3.2.1.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	74
3.2.2 Particules représentatives du milieu récepteur dans le bassin de la Seine	74
3.2.2.1 La calcite.....	74
3.2.2.2 Le quartz	74
3.2.2.3 La montmorillonite	75
3.2.2.4 La goethite	75
3.2.3 Particule utilisée dans l'industrie de l'eau : le charbon actif en poudre.....	75
3.2.4 Protocoles de lavage des particules et de séparation des phases dissoute/particulaire.....	76
3.2.4.1 Protocole de séparation des fractions dissoute et particulaire	76
3.2.4.1.a Centrifugation de la goethite, la calcite, le quartz et la montmorillonite	77
3.2.4.1.b Filtration du charbon actif	77
3.2.4.2 Lavage des particules.....	77
3.3 Caractérisation de l'adsorption de la matière organique dissoute par les particules	78
3.3.1 Protocole utilisé pour les isothermes d'adsorption	78
3.3.2 Isothermes d'adsorption simplifiées de la MOD sur les particules.....	79
3.3.3 Isothermes d'adsorption complètes de la MOD sur les particules sélectionnées	79
3.3.4 Caractérisation du fractionnement de la MOD au cours de l'adsorption	80
3.3.5 Traitement des données	80
3.3.5.1 Quantification de l'adsorption du COD	80
3.3.5.2 Calcul des incertitudes sur la mesure d'adsorption.....	80
3.3.5.2.a Calcul des incertitudes expérimentales.....	81
3.3.5.2.b Calcul des incertitudes analytiques sur le COD	81
3.3.5.2.c Calcul des incertitudes sur l'adsorption.....	81
3.3.5.3 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	81
4 Résultats et discussion	82
4.1 Caractérisation physico-chimique de la matière organique dissoute.....	82
4.1.1 Caractérisation de la matrice <i>acides fulviques</i>	82
4.1.2 Caractérisation des rejets traités de la STEP Seine-Aval.....	83
4.1.3 Caractérisation des rejets traités de la STEP Seine-Centre.....	85
4.1.4 Comparaison des différentes matrices	86
4.2 Caractérisation des particules.....	88

4.2.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	88
4.2.2 Mesure de la surface spécifique (BET).....	89
4.2.3 Charge de surface et point de charge nulle des particules à partir du profil de la mobilité électrophorétique	90
4.2.4 Comparaison des différentes particules	93
4.3 Isothermes d'adsorption simplifiées de la matière organique dissoute sur les particules : calcite, quartz, montmorillonite, goethite et charbon actif en poudre.....	93
4.3.1 Isothermes d'adsorption simplifiées de la MOD sur la goethite	94
4.3.2 Isothermes d'adsorption simplifiées de la MOD sur la montmorillonite	96
4.3.3 Isothermes d'adsorption simplifiées de la MOD sur la calcite	97
4.3.4 Isothermes d'adsorption simplifiées de la MOD sur le quartz.....	98
4.3.5 Isothermes d'adsorption simplifiées du charbon actif en poudre.....	99
4.3.6 Conclusion sur les isothermes d'adsorption simplifiées	103
4.4 Isothermes d'adsorption complètes du COD en matrices acides fulviques, Seine-Aval et Seine-Centre par la goethite et le charbon actif.....	104
4.4.1 Isothermes d'adsorption complètes du COD par la goethite en matrices <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Aval</i>	104
4.4.1.1 Résultats et modélisation des isothermes d'adsorption	104
4.4.1.2 Évolution de la nature de la MOD après l'adsorption par la goethite	106
4.4.2 Isothermes d'adsorption complètes du COD en matrices <i>acides fulviques</i> , <i>Seine-Aval</i> et <i>Seine-Centre</i> par le charbon actif en poudre	107
4.4.2.1 Résultats et modélisation des isothermes d'adsorption	107
4.4.2.2 Évolution de la nature de la MOD après l'adsorption par le charbon actif en poudre	109
5 Conclusion.....	110
<i>Chapitre II : Étude de l'influence de la nature de la MOD sur les processus d'adsorption des micropolluants par les particules du milieu récepteur</i>	<i>113</i>
1 Introduction.....	114
2 Synthèse bibliographique sur l'adsorption des micropolluants par les particules du milieu récepteur.....	115
2.1 Micropolluants métalliques et métalloïdes	115
2.1.1 Présentation des micropolluants métalliques et métalloïdes	115
2.1.1.1 La notion d'élément trace métallique.....	115
2.1.1.2 Les sources naturelles d'éléments traces métalliques	115
2.1.1.3 Les sources anthropiques d'éléments traces métalliques et leurs voies de transfert dans le milieu récepteur	115
2.1.1.3.a Les retombées atmosphériques	116
2.1.1.3.b Les ruissellements en zones urbaines	116
2.1.1.3.c Les rejets directs dans le réseau d'assainissement.....	117
2.1.1.4 Impact des pressions anthropiques sur les niveaux de concentrations métalliques dans les systèmes aquatiques : le cas du bassin de la Seine	117
2.1.2 Spéciation en phase dissoute, la biodisponibilité et répartition dissous/particulaire des éléments traces métalliques dans les systèmes aquatiques	118
2.1.2.1 Introduction.....	118
2.1.2.2 Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation des métaux traces dans les systèmes aquatiques.....	120
2.1.2.3 Influence de la matière organique dissoute sur la répartition dissous/particulaire des ETM.....	121
2.2 Micropolluants organiques	124
2.2.1 Présentation et généralités sur les micropolluants organiques étudiés.....	124
2.2.1.1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	124
2.2.1.2 Les produits pharmaceutiques.....	127
2.2.1.2.a Généralités sur les résidus de pharmaceutiques dans le milieu aquatique	127
2.2.1.2.b Exemple du sulfaméthoxazole.....	128
2.2.2 Spéciation des micropolluants organiques dans le milieu aquatique	129
2.2.2.1 Spéciation des HAP dans le milieu aquatique.....	130
2.2.2.2 Spéciation du sulfaméthoxazole dans le milieu aquatique	131

2.2.2.3 Mécanismes d'adsorption et impact de la MOD sur la spéciation des micropolluants organiques.....	131
2.2.2.3.a Mécanismes mis en jeu.....	131
2.2.2.3.b Phénomènes de compétition avec la MOD.....	132
2.2.2.3.c Influence des conditions environnementales.....	134
2.3 Conclusion sur le devenir des micropolluants.....	134
3 Matériel et méthodes.....	135
3.1 Préparation des matrices d'interaction et des particules.....	136
3.1.1 Échantillonnage, préparation et conservation des matrices d'interaction.....	136
3.1.2 Préparation des particules.....	136
3.2 Caractérisation de l'adsorption des éléments traces métalliques par les particules en matrices d'interactions minérales et organiques.....	137
3.2.1 Spéciation et analyse des éléments traces métalliques.....	137
3.2.1.1 Matériel, pureté des solvants et acides et précautions de manipulation.....	137
3.2.1.2 Préparation des échantillons pour l'analyse des métaux dissous et inertes en solution.....	137
3.2.1.3 L'analyse des éléments traces métalliques par ICP-AES.....	138
3.2.1.4 Quantification des ETM par ICP-AES.....	139
3.2.2 Choix et préparation des solutions de dopage.....	140
3.2.3 Isothermes d'adsorption des ETM sur les particules.....	141
3.2.3.1 Isothermes d'adsorption simplifiées des ETM sur les particules.....	141
3.2.3.2 Isothermes d'adsorption complètes des ETM sur les particules.....	141
3.2.3.3 Quantification de l'adsorption des ETM sur les particules.....	142
3.3 Caractérisation de l'adsorption des HAP par les particules en matrices d'interactions minérales et organiques.....	143
3.3.1 Préparation des échantillons et analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	143
3.3.1.1 Préparation du matériel et précautions de manipulations.....	143
3.3.1.2 Extraction et purification des échantillons.....	143
3.3.1.3 Quantification des HAP par GC/MS.....	144
3.3.1.4 Incertitudes sur les concentrations en HAP.....	145
3.3.2 Choix et préparation des solutions de dopage.....	145
3.3.3 Isothermes d'adsorption des HAP sur les particules.....	146
3.4 Caractérisation de l'adsorption du sulfaméthoxazole par les particules en matrices d'interactions minérales et organiques.....	147
3.4.1 Préparation des échantillons et analyse du sulfaméthoxazole marqué au carbone 14....	147
3.4.1.1 Préparation du matériel et précautions de manipulations.....	147
3.4.1.2 Quantification des molécules marquées au carbone 14 par scintillation liquide....	148
3.4.1.3 Validation de la méthode d'analyse du SMX marqué par le 14C.....	148
3.4.2 Interactions entre le SMX et les particules.....	149
3.4.2.1 Influence du temps d'interaction sur l'adsorption du SMX.....	150
3.4.2.2 Isothermes d'adsorption simplifiées à pH 4.....	150
4 Résultats et discussion	150
4.1 Caractérisation des matrices d'interaction utilisées pour l'étude de la sorption des micropolluants par les particules.....	150
4.2 Caractérisation de l'adsorption des éléments traces métalliques par les particules en matrices d'interactions minérale et organiques.....	152
4.2.1 Les isothermes d'adsorption simplifiées.....	152
4.2.1.1 Goethite.....	153
4.2.1.1.a Adsorption des ETM par la goethite en matrice minérale.....	153
4.2.1.1.b Adsorption des ETM par la goethite en matrices organiques.....	153
4.2.1.1.c Influence de la MOD sur la spéciation en solution des ETM non adsorbés ...	156
4.2.1.2 Montmorillonite.....	158
4.2.1.2.a Adsorption des ETM par la montmorillonite en matrice minérale.....	158
4.2.1.2.b Adsorption des ETM par la montmorillonite en matrice organique.....	158
4.2.1.2.c Influence de la MOD sur la spéciation en solution des ETM non adsorbés ...	161
4.2.1.3 Quartz.....	163
4.2.1.3.a Adsorption des ETM par le quartz en matrice minérale.....	163
4.2.1.3.b Adsorption des ETM par le quartz en matrices organiques.....	163
4.2.1.3.c Influence de la MOD sur la spéciation en solution des ETM non adsorbés ...	165

4.2.1.4 Influence de la MOD sur l'adsorption des ETM par les particules : discussion	167
4.2.1.5 Influence de la MOD sur la fraction labile des ETM	170
4.2.2 Isothermes d'adsorption complètes des métaux (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) par la goethite en présence de MOD naturelle et urbaine.....	171
4.2.2.1 Isothermes d'adsorption complètes des ETM par la goethite en présence de MOD naturelle et urbaine.....	172
4.2.2.2 Influence des concentrations en ETM sur l'adsorption de la MOD par la goethite	175
4.3 Caractérisation de l'adsorption des HAP par les particules en matrices d'interaction minérale et organiques	177
4.3.1 Adsorption des HAP par la goethite	177
4.3.2 Adsorption des HAP par la montmorillonite	178
4.3.3 Adsorption des HAP par le quartz	181
4.3.4 Comparaison de l'adsorption des HAP en matrices <i>eau ultra-pure, acides fulviques</i> et <i>Seine-Aval</i> selon les phases minérales	182
4.4 Caractérisation de l'adsorption du sulfaméthoxazole par les particules en matrices d'interaction minérales et organiques.....	184
4.4.1 Adsorption du sulfaméthoxazole à pH 8.....	184
4.4.2 Adsorption du sulfaméthoxazole à pH 4.....	185
5 Conclusion.....	186
<i>Chapitre III : Étude de l'influence de la nature de la matière organique dissoute sur les processus d'adsorption des micropolluants par le charbon actif</i>.....	191
1 Introduction.....	193
2 Synthèse bibliographique	193
2.1 Abattement des micropolluants par le charbon actif en STEP	194
2.1.1 Abattement des éléments traces métalliques.....	194
2.1.2 Abattement des micropolluants organiques	194
2.2 Paramètres influençant l'adsorption des micropolluants par le charbon actif	195
2.2.1 Phénomènes de compétition avec la MOD	195
2.2.1.1 Influence de la MOD sur le devenir des micropolluants lors de la potabilisation de l'eau par charbon actif.....	196
2.2.1.2 Influence de la MOD sur le devenir des micropolluants lors de l'épuration des eaux usées par charbon actif.....	197
2.2.2 Influence des propriétés physico-chimique des micropolluants sur les processus d'adsorption.....	197
2.2.3 Effet des paramètres environnementaux	198
2.3 Conclusion	198
3 Matériel et méthodes.....	198
3.1 Préparation des matrices d'interaction et des particules.....	199
3.1.1 Échantillonnage, préparation et conservation des matrices d'interaction	199
3.1.2 Préparation des particules	200
3.2 Protocole de mise en œuvre des isothermes.....	201
3.3 Caractérisation de l'adsorption des éléments traces métalliques par le charbon actif en matrices d'interaction minérale et organiques	202
3.3.1 Préparation des échantillons et dosage des ETM.....	202
3.3.2 Isothermes d'adsorption des ETM sur le charbon actif	202
3.3.2.1 Isothermes d'adsorption simplifiées des ETM sur le charbon actif	203
3.3.2.2 Isothermes d'adsorption complètes des ETM sur le charbon actif.....	203
3.4 Caractérisation de l'adsorption des HAP par le charbon actif en matrices d'interaction minérales et organiques	203
3.4.1 Préparation des échantillons et dosage des HAP	203
3.4.2 Isothermes d'adsorption des HAP sur le charbon actif.....	203
3.5 Caractérisation de l'adsorption des produits pharmaceutiques par le charbon actif en matrices d'interaction minérales et organiques.....	204
3.5.1 Choix et préparation des solutions de dosage.....	204
3.5.2 Préparation des échantillons et dosage des produits pharmaceutiques	207
3.5.3 Isothermes d'adsorption des produits pharmaceutiques sur le charbon actif	208

3.5.3.1 Isothermes d'adsorption simplifiées des produits pharmaceutiques sur le charbon actif	208
3.5.3.2 Isothermes d'adsorption complètes des produits pharmaceutiques sur le charbon actif	209
3.5.3.3 Traitement des données	209
3.6 Caractérisation de l'adsorption du sulfaméthoxazole par le charbon actif en matrices d'interactions minérale et organiques	209
3.6.1 Préparation des échantillons et dosage du SMX	209
3.6.2 Isothermes d'adsorption du sulfaméthoxazole sur le charbon actif	209
3.6.2.1 Isothermes d'adsorption simplifiées du SMX sur le charbon actif	209
3.6.2.2 Isothermes d'adsorption complètes du SMX sur le charbon actif	210
3.6.2.3 Quantification de l'adsorption du SMX sur le charbon actif	210
4 Résultats et discussion	211
4.1 Caractérisation des matrices d'interaction organiques utilisées pour l'étude de la sorption des micropolluants par le charbon actif	211
4.1.1 Matrice <i>acides fulviques</i>	211
4.1.2 Matrice <i>Seine-Centre</i>	211
4.1.2.1 Mesure des paramètres globaux dans l'échantillon de Seine-Centre	211
4.1.2.2 Quantification des micropolluants dans l'échantillon de Seine-Centre	212
4.2 Caractérisation de l'adsorption des éléments traces métalliques par le charbon actif en matrices d'interaction minérale et organiques	213
4.2.1 Les isothermes d'adsorption simplifiées	213
4.2.1.1 Influence de la dose de CAP et de la nature de la MOD sur l'adsorption des ETM	214
4.2.1.2 Influence de la chronologie de mise en contact MOD/charbon actif en poudre/ETM sur l'adsorption des ETM	219
4.2.1.3 Influence des propriétés du charbon actif sur l'adsorption des ETM en matrice Seine-Centre	220
4.2.1.4 Influence de la MOD sur la spéciation des ETM non adsorbés par le charbon actif en poudre	222
4.2.2 Isothermes d'adsorption complètes des métaux (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) par le charbon actif en poudre en matrices d'interactions organiques	225
4.2.2.1 Résultats et modélisation des isothermes d'adsorption complètes des ETM par le charbon actif en poudre	225
4.2.2.2 Influence de la concentration en ETM sur l'adsorption de la MOD par le CAP	229
4.2.3 Discussion sur l'influence de la MOD sur l'adsorption des ETM par le CAP	230
4.3 Caractérisation de l'adsorption des HAP par le charbon actif en poudre en matrices d'interaction minérales et organiques	231
4.3.1 Les isothermes d'adsorption simplifiées	231
4.3.2 Discussion à propos de l'influence de la MOD sur l'adsorption des HAP par le CAP	233
4.4 Caractérisation de l'adsorption des produits pharmaceutiques par le charbon actif en poudre en matrices d'interactions minérale et organiques	234
4.4.1 Les isothermes d'adsorption simplifiées	234
4.4.1.1 Tests d'adsorption réalisés à 30 minutes d'interaction	234
4.4.1.2 Influence du temps d'interaction sur l'adsorption des produits pharmaceutiques sur le CAP	236
4.4.2 Isothermes d'adsorption complètes des produits pharmaceutiques par le charbon actif en matrices d'interaction minérale et organiques	237
4.4.3 Discussion sur l'influence de la nature de matière organique dissoute sur l'adsorption des produits pharmaceutiques par le CAP	248
4.5 Caractérisation de l'adsorption du sulfaméthoxazole par le charbon actif en matrices d'interaction minérales et organiques	249
4.5.1 Influence de la MOD d'origine urbaine sur l'adsorption du sulfaméthoxazole par le CAP	249
4.5.2 Influence de la durée d'interaction sur l'adsorption du sulfaméthoxazole par le CAP	250
4.5.3 Influence de la concentration en CAP sur l'adsorption du sulfaméthoxazole par le CAP	250
4.5.4 Influence du pH sur l'adsorption du sulfaméthoxazole par le CAP	251
4.5.5 Discussion sur l'influence de la MOD sur l'adsorption du sulfaméthoxazole par le CAP	252

5 Conclusion.....	252
Références bibliographiques.....	264
Annexes.....	285
1 Comparaison et propriétés des MOD.....	285
2 Échantillonnage du rejet de STEP Seine-Centre avant et après traitement par adsorption (CAP) dans le pilote CarboPlus® charbon actif en poudre	288
3 Préparation et caractérisation des particules	289
5.1 Caractérisation des particules après purification sans MOD - microscopie Electronique à Balayage (MEB) :	289
5.2 Caractérisation des particules après trois jours d'interaction avec la MOD	291
5.3 Cinétique d'adsorption de MOD naturelle et urbaine par la goethite et le charbon actif en poudre	293
4 Caractérisation de l'évolution de la MOD entre le prélèvement et l'utilisation pour les isothermes d'adsorption	294
5 Développement méthodologique pour l'analyse des micropolluants.....	296
5.1 Choix du volume d'extraction des HAP.....	296
5.2 Validation méthodologie de séparation phase dissous particulaire pour analyse de SMX.....	298

Liste des publications et communications

1 Publications

- Matar, Z., **Soares Pereira, C.**, Chebbo, G., Uher, E., Troupel, M., Boudahmane, L., Saad, M., Gourlay-France, C., Rocher, V., and Varrault, G. (2015). Influence of effluent organic matter on copper speciation and bioavailability in rivers under strong urban pressure. *Environmental Science and Pollution Research* **22**, 19461–19472.
- Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., **Derome C.**, Buleté A., Vulliet E., Bressy A., Varrault G., Chebbo G. and Rocher V. (2016). Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering, soumis*.
- Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., **Soares-Pereira C.**, Bulete A., Vulliet E., Bressy A., Varrault G., Chebbo G., Rocher V. (2015). Élimination des polluants émergents dans les rejets de STEP. Partie 2 : Étude expérimentale des processus de sorption sur le charbon actif. *Techniques Sciences et Méthodes*, **accepté**.

2 Communications

- Soares-Pereira C.**, Mailler R., Bressy A., Caupos E., Boudahmane L., Saad M., Gasperi J., Rocher V., Varrault G. (2014). Effect of effluent organic matter on micropollutants sorption onto activated carbon. *7th International Conference on Environmental Science and Technology*, Houston, Texas, USA. [présentation orale]
- Varrault G., Bonnot, C. **Soares-Pereira C.**, Guo Y., Benedetti M., Garnier J., Parlanti E., Derenne S., Gelabert A., Bressy A., Matar Z., Mercier B., Martinez A., Cordier M.-A., Cordier L., Boudahmane L., Than Nguyen P., Anquetil C., Tharaud M., Saad M. (2014). Caractérisation de la variabilité spatiotemporelle des qualités et des quantités de matière organique dans l'Oise, la Seine et la Marne. *Colloque annuel du Piren-Seine*, 5 au 7 février 2014, Paris. [présentation orale]
- Varrault G., Parlanti E., Benedetti M.F., Derenne S., Garnier J., Flipo N., Gelabert A., **Soares-Pereira C.**, Bressy A., Bonnot C., Guo Y., Matar Z., Mercier B., Martinez A., Cordier M.-A., Cordier L., Boudahmane L., Anquetil C., Tharaud M., Saad M. (2014). La matière organique dans le bassin de la Seine : variabilité, sources et influence sur la spéciation des micropolluants. *Colloque annuel du Piren-Seine*, 27 au 29 mai 2015, Paris. [présentation orale]
- Soares-Pereira C.**, Zedek S., Bressy A., Caupos E., Boudahmane L., Saad M., Varrault G. (2013). Effect of dissolved organic matter on micropollutants sorption by clays and oxides in aquatic system under strong urban pressure. *14th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment*. Barcelona, Spain. [présentation par affiche]

3 Rapports

- Soares-Pereira C.**, Matar Z., Bonnot C., Guo Y., Cordier M.-A., Parlanti E., Gelabert A., Cordier L., Tharaud M., Mercier B., Martinez A., Garnier J., Benedetti M., Derenne S., Bressy A., Varrault G. (2013) Matière organique : sources, caractérisation et rôle dans la biogéochimie des contaminants. *Rapport d'activité du programme Piren-Seine*. 30 p.
- Varrault G., Nguyen P.T., Matar Z., **Soares-Pereira C.**, Bonnot C., Parlanti E., Garnier J., Derenne S., Benedetti M.F., Gelabert A., Bressy A., Boudahmane L., Guo Y., Parot J., Mercier B., Martinez A., Cordier M.-A., Cordier L., Anquetil C., Tharaud M., Saad M. (2015) La matière organique dans le bassin de la Seine : variabilité, sources et influence sur la spéciation des micropolluants. *Rapport de fin de phase 6 du programme Piren-Seine*. 47 p.

Liste des abréviations

A	Anthracene
Ace	Acénaphène
Acyl	Acénaphylène
AF	Acides Fulviques
AH	Acides Humiques
ak	Constante de Koble-Corrigan ($L \cdot mg^{-1}$) ⁿ
ANR	Agence Nationale de la Recherche
as	Constante d'affinité de Sips ($L \cdot mg^{-1}$)
ATEN	Atenolol
B[a]A	Benzo[a]anthracène
B[a]P	Benzo[a]pyrène
B[b]F	Benzo[b]fluoranthène
B[ghi]P	Benzo[ghi]pérylène
B[k]F	Benzo[k]fluoranthène
BET	Mesure de la surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmett et Teller
BIX	Indice biologique (Biological Index)
BLM	Biotic Ligand Model
C0	Concentration initiale ($mg \cdot L^{-1}$) ou capacité d'adsorption maximale Langmuir ($mg \cdot g^{-1}$)
CAG	Charbon Actif en Grain
CAP	Charbon Actif en Poudre
CAR	Carbamazépine
Ce	Concentration à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$)
Chry	Chrysène
COD	Carbone Organique Dissous
D[ah]A	Dibenzo[ah]anthracène
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DIC	Diclofénac
DRX	Diffraction Rayons X
EI	Étalon interne
ERY	Erythromycine
ES	Eau synthétique
ETM	Éléments Traces Métalliques
EUP	Eau ultra-pure
F	Fluorène
FEP	Ethylène-propylène fluoré
Fluo	Fluoranthène
GC/MS	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
GO	Goétithe
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HiA	Fraction hydrophile acide de la MOD
HIX	Indice d'humification (Humification Index)
HPI	Fraction transphilique de la MOD
HPO	Fraction hydrophobe de la MOD
IBU	Ibuprofène
ICPE-AES	Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif
IdP	Indéno[123]pyrène
IHSS	International Humic Substances Society
ISA	Institut des Sciences Analytiques du CNRS
ITODYS	Laboratoire Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes
Kd	Coefficient de partage entre phase liquide et solide
Kdoc	Coefficient de partition lié à la matière organique dissoute dans l'eau/libre normalisée par le COD
KF	Constante de Freundlich ($\text{mg}^{-1(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)
Kk	Constante de Koble-Corrigan ($\text{L}^n \cdot \text{mg}^{1-n} \cdot \text{g}^{-1}$)
KL	Constante de langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)
Koc	Coefficient de partage eau-carbone organique dans le particule
Kow	Coefficient de partage octanol-eau
Ks	Constante de Langmuir-Freundlich ou sips ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)
LD	Limite de détection
LEESU	Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains
LGE	Laboratoire de Géochimie des Eaux
LISA	Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
Log D	Log du coefficient de partage eau / octanol avec effet du pH
Log K _{ow}	Log du coefficient de partage eau / octanol
LQ	Limite de quantification
LZP	Lorazepam
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MES	Matières en Suspension
METIS	Laboratoire Milieux environnementaux, transferts et interactions dans les hydrosystèmes et les sols
MMT	Montmorillonite
MO	Matière Organique
MOD	Matière Organique Dissoute
MON	Matière Organique Naturelle
MRPE	Model Relative Percent Error
n	Intensité d'adsorption de Freundlich
N	Naphtalène
ns	Index d'hétérogénéité de Sips
OFLOX	Ofloxacin

OPUR	Observatoire des Polluants Urbains
OX	Oxazepam
P	Phénanthrène
PCM	Paracétamol
PCN	Point de Charge Nulle
PEHD	Polyéthylène Haute Densité
Piren Seine	Programme Interdisciplinaire de recherche sur l'environnement de la Seine
pKa	Constante de dissociation
PP	Polypropylène
PP	Produits Pharmaceutiques
Pyr	Pyrène
Qads	Quantité adsorbé
R ²	Coefficient de Corrélation
RL	Facteur de separation de Langmuir
RMX	Roxithromycine
SA	Seine-Aval
SC	Seine-Centre
SDZ	Sulfadiazine
SH	Substances Humiques
SIAAP	Syndicat Public de l'Assainissement Parisien
SMX	Sulfaméthoxazole
SPD	Sous-produits de désinfection
SPE	Solid Phase Extraction
SPME	Solid Phase Micro Extraction
SRFA	Suwannee River Fulvic Acid
STEP	Station d'épuration des eaux usées
SUVA	Specific Ultra-Violet Absorbance
TMP	Trimethoprim
TPI	Fraction transphilique de la MOD
UPEC	Université Paris-Est Créteil
α	Constante d'heterogeneité de koble-corrigan

Liste des figures

Figure 1 : Exemple de spectre de fluorescence et sa projection dans le plan d'un échantillon de rejet de la STEP Seine-Centre (novembre 2014) avec les différentes localisations des bandes	38
Figure 2 : Évolution de certaines caractéristiques de la MOD selon la fraction (Croué, 2004).	41
Figure 3 : Flux de carbone organique dissous selon la fraction mesurée, à l'amont (somme de Ussy-sur-Marne et de Fontaine-le-Port) et à l'aval de l'agglomération parisienne (Andrésey) (A) et zoom sur les périodes de basses-eaux (B).	44
Figure 4 : Évolution de la composition minéralogique des particules transportées par la Seine de l'amont (Marnay) à l'aval (Triel) de l'agglomération parisienne (Priadi <i>et al.</i> , 2012).	46
Figure 5 : Concentration en MES pour les sites échantillonnés dans le bassin de la Seine pendant la campagne d'étiage (2012) du Piren-Seine (données non publiées)	46
Figure 6 : Schéma représentatif de la structure du charbon actif (Rodriguez-Reinoso and Molina-Sabio, 1998).	47
Figure 7 : Exemples de groupements fonctionnels à la surface de charbon actif (Rodriguez-Reinoso and Molina-Sabio, 1998).	48
Figure 8 : Représentation schématisée des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse en fonction du pH et des groupements fonctionnels (Radovic <i>et al.</i> , 2001).	48
Figure 9 : Mécanismes d'interaction entre la MOD et les particules en suspension (Philippe and Schaumann, 2014).	50
Figure 10 : Processus simultanés à l'interface montmorillonite eau en présence d'acides humiques (AH) et de sels Ca^+ et Na^+ (Majzik and Tombácz, 2007).	52
Figure 11 : Effets de la force ionique et du pH sur la conformation des acides humiques dissous et sur la conformation hypothétique des acides humiques adsorbés à la surface des oxydes (Murphy <i>et al.</i> , 1994).	53
Figure 12 : Influence de la force ionique sur l'adsorption et la désorption des acides humiques par le quartz (pH 4) (Akbour <i>et al.</i> , 2013).	53
Figure 13 : Différence dans la morphologie de la montmorillonite (MMT) avant et après interaction avec la matière organique dissoute (MOD) (Wu <i>et al.</i> , 2011a).	54
Figure 14 : Spectres de fluorescence des effluents Kraft et TMP/RCF (dilué 10x) avant et après adsorption par le charbon actif en grain (CAG) (Antony <i>et al.</i> , 2012).	56
Figure 15 : Classification des classes et sous-groupes d'isothermes d'adsorption (Giles <i>et al.</i> , 1960)	57
Figure 16 : Schéma de fractionnement de la MOD selon l'hydrophobicité. La répartition du COD selon les différentes fractions a été déterminée par analyse du COD grâce aux formules mentionnées dans la figure.	66
Figure 17 : Localisation des STEP Seine-Aval et Seine-Centre (IAURIF).	69
Figure 18 : Schéma de la filière de traitement de Seine-Aval avec le point d'échantillonnage (rond rouge)	70
Figure 19 : Schéma de la filière de traitement de Seine-Centre avec le point d'échantillonnage (rond rouge).	71
Figure 20 : Schéma du pilote de la Saur en (A) et photo de l'installation dans la STEP de Seine-Centre (B)	75
Figure 21 : Schéma du protocole de lavage et de préparation des particules	78
Figure 22 : Spectres de fluorescence de la matrice <i>acides fulviques</i> (unités arbitraires)	83
Figure 23 : Spectres de fluorescence des matrices <i>Seine-Aval</i> de février et de juin 2014 (unités arbitraires)	84
Figure 24 : Intensité de fluorescence des bandes (α , α' , β , γ) normalisées au COD et des rapports de bandes ($I_{\alpha'}/I_{\alpha}$; I_{β}/I_{α} ; I_{γ}/I_{α}) pour la matrice <i>Seine-Aval</i> (échantillons de février et juin 2014).	85
Figure 25 : Spectres de fluorescence de matrice <i>Seine-Centre</i> de juin 2014 (unités arbitraires).	86
Figure 26 : Intensité de fluorescence des bandes (α , α' , β , γ) et des rapports de bandes ($I_{\alpha'}/I_{\alpha}$; I_{β}/I_{α} ; I_{γ}/I_{α}) divisée par le COD pour chaque bande de fluorescence pour la matrice <i>Seine-Centre</i> (juin 2014).	86
Figure 27 : Pics de fluorescence mesurés pour les échantillons de <i>Seine-Aval</i> , <i>Seine-Centre</i> et <i>acides fulviques</i>	87
Figure 28 : Indices de fluorescence HIX et BIX déterminés pour les échantillons des matrices organiques de <i>Seine-Aval</i> , <i>Seine-Centre</i> et <i>acides fulviques</i>	87
Figure 29 : Valeurs du SUVA et le pourcentage des fractions HPO, TPI et HPI pour les échantillons des matrices organiques de <i>Seine-Aval</i> , <i>Seine-Centre</i> et <i>acides fulviques</i>	88

Figure 30 : Diffractogrammes de la calcite Omei, du charbon actif en poudre (PB170), de la goethite, de la SWY-2-Na-montmorillonite et du quartz N°130 avec les valeurs représentatives des phases pures présentes dans les échantillons selon la base de données « Inorganic crystal structure database-ICSD »	89
Figure 31 : Mobilité électrophorétique du charbon actif en poudre (PB170) à différents pH et en matrice eau synthétique, eau ultra-pure, acides fulviques, Seine-Aval et Seine-Centre.	91
Figure 32 : Mobilité électrophorétique de la goethite, de la SWY-2-Na-montmorillonite et du quartz N°130 à différents pH et en matrice eau synthétique, eau ultra-pure, acides fulviques, Seine-Aval et Seine-Centre	92
Figure 33 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices acides fulviques (AF) et Seine Aval (SA) par la goethite aux niveaux faible (100 mg.L ⁻¹) et élevé (500 mg.L ⁻¹) à deux pH 4 et 8. Les deux valeurs de duplicata sont représentées sur les graphiques (A et B). La matrice acides fulviques préparée dans l'eau synthétique est notée AF (ES) tandis que la matrice acides fulviques préparée dans l'eau ultra-pure est notée AF (EUP).	95
Figure 34 : Mécanismes d'adsorption des acides fulviques par la goethite à différents pH (4 et 8) à une force ionique (I) faible ou élevée.....	96
Figure 35 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices acides fulviques (AF) et Seine Aval (SA) par la montmorillonite aux niveaux faible (100 mg.L ⁻¹) et élevé (500 mg.L ⁻¹) à deux pH 4 et 8. Les deux valeurs de duplicatas sont représentées sur les graphiques (A et B). La matrice acides fulviques préparée dans l'eau synthétique est notée AF (ES) tandis que la matrice acides fulviques préparée dans l'eau ultra-pure est notée AF (EUP). Le symbole (*) correspond à une adsorption nulle.....	97
Figure 36 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices acides fulviques (AF) et Seine Aval (SA) par la calcite (1000 mg.L ⁻¹) à pH 8. Les deux valeurs de duplicatas sont représentées sur les graphiques (A et B). La matrice acides fulviques préparée dans l'eau synthétique est notée AF (ES) tandis que la matrice acides fulviques préparée dans l'eau ultra-pure est notée AF (EUP). Le symbole (*) correspond à une adsorption nulle.....	98
Figure 37 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices acides fulviques (AF) et Seine Aval (SA) par le quartz aux niveaux faible (100 mg.L ⁻¹) et élevé (500 mg.L ⁻¹) à pH 4 et 8. Les deux valeurs de duplicatas sont représentées sur les graphiques (A et B). La matrice acides fulviques préparée dans l'eau synthétique est notée AF (ES) tandis que la matrice acides fulviques préparée dans l'eau ultra-pure est notée AF (EUP). Le symbole (*) correspond à une adsorption nulle.....	99
Figure 38 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices acides fulviques (AF) par le charbon actif en poudre aux niveaux faible (100 mg.L ⁻¹) et élevé (500 mg.L ⁻¹) à deux pH 4 et 8. Les deux valeurs de duplicata sont représentées sur les graphiques (A et B). La matrice acides fulviques préparée dans l'eau synthétique est notée AF (ES) tandis que la matrice acides fulviques préparée dans l'eau ultra-pure est notée AF (EUP).	100
Figure 39 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices Seine-Aval (SA) et Seine-Centre (SC) par le charbon actif en poudre aux niveaux faible (100 mg.L ⁻¹) et élevé (500 mg.L ⁻¹) à deux pH 4 et 8. Les deux valeurs de duplicata sont représentées sur les graphiques (A et B).	101
Figure 40 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices Seine-Aval (SA) et acides fulviques (AF) par le charbon actif en poudre aux niveaux faible (100 mg.L ⁻¹) et élevé (500 mg.L ⁻¹) à deux pH 4 et 8. Les deux valeurs de duplicata sont représentées sur les graphiques (A et B).	101
Figure 41 : Mécanismes d'adsorption de la MOD par le charbon actif à différents pH (4 et 8) à force ionique (I) faible et à force ionique élevée	103
Figure 42 : Isothermes d'adsorptions complètes du COD en matrice Seine-Aval (9,8 mgC.L ⁻¹) et acides fulviques (8 mgC.L ⁻¹) par la goethite (5-1000 mg.L ⁻¹) à pH 8.....	105
Figure 43 : Variations du SUVA de la MOD non adsorbée lors des interactions avec la goethite à différentes concentrations de goethite (10-1000 mg.L ⁻¹) dans les matrices Seine-Aval et acides fulviques	107
Figure 44 : Isothermes d'adsorption du COD par le charbon actif en poudre (5-1000 mg.L ⁻¹) dans les matrices Seine-Centre (3 mgC.L ⁻¹), Seine-Aval (9 mgC.L ⁻¹) et acides fulviques (8 mgC.L ⁻¹) à pH 8.	108
Figure 45 : Variations des valeurs du SUVA de la MOD non adsorbée par le charbon actif en poudre à différentes concentrations en CAP (10-1000 mg.L ⁻¹) dans les matrices acides fulviques, Seine-Aval et Seine-Centre.	110
Figure 46 : voies de transfert des métaux résultant des activités humaines : eaux usées domestiques (A), industrielles (B), rejets d'eaux traitées par les stations d'épuration – STEP – (C), rejets directs d'eaux de ruissellement pluvial (D) et d'eaux usées industrielles (E), épandage agricole (F) ou mise en décharge des boues produites par les stations d'épuration (G) et des ordures ménagères (H) d'après (Thévenot <i>et al.</i> , 2009).....	116
Figure 47 : schéma conceptuel du Biotic Ligand Model (Di Toro <i>et al.</i> , 2001).....	120

Figure 48 : Processus d'adsorption, précipitation, déshydratation et incorporation d'ETM avec la calcite (Curti, 1997).	122
Figure 49 : Configuration de complexation entre le cuivre et les associations goethite- acides humiques : complexation du type inner-sphere, entre les sites de la goethite et le cuivre et types A et B.	123
Figure 50 : Formules développées des HAP étudiés.	125
Figure 51 : Sources et voies de transfert des HAP en milieu urbain (Motelay-Massei <i>et al.</i> , 2004).	126
Figure 52 : Voies de transfert dans l'environnement des produits pharmaceutiques à usage humain (Monteiro and Boxall, 2010).	128
Figure 53 : Différentes formes du SMX en fonction du pH (Avisar <i>et al.</i> , 2010).	129
Figure 54 : Spéciation d'un contaminant organique (HAP) dans les milieux aquatiques en présence de MOD et de matières en suspension (MES) (Brunk <i>et al.</i> , 1996).	130
Figure 55 : Schéma d'interaction entre un HAP (phénanthrène) et la montmorillonite en (a et b), complexation du HAP avec la matière organique dissoute (c) et l'adsorption du phénanthrène dans le complexe MOD-MMT (d) (Wu <i>et al.</i> , 2011a).	132
Figure 56 : LogK _{oc} en fonction de la distribution des coefficients d'octanol/eau et de la solubilité dans l'eau (Karickhoff <i>et al.</i> , 1979).	133
Figure 57 : Les différentes étapes du protocole d'analyse des HAP.	143
Figure 58 : Schéma synoptique du protocole employé pour la réalisation des isothermes d'adsorption des HAP par les particules du milieu récepteur.	146
Figure 59 : Gamme d'étalonnage du ¹⁴ C-SMX réalisée avec le scintillateur liquide Wallac MicroBeta TriLux (Perkin Elmer).	149
Figure 60 : Pourcentage d'adsorption des ETM aux niveaux faible et élevé de concentration par la goethite dans les matrices <i>eau synthétique</i> , <i>acides fulviques</i> , <i>Seine-Aval</i> à pH 7 et <i>Seine-Aval</i> à pH 4. Les deux valeurs (A et B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes.	155
Figure 61 : Pourcentage des ETM dans les fractions labile, inerte et particulaire après interaction avec la goethite à pH 7 dans les matrices <i>eau synthétique</i> (ES), <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Aval</i> (SA). Les deux valeurs (A et B) des duplicatas sont représentées.	157
Figure 62 : Pourcentage d'adsorption des ETM aux niveaux faible et élevé de concentration par la montmorillonite dans les matrices <i>eau synthétique</i> , <i>acides fulviques</i> , <i>Seine-Aval</i> à pH 7 et <i>Seine-Aval</i> à pH 4. Les deux valeurs (A et B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes.	160
Figure 63 : Pourcentage des ETM dans les fractions labile, inerte et particulaire après interaction avec la montmorillonite à pH 7 dans les matrices <i>eau synthétique</i> (ES), <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Aval</i> (SA). Les deux valeurs (A et B) des duplicatas sont représentées.	162
Figure 64 : Pourcentage d'adsorption des ETM aux niveaux faible et élevé de concentration par le quartz dans les matrices <i>eau synthétique</i> , <i>acides fulviques</i> , <i>Seine-Aval</i> à pH 7 et <i>Seine-Aval</i> à pH 4. Les deux valeurs (A et B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes.	164
Figure 65 : Pourcentage des ETM dans les fractions labile, inerte et particulaire après interaction avec le quartz à pH 7 dans les matrices <i>eau synthétique</i> (ES), <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Aval</i> (SA). Les deux valeurs (A et B) des duplicatas sont représentées.	166
Figure 66 : Isothermes d'adsorption des ETM (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) par la goethite (100 mg.L ⁻¹) à pH 7 en matrice <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Aval</i> avec les valeurs expérimentales et modélisées par les modèles de Freundlich pour As, Cd, Co, Ni et Zn.	173
Figure 67 : Valeurs du coefficient de partage (log K _D) pour l'adsorption des ETM par la goethite (100 mg.L ⁻¹) en matrice organique (<i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Aval</i>).	175
Figure 68 : Quantités de COD adsorbées par la goethite dans les matrices <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Aval</i> en fonction des concentrations en ETM (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) dans les différents batchs (numérotés de 1 à 8).	176
Figure 69 : Variations du SUVA dans les matrices <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Aval</i> en fonction des concentrations en ETM (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) dans les différents batchs (numérotés de 1 à 8, 0 étant le batch sans ETM) des isothermes complètes réalisées à pH 7 avec la goethite.	176
Figure 70 : Adsorption des HAP (250ng.L ⁻¹) (classés du plus léger au plus lourd) par la goethite (100 mg.L ⁻¹) dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> , <i>Seine-Aval</i> et <i>acides fulviques</i> .	177
Figure 71 : Distribution du coefficient de partage (log K _D) en fonction du log K _{ow} des HAP (250 ng.L ⁻¹) pour l'adsorption des HAP par la goethite (100 mg.L ⁻¹) en matrice minérale (<i>eau ultra-pure</i>) et organique (<i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Aval</i>).	178
Figure 72 : Adsorption des HAP (250 ng.L ⁻¹) (classés du plus léger au plus lourd) par la montmorillonite (500 mg.L ⁻¹) dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> , <i>Seine-Aval</i> et <i>acides fulviques</i> .	179
Figure 73 : Adsorption des HAP (250ng.L ⁻¹ et 500ng.L ⁻¹) (classés du plus léger au plus lourd) par la MMT (500 mg.L ⁻¹) en matrice <i>Seine-Aval</i> et <i>acides fulviques</i> .	180

Figure 74 : Distribution du coefficient de partage ($\log K_D$) en fonction du $\log K_{ow}$ des HAP (250 ng.L ⁻¹) pour l'adsorption des HAP par la montmorillonite (500 mg.L ⁻¹) dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> , <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Aval</i>	181
Figure 75 : Adsorption des HAP (250 ng.L ⁻¹) (classés du plus léger au plus lourd) par le quartz (500 mg.L ⁻¹) dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> , <i>Seine-Aval</i> et <i>acides fulviques</i>	181
Figure 76 : Distribution du coefficient de partage ($\log K_D$) en fonction du $\log K_{ow}$ des HAP (250 ng.L ⁻¹) pour l'adsorption des HAP par le quartz (500 mg.L ⁻¹) dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> , <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Aval</i>	182
Figure 77 : Pourcentages d'adsorption des HAP (250 ng.L ⁻¹) à gauche et distribution du $\log K_D$ en fonction du $\log K_{ow}$ à droite, pour les particules (quartz, goethite et montmorillonite) en matrice <i>eau ultra-pure</i>	183
Figure 78 : Pourcentages d'adsorption des HAP (250 ng.L ⁻¹) à gauche et distribution du $\log K_D$ en fonction du $\log K_{ow}$ à droite, pour les particules (quartz, goethite et montmorillonite) en matrice <i>acides fulviques</i>	183
Figure 79 : Pourcentage d'adsorption des HAP (250 ng.L ⁻¹) à gauche et distribution du $\log K_D$ en fonction du $\log K_{ow}$ à droite, pour les particules (quartz, goethite et montmorillonite) en matrice <i>Seine-Aval</i>	184
Figure 80 : Pourcentage d'adsorption du ¹⁴ C SMX (10 µg.L ⁻¹) dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> , <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Aval</i> à pH 8, avec les particules goethite (100 mg.L ⁻¹), quartz et montmorillonite (500 mg.L ⁻¹) à 72 heures d'interaction.....	185
Figure 81 : Pourcentage d'adsorption du ¹⁴ C SMX (10µg.L ⁻¹) dans les matrices <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Aval</i> à pH 4, avec les particules goethite (100 mg.L ⁻¹), quartz et montmorillonite (500 mg.L ⁻¹) à 72 heures d'interaction.....	186
Figure 82 : Schéma d'interaction entre la matière organique dissoute, le charbon actif et un polluant organique (2-méthylisobornéol) avec deux types de charbon (microporeux et mésoporeux) (Newcombe <i>et al.</i> , 2002b).....	196
Figure 83 : Concentrations en HAP (A et B) et en produits pharmaceutiques (PP) (C et D) dans la matrice <i>Seine-Centre</i>	213
Figure 84 : Pourcentage d'adsorption de l'As(V) par le charbon actif à 30 mg.L ⁻¹ et 100 mg.L ⁻¹ en matrices <i>eau synthétique</i> , <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Centre</i> . Les deux valeurs (A) et (B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes. Le symbole (*) correspond à un pourcentage d'adsorption nul, l'acronyme (N.A) à un échantillon non analysé.....	215
Figure 85 : Pourcentage d'adsorption du cadmium par le charbon actif à 30 mg.L ⁻¹ et 100 mg.L ⁻¹ en matrice <i>eau synthétique</i> , <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Centre</i> . Les deux valeurs (A) et (B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes. Le symbole (*) correspond à un pourcentage d'adsorption nul, l'acronyme (N.A) à un échantillon non analysé.....	216
Figure 86 : Pourcentage d'adsorption du Co par le charbon actif à 30 mg.L ⁻¹ et 100 mg.L ⁻¹ en matrice <i>eau synthétique</i> , <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Centre</i> . Les deux valeurs (A) et (B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes. Le symbole (*) correspond à un pourcentage d'adsorption nul, l'acronyme (N.A) à un échantillon non analysé.....	216
Figure 87 : Pourcentage d'adsorption du Cu par le charbon actif à 30 mg.L ⁻¹ et 100 mg.L ⁻¹ en matrice <i>eau synthétique</i> , <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Centre</i> et à 30 mg.L ⁻¹ en matrice <i>eau ultra-pure</i> . Les deux valeurs (A) et (B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes. L'acronyme (N.A) correspond à un échantillon non analysé.....	217
Figure 88 : Pourcentage d'adsorption du Ni par le charbon actif à 30 mg.L ⁻¹ et 100 mg.L ⁻¹ en matrice <i>eau synthétique</i> , <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Centre</i> . Les deux valeurs (A) et (B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes. Le symbole (*) correspond à un pourcentage d'adsorption nul, l'acronyme (N.A) à un échantillon non analysé.....	217
Figure 89 : Pourcentage d'adsorption du Zn par le charbon actif à 30 mg.L ⁻¹ et 100 mg.L ⁻¹ en matrice <i>eau synthétique</i> , <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Centre</i> . Les deux valeurs (A) et (B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes. Le symbole (*) correspond à un pourcentage d'adsorption nul, l'acronyme (N.A) à un échantillon non analysé.....	218
Figure 90 : Pourcentage d'adsorption des ETM par le charbon actif en poudre à 100 mg.L ⁻¹ en matrice <i>Seine-Centre</i> avec et sans mise en interaction préliminaire MOD-CAP (72h). Les deux valeurs (A) et (B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes. Le symbole (*) correspond à un pourcentage d'adsorption nul.....	220
Figure 91 : Pourcentage d'adsorption des ETM par le charbon actif en poudre et en grains (30 mg.L ⁻¹) en matrice <i>Seine-Centre</i> à pH 7. Les deux valeurs (A et B) des duplicatas sont représentées avec leur incertitude. Le symbole (*) correspondent à un pourcentage d'adsorption nul.....	221

Figure 92 : Pourcentage des ETM en fraction labile, inerte et particulaire après interaction avec le charbon actif en poudre (30 mg.L ⁻¹), en matrices <i>eau synthétique</i> (ES)) et en matrices organiques (<i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Centre</i> (SC)). A et B correspondent aux duplicatas de mesure réalisés pour chaque niveau de concentration en ETM, dans les différentes matrices.	224
Figure 93 : Isothermes d'adsorption des micropolluants (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) par le charbon actif en poudre (30 mg.L ⁻¹) à pH 7 en matrice <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Centre</i> avec les valeurs expérimentales (Q _{ads} mesurées) et valeurs modélisées par les modèles choisis.	227
Figure 94 : Valeur de log K _D des ETM lors de l'adsorption par le charbon actif en poudre en matrice <i>Seine-Centre</i> , <i>acides fulviques</i>	229
Figure 95 : Pourcentage d'adsorption du COD (A) par le CAP (30 mg.L ⁻¹) et SUVA (B) de la MOD dans les matrices <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Centre</i> dans les différents batchs utilisés pour les isothermes d'adsorption complètes (concentrations croissantes dans les batchs numérotées 1 à 8). Le batch 0 est avant l'ajout d'ETM.....	230
Figure 96 : Pourcentage d'adsorption des HAP (250ng.L ⁻¹ et 500ng.L ⁻¹) par le charbon actif en poudre (100 mg.L ⁻¹) en matrices <i>Seine-Centre</i> , <i>acides fulviques</i> , <i>eau ultra-pure</i> et <i>eau synthétique</i>	232
Figure 97 : Distribution du log K _D des HAP après adsorption par le charbon actif en poudre en matrice <i>Seine-Centre</i> , <i>acides fulviques</i> , <i>eau ultra-pure</i> et <i>eau synthétique</i>	233
Figure 98 : Adsorption des produits pharmaceutiques par le charbon actif en poudre à 30 minutes d'interaction dans trois types de matrice (<i>eau ultra-pure</i> , <i>Seine-Centre</i> et <i>acides fulviques</i>).....	235
Figure 99 : Adsorption des produits pharmaceutiques par le charbon actif en poudre à (72 heures d'interaction) dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> , <i>Seine-Centre</i> et <i>acides fulviques</i>	237
Figure 100 : Isotherme d'adsorption du diclofénac, ibuprofène, lorazepam, oxazepam, roxithromycine et sulfadiazine par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> , <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Centre</i>	239
Figure 101 : Valeurs de logK _D calculées à partir de la valeur moyenne des 4 premiers points de l'isotherme d'adsorption des produits pharmaceutiques par le CAP en matrice <i>eau ultra-pure</i> , <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Centre</i> . * PP non quantifié.	240
Figure 102 : Valeurs de max de la Q _{ads} (μmol.L ⁻¹) des isothermes d'adsorption des produits pharmaceutiques par le CAP en matrice <i>eau ultra-pure</i> , <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Centre</i> . * PP non quantifié.....	240
Figure 103 : Isothermes d'adsorption de la CAR par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> (EUP), <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Centre</i> (SC) avec les valeurs modélisées par le modèle de Freundlich.	241
Figure 104 : Isothermes d'adsorptions de l'ATEN par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> (EUP), <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Centre</i> (SC) avec les valeurs modélisées par le modèle de koble-Corrigan.....	243
Figure 105 : Isotherme d'adsorption du PCM par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> (EUP), <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Centre</i> (SC) avec les valeurs modélisée par le modèle de Freundlich.	244
Figure 106 : Isotherme d'adsorption de l' Ofloxacin par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Centre</i> (SC) avec les valeurs modélisées par le modèle de Freundlich réalisée	245
Figure 107 : Isotherme d'adsorption de l'Erytromycine par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> (EUP), <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Centre</i> (SC) avec les valeurs modélisées par le modèle de Freundlich.	246
Figure 108 : Isotherme d'adsorption du Trimétroprim par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> (EUP), <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Centre</i> (SC) avec les valeurs modélisées par le modèle de Sips.....	247
Figure 109 : Adsorption du SMX aux niveaux de concentration faible et élevé par le CAP (100 mg.L ⁻¹) de CAP à 72h d'interaction en matrice minérale (<i>eau ultra-pure</i> et <i>eau synthétique</i>) et matrice <i>Seine-Centre</i>	249
Figure 110 : Adsorption du SMX aux niveaux faible et élevé de concentrations par le CAP (10 mg.L ⁻¹) de CAP à 72h et 168 heures en matrice <i>eau ultra-pure</i>	250
Figure 111 : Adsorption du SMX par le CAP en fonction de la concentration en CAP (10-75 mg.L ⁻¹) avec différentes matrices (<i>eau ultra-pure</i> , <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Centre</i>)	250
Figure 112 : Adsorption du SMX par le CAP en fonction du pH (4 ou 8) pour une concentration en CAP variant entre 10 et 100 mg.L ⁻¹	251
Figure 113 : Relargage de COD (mgC.L ⁻¹) et ETM par les particules pendant les cycles de lavage	289
Figure 114 : Caractérisation morphologique du quartz (MEB).	289

Figure 115 : Caractérisation morphologique de la goethite : (a) aiguilles de goethite (MEB) ; (b) vue complète des aiguilles (MET) et en (c) zoom de pointe d'aiguille α -FeOOH face et rugosité superficielle typiquement observée (MET).....	290
Figure 116 : Caractérisation morphologique de la MMT (MEB).....	290
Figure 117 : Caractérisation morphologique du charbon actif en poudre (MEB).....	290
Figure 118 : Caractérisation morphologique d'interaction entre la goethite et la MOD de rejet de STEP.	291
Figure 119 : Caractérisation morphologique d'interaction entre la montmorillonite et la MOD de rejet de STEP.....	292
Figure 120 : Caractérisation morphologique d'interaction entre le quartz et la MOD de rejet de STEP.....	292
Figure 121 : Cinétique d'adsorption de MOD acide fulvique et Seine-Aval par la goethite.	293
Figure 122 : Cinétique d'adsorption de MOD acide fulvique, Seine-Aval et Seine-Centre par le charbon actif en poudre.	293
Figure 123 : Évolution de l'intensité de fluorescence (en unité arbitraire) de l'échantillon de rejet de Seine-Aval prélevé en novembre 2014 en fonction du temps de stockage entre novembre 2014 et janvier 2015.....	294
Figure 124 Choix de volume d'extraction des HAP à 2 litres ou 10 ml en fonction des échantillons d'eau de surface (Marne) ou de rejet de STEP (Seine Centre).	296
Figure 125 : Influence de la matrice de dilution (eau ultra-pure (EUP) ou Evian) et du temps (0 et trois jours de mise en contact entre matrice et HAP) avant extraction des échantillons de Seine Centre (SC) enrichie à 500 ng.L ⁻¹ d'un mélange de HAP	297
Figure 126 : Concentration des HAP dans l'eau de la marque Evian.	297
Figure 127 : Analyse des échantillons de Seine Centre (50 ml) enrichis en HAP à deux concentrations 25 ng.L ⁻¹ et 5 µg.L ⁻¹ et dilués avec l'eau Evian pour atteindre un volume de 1L avant extraction	298
Figure 128 : À gauche filtration d'échantillons d'eau ultra-pure dopés (10 µg.L ⁻¹) en SMX marqué. À droite différentes matrices avec et sans MOD dopés (10 µg.L ⁻¹) en SMX, avec le témoin sans filtration et filtrés (PP). Les barres d'erreur représentent le maximum et minimum pour deux échantillons.....	299

Liste des tableaux

Tableau 1 : Bandes de fluorescence majeures pour l'eau (Coble, 1996; Parlanti <i>et al.</i> , 2000).....	37
Tableau 2 : Origine et caractéristiques de la MOD selon le rapport I_7/I_a (Vacher, 2004).....	38
Tableau 3 : Origines et caractéristiques de la MOD selon le HIX.....	39
Tableau 4 : Origine et caractéristiques de la matière organique selon le BIX.....	39
Tableau 5 : Classification des solutés organiques de la MOD, adapté de (Barber <i>et al.</i> , 2001; Imai <i>et al.</i> , 2001).....	41
Tableau 6 : Exemples d'étude des interactions entre la MOD et les particules minérales.....	51
Tableau 7 : Concentrations des cations et anions dans le bassin de la Seine et concentrations utilisées des sels de sulfate de magnésium, chlorure de sodium et de chlorure de calcium pour la préparation de l'eau synthétique.....	67
Tableau 8 : Composition élémentaire et caractéristiques des acides fulviques de la rivière Suwannee (SRFA) d'après l'IHSS.....	68
Tableau 9 : Caractéristiques des matrices <i>acides fulviques</i> pour l'étude des interactions de la MOD avec les particules du milieu récepteur et le charbon actif en poudre.....	68
Tableau 10 : Caractéristiques des échantillons de rejet de la STEP Seine-Aval pour l'étude des interactions de la MOD avec les particules minérales et le charbon actif en poudre.....	72
Tableau 11 : Caractéristiques de l'échantillon de rejet de Seine-Centre pour l'étude des interactions de la MOD avec le charbon actif en poudre.....	72
Tableau 12 : Caractéristiques physiques du charbon actif en poudre (PB 170®) de la marque DaCarb (Mailler <i>et al.</i> In press).....	76
Tableau 13 : Incertitudes absolues et relatives sur la mesure des points de la gamme COD avec un intervalle de confiance de 95%.....	81
Tableau 14 : Caractéristiques des matrices <i>acides fulviques</i> utilisées pour étudier les interactions entre la MOD et les particules (particules du milieu récepteur et charbon actif en poudre).....	82
Tableau 15 : Caractérisation de la matrice <i>Seine-Aval</i> utilisée pour l'étude des interactions entre la MOD et les particules (particules du milieu récepteur et charbon actif).....	83
Tableau 16 : Caractéristiques de la matrice <i>Seine-Centre</i> utilisée pour l'étude des interactions entre la MOD et le charbon actif en poudre.....	85
Tableau 17 : Caractérisation des particules par la surface spécifique ($m^2.g^{-1}$).....	89
Tableau 18 : Charges de surface des particules utilisées pour les isothermes d'adsorption en fonction des matrices utilisées minérales (<i>eau ultra-pure</i> et <i>eau-synthétique</i>) et organiques (<i>acides fulviques</i> , <i>Seine-Aval</i> et <i>Seine-Centre</i>) et du pH.....	93
Tableau 19 : Valeurs des paramètres des modèles pour les isothermes d'adsorption du COD par la goethite en matrices <i>Seine-Aval</i> (SA) et <i>acides fulviques</i> (AF).....	106
Tableau 20 : Valeurs des paramètres des modèles pour les isothermes d'adsorption du COD par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>Seine-Aval</i> (SA), <i>Seine-Centre</i> (SC), et <i>acides fulviques</i> (AF).....	109
Tableau 21 : Propriétés physico-chimiques des HAP.....	126
Tableau 22 : Propriétés physico-chimiques du SMX (Nam <i>et al.</i> , 2014; Pérez <i>et al.</i> , 2005).....	129
Tableau 23 : Principales constantes d'équilibre permettant de définir le comportement d'un composé (De Perre, 2009).....	130
Tableau 24 : Concentrations en COD et pH dans les matrices <i>Seine-Aval</i> et <i>acides-fulviques</i> utilisées pour l'étude de l'adsorption des micropolluants par les particules du milieu récepteur.....	136
Tableau 25 : Paramètres d'analyse en ICP-AES Varian Vista MPX en mode simultané.....	138
Tableau 26 : Limites de quantification (LQ) exprimées en $\mu g.L^{-1}$ pour l'appareil ICP-AES Varian Vista MPX.....	139
Tableau 27 : Comparaison des concentrations en métaux mesurées et théoriques pour les solutions certifiées SPS-SW1 et SPS-WW1 (en $\mu g.L^{-1}$).....	139
Tableau 28 : Incertitudes relatives de mesure des ETM par ICP-AES aux concentrations faibles et élevées.....	140
Tableau 29 : Niveaux de concentrations faible et élevé initiaux (C_0) en ETM pour les matrices d'interactions <i>eau synthétique</i> , <i>acides fulviques</i> , <i>Seine-Aval</i> et <i>Seine-Centre</i>	140
Tableau 30 : Concentrations initiales (C_0) en ETM pour les matrices d'interactions <i>acides fulviques</i> , <i>Seine-Aval</i> et <i>Seine-Centre</i>	142
Tableau 31 : Protocole d'extraction de HAP dans les matrices aqueuses.....	144

Tableau 32 : Ions spécifiques, étalons internes et limites de quantification (LQ) pour l'appareil Focus DSQ, Thermo Fisher Scientific.....	144
Tableau 33 : Incertitudes relatives sur la concentration des HAP.....	145
Tableau 34 : Caractérisation de la matrice d'interactions <i>Seine-Aval</i> utilisée pour l'étude de l'adsorption des micropolluants par les particules du milieu récepteur	151
Tableau 35 : Caractérisation de la matrice <i>acides fulviques</i> utilisée pour l'étude de l'adsorption des micropolluants organiques et métalliques (ETM) par les particules du milieu récepteur	151
Tableau 36 : Pourcentage en ETM inerte par rapport à la concentration dissoute après adsorption par la goethite. Interactions réalisées en matrice eau synthétique (ES), acides fulviques (AF) et <i>Seine-Aval</i> (SA) à pH 7 à deux concentrations en ETM, faible et élevée. Les résultats sont présentés en duplicata pour chaque concentration.	169
Tableau 37 : Pourcentage en ETM inerte par rapport à la concentration dissoute après adsorption par la montmorillonite. Interactions réalisées en matrice eau synthétique (ES), acides fulviques (AF) et <i>Seine-Aval</i> (SA) à pH 7 à deux concentrations en ETM, faible et élevée. Les résultats sont présentés en duplicata pour chaque concentration	169
Tableau 38 : Paramètres de modélisation des isothermes d'adsorption des ETM (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) par la goethite dans les matrices <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Aval</i> (SA).	174
Tableau 39 : Caractéristiques et utilisation des matrices <i>acides fulviques</i> pour l'étude de l'adsorption des micropolluants par le charbon actif.....	200
Tableau 40 : Caractéristiques et utilisation des matrices <i>Seine-Centre</i> pour l'étude de l'adsorption des micropolluants par le charbon actif.....	200
Tableau 41 : Caractérisation des deux charbons actifs testés, caractérisations réalisées au cours de cette thèse et de la thèse de Romain Mailler (Mailler, 2015).....	201
Tableau 42 : Récapitulatif des isothermes d'adsorption des ETM sur le charbon actif	202
Tableau 43 : Propriétés physico-chimiques des produits pharmaceutiques étudiés. Paramètres extraits des bases de données chemicalize et ChemSpider ainsi que de (De Ridder <i>et al.</i> , 2011; Margot <i>et al.</i> , 2013; Şanlı <i>et al.</i> , 2010). Log D est la valeur du LogK _{ow} à un pH donné (ici 7,4).	205
Tableau 44 : Concentrations moyennes et maximales des 13 produits pharmaceutiques mesurés dans les rejets de <i>Seine-Centre</i> (Mailler <i>et al.</i> , 2015) et concentrations utilisées pour les isothermes d'adsorption complètes	207
Tableau 45 : Composés analysés avec leurs limites de détection et quantification instrumentales (données fournies par l'ISA).....	208
Tableau 46 : Caractérisation des matrices <i>acides fulviques</i> pour l'étude de l'adsorption des micropolluants par le charbon actif	211
Tableau 47 : Caractérisation des matrices <i>Seine-Centre</i> pour l'étude de l'adsorption des micropolluants par le charbon actif	211
Tableau 48 : Valeurs de limite de quantification (LQ) exprimées en µg.L ⁻¹ pour l'appareil ICP-AES Varian Vista MPX et concentrations en ETM dans les échantillons de <i>Seine-Centre</i> prélevés en novembre 2014 et en février 2015.	212
Tableau 49 : Paramètres de modélisation des isothermes d'adsorption des ETM (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Centre</i> (SC).	228
Tableau 50 : Valeurs des pics de fluorescence 3D de la matrice <i>acides fulviques</i> et <i>Seine-Centre</i> avec métaux avant et après interaction avec CAP (30 mg.L ⁻¹). Les ETM sont au niveau de concentration élevée.....	230
Tableau 51 : Valeurs des paramètres modélisées le modèle de Freundlich pour les isothermes d'adsorption de la CAR par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> (EUP), <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Centre</i> (SC)	242
Tableau 52 : Valeurs des paramètres modélisées le modèle de Koble-Corrigan pour les isothermes d'adsorption de la ATEN par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> (EUP), <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Centre</i> (SC).....	243
Tableau 53 : Valeurs des paramètres modélisées le modèle de Freundlich pour les isothermes d'adsorption du Paracétamol (PCM) par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Centre</i> (SC).....	244
Tableau 54 : Valeurs des paramètres modélisées le modèle de Freundlich pour les isothermes d'adsorption de l' Ofloxacin (OFLOX) par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Centr</i> (SC).....	245
Tableau 55 : Valeurs des paramètres modélisées le modèle de Freundlich pour les isothermes d'adsorption de l' Erytromycine (ERY) par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>eau ultra-pure</i> (EUP), <i>acides fulviques</i> (AF) et <i>Seine-Centre</i> (SC).	246

Tableau 56 : Valeurs des paramètres modélisées le modèle de Sips ou Langmuir-Freundlich pour les isothermes d'adsorption de la Triméthoprine (TMP) par le charbon actif en poudre dans les matrices <i>eau ultra-pure (EUP)</i>, <i>acides fulviques (AF)</i>.	247
Tableau 57 : Caractérisation des MOD d'origine naturelle (acides fulviques) et de rejet de STEP (Seine-Aval et Seine Centre) échantillonnées en 2014-2015.	285
Tableau 58 : Caractérisation des fractions de MOD de rejet de STEP (Seine-Aval) échantillonnée en 2006 (avril et décembre) et de substance humique de référence (acide fulvique Suwannee) caractérisée par (Pernet-Coudrier, 2010).	286
Tableau 59 : Caractérisation des échantillons provenant des rejets traités de la STEP Seine-centre prélevés en septembre 2013 par prélèvement ponctuel et moyen 24 heures.	288
Tableau 60 : Fractionnement de l'échantillon de Seine-Centre et Seine-Aval prélevée en novembre 2014 et fractionnée en janvier 2015.	295

Introduction générale

Les activités humaines, qu'elles soient industrielles, agricoles ou domestiques, produisent un certain nombre de substances toxiques qui peuvent contaminer les milieux aquatiques récepteurs *via* les retombées atmosphériques, les rejets d'eaux usées ou d'eaux pluviales et les ruissellements. Les systèmes aquatiques situés à l'aval des grandes agglomérations comme c'est le cas de la Seine à l'aval de Paris sont particulièrement concernés et présentent des contaminations importantes en un grand nombre de substances. Parmi ces substances, les éléments traces métalliques (ETM), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les produits pharmaceutiques sont des contaminants présentant une toxicité élevée pour les organismes aquatiques du milieu récepteur et également aussi pour l'Homme en cas de contamination de la chaîne alimentaire. En outre, les HAP et les éléments traces métalliques (Cd, Pb, Hg, Ni) figurent sur la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (*Directive 2000/60/CE*).

L'impact de ces micropolluants sur le milieu récepteur dépend pour une large part de leur spéciation. Par exemple, les métaux traces sont présents dans les milieux aquatiques sous différentes formes chimiques. Au sein de la phase dissoute (au sens opérationnel du terme), les métaux peuvent être sous forme libre hydratée ou sous forme de complexe inorganique ou organique voire adsorbés sur une fraction colloïdale. Ces différentes formes, qui évoluent en fonction des conditions physico-chimiques du milieu, conditionnent non seulement le temps de séjour dans les différents compartiments du milieu, mais aussi la biodisponibilité à court-terme et la toxicité du métal vis-à-vis des organismes vivants (Buffle, 1988; Tessier and Turner, 1995). En outre, le transport des contaminants peut très largement dépendre de leur répartition dissous/particulaire. De même, les micropolluants organiques sont, dans la fraction dissoute, soit libres dissous soit associés à la matière organique dissoute (MOD). Il a été montré que la fraction libre dissoute était également la plus biodisponible et potentiellement toxique pour les organismes du milieu aquatique (Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2007).

La spéciation des contaminants organiques et métalliques en phase dissoute est directement influencée par la matière organique dissoute (MOD) présente en solution. Par exemple dans le cas des éléments traces métalliques dont la spéciation a été abondamment étudiée, il apparaît que la spéciation en phase dissoute, et donc la biodisponibilité, est largement contrôlée par la matière organique dissoute qui complexe une part importante des métaux dissous. L'effet des métaux sur les écosystèmes dépend principalement de leurs diverses formes en solution, c'est-à-dire de leur spéciation. En dépit de certaines exceptions, les modèles de l'ion libre (FIAM) et du ligand biotique (BLM) (Smith *et al.*, 2015) ont montré que la forme libre du métal est proportionnelle à l'effet biologique observé. Globalement, seuls les complexes métalliques labiles, c'est-à-dire se dissociant facilement, pourront être biodisponibles pour les organismes aquatiques.

Si durant les dernières décennies, de nombreuses études ont été publiées sur la capacité de la MOD à complexer les métaux, la quasi-totalité de ces études ont été menée avec de la MOD humique ou tout au moins avec de la MOD naturelle prélevée dans des milieux aquatiques peu ou pas anthropisés. Généralement, les substances humiques représentent de 40 à 60 % du carbone organique dissous dans les eaux naturelles de surface et elles constituent la fraction hydrophobe acide de la matière organique. Toutefois dans les systèmes aquatiques sous forte pression urbaine, des travaux récents menés dans le cadre des programmes Piren-Seine et OPUR ont montré que la MOD d'origine urbaine provenant des rejets traités de station

d'épuration représentait une fraction importante voire majoritaire de la MOD présente dans la Seine à l'aval de l'agglomération parisienne (Matar, 2012).

La MOD urbaine qui provient des rejets traités de STEP présente un fort caractère hydrophile avec une aromaticité faible, une faible masse moléculaire et une forte hétérogénéité. Il a été également démontré que ce type de MOD présentait une forte composante protéinique avec une teneur élevée en groupements azotés (Pernet-Coudrier *et al.*, 2011-b). Elle se distingue donc très nettement de la MOD d'origine naturelle et notamment des substances humiques d'origine terrigène plus hydrophobes, d'aromaticité et de poids moléculaire plus élevés et une densité faible de groupements azotés.

Comme nous l'avons dit auparavant, la MOD joue un rôle clé sur la spéciation des contaminants dans les milieux aquatiques. Étant données, d'une part la fraction importante de MOD d'origine urbaine dans les milieux récepteurs à l'aval des grandes agglomérations, et d'autre part, les différences nettes de nature entre la MOD d'origine urbaine et les substances humiques d'origine terrigène, il est important de mieux comprendre l'influence de cette MOD d'origine urbaine sur la spéciation des contaminants dans ces milieux récepteurs sous forte pression urbaine.

L'influence de la MOD d'origine urbaine sur la spéciation des ETM en phase dissoute a déjà été étudiée notamment dans le cadre de travaux menés au LEESU. Il a été montré que malgré sa faible aromaticité, la MOD d'origine urbaine présentait une très forte affinité pour le plomb, le cuivre, le zinc et le mercure (Louis *et al.*, 2014; Matar *et al.*, 2015; Muresan *et al.*, 2011; Pernet-Coudrier *et al.*, 2011a). Ces travaux ont notamment mis en évidence le rôle particulier des groupements azotés dans la complexation des ETM. Il a également été démontré que cette MOD d'origine urbaine est plus complexante que celle, non urbaine, qui provient de l'amont du bassin de la Seine. En outre, d'autres travaux ont mis en évidence le rôle de la MOD d'origine urbaine sur la biodisponibilité des ETM. En complexant le cuivre, elle provoque une diminution importante de sa biodisponibilité (Pernet-Coudrier *et al.*, 2008 ; Matar *et al.*, 2015), supérieure à la diminution observée en présence d'acides fulviques.

Par contre très peu de travaux existent sur l'influence de la qualité de la MOD sur la répartition dissous/particulaire des contaminants dans les milieux récepteurs. Pourtant, cette répartition dissous/particulaire des contaminants est également susceptible d'être influencée par la matière organique dissoute (MOD) dans les milieux aquatiques. La MOD peut maintenir les micropolluants en solution par complexation ou association mais elle peut également, en s'adsorbant à la surface des particules, modifier l'affinité des particules pour les polluants. Elle peut entrer en compétition avec les polluants pour les sites fixateurs des particules ce qui défavorise leur adsorption. Mais, la matière organique adsorbée, en fonction de son affinité pour les polluants et également en fonction de celle de la surface minérale pour les polluants, peut augmenter ou diminuer l'affinité des particules pour les polluants. La matière organique adsorbée peut donc modifier considérablement les propriétés d'adsorption des contaminants par les particules minérales présentes dans les systèmes aquatiques comme cela a déjà été observé pour les oxydhydroxydes (Bäckström *et al.*, 2003; Bauer, 2008) et les argiles (Murphy *et al.*, 1990, 1992; Petrović *et al.*, 1999; Saada *et al.*, 2003; Wu *et al.*, 2011b; Zhang *et al.*, 2012; dos Anjos *et al.*, 2014).

Il est fort probable que la nature de la MOD joue ici un rôle important. Par exemple, la MOD urbaine plus hydrophile pourrait avoir des interactions plus faibles avec les particules du milieu récepteur que la MOD fulvique d'origine terrigène. Cela pourrait avoir des conséquences

fortes sur l'adsorption des polluants par les particules en présence de MOD d'origine urbaine. Pour ces raisons et afin de combler ce manque de connaissances, nous avons décidé d'investiguer le rôle de la MOD d'origine urbaine sur la répartition dissous/particulaire des contaminants métalliques et de certains contaminants organiques. Ce rôle sera comparé à ce qui est observé en présence de MOD fulvique.

De par la proximité des processus physico-chimiques en jeu, nous avons également décidé d'investiguer l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption des contaminants par le charbon actif en poudre (CAP) utilisé en épuration des eaux usées. En effet le CAP est utilisé depuis de nombreuses années en potabilisation notamment pour éliminer les micropolluants (Delgado *et al.*, 2012; Ternes *et al.*, 2002). Il existe un certain nombre de travaux réalisés sur l'abattement des polluants par le CAP en potabilisation des eaux pour les pesticides, les pharmaceutiques et d'autres micropolluants organiques (Delgado *et al.*, 2012). Pour les ETM, beaucoup d'études ont été réalisées en laboratoire (Chen and Wang, 2000; Chen and Wu, 2004). L'utilisation du CAP auparavant réservée à la potabilisation se développe maintenant dans le traitement tertiaire des eaux usées (Altmann *et al.*, 2014; Mailler *et al.*, 2015; Margot *et al.*, 2013). Toutefois dans le cadre de la potabilisation des eaux, la MOD présente en solution et pouvant jouer un rôle sur l'adsorption des contaminants par le CAP est de la MOD naturelle composée d'une part importante de substances humiques. Dans le cadre d'une utilisation en épuration des eaux usées, la MOD présente est de la MOD urbaine dont la nature est différente de celles des substances humiques. Il est donc tout à fait possible que les résultats d'abattement des micropolluants obtenus dans un contexte de potabilisation soient différents de ceux dans un contexte de traitement des eaux usées. Notre objectif est donc de mettre en évidence le rôle de la nature de la MOD (naturelle ou urbaine) sur l'adsorption des contaminants et donc sur leur abattement par le CAP.

Les objectifs de cette thèse en lien avec les problématiques énoncées ci-dessus sont les suivants :

Le premier volet de cette thèse consiste en la caractérisation de l'adsorption de la MOD d'origine urbaine (issue des rejets traités de deux STEP de l'agglomération parisienne) sur les particules du milieu récepteur et également sur le CAP. Cette adsorption a été comparée à celle de substances humiques de référence (les acides fulviques de la rivière Suwannee) d'origine naturelle. Les particules du milieu récepteur ont été choisies en fonction de leur abondance dans les milieux récepteurs, notamment, mais pas exclusivement, dans le bassin de la Seine. Nous avons également décidé de travailler à des concentrations en particules et en MOD assez proches de celles observées dans les milieux récepteurs. Les résultats obtenus dans ce premier chapitre nous ont servi à mieux comprendre les résultats obtenus dans les deuxième et troisième volets de cette thèse. Ce premier volet a été l'objet du premier chapitre de la thèse intitulé : *Interactions entre la matière organique dissoute et les particules : de la station d'épuration au milieu récepteur*.

Dans le second volet de cette thèse, nous avons caractérisé l'adsorption des ETM, des HAP (hydrophobes et apolaires), et d'une molécule pharmaceutique (le sulfaméthoxazole) qui est un antibiotique polaire, sur les particules du milieu récepteur en présence ou non de matière organique dissoute. Comme dans le premier volet de la thèse, deux types de MOD ont été utilisés pour mettre en évidence l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption des contaminants. Des contaminants aux propriétés physico-chimiques différentes ont été utilisés non seulement parce que les résultats obtenus pour chacun de ces contaminants sont intéressants en tant que tels mais aussi parce que les interactions observées dans le système ternaire contaminants/MOD/particules vont dépendre fortement des propriétés des polluants. De plus,

les résultats observés pour les différentes classes de contaminants peuvent nous renseigner sur la nature des processus qui sont en jeu. Ce second volet est l'objet du deuxième chapitre intitulé : *Étude de l'influence de la nature de la matière organique dissoute sur les processus d'adsorption des micropolluants par les particules du milieu récepteur*.

Enfin le dernier volet de cette thèse vise à étudier l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption des ETM, des HAP et du sulfaméthoxazole par le CAP. Les objectifs et la méthodologie mise en place sont très proches de ce qui a été effectué dans le second volet de la thèse. Toutefois, dans ce chapitre, en plus des micropolluants étudiés au chapitre 2, un grand nombre de molécules pharmaceutiques fréquemment retrouvées dans les effluents de station d'épuration a été étudié. Ce troisième volet est l'objet du troisième chapitre de la thèse intitulé : *Étude de l'influence de la nature de la matière organique dissoute sur les processus d'adsorption des micropolluants par le charbon actif*.

Le manuscrit est donc organisé en trois grands chapitres qui présentent chacun : un état de l'art spécifique de la question traitée, la méthodologie suivie et les résultats obtenus.

Dans mon travail de thèse, une quatrième partie a été menée et a porté sur les interactions entre la matière organique dissoute (urbaine et d'origine naturelle) et les HAP. L'objectif de cette partie était d'évaluer si la matière organique dissoute d'origine urbaine influençait la spéciation des HAP dans la fraction dissoute. Un protocole par microextraction sur phase solide (SPME) couplée à une analyse par GC/MSMS a été développé et appliqué à des matières organiques dissoutes d'origines variées. Cette partie n'a pas été valorisée dans ce manuscrit mais le sera ultérieurement sous forme d'article.

Pour effectuer ce travail de thèse, j'ai bénéficié d'une allocation doctorale de la région Île-de-France accordée dans le cadre du Réseau de Recherche sur le Développement Soutenable R2DS. Les travaux présentés ici s'inscrivent dans deux programmes de recherche, les programmes OPUR (Observatoire des Polluants Urbains en Île-de-France) et Piren-Seine (Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement de la Seine). Ils s'intègrent à la phase 4 (2012-2018) d'OPUR et plus particulièrement aux actions menées sur les interactions entre la matière organique d'origine urbaine, les particules et les micropolluants organiques. Ils font également partie des travaux menés dans le cadre du bloc Matière organique de la phase 6 du Piren-Seine (2011-2015).

**Chapitre I : Interactions entre la matière organique
dissoute et les particules : de la station d'épuration
au milieu récepteur**

1 Introduction

Le premier chapitre de cette thèse consiste en la caractérisation de l'adsorption de la MOD d'origine urbaine (issue des rejets traités de deux STEP de l'agglomération parisienne) par les particules du milieu récepteur et également par le CAP. Cette adsorption sera comparée à celle de substances humiques (les acides fulviques de la rivière Suwannee) d'origine naturelle. Les particules du milieu récepteur ont été choisies en fonction de leur abondance dans les milieux récepteurs notamment, mais pas exclusivement, dans le bassin de la Seine. Nous avons également décidé de travailler à des concentrations en particules et en MOD assez proches de celles observées dans les milieux récepteurs. Il s'agit ici d'évaluer l'influence de la nature de la matière organique dissoute sur son adsorption par les particules. Les résultats obtenus dans ce premier chapitre serviront à mieux comprendre les résultats obtenus dans les deuxième et troisième chapitres de cette thèse qui porteront sur l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption des contaminants par les particules.

Ce Chapitre I s'articule en 3 parties. La première partie synthétise l'état de l'art sur les interactions entre la matière organique dissoute et les particules. La deuxième partie présente les matériels et méthodologies employés ici. Enfin, dans la dernière partie, les résultats seront présentés et discutés.

2 Synthèse bibliographique sur les interactions entre la matière organique dissoute et les particules

2.1 Généralités sur la matière organique dissoute

2.1.1 La matière organique dissoute dans les milieux aquatiques

La matière organique est une composante ubiquiste de l'environnement (sols et milieux aquatiques) (Hudson *et al.*, 2007; Imai *et al.*, 2002; Leenheer and Croué, 2003). Dans les milieux aquatiques, le terme « Matière Organique » (MO) est utilisé pour désigner l'ensemble des composés hydrocarbonés d'origine naturelle (autres que les organismes vivants) et anthropique d'un écosystème.

On désigne sous le nom de matière organique dissoute (MOD) un ensemble complexe et hétérogène de macromolécules organiques formées par la dégradation du matériel biologique animal ou végétal, d'origine terrestre ou aquatique. La définition de la MOD est liée à la taille physique, avec un seuil de coupure à 0,45 μm (Zsolnay, 2003). Cette définition est opérationnelle et le matériel organique est composé d'une fraction dissoute mais aussi colloïdale (Buffle and Leppard, 1995). Les teneurs en carbone dans la MOD se situent autour de 45 à 50% (McDonald *et al.*, 2004).

La MOD a généralement une grande capacité d'interaction avec les micropolluants métalliques ou organiques (Buffle *et al.*, 1998), ce qui peut modifier leur biodisponibilité (Campbell, 1995). La MOD peut s'adsorber sur des particules ce qui peut changer leurs propriétés de surface et leur réactivité vis-à-vis des micropolluants (Patrolecco *et al.*, 2010). Les interactions entre la MOD et les particules vont être influencées par différents paramètres physico-chimiques telles que la conformation de la MOD (Murphy *et al.*, 1994) et sa composition, ainsi que les propriétés physico-chimiques du milieu aquatique comme le pH et la force ionique. Les propriétés de la MOD sont liées en partie à son origine. La MOD peut être

d'origine pédogénique (origine allochtone) c'est-à-dire qu'elle résulte de la décomposition de microorganismes et des plantes supérieures (Kracht, 2001; Labanowski, 2004). La MOD d'origine pédogénique est principalement composée de substances humiques (SH) réfractaires à la biodégradation. La MOD peut aussi être d'origine autochtone, formée dans la masse d'eau et provenant essentiellement des excréments et de la décomposition du plancton et des bactéries aquatiques. Dans les eaux de surface naturelles la production autochtone a été pendant longtemps considérée comme une fraction moins importante quantitativement que celle provenant du sol (Buffle, 1988; Labanowski, 2004).

Récemment, il a été démontré que d'autres sources, notamment anthropiques peuvent influencer la composition de la MOD dans les milieux aquatiques. Cette MOD d'origine anthropique affecte fortement la qualité des cours d'eau à l'aval des grandes agglomérations en raison de l'intensification de la pression urbaine (Pernet-Coudrier *et al.*, 2008). Les apports allochtones anthropiques peuvent être dus aux ruissellements en zones urbaines (lixiviats de décharges, ruissellement de chaussées...) ou agricoles, aux rejets de station d'épuration (STEP) et aux rejets urbains de temps de pluie (Pernet-Coudrier *et al.*, 2008). Ces apports externes sont des sources importantes de nutriments qui peuvent causer l'eutrophisation des eaux de surface (Imai *et al.*, 2002), et ils peuvent également modifier la composition de la MOD et influencer le devenir des micropolluants (Matar, 2012a; Matar *et al.*, 2015; Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2007).

Les concentrations en COD varient fortement d'un milieu à l'autre. Elles sont de l'ordre de 0,1 mgC.L⁻¹ dans les eaux souterraines les moins concentrées (Sun *et al.*, 1995) et peuvent atteindre 50 à 100 mgC.L⁻¹ dans les tourbières (Hejzlar *et al.*, 1994). Dans les eaux de surface, le COD se situe généralement entre 1 et 10 mgC.L⁻¹, mais peut atteindre 20 mgC.L⁻¹ dans les lacs forestiers (Peuravuori and Pihlaja, 1997). En outre, la saison et les conditions hydrologiques du milieu peuvent affecter fortement les concentrations en COD (Aoki *et al.*, 2004; Biber *et al.*, 1996; Claire *et al.*, 1996; Guéguen *et al.*, 2006; Kaiser *et al.*, 2002; Minor *et al.*, 2006).

Étant donnée la diversité de ses sources dans les milieux aquatiques, la composition de la MOD est très hétérogène. En outre, divers processus l'affectent dans les milieux aquatiques (biodégradation, dégradation photochimique,...) augmentant encore la diversité des composés organiques en rivière. On peut cependant distinguer des composés facilement dégradables (acides aminés, protéines, lipides, sucres,...) et des composés réfractaires difficilement identifiables (substances humiques notamment) (Dignac, 1998; McDonald *et al.*, 2004). Les proportions de chacun de ces composés sont très dépendantes du milieu étudié et du protocole d'extraction ou d'analyse utilisé.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les substances humiques sont des macromolécules organiques complexes relativement réfractaires aux divers processus de dégradation (Buffle, 1988; Kracht, 2001). Elles sont opérationnellement divisées en fonction de leur solubilité à différents pH : les acides fulviques (AF) solubles quel que soit le pH, les acides humiques (AH) insolubles pour des pH inférieurs à 1 et les humines insolubles quel que soit le pH. Les principaux groupes fonctionnels présents sur les substances humiques sont les acides carboxyliques, alcools, phénols, groupes aminés, quinones, carbonyles et méthoxyles (Perdue et Ritchie, 2003).

À l'opposé, les substances non humifiées (SNH) sont des molécules de structures assez simples. Elles peuvent être rapidement dégradées (Ishiwatari *et al.*, 1995) mais aussi entrer dans

des réactions de polymérisation et de condensation pour se transformer en des macromolécules nettement plus complexes (les substances humiques) (Cheshire *et al.*, 1992; Stevenson, 1994). Étant difficiles à extraire et par conséquent à analyser, ces substances non humiques sont peu étudiées (Labanowski, 2004; Violleau, 1999).

2.1.2 La caractérisation de la matière organique dissoute

Plusieurs techniques analytiques physiques et chimiques apportant des informations différentes et complémentaires sont disponibles pour caractériser la MOD. Étant données l'hétérogénéité et la complexité de la MOD, ces techniques sont souvent combinées pour mieux caractériser la MOD. Abbt-Braun *et al.* (2004) ont listé plusieurs techniques de caractérisation.

La technique la plus couramment utilisée est l'analyse élémentaire (C, H, N, O, S) pour connaître la composition de la molécule. Cette méthode peut nous donner des indications sur la nature saturée et polaire des composés de la MOD. En effet les rapports (N+O)/C ou encore H/O peuvent nous renseigner sur la polarité tandis que la saturation des chaînes de carbone (qui traduit un caractère aromatique) s'estime via les rapports O/C et H/C. Ma *et al.* (2001) observent que le ratio H/C est de l'ordre de 1 pour les acides humiques hydrophobes et de 1,5 pour les acides hydrophiles. De même, le rapport O/C est deux fois plus élevé pour les molécules hydrophiles que pour les substances humiques, traduisant le caractère aromatique insaturé de celles-ci.

Les analyses isotopiques du ^{13}C et du ^{15}N apportent des informations pertinentes sur les processus biogéochimiques à l'origine de la MOD et également sur l'origine elle-même de la MOD (type de végétaux terrestres ou aquatiques, type de mécanismes pour la photosynthèse, effet de la chaîne trophique, processus microbiens à l'œuvre). En effet l'isotopie du carbone et de l'azote peut varier selon l'origine de la MO. En outre certains processus qui affectent la MO dans l'environnement induisent un fractionnement isotopique du carbone et l'azote.

Certains composés sont identifiables par de simples dosages colorimétriques ou par des dosages en chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Il s'agit principalement des protéines, des polysaccharides et des lipides. De nombreuses techniques d'analyse moléculaire existent telles que les méthodes de pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (pyrolyse-GC-MS) (Dignac, 1998; Hatcher *et al.*, 2001; Labanowski, 2004) et les méthodes de chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (HPLC/MS, HPLC/MS/MS) (Reemtsma, 2001). Ces techniques sont très sensibles, mais aussi très lourdes à mettre en œuvre. Elles permettent d'étudier la composition moléculaire de la MOD pour des composés à haut poids moléculaire (Dignac, 1998).

Enfin plusieurs analyses fonctionnelles permettent de caractériser la MOD. Il s'agit de la spectroscopie UV-visible (Weishaar *et al.*, 2003), de la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), de la spectrofluorescence (McKnight *et al.*, 2001; Parlanti *et al.*, 2002, 2000) ou de la RMN (^1H et ^{13}C) afin de déterminer les groupement fonctionnels aromatiques, aliphatiques et carboxyliques (Wilson, 2013).

La spectroscopie d'absorption UV est une des techniques les plus couramment utilisées pour la caractérisation de la MOD. L'absorption dans l'UV est liée à l'existence des transitions $\pi-\pi^*$ dans les cycles benzéniques et des fonctions alcènes et est donc reliée à l'aromaticité de la MOD (Traina *et al.*, 1990). Toutefois il s'agit d'une méthode peu spécifique qui ne permet

pas d'identifier distinctement les classes de chromophores présentes. Généralement, le caractère aromatique de la MOD est estimé par le SUVA (Specific UV Absorbance), c'est-à-dire la mesure de l'absorbance spécifique à une longueur d'onde (souvent à 254 nm mais aussi parfois à une longueur d'onde dans la gamme 254-280 nm) relative à la concentration en COD. Aujourd'hui la mesure de SUVA est utilisée en routine comme indicateur simple et rapide de l'aromaticité de la MOD (Leenheer and Croué, 2003).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est largement répandue pour la caractérisation de la MOD (Davis *et al.*, 1999; Tanaka *et al.*, 2002). Cette technique simple d'utilisation possède notamment une plus grande sensibilité grâce à un rapport signal sur bruit plus élevé et fournit une grande quantité d'informations tout en nécessitant une faible quantité d'échantillon (Davis *et al.*, 1999). Il est possible avec cette technique de mettre en évidence la nature des liaisons (C-C, C-O, C-H, C-N, O-H, etc.) et donc les différents groupes fonctionnels présents.

La spectroscopie de fluorescence a également été utilisée comme un outil de caractérisation de la MOD. Elle est plus sensible que l'absorbance UV d'au moins un ordre de grandeur (Leenheer et Croué, 2003). Elle possède un grand potentiel pour la caractérisation de la qualité de la MOD (Baker, 2001; Carstea, 2012; Galapate *et al.*, 1998; Hudson *et al.*, 2007; Parlanti *et al.*, 2002). Le spectre de fluorescence 3D (intensité de fluorescence obtenue pour un couple de longueurs d'onde d'excitation et d'émission), dont un exemple est présenté en Figure 1, permet d'obtenir la fluorescence globale de l'échantillon sur tout le domaine spectral considéré. Cependant, afin de mieux appréhender et apprécier de façon semi quantitative les modifications du matériel organique dissous, il est possible de suivre l'évolution de l'intensité des quatre principales bandes de fluorescence de la matière organique dissoute α , α' , β et γ qui sont représentées en Figure 1 et dont les caractéristiques sont dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Bandes de fluorescence majeures pour l'eau (Coble, 1996; Parlanti *et al.*, 2000).

Fluorophores (Coble, 1996)	Fluorophores (Parlanti <i>et al.</i> , 2000)	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Type de composés
C	α	330 - 350	420 - 480	Substances type humiques
A	α'	250 - 260	380 - 480	Substances type humiques + matériel plus récent
M	β	310 - 320	380 - 420	Matériel récent, composante biologique
B	γ	270 - 280	300 - 320	Tyrosine
T	δ	270-280	320-380	Tryptophane ou protéines + activité bactérienne

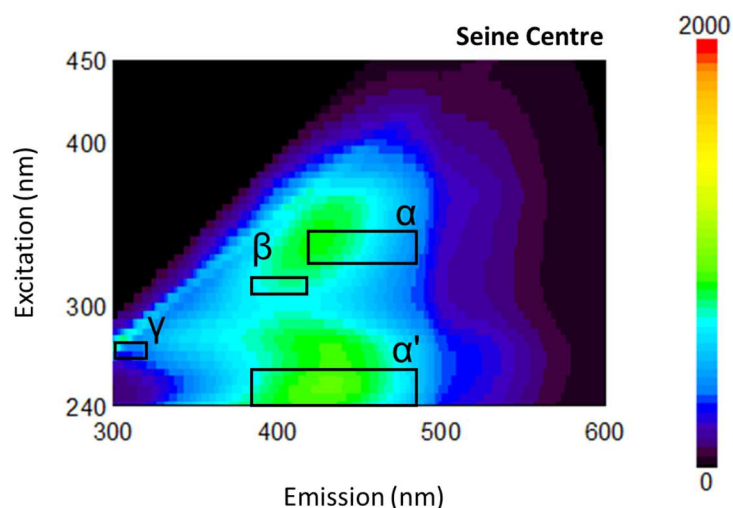


Figure 1 : Exemple de spectre de fluorescence et sa projection dans le plan d'un échantillon de rejet de la STEP Seine-Centre (novembre 2014) avec les différentes localisations des bandes

Les rapports entre les intensités maximales de fluorescence associées aux différents fluorophores, tels que $I_{\alpha'}/I_{\alpha}$; I_{β}/I_{α} ; I_{γ}/I_{α} , peuvent être calculés. Ces rapports permettent d'évaluer la qualité de la matière organique en présence en comparant la fluorescence des composés de types humiques (α) aux composés fluorescents issus d'une production de MO récente (α' , β , γ). Enfin, le rapport I_{γ}/I_{α} illustre la présence de composés de types protéiques en comparaison des composés humifiés. Le Tableau 2 rassemble les différents ordres de grandeurs associés au rapport I_{γ}/I_{α} et leur interprétation.

Tableau 2 : Origine et caractéristiques de la MOD selon le rapport I_{γ}/I_{α} (Vacher, 2004)

Indice de fluorescence	Ordre de grandeur	Caractéristiques de la MOD
Rapport I_{γ}/I_{α}	< 0.75	Caractère humique dominant
	0.75-1.4	Composante autochtone : composés organiques labiles
	>1.4	Origine biologique ou bactérienne aquatique

En plus de la détermination des différents pics (α , α' , β et γ), les indices de fluorescence d'humification (HIX) et « biological index » (BIX) peuvent être calculés afin d'avoir des informations sur la maturation de la MOD fluorescente.

L'indice d'humification est calculé à partir du rapport H/L des deux aires dans les intervalles L (300-345 nm) et H (435-480 nm) à une excitation de 254nm (Ohno, 2002; Zsolnay *et al.*, 1999). Il permet de comparer des échantillons en termes de maturation de la MOD par l'étude du rapport C/H (Zsolnay, 2003). Plus les valeurs de HIX sont élevées plus la matière organique est aromatique et de poids moléculaire élevé. Des valeurs de HIX comprises entre 10 et 16 correspondent à de la matière organique d'origine terrigène, et des valeurs inférieures à 4 sont associées à une matière organique autochtone. Vacher (2004) propose à partir des valeurs de l'indice HIX d'établir la typologie de la MOD (Tableau 3).

Tableau 3 : Origines et caractéristiques de la MOD selon le HIX

Indice de fluorescence	Ordre de grandeur	Caractéristiques de la MOD
HIX	16-10	Caractère humique avec apport terrigènes fort
	10-6	Composante humique importante + composante autochtone récente
	6-4	Caractère humique terrigène faible + composante autochtone récente
	<4	Origine biologique ou bactérienne aquatique

Le BIX est calculé à partir des valeurs mesurées pour une excitation à 310 nm en divisant les valeurs d'émission à 380 nm (maximum de la bande β) par celles à 420 nm (maximum de la bande α) (Vacher, 2004). L'indice BIX détermine la présence de fluorophores β et donne des informations sur l'origine et la maturation de la MOD : plus les valeurs du BIX sont élevées, plus la matière est récente et autochtone. Comme le fluorophore β est lié à l'activité biologique autochtone, l'indice BIX permet de juger de la production de matière organique dissoute due à cette activité : des valeurs supérieures à 1 correspondent à une production autochtone et des valeurs d'environ 0,6 à 0,7 à une faible production autochtone (Huguet *et al.*, 2009). Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Origine et caractéristiques de la matière organique selon le BIX

Indice de fluorescence	Ordre de grandeur	Caractéristiques de la MOD
BIX	0,6-0,7	Faible activité biologique
	0,7-0,8	Activité biologique moyenne
	0,8-1	Forte activité biologique
	>1	Origine biologique ou bactérienne aquatique

2.1.3 Le fractionnement de la matière organique dissoute

La MOD contenue dans les systèmes aquatiques est très hétérogène et d'une très grande diversité. Afin d'étudier ses propriétés, il est possible de l'analyser de manière globale, éventuellement après isolation du milieu d'origine, ou bien de l'analyser après fractionnement selon des critères physico-chimiques. Plusieurs méthodes de fractionnement existent.

2.1.3.1 Méthodes de fractionnement

Il est tout d'abord possible d'effectuer une séparation selon la taille. Les techniques les plus couramment utilisées sont l'ultrafiltration (Jacques Buffle, 1988), le fractionnement par couplage flux-force asymétrique (AF4 pour « Asymmetric Flow-Field-Flow-Fractionation ») et la chromatographie d'exclusion de taille (Perminova *et al.*, 1998). Cette technique permet d'obtenir une répartition des molécules dans l'échantillon selon leur taille. Toutefois, ces techniques sont assez peu adaptées à la séparation d'échantillons en quantités importantes (Her *et al.*, 2003).

Il est également possible d'effectuer une séparation selon la charge grâce aux méthodes électrophorétiques. Ces techniques sont assez sensibles puisqu'elles ont permis de différencier des acides fulviques de natures différentes (Dunkel *et al.*, 1997).

Enfin, la séparation peut être effectuée selon l'hydrophobicité. Cette technique est basée sur le passage de la MOD sur des résines choisies pour retenir de façon sélective certains composés organiques en fonction de leur hydrophobicité. Différents types de résines existent : XAD, DEAE et PVP notamment. La méthode utilisant les résines XAD est la plus utilisée parmi toutes les méthodes de fractionnement car elle est reconnue par l'IHSS (International Humic Substances Society) (Janoš, 2003). Les résines XAD sont composées d'un substrat macroporeux non ionique (styrène – divinylbenzène ou polymères de méthacrylate de méthyle) avec différents types de groupements greffés. Plusieurs types de résines XAD existent mais seule la résine XAD-8, grâce à des rendements d'extraction satisfaisants et une meilleure séparation des fractions, est fréquemment utilisée pour retenir les substances humiques (Aiken *et al.*, 1979; Thurman and Malcolm, 1981). Récemment de nouvelles résines nommées DAX-8, composées de méthacrylate de polyméthyle, ont été développées pour la même utilisation (Labanowski, 2004; Peuravuori *et al.*, 2002, 2001). De façon opérationnelle, la fraction hydrophobe acide retenue sur les résines DAX-8 est définie comme étant des substances humiques. Il existe différents protocoles de fractionnement variant en fonction de la nature et du nombre de colonnes utilisées ainsi que des types d'élution (Aiken and Leenheer, 1993; Imai *et al.*, 2001; Leenheer, 1981; Ma *et al.*, 2001; Namour and Müller, 1998; Peuravuori *et al.*, 2005).

La méthode de Leenheer (1981) est basée sur l'utilisation de trois types de résines qui produisent six fractions (hydrophobe et hydrophile, chacune étant subdivisée en trois fractions acide, neutre et basique). Une autre méthode a été proposée par Thurman and Malcolm (1981) : les résines XAD-8 adsorbent la fraction de substances humiques dans un échantillon préalablement acidifié. Les substances humiques sont ensuite éluées par des solutions de divers pH afin de séparer les fractions AH et AF. Postérieurement, dans les années 90, cette technique de fractionnement a été améliorée afin de séparer les fractions hydrophobe (HPO), hydrophile (HPI) et transphilique (TPI) de la MOD, avec l'utilisation des résines XAD-4 et XAD-8 (Aiken, 1992; Malcolm and MacCarthy, 1992). Le Tableau 5 issu des données de Barber *et al.* (2001) et Imai *et al.* (2001), indique les principaux types de composés observés dans les fractions de MO séparées selon leur protocole.

Le fractionnement de la MOD peut donner des informations importantes sur sa composition (Tableau 5 et Figure 2). La fraction hydrophobe acide contient les substances humiques aquatiques tandis que les autres fractions sont des fractions non humiques. Les fractions humiques ont un caractère plus hydrophobe avec un poids moléculaire plus important et sont plus aromatiques. Plus le caractère hydrophile est important, plus la quantité de groupements fonctionnels oxygénés et azotés est importante. Les valeurs de SUVA élevées correspondent à une MO plus aromatique. Un rapport C/H faible indique un faible degré d'insaturation. Ces propriétés vont dépendre de l'origine du matériel humique (Martin-Mousset *et al.*, 1997; Croué, 2004).

Tableau 5 : Classification des solutés organiques de la MOD, adapté de (Barber *et al.*, 2001; Imai *et al.*, 2001).

Fraction selon l'hydrophobicité	Classe des composées
HPO acide	Substances humiques aquatiques (acides humiques et fulviques)
HPO neutre	Hydrocarbures, détergents, chlorophylle, protéines, phospholipides
HPO basique	Surfactants, protéines
HPI acide	Acides carboxyliques simples, acides aminés, protéines
HPI neutre	Oligosaccharides, des polysaccharides
HPI Basique	Sucres aminés, protéines, amines de faible masse moléculaire,

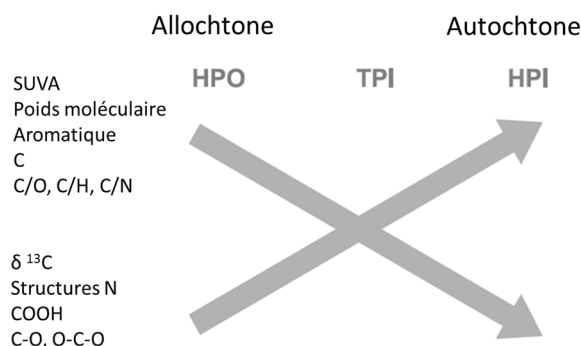


Figure 2 : Évolution de certaines caractéristiques de la MOD selon la fraction (Croué, 2004).

Étant données les faibles concentrations en COD dans les milieux aquatiques et la nécessité d'en obtenir des quantités suffisamment importantes pour les diverses caractérisations, il peut être nécessaire de concentrer la MOD afin de faciliter les opérations de fractionnement. Les techniques membranaires offrent la possibilité de filtrer rapidement un large volume d'eau ce qui permet d'isoler une quantité importante de MOD en un temps très court. Grâce à de hauts rendements ($r \geq 95\%$) et la préservation des propriétés de la MOD, l'osmose inverse est la méthode de concentration la plus utilisée (De Schamphelaere *et al.*, 2004; Kilduff *et al.*, 2004; Sun *et al.*, 1995). Il a été toutefois montré qu'une partie de la MOD était perdue dans le perméat d'osmose inverse (Huguet *et al.*, 2009; Parlanti *et al.*, 2002, 2000). L'inconvénient majeur de cette technique est de concentrer également les espèces inorganiques interférant lors des analyses de caractérisation et coprécipitant avec la MOD lors de la concentration. L'utilisation de l'électrodialyse avant l'étape d'osmose inverse permet d'éviter d'éliminer une grande partie des sels de l'échantillon. Cette technique a été utilisée avec succès en milieu marin et estuarien (Huguet *et al.*, 2009; Parlanti *et al.*, 2002, 2000).

2.1.3.2 Les substances humiques

C'est un composant majeur de la matière organique naturelle (MON) dans les sols, les systèmes aquatiques de surface, les sédiments et les tourbières. Elles ont comme caractéristique une couleur brune et sont des produits de décomposition de débris végétaux et confèrent une couleur marron/noir au sol. Comme présenté au paragraphe 2.1.1, les substances humiques sont composées des acides humiques (AH), des acides fulviques (AF) et de l'humine. La distinction

entre ces trois types de substances humiques est basée sur des critères de solubilité en fonction du pH. Les acides fulviques sont solubles à tout pH, l'humine est insoluble à tout pH tandis que les acides humiques sont solubles pour un pH supérieur à 1. Les substances humiques aquatiques contiennent en majorité des acides fulviques mais aussi des acides humiques. Les substances humiques sont définies de manière opérationnelle comme la fraction de MOD retenue par la résine XAD-8. Elles représentent entre 40 et 60% du carbone organique dissous (COD) dans les systèmes aquatiques naturels de surface (Martin-Mousset *et al.*, 1997). Selon Leenheer (1981) cette fraction semble caractérisée par un ensemble d'acides organiques simples (acides gras volatils), de polyélectrolytes complexes riches en groupements hydroxyles et carboxyliques, de sucres sous forme acide (acides uronique, aldonique, polyuronique) ainsi que de structures de type carbohydate.

Les substances humiques sont des macromolécules qui peuvent présenter une conformation linéaire ou enroulée en fonction de leurs propriétés et de la nature de la solution (Conte and Piccolo, 1999). Depuis les années 2000, la communauté scientifique s'accorde à dire que les acides fulviques ont généralement un poids moléculaire compris entre 500 et 2500 Da et les acides humiques entre 5000 et 10 000 Da. Il ne s'agit donc pas de macromolécules ayant d'importantes masses moléculaires mais d'objets relativement petits pouvant s'agréger entre eux par le biais d'interactions faibles (Baalousha *et al.*, 2006; Piccolo, 2001; Swift, 1999).

Elles sont une association de molécules hétérogènes qui sont retenues ensemble par des forces d'interaction dépendantes du pH et de leur composition. Par exemple, les acides fulviques sont l'association de petites molécules de caractère hydrophobe composées de suffisamment de groupements acides pour retenir la macromolécule en forme dispersée quel que soit le pH. Les acides humiques sont constitués de composés hydrophobes qui sont stabilisés à pH neutre par des forces hydrophobes (van der Waals, π - π et CH- π). La conformation des acides humiques augmente en taille quand les ponts d'hydrogène intermoléculaires sont formés à pH acide jusqu'à la floculation (Piccolo, 2001).

Les substances humiques constituent un mélange de macromolécules portant une grande variété de groupements fonctionnels notamment des groupements azotés (amine primaire, imine, etc.), des groupements oxygénés aliphatiques (acides, aldéhydes, cétones, etc.) et des groupements oxygénés aromatiques (phénol, quinone...) et présentant une large gamme de propriétés physico-chimiques qui conditionnent leur comportement géochimique (MacCarthy and Malcolm, 1989).

2.1.3.3 Les substances non humiques

Les substances non humiques sont les substances non hydrophobes de la MOD. Les résultats obtenus au Leesu au cours du doctorat de Pernet-Coudrier (2008) ont montré que la MOD d'origine urbaine présente des caractéristiques différentes des substances humiques à savoir un fort pourcentage de MOD hydrophile et un degré d'aromaticité faible. De plus, la MOD d'origine urbaine a présenté une plus grande diversité fonctionnelle que la MOD naturelle avec une teneur élevée en structures protéiques (Benoît Pernet-Coudrier *et al.*, 2011b).

La MOD urbaine est composée majoritairement d'une fraction hydrophile acide (HiA) avec 32-74% du COD et la fraction protéinique correspond à 11-17% de la MOD (Imai *et al.*, 2002). Selon les analyses de Croué (2004) réalisées dans des eaux de rivière, la fraction transphilique neutre correspond aussi à des structures protéiques caractérisant une origine biologique algale ou bactérienne fortement marquée au sein de cette fraction. Ces résultats sont

en accord avec les travaux de caractérisation réalisés dans les rejets de STEP et dans le milieu récepteur à l'aval de l'agglomération parisienne et qui ont montré que la MOD a une composition riche en fraction non humique (Louis et al., 2014; Matar, 2012a; Pernet-Coudrier, 2008; Benoît Pernet-Coudrier et al., 2011b; Varrault, 2011).

2.1.4 La matière organique dissoute dans les milieux récepteurs sous forte pression urbaine : le cas de l'agglomération parisienne

Dans le cadre de la thèse de Matar (2012a) et des programmes Piren-Seine et OPUR (Varrault *et al.*, 2015), un suivi mensuel de la MOD a été réalisé au cours de l'année 2010-2011 à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne. Trois sites du milieu récepteur ont été échantillonnés en 2010 et 2011. Ces sites sont localisés à Ussy-sur-Marne (Marne à l'amont de l'agglomération parisienne), Fontaine-le-Port (Seine à l'amont de l'agglomération parisienne), Andrésy (Seine à l'aval de l'agglomération parisienne). Les rejets traités de la station d'épuration Seine-Aval qui reçoit 70% des eaux usées de l'agglomération parisienne ont également été échantillonnés.

Cette étude a montré que l'agglomération parisienne impacte très fortement la MOD présente à l'aval de l'agglomération parisienne tant en ce qui concerne la quantité (en période de basses-eaux, jusqu'à 50% du carbone organique dissous à l'aval de l'agglomération provient des rejets urbains) qu'en ce qui concerne la qualité provoquant notamment une augmentation sensible de l'hydrophilicité à l'aval de l'agglomération (augmentation de 60% de la fraction HPI). L'augmentation du flux de COD à la traversée de l'agglomération parisienne est plus importante en période de basses eaux en raison de la plus faible dilution des rejets urbains. Les flux instantanés de carbone calculés sont représentés en Figure 3, ainsi que la répartition du flux de carbone organique selon les fractions HPO, TPI et HPI.

Dans tous les cas, le flux de COD augmente à la traversée de l'agglomération parisienne avec toutefois deux situations bien distinctes. En période de hautes eaux (novembre 2010 et janvier 2011 uniquement), nous pouvons constater une augmentation du flux total de COD de 18%. Cette augmentation de flux est de 53% pour la fraction hydrophile et seulement de 14% pour la fraction hydrophobe. En période de basses eaux, l'augmentation du flux total est de 100%, 140% pour la fraction hydrophile et 75% pour les deux autres fractions. Cela signifie donc que dans le milieu récepteur à l'aval de l'agglomération, 50% du carbone organique dissous provient des rejets urbains. Cette proportion atteint près de 60% pour le carbone organique hydrophile.

L'augmentation du flux de COD à la traversée de l'agglomération parisienne est plus importante en période de basses eaux en raison de la plus faible dilution des rejets urbains. Cette augmentation du flux est particulièrement importante pour la fraction hydrophile ce qui est tout à fait cohérent avec la répartition du COD observée dans les rejets de STEP dans le cadre du programme Observatoire des polluants urbains (OPUR) (Matar, 2012a) avec une fraction HPI qui représente environ la moitié du COD ce qui est plus élevé que la proportion observée dans le milieu récepteur à l'amont de l'agglomération parisienne qui est de l'ordre de 40%.

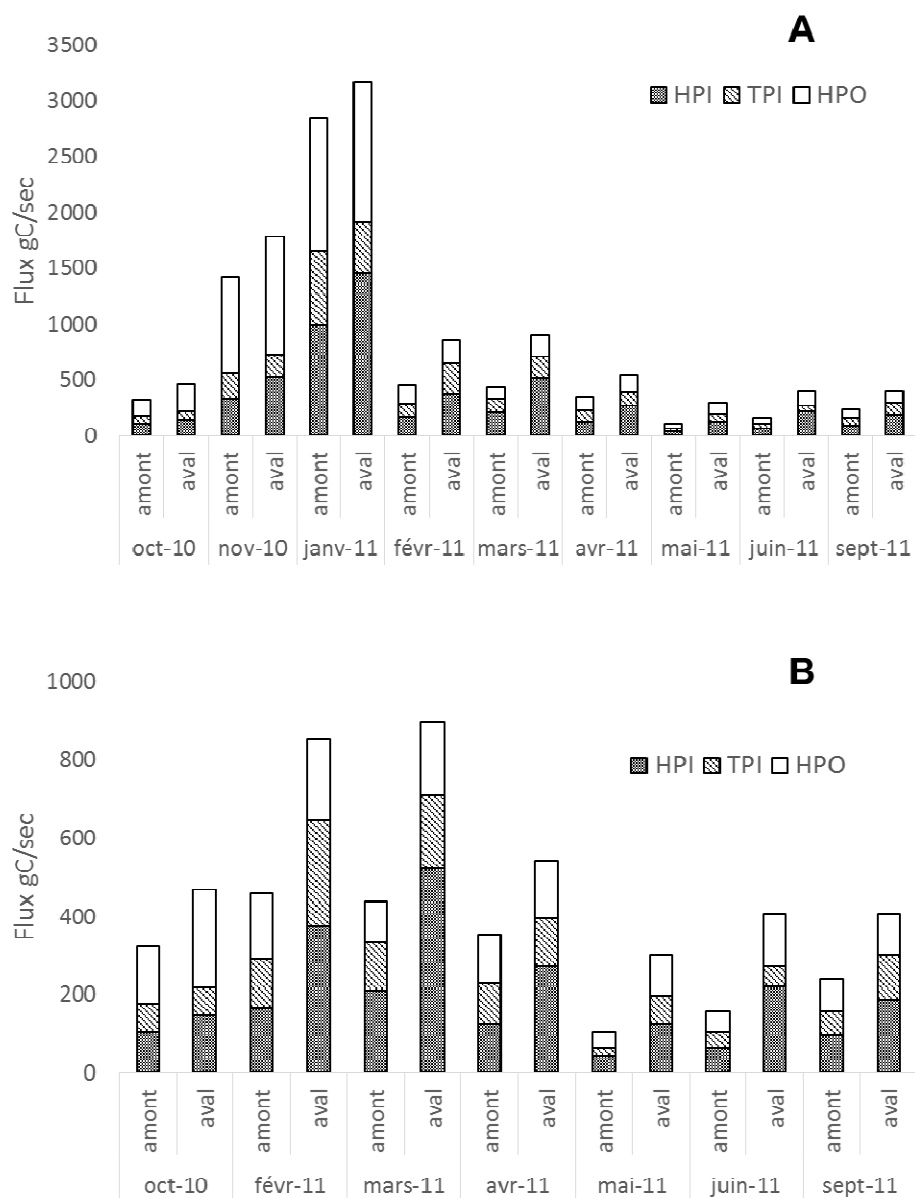


Figure 3 : Flux de carbone organique dissous selon la fraction mesurée, à l'amont (somme de Ussy-sur-Marne et de Fontaine-le-Port) et à l'aval de l'agglomération parisienne (Andrésy) (A) et zoom sur les périodes de basses-eaux (B).

Ces travaux démontrent d'une part la fraction très importante de MOD d'origine urbaine dans la Seine à l'aval de l'agglomération parisienne notamment en période de basses eaux et d'autre part la qualité sensiblement différente de cette MOD comparée à la MOD provenant de l'amont. Étant donné le rôle clé joué par la MOD sur la spéciation des polluants en phase dissoute et sur leur répartition dissous/particulaire, il est indispensable de mieux comprendre l'influence de cette MOD d'origine urbaine sur ces processus en la comparant à l'influence de la MOD d'origine naturelle qui a été plus étudiée dans le passé.

2.2 Généralités sur les particules

2.2.1 Les particules du milieu récepteur

Le terme « matières en suspension » (MES) désigne une masse de particules par litre d'eau dans la colonne d'eau (mg.L^{-1}). Les matières en suspension ou particules en suspension peuvent être hétérogènes et composées de différents types de constituants organiques, inorganiques et/ou biologiques. La fraction minérale est composée essentiellement de limons et argiles (Droppo *et al.*, 1997).

2.2.1.1 Origine, composition, caractéristiques et transport

Les particules des milieux aquatiques ont des origines multiples, elles peuvent être mobilisées lors des épisodes de ruissellement érosif et leur composition va dépendre du type de roche, des sols du bassin versant et de l'occupation des sols. Les particules qui sont transportées vers les rivières sont composées principalement de minéraux primaires comme le quartz, et secondaires comme les argiles et les oxyhydroxydes d'aluminium, de fer et de manganèse (Viers *et al.*, 2009). Les sources autochtones peuvent être composées de précipitations de carbonates ou encore du développement de la biomasse algale (Idlaflkih *et al.*, 1997). Les argiles comme la montmorillonite (MMT), kaolinite et les oxydes comme l'hématite, la magnétite sont des particules minérales caractéristiques des systèmes aquatiques (Tombacz *et al.*, 2004). Les sources anthropiques sont dues au domaine du bâtiment et travaux publics, aux rejets des stations de traitement d'eau usée, aux déversoirs d'orages et aux rejets industriels (Priadi *et al.*, 2012; Taylor and Owens, 2009).

La charge des solides en suspension peut varier énormément en fonction du milieu d'étude, par exemple pour le Rhône, les MES sont en moyenne de 5 mg.L^{-1} alors qu'elles peuvent atteindre 29000 mg.L^{-1} dans le Little Colorado. Le flux de solides en suspension va dépendre du ruissellement et de la taille du Bassin (Meybeck *et al.*, 2003). Une fois les particules sédimentées, leur remobilisation va dépendre de l'hydrodynamique des fleuves (Tessier, 2003).

La taille des sédiments en suspension est un prérequis pour connaître leur source, leur transport et leur impact environnemental (Schindl *et al.*, 2005). Les sédiments en suspension sont majoritairement composés des particules de taille $> 2 \mu\text{m}$ (37%), $2-6 \mu\text{m}$ (23%) et moins de 10% de fraction supérieur à $63 \mu\text{m}$ (Walling and Moorehead, 1989). La taille de particules est reliée à leur capacité d'adsorption et par conséquent au transport et à la spéciation des contaminants hydrophobes (Gschwend and Wu, 1985; Voice and Weber, 1983; Gschwend and Wu, 1985) médicaments (Löffler *et al.*, 2005; Ra *et al.*, 2008), œstrogènes (Nie *et al.*, 2015) et éléments traces métalliques (Tessier *et al.*, 1979).

2.2.1.2 Les particules représentatives du bassin de la Seine

Le bassin versant de la Seine s'étend de la Basse Normandie à la Lorraine à l'est et jusqu'à la Bourgogne au sud, draine environ $78\,600 \text{ km}^2$. Sur le bassin de la Seine, 97 % des roches rencontrées sont sédimentaires, dont 78 % sont des carbonates sous forme de craie et de calcaire (Horowitz *et al.*, 1999). Roy *et al.* (1999) ont déterminé par analyse en Diffraction en Rayon X (DRX) la composition en particules en suspension d'échantillons prélevés en Seine.

Ils ont trouvé une majorité de calcite (47%), suivi par le quartz (32%), les argiles (MMT (6%), kaolinite (5%)) et de l'hématite (1,5%).

Dans la région Île-de-France, il existe une évolution de la composition des particules transportées par la Seine de l'amont vers l'aval de l'agglomération parisienne (Marnay-sur-Seine, Bougival et Triel-sur-Seine) comme cela a été démontré par Priadi *et al.* (2012). Il y a une diminution de la concentration de la calcite d'amont vers l'aval et une augmentation de la concentration en quartz, les résultats sont représentés Figure 4.

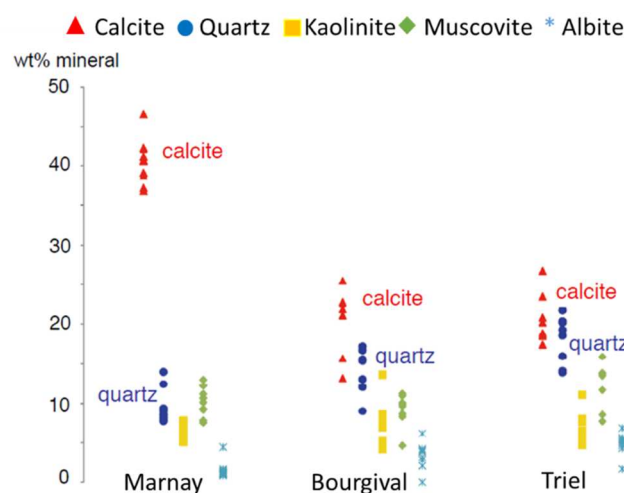


Figure 4 : Évolution de la composition minéralogique des particules transportées par la Seine de l'amont (Marnay) à l'aval (Triel) de l'agglomération parisienne (Priadi *et al.*, 2012)

Le climat de la Seine est du type « océanique dégradé » avec une période d'étiage de juin à septembre et une période de crue de janvier à mars (Meybeck *et al.*, 1999). La concentration en matières en suspension en période d'étiage dans le bassin de la Seine a été étudiée au cours de la phase VI du programme Piren-Seine. La gamme de concentration rencontrée dans cette campagne variait de 5 mg.L⁻¹ à 100 mg.L⁻¹. La majorité des sites était à moins de 20 mg.L⁻¹ de MES alors que pour les sites de Crécy-sur-Serre et de la Forêt de Compiègne les concentrations MES atteignaient entre 50 et 100 mg.L⁻¹ (Figure 5).

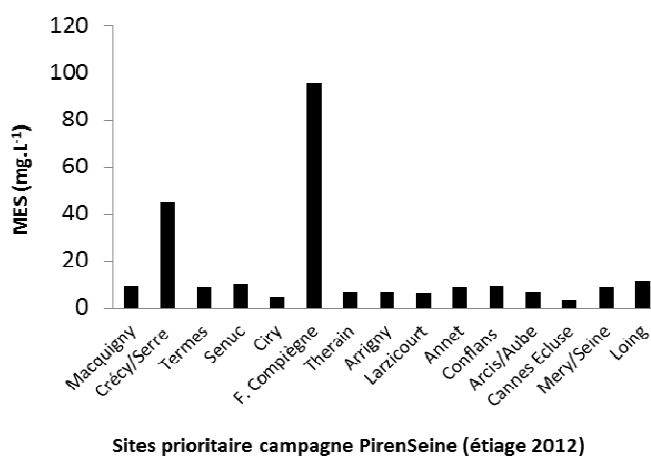


Figure 5 : Concentration en MES pour les sites échantillonnés dans le bassin de la Seine pendant la campagne d'étiage (2012) du Piren-Seine (données non publiées)

2.2.2 Les particules utilisées en traitement des eaux usées : le cas du charbon actif en poudre

Des quantités de plus en plus importantes d'eaux usées sont produites chaque jour tandis que les législations deviennent plus exigeantes sur la qualité des rejets d'eaux usées dans les eaux de surface (Directive Cadre sur l'Eau 200/60/CE). Il a été largement prouvé que les eaux usées contiennent de nombreux micropolluants (Gromaire *et al.*, 2001; Gasperi *et al.*, 2009; Gasperi *et al.*, 2014; Mailler *et al.*, 2014). Les traitements classiques en STEP n'éliminent pas totalement les micropolluants (Gourlay-Francé *et al.*, 2011; Mailler *et al.*, 2014; Martin Ruel S. *et al.*, 2011). L'adsorption des micropolluants sur des adsorbants est une technique simple et efficace pour traiter l'eau potable (Delgado *et al.*, 2012) que l'on cherche à appliquer au traitement des eaux usées (Mailler *et al.*, 2015). Le succès du traitement va dépendre entre autres de l'adsorbant utilisé. Différents types d'adsorbants ont été utilisés pour le traitement par adsorption comme les bio-polymères (chitin, chitosan, amidon, cyclodextrin) (Crini, 2005), le charbon actif pour le traitement des produits pharmaceutiques (Kim *et al.*, 2007) et des HAP (Walters and Luthy, 1984) en potabilisation des eaux, les biosorbants pour l'adsorption de polluants organiques (Aksu, 2005) ou métalliques (Wang and Chen, 2009), l'argile pour le traitement des métaux (Sanchez *et al.*, 1999), la zéolite (Wang and Peng, 2010).

Le charbon actif est issu de la pyrolyse de n'importe quel matériau riche en carbone (bois, coquilles de fruits, charbons bruns, lignites et les charbons bitumineux) qui subit ensuite une gazéification par vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone pour augmenter sa porosité. Cette activation peut aussi se faire par des procédés chimiques avec l'utilisation de chlorure de zinc ou d'acide phosphorique (Figueiredo and Moulijn, 2012; Rodriguez-Reinoso and Molina-Sabio, 1998). Les charbons actifs obtenus par activation chimique possèdent généralement une large gamme de porosités dans laquelle les micropores (< 2 nm et appelés pores d'adsorption) sont reliés aux mésopores (2-50 nm) puis aux macropores (>50 nm et appelés pores de transports) qui débouchent vers l'extérieur (Figure 6). En revanche, les charbons actifs obtenus par activation physique proposent principalement une microporosité directement reliée à la surface extérieure. Les micropores avec une grande surface spécifique favorisent une capacité d'adsorption importante des gaz et solvants.

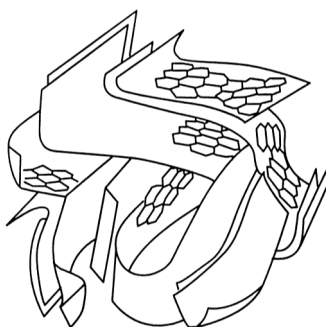


Figure 6 : Schéma représentatif de la structure du charbon actif (Rodriguez-Reinoso and Molina-Sabio, 1998)

La concentration et la nature des groupements fonctionnels du charbon actif peuvent aussi être modifiées par un post-traitement chimique et physique. L'oxydation par phase liquide augmente le nombre de groupements de surface riches en oxygène tandis que l'oxydation par

chaleur réduit ces groupements. Différents groupements fonctionnels ont été identifiés à la surface du charbon, comme les groupements carboxyliques, carbonyles, phénols, quinones et lactones (Figueiredo *et al.*, 1999). Dans le plan basal non saturé en atomes de carbone, il existe des sites associés à des électrons qui peuvent jouer un rôle dans la chimisorption de l'oxygène. Il existe différents groupements fonctionnels possédant un oxygène tels que ceux représentés Figure 7 (Boehm, 1994; Rodriguez-Reinoso and Molina-Sabio, 1998). Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du charbon actif et par conséquent influencent son affinité avec les micropolluants.

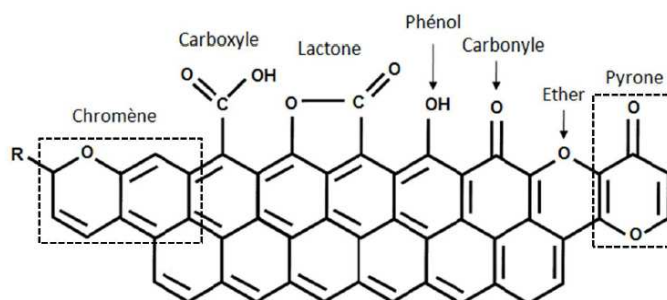


Figure 7 : Exemples de groupements fonctionnels à la surface de charbon actif (Rodriguez-Reinoso and Molina-Sabio, 1998)

La surface chimique du charbon actif est influencée par les conditions acido-basiques et la charge de surface va donc dépendre du pH et des caractéristiques de surface. La charge de surface du charbon actif en fonction des groupements fonctionnels et du pH est représentée Figure 8. Les charges négatives proviennent de la déprotonation des groupements carboxyliques ou phénoliques de surface (Moreno-Castilla, 2004). L'origine des charges positives est plus complexe et provient de trois sources : groupements fonctionnels riches en oxygène (pyrones, chromènes), groupements amines et graphène. Les régions riches en graphène vont agir comme des centres de Lewis, c'est-à-dire comme accepteurs de protons, de la solution aqueuse (Moreno-Castilla, 2004).

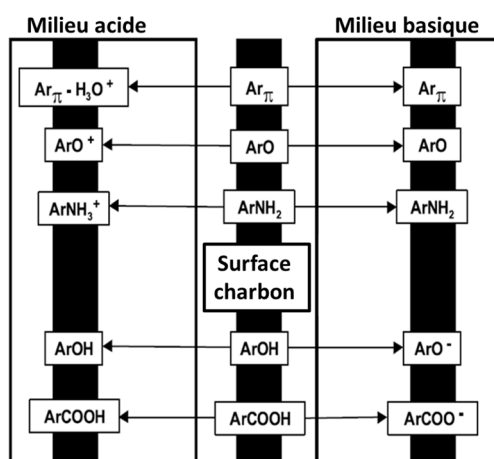


Figure 8 : Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse en fonction du pH et des groupements fonctionnels (Radovic *et al.*, 2001)

2.3 Les processus d'adsorption de la matière organique dissoute sur les particules

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser au début du 20^{ème} siècle pour désigner une sorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration (Dąbrowski, 2001). L'adsorption est l'accumulation d'une matière à l'interface entre la phase solide et la phase aqueuse. La matière qui s'accumule à la surface du solide est l'adsorbat. Le solide qui subit l'accumulation de la matière est l'adsorbant (Sposito, 1989). L'adsorption peut être liée à des processus physiques et chimiques et est la conséquence de forces appelées forces d'adsorption. La théorie de l'adsorption a été développée par London, De Boer et Custer, Lenel et Lenhard-Jones (Dąbrowski, 2001).

2.3.1 L'équilibre adsorption/désorption

L'adsorption d'un composé à la surface d'un solide est le fruit d'un équilibre entre la réaction d'adsorption et la réaction de désorption. Quand il y a un décalage entre les isothermes d'adsorption et de désorption, ce phénomène est appelé hystérésis (Calvet, 1989). L'hystérésis de sorption-désorption peut être due notamment à la sorption irréversible sur des sites spécifiques et à la désorption lente de molécules piégées dans la porosité (Weber *et al.*, 1998).

L'étude expérimentale de l'adsorption peut être réalisée par la mise en contact en solution de l'adsorbant et du soluté en concentrations croissantes, à une température fixe pendant un temps d'équilibre prédéterminé. L'analyse de la quantité adsorbée peut se faire directement dans le solide ou être obtenue par calcul à partir de la quantité restante en solution. Cette opération peut être réalisée en système de « batch » ou en flux continu (Sposito, 1989). Si l'expérience est effectuée à température constante on parlera d'« isotherme d'adsorption ».

Sur le plan expérimental, il est très fréquent dans les études de sorption de relier la quantité de soluté retenue à l'équilibre par le solide (Q_{ads} , en mol.kg⁻¹) à la concentration en soluté à l'équilibre dans la phase liquide (C_e) en mol.L⁻¹ et à la concentration initiale C_0 selon l'Équation 1. V étant le volume et m la masse de particules.

Équation 1 :

$$Q_{ads} = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}$$

2.3.2 Mécanismes d'adsorption à l'interface solide-liquide

Du point de vue expérimental, il est souvent difficile de mettre en évidence la nature des liaisons pouvant s'établir entre les solutés et les particules, puisque plusieurs liaisons de natures différentes peuvent s'établir. Il est cependant indispensable de comprendre les mécanismes d'adsorption. La forme de l'isotherme d'adsorption est une caractéristique importante qui donne des informations sur les mécanismes d'adsorption mais qui ne les explique pas totalement. Des informations de cinétique, thermodynamique, mécanismes moléculaires sont nécessaires pour une meilleure description (Calvet, 1989). Selon Weber *et al.* (1991), il y a plusieurs catégories d'adsorption : chimique ou physique. L'adsorption chimique correspond à des liaisons covalentes et des ponts hydrogène et la physique à des interactions ion-ion, ion-dipôle et dipôle-dipôle (Coulomb, Keesom, Debye, London).

Dans le cas de l'adsorption chimique (ou chimisorption), la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. L'adsorption chimique est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée. On parle de complexation de surface, les sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

Les liaisons d'hydrogène s'établissent entre un élément très électronégatif portant au moins un doublet non liant et un atome d'hydrogène lié à un élément très électronégatif (oxygène, azote ou fluor). L'énergie de liaison est de l'ordre de 40 kJ.mol^{-1} (Sigg *et al.*, 2000).

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. L'adsorption physique est généralement facilement réversible (Manceau *et al.*, 2002). Les liaisons mises en jeu sont par exemple des liaisons de type force de van der Waals avec une énergie d'interaction de 1 à 10 kJ.mol^{-1} . Ces forces peuvent intervenir dans les mécanismes d'adsorption de composés organiques (Cloos, 1972).

En fonction des propriétés du soluté et de l'adsorbant, plusieurs mécanismes d'adsorption sont possibles. Six mécanismes peuvent gouverner l'adsorption de la matière organique par les surfaces minérales (Figure 9) : échange de ligands, ponts de cations, échange d'anions, interactions de van der Waal et hydrophobes (Arnarson and Keil, 2000). Sur cette figure, les différents mécanismes d'adsorption sont représentés avec également la mention des différents paramètres physico-chimiques qui peuvent les influencer.

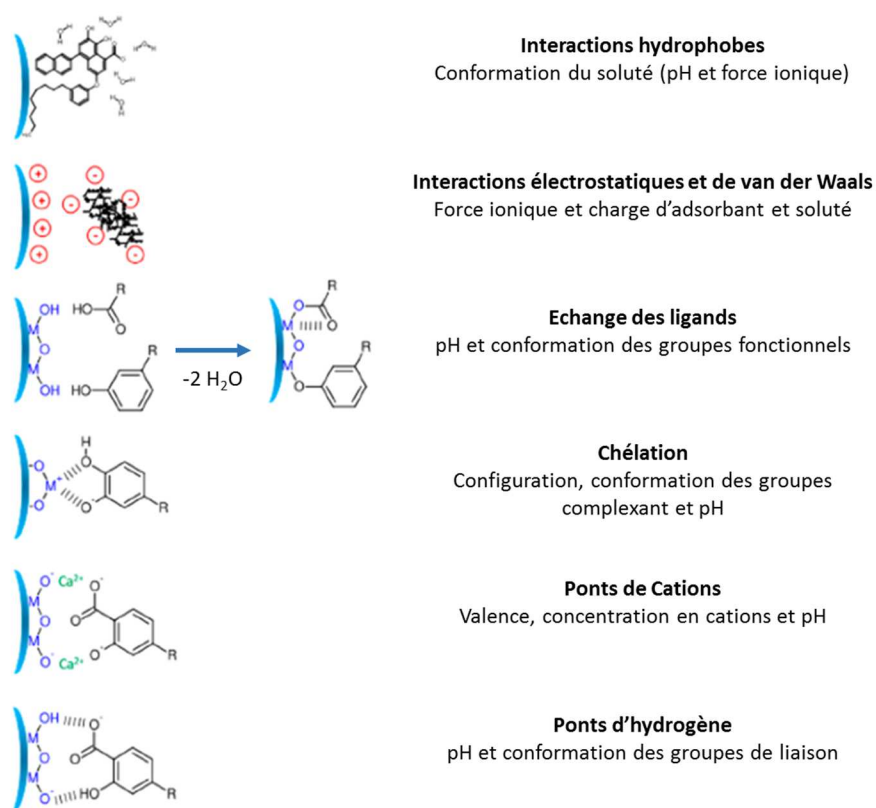


Figure 9 : Mécanismes d'interaction entre la MOD et les particules en suspension (Philippe and Schaumann, 2014)

2.3.3 Interactions entre la matière organique dissoute et la surface des particules du milieu récepteur

Les matières en suspension sont formées par une fraction organique et inorganique, la matière organique étant essentielle pour la cohésion des particules minérales (Eisma *et al.*, 1991). L'adsorption et la floculation sont des processus qui se déroulent en même temps dans l'environnement et qui dépendent directement de la nature et de la concentration en matière organique (Wilkinson *et al.*, 1997).

Les matières organiques dissoutes vont facilement s'associer aux matrices minérales par complexation entre les acides organiques aromatiques et la surface de minéraux (Kaiser and Guggenberger, 2000). Ces réactions de complexation de surface influencent le transport et le devenir des substances dans les milieux aquatiques. Plusieurs chercheurs ont étudié les interactions entre les particules minérales et la MOD, quelques exemples de ces travaux sont cités dans le Tableau 6. La majorité des études s'est focalisée sur l'étude des substances humiques et fulviques, et la grande majorité travaille à des concentrations en particules en matière organique très supérieures à ce que l'on trouve dans les milieux récepteurs, voire en station d'épuration.

Tableau 6 : Exemples d'étude des interactions entre la MOD et les particules minérales

Particule minérale	Type de matière organique	Référence
Kaolinite, smectite et vermiculite	Acides humiques et fulviques du sol du Danemark	(Zhang <i>et al.</i> , 2012)
Kaolinite, montmorillonite, goethite	Acides humiques du sol de tourbe (Amherst, Massachusetts)	(Ghosh <i>et al.</i> , 2009)
Charbon, ferrihydrite et kaolinite	Acides humiques de rivière, acides humique (Leonardite) de sol de Tochigi, Japon	(Mitsunobu and Takahashi, 2006)
Quartz et quartz enrobé avec FeCl ₃	Acides humiques et fulviques de rivière (IHSS)	(Chi and Amy, 2004)
Montmorillonite / kaolinite	Acides humiques du sol d'Amherst Massachusetts	(Wang and Xing, 2005)
Montmorillonite/ kaolinite	Acides humiques de tourbe	(Feng <i>et al.</i> , 2005)
Oxyde de fer	Fractions humiques du sol Caroline du Sud, USA	(Gu <i>et al.</i> , 1995)
Goethite	Substances humiques	(Beckett and Le, 1990; Day <i>et al.</i> , 1994; Tipping and Cooke, 1982; Zhou <i>et al.</i> , 2001)
Montmorillonite	Acides humiques	(Majzik and Tombácz, 2007)
Montmorillonite, kaolinite, hématite et magnétite	Acides humiques lignite (tourbe/ houille) en Hongrie	(Tombacz <i>et al.</i> , 2004)
Hématite	Acides fulviques	(Wilkinson <i>et al.</i> , 1997)
Calcite	Matière organique du sol et acides humiques (IHSS)	(Jin and Zimmerman, 2010; Lee <i>et al.</i> , 2005)

Les oxydes métalliques et les argiles sont très utilisés comme modèle lors de l'étude de l'adsorption de la MOD par les surfaces minérales en milieu aquatique. La charge des oxydes métalliques dépend des groupements de surface de type hydroxyle (S-OH) qui peuvent être

ionisés (protonation ou déprotonation) en fonction du pH. La protonation des groupements hydroxyles a lieu à pH acide et la déprotonation en solution basique.

Les argiles présentent une structure en feuillets avec une charge négative permanente due aux substitutions isomorphiques dans les feuillets tétraédriques et octaédriques. En plus de ces charges permanentes, les argiles possèdent, notamment en bordures de feuillet, des charges pH-dépendantes (Al-OH et Si-OH) qui vont se protoner ou se déprotoner selon le pH.

Un exemple d'interactions entre la montmorillonite et les acides fulviques à différentes concentrations en sels a été présenté par (Majzik and Tombácz, 2007). Les mécanismes d'adsorption sont la complexation de surface, les ponts de calcium ou les échanges ioniques ; une précipitation en surface peut également se produire en présence de sels (Figure 10). L'adsorption des substances humiques par les argiles augmente avec la diminution du pH et l'augmentation de la force ionique : à pH acide la charge de surface des argiles et des groupements acides de MOD devient moins négative ce qui diminue les répulsions électrostatiques augmentant ainsi la possibilité d'adsorption (Arnarson and Keil, 2000). Les mécanismes d'adsorption prédominants sont des interactions de van der Waals, échanges de ligands et ponts de cations (Zhou *et al.*, 1994). D'après Zhang *et al.* (2012), lors de l'adsorption, il y a un fractionnement des substances humiques avec plus d'adsorption des acides humiques que d'acides fulviques car les acides humiques ont un poids moléculaire plus important et sont plus hydrophobes.

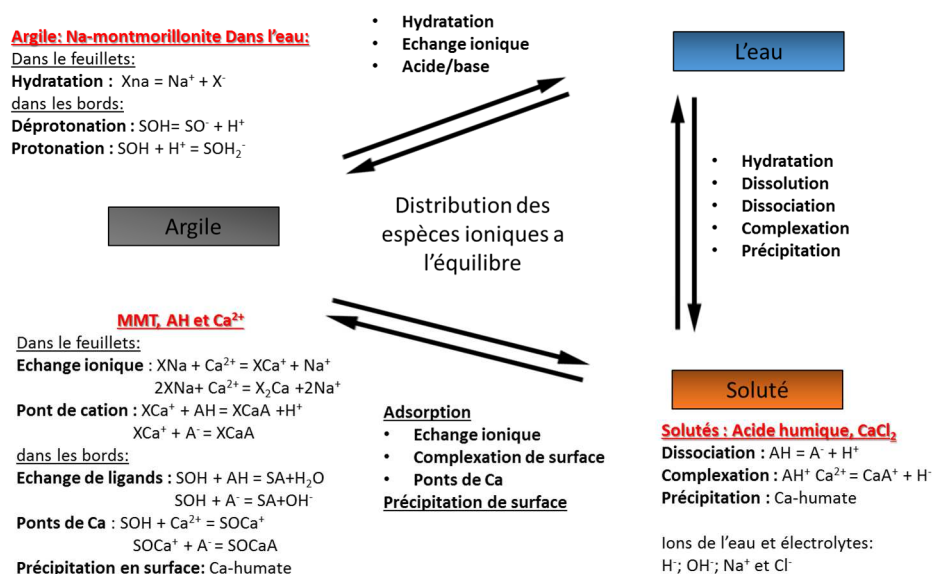


Figure 10 : Processus simultanés à l'interface montmorillonite eau en présence d'acides humiques (AH) et de sels Ca^{2+} et Na^+ (Majzik and Tombácz, 2007)

Selon Feng *et al.* (2005) l'adsorption des acides humiques est contrôlée majoritairement par des échanges de cations (41%), de ligands (32%), par des interactions de van der Waals (22%) et par des interactions hydrophobes (5%). Par contre Arnarson and Keil, (2000) ont observé, dans des conditions de force ionique plus importante (eau de mer), que les interactions de van der Waals étaient le mécanisme dominant. Cela montre la forte influence des paramètres physico-chimiques sur les mécanismes d'adsorption qui peuvent être mis en jeux. À faible pH et à une force ionique plus importante, les forces de répulsion entre les groupements carboxyliques et hydroxyliques sont neutralisées par les cations en solution, les molécules

d'acides humiques vont ainsi avoir une conformation plus enroulée. À un pH plus élevé, la conformation va être plus ouverte à cause de la répulsion des groupements fonctionnels (Murphy *et al.*, 1994). En Figure 11 sont présentées les configurations spatiales possibles des acides humiques lors de l'adsorption sur des oxydes en fonction du pH et de la force ionique.

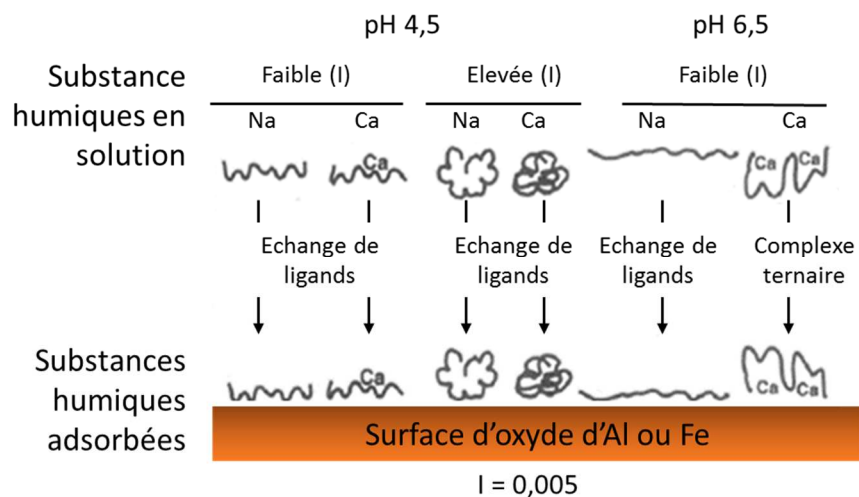


Figure 11 : Effets de la force ionique et du pH sur la conformation des acides humiques dissous et sur la conformation hypothétique des acides humiques adsorbés à la surface des oxydes (Murphy *et al.*, 1994)

La force ionique peut aussi avoir une influence sur l'adsorption/désorption des acides humiques par le quartz. Il y a une diminution de la désorption des acides humiques avec l'augmentation de la force ionique, car il y a une augmentation de la rétention des acides humiques par le quartz (Figure 12). Cela peut être dû à la diminution de la double couche diffuse des acides humiques et du quartz qui devient plus étroite à force ionique élevée ce qui favorise l'adsorption des acides humiques par la surface minérale (Akbour *et al.*, 2013).

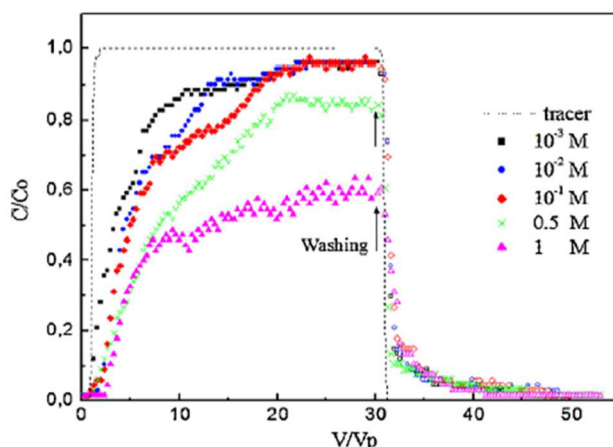


Figure 12 : Influence de la force ionique sur l'adsorption et la désorption des acides humiques par le quartz (pH 4) (Akbour *et al.*, 2013)

Le travail de Pitois *et al.* (2008) a mis en évidence l'influence du rapport acides humiques/quartz en solution, du pH et de la durée de contact sur l'adsorption des acides humiques par le quartz. Il a aussi mis en évidence un fractionnement de la MOD lors de l'adsorption avec une adsorption préférentielle des acides humiques de faible poids moléculaire. L'adsorption des fractions à faible poids moléculaire serait due à des échanges de ligands et à des interactions électrostatiques tandis que l'adsorption des fractions de poids moléculaire plus important serait due à des interactions hydrophobes.

La caractérisation physique par microscopie des matières en suspension peut donner beaucoup d'informations lors des études d'adsorption et permettre d'identifier les possibles changements dans la morphologie de surface des matières en suspension. La Figure 13 montre la modification de la morphologie de la montmorillonite agrégée avant et après interaction avec la matière organique dissoute. Avant interaction, sur la figure de gauche, la structure apparaît compacte avec une surface non poreuse, tandis qu'après interaction, à droite, la surface apparaît comme étant plus poreuse. Les changements morphologiques peuvent être dus à la variation de charge de surface des particules et à l'échange de ligand entre la MOD et des groupes hydroxyles de la surface de l'argile (Wu *et al.*, 2011a). Cette étude met en évidence la puissance de la microscopie pour mieux comprendre les possibles modifications qui s'opèrent à la surface des solides quand ils sont enrobés par des substances humiques.

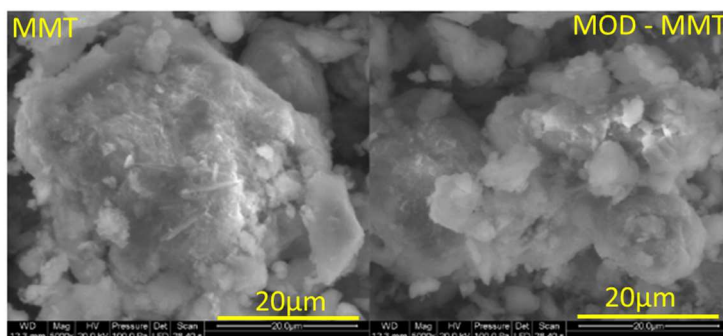


Figure 13 : Différence dans la morphologie de la montmorillonite (MMT) avant et après interaction avec la matière organique dissoute (MOD) (Wu *et al.*, 2011a)

2.3.4 Mécanismes d'adsorption de la matière organique dissoute par le charbon actif

Le comportement d'adsorption de la MOD peut être difficile à comprendre du fait de la forte hétérogénéité de sa nature. Plusieurs caractéristiques de la MOD peuvent influencer son adsorption, comme la distribution du poids moléculaire, la conformation, l'hydrophobicité, la charge de surface et la composition des groupements fonctionnels (Summers and Roberts, 1988; Yuasa *et al.*, 1997). Le pH et la force ionique vont aussi influencer l'adsorption de la MOD par le charbon actif (Newcombe, 1999).

2.3.4.1 Les différents mécanismes d'adsorption et influence du pH et de la force ionique

Les forces électrostatiques vont favoriser l'adsorption de la MOD sur le charbon actif en cas de charges de surface opposées, et la limiter en cas de charges égales. Ces interactions vont donc être influencées par le pH. À pH acide, le charbon actif est chargé positivement ou neutre, et la MOD (humique) neutre ou chargée négativement, cette situation va donc favoriser l'adsorption.

À pH plus élevé, le charbon actif et la MOD vont être chargés négativement. Il peut aussi y avoir des forces de répulsion latérales entre la MOD adsorbée et la MOD en solution, ces réactions de répulsion diminuant l'adsorption. Généralement, l'augmentation de la force ionique diminue les forces de répulsion entre la MOD adsorbée et la MOD en solution, et entre la MOD en solution et la surface du charbon, ce qui facilite l'adsorption. Cette influence de la force ionique est encore plus marquée à un pH basique (Newcombe and Drikas, 1997a). Ces mécanismes vont aussi être influencés par la concentration en charbon actif (Bjelopavlic *et al.*, 1999; Newcombe, 1999).

D'autres mécanismes d'adsorption existent entre les acides humiques et le charbon actif: interactions hydrophobes entre les zones hydrophobes des molécules de MOD et celles de la surface du charbon ; interactions π - π entre la fraction aromatique de la MOD et la surface du charbon ; liaisons hydrogène entre les groupements alcools et les groupements de surface du charbon actif (Bjelopavlic *et al.*, 1999).

Aux pH acides (entre 3 et 5), la protonation des groupements carboxyliques de la MOD va diminuer la solubilité de la MOD et donc augmenter les interactions hydrophobes avec la surface du charbon actif. En outre, aux pH acides, la taille des molécules de MOD diminue ce qui augmente le volume de pores disponibles pour l'adsorption (Newcombe and Drikas, 1997a).

2.3.4.2 Influence des propriétés physico-chimiques du charbon actif et de la MOD

Les interactions entre la MOD et le charbon actif peuvent être influencées indirectement par la taille et la distribution des pores du charbon actif ainsi que par la composition et la conformation de la MOD qui dépend elle-même de la force ionique et du pH. La surface du charbon peut être modifiée physiquement et chimiquement par les différentes techniques d'activation (Biniak *et al.*, 1997; Chingombe *et al.*, 2005; Rivera-Utrilla *et al.*, 2011; Vinke *et al.*, 1994; Yin *et al.*, 2007). Par exemple le traitement par oxydation forme à la surface du charbon actif des substances humiques qui diminuent la porosité.

La distribution de la taille moléculaire de la MOD va aussi influencer l'adsorption, en relation avec la distribution du volume des pores des différents types du charbon actif. Les molécules de poids moléculaire élevé sont par exemple exclues des pores les plus petits (Newcombe and Drikas, 1997a; Yuasa *et al.*, 1997).

Il existe un fractionnement de la MOD naturelle lors de l'adsorption par le charbon actif en grain, avec une préférence pour l'adsorption de la MOD de faible poids moléculaire (Velten *et al.*, 2011; Zoschke *et al.*, 2011). Quatorze types de MOD provenant de différentes rivières,

nappes d'eaux souterraines et également une MOD provenant d'un rejet de STEP ont été étudiés (Li *et al.*, 2005). Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec deux MOD humiques de référence. Selon cette étude, le paramètre principal qui influence l'adsorption des différents types de MOD est la taille moléculaire.

L'adsorption des différentes fractions de la MOD dans les effluents de STEP a aussi été étudiée afin de vérifier quelle fraction était plus adsorbée par le charbon actif. Les travaux de Gur-Reznik *et al.* (2008) ont montré que le charbon actif en grain adsorbait préférentiellement la fraction HPO de la MOD contenue dans les effluents de STEP.

Un autre étude présente l'adsorption de la MOD provenant de deux effluents différents par le charbon actif en grains (CAG) (Antony *et al.*, 2012). Les effluents avant et après traitement par du CAG ont été analysés en spectrofluorescence 3D. Les spectres de fluorescence sont présentés Figure 14. Pour un des effluents il y a eu une diminution de la fluorescence pour tous les pics (C, A, T et B) mais pour l'autre, il y a eu une augmentation des pics A et C qui correspondent à la fraction la plus humique de la MOD. Ces résultats montrent que l'adsorption de la MOD par le CAG peut être différente en fonction de l'effluent étudié et de la nature de MOD qu'il contient. Ces résultats montrent également que la fluorescence peut être un excellent outil de caractérisation de l'adsorption.

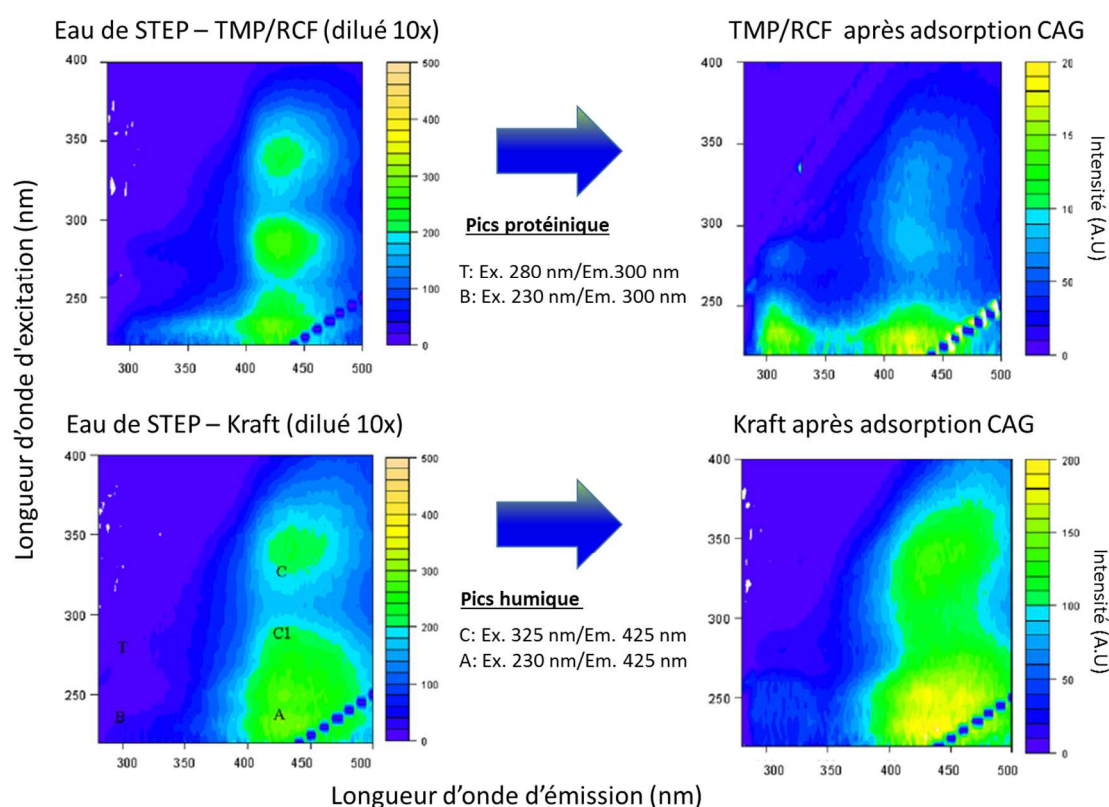


Figure 14 : Spectres de fluorescence des effluents Kraft et TMP/RCF (dilué 10x) avant et après adsorption par le charbon actif en grain (CAG) (Antony *et al.*, 2012).

2.4 Description des phénomènes d'adsorption sur les particules

Dans ce paragraphe nous aborderons la classification des isothermes expérimentales d'adsorption des adsorbats sur les adsorbants ainsi que la modélisation de ces isothermes expérimentales. L'adsorbat peut être la MOD comme dans ce chapitre, mais également les polluants comme dans les chapitres 2 et 3.

2.4.1 Classification des isothermes

Les formes des isothermes d'adsorption dépendent de la nature de l'adsorbat, du solvant et du solide. Elles peuvent renseigner sur les mécanismes d'adsorption des polluants à la surface des solides. Selon (Giles *et al.*, 1960) on distingue quatre principaux types d'isothermes suivant l'allure de la courbe. Les courbes de type L, H, C et S (Figure 15).

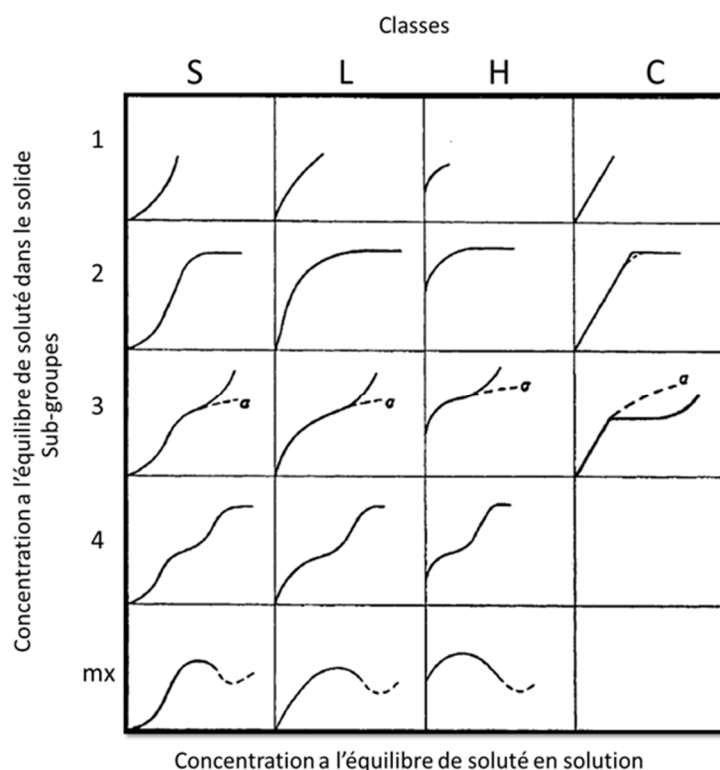


Figure 15 : Classification des classes et sous-groupes d'isothermes d'adsorption (Giles *et al.*, 1960)

L'isotherme de type S se caractérise par une pente initiale faible à nulle qui augmente avec la concentration ce qui reflète une très faible affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant. Ensuite, la courbe présente un ou plusieurs points d'inflexion : il y a une augmentation de l'adsorption avec l'augmentation de la concentration en adsorbat, traduisant une adsorption coopérative. En pratique, il peut y avoir une isotherme de type S si (1) la molécule est monofonctionnelle (pas d'adsorption en forme de micelle), (2) il y a une attraction moléculaire intermédiaire et (3) il y a une compétition élevée pour les sites du solide, par les molécules de la solution ou par d'autres espèces adsorbées.

Les courbes du type « L » sont les isothermes classiques de Langmuir. Ils se caractérisent par une pente initiale qui n'augmente pas avec la concentration. Ce type

d'isotherme représente une affinité élevée du soluté pour le solide, avec une faible couverture de surface.

L'isotherme de type « H » (forte affinité) est une version extrême du type L. Avec une pente quasi infinie à l'origine, ce qui traduit une grande affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant. Les espèces adsorbées sont souvent de taille élevée (micelles, molécules polymériques) ou des ions échangés avec d'autres de faible affinité. Cette isotherme est souvent produite lorsque l'adsorption se fait par complexe de sphère interne ou par des interactions de van der Waals (Sposito, 1989).

L'isotherme du type « C » (partition constante) traduit un partage linéaire du soluté entre la phase solide et la phase liquide. La disponibilité des sites est alors constante à toutes les concentrations jusqu'à saturation. Les conditions pour avoir une isotherme de type C sont souvent une adsorption sur un substrat poreux ou avec différents degrés de cristallographie, ou une affinité élevée du soluté pour la phase solide. L'allure linéaire de la courbe indique que le soluté peut pénétrer dans des régions qui ne sont pas accessibles à la solution.

Les sous-groupes donnent les différentes situations possibles pour chaque classe d'isotherme. Par exemple dans le cas de l'adsorption en monocouche (isotherme de type « L ») : pour le sous-groupe (1) la saturation n'est pas encore atteinte, le sous-groupe (2) montre la formation d'un plateau, le sous-groupe (3) présente la formation d'un point d'inflexion avec le changement du plateau par une forme concave, et dans le sous-groupe 4 il y a la formation d'un deuxième plateau. Dans le sous-groupe max (mx) il y a un maximum d'adsorption et une inflexion après ce maximum d'adsorption.

2.4.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Dąbrowski (2001) a étudié l'évolution de l'utilisation des différents modèles d'isotherme d'adsorption. Les premiers modèles décrivent une adsorption monomoléculaire sur une surface homogène et une adsorption par monocouche. L'exemple typique de ce modèle est le modèle de Langmuir (Langmuir, 1918). Mais les surfaces ne sont pas toujours homogènes, les sites de surface peuvent être distribués à des niveaux énergétiques différents ce qui crée une hétérogénéité. Il peut aussi exister des interactions latérales ou de l'adsorption en multicouches. Un des modèles le plus connus d'interactions hétérogènes est le modèle de Freundlich. D'autres modèles décrivent aussi des interactions hétérogènes par adsorption en multicouches comme le Brunauer–Emmett–Teller (BET) ou Frenkel–Halsey–Hill (Dąbrowski, 2001). Un autre type d'adsorption est caractérisée par une adsorption sur différentes couches et est décrit par le modèle de Dubinin–Radushkevich.

Parmi les modèles les plus couramment utilisés, certains utilisent deux paramètres (Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Flory–Huggins, Hill), d'autres trois paramètres (Redlich–Peterson, Sips, Toth, Koble, Khan et Radke–Prausnitz) et les derniers sont multicouches (Brunauer–Emmett–Teller, Meanwhile, Frenkel–Halsey–Hill, MacMillan–Teller) (Foo and Hameed, 2010). Dans ce travail de thèse plusieurs modèles ont été sélectionnés afin de modéliser les isothermes d'adsorption. Les paragraphes 2.4.2.1 à 2.4.2.6 décrivent les équations des modèles utilisés.

2.4.2.1 Le modèle de Langmuir

Les hypothèses de base de l'isotherme de Langmuir sont que l'adsorption est monocouche et qu'elle a lieu sur des sites spécifiques homogènes de l'adsorbant. Lorsqu'un adsorbat occupe un site, aucune autre adsorption ne peut avoir lieu sur ce site. Tous les sites sont identiques et énergiquement équivalents, l'adsorbant est structurellement homogène, il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées sur des sites voisins.

L'expression mathématique de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'Équation 2 (Langmuir, 1918). Le paramètre de Langmuir Q_{ads} représente la quantité de soluté adsorbée par unité de quantité d'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}), C_e est la concentration à l'équilibre du soluté dans la solution (mg.L^{-1}), C_0 est la capacité d'adsorption maximale (mg.g^{-1}) et K_L (L.mg^{-1}), la constante liée à l'énergie libre d'adsorption.

Équation 2 :

$$Q_{ads} = \frac{C_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

L'isotherme de Langmuir peut aussi être utilisée pour modéliser l'adsorption sur deux types de sites (Holford *et al.*, 1974; Koresh and Soffer, 1983) en utilisant l'Équation 3 dans laquelle les indices 1 et 2 correspondent aux deux sites.

Équation 3 :

$$Q_{ads} = \frac{C_{01} K_{L1} C_e}{1 + K_{L1} C_e} + \frac{C_{02} K_{L2} C_e}{1 + K_{L2} C_e}$$

Afin d'avoir plus d'informations, il est possible de calculer un facteur de séparation (R_L) décrit par l'Équation 4. Hall *et al.* (1966) ont défini cette constante afin d'indiquer si l'adsorption est non favorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) ou irréversible ($R_L = 0$).

Équation 4 :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

2.4.2.2 Le modèle de Freundlich

En 1909, Freundlich a donné une expression empirique représentant la variation isotherme d'adsorption d'une quantité de gaz adsorbé par unité de masse de solide adsorbant avec la pression (Freundlich, 1906). Cette équation est connue sous le nom d'isotherme d'adsorption de Freundlich. Ce modèle est décrit par l'Équation 5 et représente une adsorption multicouche avec une distribution non uniforme sur une surface hétérogène.

Équation 5 :

$$Q_{ads} = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

L'équation de Freundlich a deux paramètres : le coefficient de Freundlich (K_F) exprimé en $\text{mg}^{1-\frac{1}{n}} \cdot \text{L}^{\frac{1}{n}} \cdot \text{g}^{-1}$ et « n » l'intensité d'adsorption. Le K_F donne une indication de la capacité d'adsorption du système. Dans la plupart des cas, pour n compris entre 1 et 10, l'adsorption est favorable (Treybal and Treybal Robert, 1968). Des valeurs de $1/n$ peuvent aussi décrire une hétérogénéité de surface avec des valeurs entre 0 et 1, les valeurs plus proches de zéro témoignent d'une plus grande hétérogénéité (Haghseresht and Lu, 1998).

2.4.2.3 Le modèle Dubinin–Radushkevich

L'Équation 6 décrit l'isotherme de Dubinin–Radushkevich qui suppose une surface hétérogène (Dubinin, 1960). Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosité apparentes et l'énergie libre d'adsorption (Horsfall and Spiff, 2005). La constante B_D détermine l'énergie libre d'adsorption par moles de soluté adsorbé, avec un transfert à la surface du solide à distance infinie. L'énergie apparente de Dubinin–Radushkevich peut être calculée par l'Équation 7.

Équation 6 :

$$Q_{ads} = q_s \exp(-B_D \epsilon^2)$$

Équation 7 :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}}$$

2.4.2.4 Le modèle de Sips ou Langmuir-Freundlich

Ce modèle combine les expressions de Freundlich pour les concentrations en soluté faibles et de Langmuir pour des concentrations plus élevées. Il est décrit par l'Équation 8 (Sips, 1948). Le K_s ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la constante de Sips, a_s est la constante d'affinité ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) et n_s l'index d'hétérogénéité (Jeppu and Clement, 2012).

Équation 8 :

$$Q_{ads} = \frac{K_s (a_s C_e)^{n_s}}{1 + (a_s C_e)^{n_s}}$$

2.4.2.5 Le modèle de Thot

L'isotherme de Toth est décrite par l'Équation 9 à trois paramètres (Toth, 1971) : K_t , a_t et t . L'indice « t » de distribution peut varier de 0 à 1. Pour $t = 1$, l'isotherme se rapproche de l'isotherme de Langmuir (Bradl, 2004).

Équation 9 :

$$Q_{ads} = \frac{K_t C_e}{(a_t + C_e)^{\frac{1}{t}}}$$

2.4.2.6 Le modèle de Koble-Corrigan

Similaire au modèle de Sips, le modèle de Koble-Corrigan est une équation à trois paramètres (Équation 10) qui incorpore à la fois les modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich. Les constantes utilisées sont : K_K , a_k et α . Par rapport à l'isotherme de Langmuir, le paramètre supplémentaire « α » utilisé peut être considéré comme caractéristique de l'hétérogénéité du système d'adsorption. Le modèle est valable seulement pour des valeurs de $\alpha > 1$ (Koble and Corrigan, 1952).

Équation 10 :

$$Q_{ads} = \frac{K_k C_e^\alpha}{1 + a_k C_e^\alpha}$$

2.4.3 Méthodologie de modélisation

2.4.3.1 Modélisation linéaire versus non linéaire

Une étude évaluant l'influence de la linéarisation sur la modélisation des isothermes d'adsorption a été réalisée par (Foo and Hameed, 2010). L'analyse par des méthodes linéaires nécessite que les points autour de la droite forment une distribution gaussienne, avec une erreur uniforme pour toutes les valeurs. Si l'isotherme n'a pas une forme linéaire, après la linéarisation, la distribution va être par conséquent altérée. Cette transformation des valeurs expérimentales non-linéaires en une forme linéarisée peut créer une distorsion des valeurs expérimentales, créant ainsi un biais dans l'estimation des paramètres (Ncibi, 2008). Selon Ho *et al.* (2005) la modélisation non linéaire est plus adaptée pour déterminer les paramètres de modélisation. C'est ce type de modélisation que nous avons choisie dans le cadre de cette thèse.

2.4.3.2 Évaluation de la qualité de la modélisation

Plusieurs paramètres estimateurs de la qualité peuvent être calculés afin de vérifier le bon ajustement des modèles d'isothermes avec les valeurs expérimentales. Les plus couramment utilisés sont : le coefficient de corrélation (R^2), le Average relative error deviation (ARED), le Marquardt's percent standard deviation (MPSED), hybrid fractional error function (HYBRID), le Chi square (χ^2), le F-test (Ncibi, 2008) ou le pourcentage relatif d'erreur (MRPE) selon l'Équation 11 (Shahbeig *et al.*, 2013). En plus du coefficient de corrélation, c'est ce paramètre que nous avons décidé d'utiliser dans cette thèse.

Équation 11 :

$$MRPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(Q_{exp} - Q_{mod})}{Q_{exp}}$$

2.5 Conclusion de la synthèse bibliographique sur les interactions entre la matière organique dissoute et les particules

L'étude de la caractérisation de la matière organique dissoute et de ses interactions avec les particules est d'intérêt majeur. L'influence de la MOD sur les propriétés de surface des particules a fait l'objet de nombreuses études ces 30 dernières années. Cependant, la plupart des travaux étudient les interactions entre les acides humiques et les particules minérales dans les sols, et assez peu dans les milieux aquatiques récepteurs. Ces études sont donc souvent réalisées à des concentrations en particules et en MOD très largement supérieures aux concentrations caractéristiques du milieu aquatique.

En outre, les interactions entre la MOD d'origine urbaine et les particules ont été très peu étudiées. Comme cela a été démontré ici, dans les milieux aquatiques sous forte pression urbaine, sous certaines conditions de débit, la MOD d'origine urbaine représente une fraction importante voire majoritaire de la MOD présente. Étant donnée la part importante de la MOD d'origine urbaine dans les milieux aquatiques récepteurs sous forte pression urbaine et le peu de connaissances disponibles sur ses interaction avec les particules minérales présentes dans ces milieux, il est nécessaire d'évaluer et de mieux comprendre ces processus d'adsorption. Dans le contexte scientifique de cette thèse, cet objectif est une étape qui nous paraît indispensable afin de mieux comprendre le rôle de la MOD d'origine urbaine sur la répartition dissous/particulaire des contaminants ce qui sera l'objet des chapitres 2 et 3 de cette thèse. Dans tous les cas, ces processus seront comparés avec ceux que nous observerons en présence de substances humiques.

Dans le cadre de la potabilisation de l'eau, l'influence de la MOD naturelle sur les propriétés de surface du charbon actif a également été étudiée depuis les années 70-80. Ces études ont surtout été réalisées pour mieux comprendre les processus qui gouvernent l'abattement de la MOD à cette étape du traitement. Le charbon actif a des propriétés adsorbantes importantes du fait de ses propriétés de surface, de sa porosité et de ses groupements de surface. Il est aussi utilisé, ou en voie de l'être, pour l'abattement des micropolluants dans le cadre du traitement tertiaire en STEP. Certains travaux ont mis en évidence l'influence de la MOD de STEP dans l'adsorption de ces micropolluants. Par contre

très peu d'études comparatives ont été réalisées dans les mêmes conditions pour comparer les influences de la MOD naturelle et urbaine.

Afin de mieux comprendre le rôle de la MOD urbaine dans le changement des propriétés adsorbantes des particules, ce chapitre est dédié à l'étude des interactions entre d'une part la MOD urbaine et naturelle, et d'autre part les particules du milieu naturel et du charbon actif en poudre.

3 Matériel et méthodes

L'objectif du Chapitre I est de caractériser l'adsorption de la MOD sur différents types de particules en fonction de la nature et de l'origine de la MOD. Pour cela, les interactions entre les particules et la MOD soit d'origine naturelle (acides fulviques de la rivière Suwannee) soit d'origine urbaine (rejets traités des STEP Seine-Aval et Seine-Centre) ont été étudiées avec cinq types de particules. Quatre sont des particules du milieu récepteur (calcite, goethite, MMT et quartz) et une (le charbon actif en poudre) est une particule utilisée pour la potabilisation ou l'épuration des eaux usées (traitement tertiaire). Afin de mieux comprendre les processus d'adsorption mis en jeu, les principales caractéristiques physico-chimiques des différentes matrices et des particules ont été déterminées. D'autre part, nous avons décidé de travailler à des concentrations en particules et en MOD faibles par rapport aux études de la littérature (souvent effectuées dans un contexte d'étude des sols) afin d'être plus proche des conditions physico-chimiques observées dans les milieux aquatiques qui comme on l'a vu peuvent influencer les processus d'adsorption.

3.1 *Choix, préparation et caractérisation des matrices d'interaction*

Nous avons utilisé deux types de matrices dans le cadre de la thèse. Il s'agit de matrices minérales d'une part et de matrices organiques riches en MOD naturelle ou urbaine d'autre part. Nous appellerons ces matrices des matrices d'interactions dans la mesure où c'est dans ces matrices organiques et minérales que les interactions entre les polluants seront étudiées dans les chapitres 2 et 3.

Les matrices minérales sont des matrices sans matière organique, préparées avec ou sans sels. Ces matrices seront appelées respectivement matrice *eau synthétique* et matrice *eau ultrapure* dans la suite du document. Une matrice organique « naturelle » est préparée avec des acides fulviques de la rivière Suwannee obtenus auprès de la société internationale des substances humiques (IHSS, SRFA 2S101F). Cette matrice sera appelée matrice *acides fulviques* dans la suite du document. Les matrices organiques « urbaines » sont des matrices constituées des rejets traités des STEP Seine-Aval et Seine-Centre. Ces matrices seront appelées respectivement matrice *Seine-Aval* et matrice *Seine-Centre* dans la suite du document. Les méthodes de caractérisation et de préparation de ces matrices sont détaillées ci-dessous.

3.1.1 Outils analytiques de caractérisation de la matière organique dissoute

3.1.1.1 Dosage du carbone organique dissous

L'échantillon est d'abord acidifié avec 5% en volume d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ puis conservé à 4°C jusqu'à analyse. L'analyse est effectuée dans un délai inférieur à une semaine. Le dosage du carbone organique dissous est effectué avec un analyseur de carbone de type TOC-V CSN de la marque Shimadzu. Le principe de la mesure consiste en une oxydation catalytique à haute température (680°C) du carbone organique contenu dans les échantillons filtrés sur des filtres en microfibres de verre ($0,7 \mu\text{m}$ - Whatmann GF/F), acidifiés à pH 2 et purgés avec de l'azote pour éliminer le carbone inorganique. La concentration en carbone organique dissous transformé en CO_2 par l'oxydation est alors déterminée par spectroscopie infrarouge. L'appareil est étalonné à l'aide d'une solution standard d'hydrogénophthalate de potassium $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$ diluée à différentes concentrations. La limite de quantification est de $0,5 \text{ mgC.L}^{-1}$ avec une incertitude de $0,3 \text{ mgC.L}^{-1}$ dans la gamme de concentrations analysées. Chaque échantillon est analysé en triplicata, le résultat final correspond à la moyenne de ces valeurs.

3.1.1.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible

L'aromaticité de la matière organique est déterminée par une mesure de l'absorbance à 254 nm. Les mesures d'absorbance UV-visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Jasco V-560. Des cuves de 1 cm en quartz ont été utilisées avec un balayage de longueurs d'onde entre 200 et 800 nm. Chaque mesure a été effectuée en triplicata. La normalisation de cette absorbance par la concentration en carbone organique dissous de l'échantillon permet de déterminer le SUVA (specific ultra-violet absorbance) qui est considéré comme un bon indicateur de la présence de structures aromatiques de la MOD (Leenheer and Croué, 2003). Le SUVA s'exprime en $\text{m}^{-1}.\text{L.mgC}^{-1}$.

Équation 12

$$\text{SUVA} = \frac{\text{Abs}_{254}}{[\text{COD}]} \cdot 100$$

Le pourcentage d'aromaticité peut être obtenu à partir du SUVA suivant l'équation :

Équation 13

$$\text{Aromaticité (\%)} = 6,5 \cdot \text{SUVA} + 6,74$$

3.1.1.3 Spectroscopie de fluorescence moléculaire

Avant l'analyse en spectrofluorescence, l'absorbance de l'échantillon (254 nm) est mesurée. Si l'absorbance est supérieure à 0,1, l'échantillon est dilué afin de limiter les effets de filtre interne dus à des concentrations trop élevées en fluorophores (Murphy et al., 2010). Les échantillons ont ensuite été analysés en fluorescence dans une cuve en quartz de trajet optique de 1 cm avec un spectrofluorimètre JASCO FP-8300 piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel 3D spectra manager. La fluorescence des échantillons a été mesurée aux longueurs d'onde d'excitation de 240 à 450 nm pour un domaine d'émission entre 300 et 600 nm avec une vitesse de 1000 nm.min^{-1} et un pas de 5 nm. Des blancs ont été réalisés avec de l'eau ultra-pure analysée dans les mêmes conditions que l'échantillon. Pour le calcul des intensités de fluorescence, le spectre des blancs a été soustrait aux spectres des échantillons (mais pas pour

la représentation graphique des spectres 3D). Les spectres des échantillons ont été multipliés par le facteur de dilution.

Les intensités de fluorescence sont exprimées en unités arbitraires normalisées par les concentrations en carbone organique dissous (A.U L.mg.C⁻¹). Les intensités de fluorescence sélectionnées sont celles des maximums locaux dans les plages de longueurs d'onde d'excitation et émission décrites dans le Tableau 1. En plus de la détermination des différentes pics (α , α' , β et γ), les indices de fluorescence HIX et BIX ont été calculés afin d'avoir des informations sur la maturation de la MOD fluorescente. L'indice HIX est calculé à partir du rapport H/L des deux aires dans les intervalles L (300-345 nm) et H (435-480 nm) à une excitation de 254nm (Ohno, 2002; Zsolnay *et al.*, 1999). Plus les valeurs de HIX sont élevées plus la matière organique est aromatique et de poids moléculaire élevé (Tableau 3). Des valeurs de HIX comprises entre 10 et 16 correspondent à de la matière organique d'origine terrigène, et des valeurs inférieures à 4 sont associées à une matière organique autochtone.

Le BIX est calculé à partir des valeurs mesurées pour une excitation à 310 nm en divisant les valeurs d'émission à 380 nm (maximum de la bande β) par celles à 420 nm (maximum de la bande α). L'indice BIX détermine la présence de fluorophores β et donne des informations sur l'origine et la maturation de la MOD : plus les valeurs du BIX sont élevées, plus la matière est récente et autochtone (Tableau 4). Comme le fluorophore β est lié à l'activité biologique autochtone, l'indice BIX permet de juger de la production de matière organique dissoute due à cette activité. Des valeurs supérieures à 1 correspondent à une production autochtone et des valeurs d'environ 0,6 à 0,7 à une faible production autochtone (Huguet *et al.*, 2009).

3.1.1.4 Fractionnement de la matière organique dissoute selon l'hydrophobicité

Le protocole de fractionnement de la MOD que nous avons utilisé a été adapté des travaux développés par Malcolm et MacCarthy (1992) et Matar (2012). Il permet de fractionner la matière organique selon son hydrophobicité par passage sur deux résines (DAX-8 et XAD-4) placées en série. Cette technique de chromatographie permet de quantifier les fractions hydrophobes (HPO), transphiliques (TPI) et hydrophiles (HPI) de la MOD.

Les résines macroporeuses non ioniques DAX-8 Supelite® (Supelco) et XAD-4 Amberlite® (Supelco) ont été utilisées. La DAX-8 est de type ester acrylique avec des pores de diamètre compris entre 20 et 60 Å et une surface spécifique de 160 m².g⁻¹. La résine XAD-4 est de type styrène-divinylbenzène avec des pores de diamètre de 40 Å et une surface spécifique de 725 m².g⁻¹. Le protocole de fractionnement sur résines est une technique chromatographique contrôlée par les propriétés physico-chimiques des résines. Dans le cas des résines étudiées, le phénomène d'adsorption est principalement de type physique (forces de Van der Waals).

Avant utilisation, le flaconnage en verre, les colonnes en acrylique et les tuyaux en téflon ont été lavés au détergent (TFD4, 5 %) et rincés abondamment avec de l'eau ultra-pure. Le flaconnage en verre a été grillé pendant 5 h à 500°C.

Les résines sont commercialisées sous forme sèche et doivent donc être conditionnées avant utilisation. Le protocole de conditionnement consiste en deux lavages successifs : le premier lavage est effectué avec la soude (0,1 mol.l⁻¹) pendant une semaine sous agitation. Le second lavage se fait dans un extracteur solide-liquide (soxhlet) avec du dichlorométhane pendant 24 h puis de l'acétonitrile pendant 48 h (Aiken, 1992). Entre chaque cycle de lavage,

les résines ont été rincées une fois à l'eau ultra-pure, sauf pour le dernier cycle pour lequel le rinçage a été poursuivi jusqu'à l'obtention d'un COD inférieur à $0,5 \text{ mgC.L}^{-1}$. Après utilisation, les résines peuvent être reconditionnées pour d'autres utilisations. Entre deux échantillons, un protocole de décontamination des résines est réalisé : deux cycles de lavage à l'acétonitrile/eau (75/25) ont été réalisés, le premier de 1 heure et le deuxième de 12 heures. Comme pour le conditionnement, ce protocole de décontamination des résines se termine par un rinçage à l'eau ultra-pure jusqu'à l'obtention d'un COD inférieur à $0,5 \text{ mgC.L}^{-1}$. Les résines une fois conditionnées sont conservées dans un flacon en verre ambré dans de l'eau ultra-pure en prenant soin de ne jamais laisser les résines au contact de l'air.

Le montage utilisé pour le fractionnement est constitué de deux colonnes contenant un volume de 10 à 12 ml de résine DAX-8 pour la première et XAD-4 pour la deuxième. Des blancs ont été réalisés en passant de l'eau ultra-pure dans tout le système (tuyaux, et colonnes remplies de résine). Le système a été considéré comme propre et utilisable pour fractionner les échantillons lorsque la concentration en COD dans le blanc est inférieure à $0,5 \text{ mgC.L}^{-1}$.

Après filtration sur un filtre en microfibres de verre (GF/F Whatman) de porosité $0,7 \mu\text{m}$ et acidification à l'acide chlorhydrique (37%) jusqu'à un pH 2, un volume de 2 litres d'échantillon est injecté à l'aide d'une pompe péristaltique dans les colonnes par un tuyau en téflon à un débit de 10 volumes d'échantillon par volume de résine et par heure (10 v/v/h). Pour 10 mL de résine utilisés ici, le débit a donc été fixé à $1,6 \text{ mL.min}^{-1}$ (environ 100 mL/h) en respectant le facteur de capacité (K') de 100 (Labanowski, 2004). Ces différentes étapes permettent de séparer les composés de type hydrophobe, qui sont adsorbés sur la résine DAX-8, des composés hydrophiles non adsorbés sur les résines comme le montre le schéma de la Figure 16. La résine DAX-8 retient les substances humiques tandis que la résine XAD-4 retient les composés transphiliques. Les colonnes sont équipées d'un robinet pour récupérer l'effluent de chaque résine. Les concentrations en COD des effluents de sortie de résine DAX-8 et XAD-4 sont mesurées afin de quantifier les fractions HPO, TPI et HPI. Les pourcentages des fractions HPO et TPI sont déterminés par mesure de la différence des concentrations en carbone organique dissous entre l'entrée et la sortie des colonnes, respectivement DAX-8 et XAD-4 (Figure 16). Le pourcentage en composés HPI est obtenu par mesure de la concentration en COD de l'échantillon en sortie de résine XAD-4.

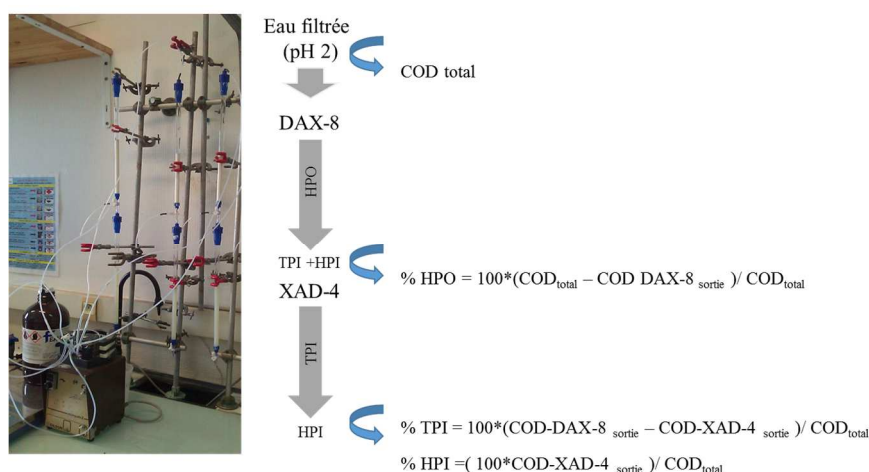


Figure 16 : Schéma de fractionnement de la MOD selon l'hydrophobicité. La répartition du COD selon les différentes fractions a été déterminée par analyse du COD grâce aux formules mentionnées dans la figure.

3.1.2 Matrices minérales

Deux types de matrices minérales ont été utilisés, la matrice *eau ultra-pure* et la matrice *eau synthétique*. La matrice *eau ultra-pure* correspond à une eau ultra pure (MilliQ, résistivité $> 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) sans régulation du pH. Le deuxième type de matrice minérale est une eau ultra-pure enrichie en sels que nous avons appelé matrice *eau synthétique* et dont le pH a été régulé. Les concentrations en sels de l'*eau synthétique* ont été choisies pour simuler la composition saline de l'eau de Seine déterminée dans le cadre du projet Piren-Seine au cours de campagnes d'échantillonnage menées en 2011, 2012 et 2013. Soixante-deux sites ont été échantillonnés par les laboratoires LEESU, LGE et Milieux environnementaux, transferts et interactions dans les hydrosystèmes et les sols (METIS) et les concentrations en différents cations et anions majeurs ainsi que l'alcalinité ont été déterminées par Caroline Bonnot. Les valeurs des concentrations en ions majeurs obtenues ont été moyennées et sont dans le Tableau 7. La force ionique moyenne pour les échantillons du bassin de la Seine est de 1.10^{-2} M . Au cours de ces campagnes le pH a été mesuré, avec une moyenne de $8\pm 0,3$.

La matrice synthétique a donc été préparée par l'ajout dans l'eau ultra-pure de sels (MgSO_4 , NaCl , CaCl_2 , tous de qualité ultra-pure) aux concentrations données dans le Tableau 7 et mise sous agitation pendant trois jours. À la fin du troisième jour l'eau a été filtrée ($0,7 \mu\text{m}$ -GF/F Wattman) afin d'éliminer les possibles sels non dissous. Les filtres ont été pesés avant et après filtration pour vérifier que la précipitation des sels était inférieure à 5%.

Tableau 7 : Concentrations des cations et anions dans le bassin de la Seine et concentrations utilisées des sels de sulfate de magnésium, chlorure de sodium et de chlorure de calcium pour la préparation de l'eau synthétique.

Éléments majeurs dans le bassin de la Seine	Concentration en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ des éléments du bassin de la Seine	Choix des sels pour la préparation de l'eau synthétique	Concentration des sels dans l'eau synthétique en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Mg^{2+}	$2,9.10^{-4}$	Sulfate de magnésium	
SO_4^{2-}	$3,5.10^{-4}$	MgSO_4 (Alfa Aesar)	$2,93.10^{-4}$
Na^+	$6,1.10^{-4}$	Chlorure de sodium NaCl	
Cl^-	$7,6.10^{-4}$	(Merck KGaA)	$6,13.10^{-4}$
HCO_3^-	$4,1.10^{-3}$	Chlorure de calcium CaCl_2	
Ca^{2+}	$3,5.10^{-4}$	(Merck KGaA)	$2,30.10^{-4}$

3.1.3 Matrices organiques

3.1.3.1 Matrice acides fulviques

Les acides fulviques de la rivière Suwannee ont été choisis afin de représenter les substances humiques naturellement présentes dans les systèmes aquatiques et qui constituent, en moyenne, de 40 à 60% du COD des eaux de surface (Martin-Mousset *et al.*, 1997) mais ces valeurs sont très variables selon les cours d'eau et les conditions hydrologiques. Ces acides fulviques ont été obtenus auprès de l'International Humic Substances Society. Ils ont été collectés dans la rivière Suwannee à l'aval du marais d'Okefenokee (Georgie, USA) qui est la plus grande tourbière d'Amérique du nord. Cette MOD a été isolée en 2003 : après filtration et acidification à pH 1,95 (Ritchie and Perdue, 2003). La fraction humique a été extraite sur résine DAX-8 et les fractions acides humiques et fulviques ont ensuite été séparées par précipitation

des acides humiques à pH 1 (Perdue, 2013). La composition élémentaire et les caractéristiques des acides fulviques sont présentées dans le Tableau 8. Ces acides fulviques seront utilisés dans notre étude comme une référence de MOD naturelle.

Tableau 8 : Composition élémentaire et caractéristiques des acides fulviques de la rivière Suwannee (SRFA) d'après l'IHSS.

Paramètres	SRFA
C	53,8%
H	4,24%
O	40,3%
N	0,65%
S	0,60%
P	0,01%
cendres	0,68%
C/H (molaire)	1,00
C/O	1,60
C/N	91,1
SUVA ($\text{m}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mgC}^{-1}$)	4,30
Poids moléculaire (Da)	2278

La matrice *acides fulviques* a été préparée à partir des acides fulviques lyophilisés de la rivière Suwannee (SRFA 2S101F) mis sous agitation dans de l'eau ultra-pure ou de l'eau synthétique (Chapitre I :3.2) afin d'avoir une concentration finale en COD de l'ordre de $10 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$. Ce mélange a été préparé dans des flacons en verre ambré et agité pendant 24 heures. La suspension a ensuite été filtrée à $0,7 \mu\text{m}$ sur filtres en microfibres de verre (Whatmann GF/F). Le pH a été ajusté à 4 ou 8 selon les manipulations ultérieures par addition de NaOH (10^{-2} M) ou de HCl (10^{-2} M). Les acides fulviques ont ensuite été caractérisés (COD, absorbance UV-visible et fluorescence moléculaire) et stockés dans des bouteilles en verre ambré ou en polyéthylène à 4°C jusqu'à utilisation. Les caractéristiques de la matrice *acides fulviques* sont présentées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Caractéristiques des matrices *acides fulviques* pour l'étude des interactions de la MOD avec les particules du milieu récepteur et le charbon actif en poudre.

Nom d'échantillons	Date d'échantillonnage	Matrice de préparation	pH ajusté	COD ($\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$)	SUVA ($\text{m}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mgC}^{-1}$)
Matrice <i>acides fulviques</i>	juillet-14	<i>eau synthétique</i>	7,98/3,95	9,17	4,50
	Setembre-14	<i>eau ultra-pure</i>	8,05/4,03	9,72	5,31

3.1.3.2 Matrices Seine-Aval et Seine-Centre

Les matrices *Seine-Aval* et *Seine-Centre* ont été préparées à partir des échantillons prélevés dans les rejets traités des stations d'épuration de Seine-Aval et Seine-Centre situées en aval de l'agglomération parisienne. Leur localisation est représentée en Figure 17.

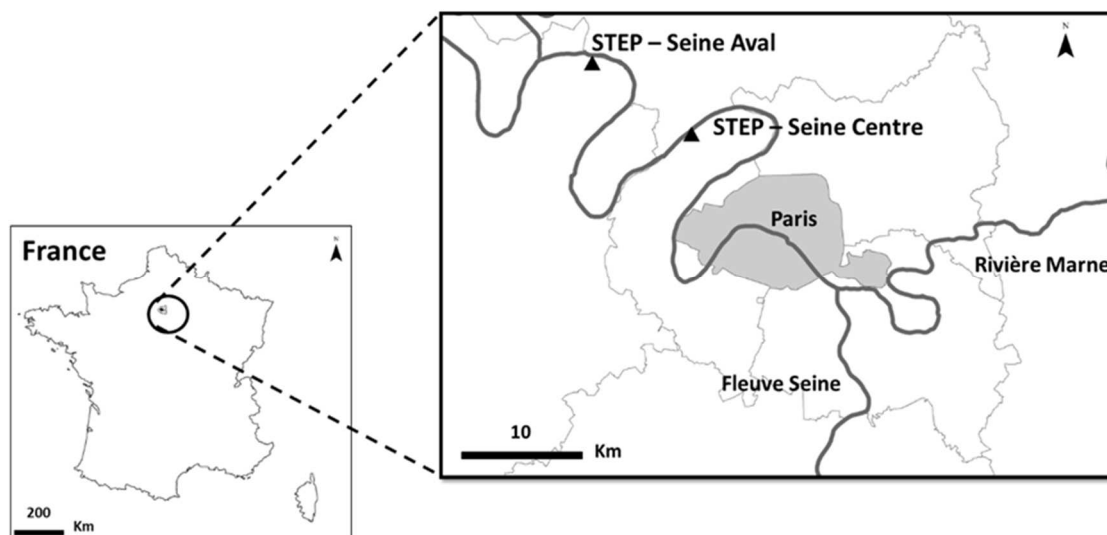


Figure 17 : Localisation des STEP Seine-Aval et Seine-Centre (IAURIF)

3.1.3.2.a Station d'épuration Seine-Aval

Traitant chaque jour plus de 70% des eaux usées de l'agglomération parisienne par temps sec, cette station est la deuxième plus importante du monde en ce qui concerne la charge avec une capacité de traitement de 1 500 000 m³/jour. Le traitement des eaux usées est composé d'un prétraitement, d'une décantation primaire pour éliminer les MES, d'une épuration biologique (bassins biologiques et clarificateurs) pour éliminer le carbone organique. Ensuite après la déphosphatation réalisée par floculation et décantation, la nitrification ainsi que la dénitrification sont effectuées par biofiltration. La Figure 18 présente le schéma de fonctionnement et le point d'échantillonnage de la STEP Seine-Aval.

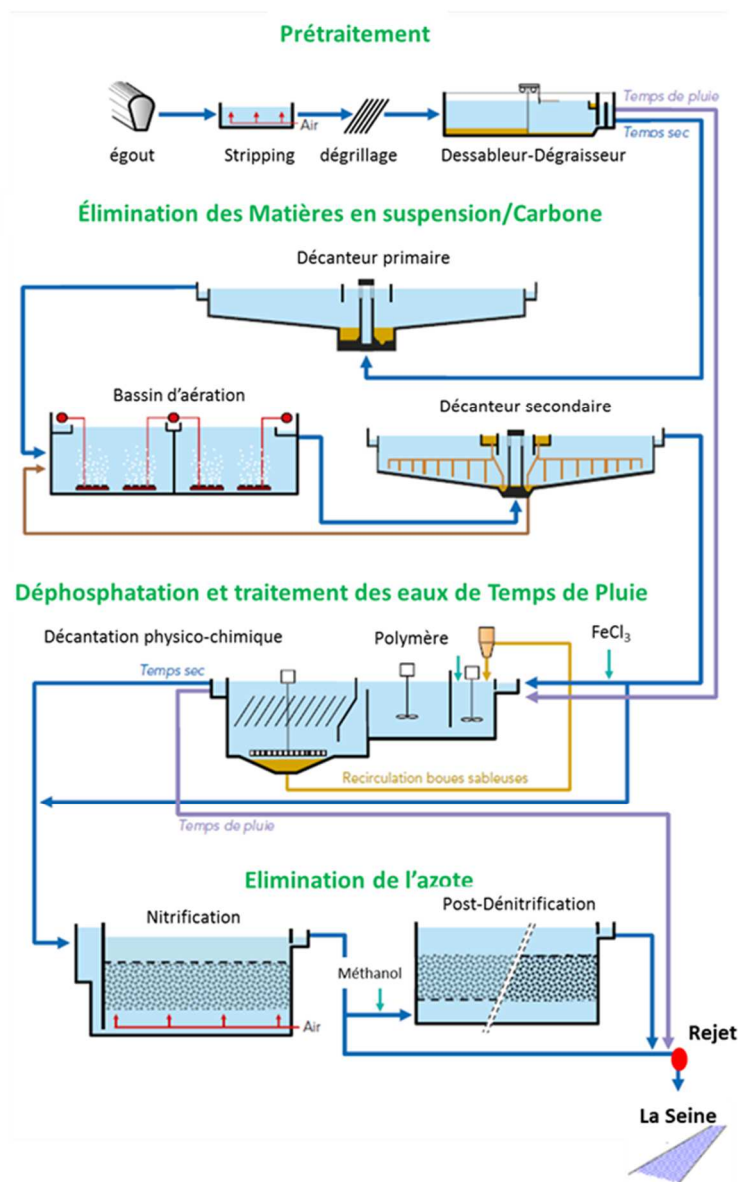


Figure 18 : Schéma de la filière de traitement de Seine-Aval avec le point d'échantillonnage (rond rouge)

3.1.3.2.b Station d'épuration Seine-Centre

La STEP Seine-Centre dispose d'une capacité hydraulique de 240 000 m³/j. Le traitement des eaux usées est composé d'une étape de prétraitement, d'un traitement primaire, afin d'éliminer les matières en suspension et le phosphore par décantation physico-chimique, suivi par une étape de traitement secondaire avec l'objectif de traiter par biofiltration le carbone et l'azote. La Figure 19 présente le schéma de fonctionnement et le point d'échantillonnage de la STEP Seine-Centre.

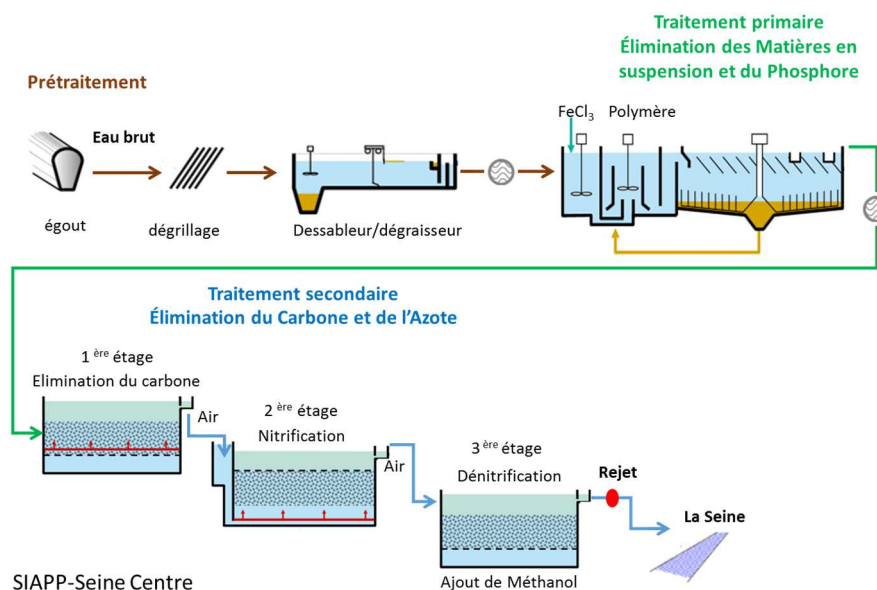


Figure 19 : Schéma de la filière de traitement de Seine-Centre avec le point d'échantillonnage (rond rouge)

3.1.3.2.c Choix de la méthode de prélèvement des échantillons de STEP

La question d'un prélèvement ponctuel par rapport à un prélèvement moyen 24 heures des rejets de STEP s'est posée. L'avantage du prélèvement moyen est d'intégrer les inévitables fluctuations temporelles des caractéristiques physico-chimiques des rejets et ainsi d'obtenir un échantillon représentatif des rejets traités de la STEP Seine-Centre. Ce type de prélèvement présente toutefois l'inconvénient de l'évolution possible de la MOD pendant les 24 heures de prélèvement. En effet, les fractions prélevées sont conservées dans le préleveur à l'obscurité et à 4°C mais elles ne sont pas filtrées. Il est donc possible que ces fractions, surtout celles prélevées les premières heures, évoluent pendant la durée du prélèvement. À l'issue du prélèvement, l'échantillon collecté est filtré et conservé à 4°C ce qui limite fortement son évolution ultérieure.

Afin de caractériser l'évolution de la MOD dans les fractions collectées pendant la durée du prélèvement, un prélèvement ponctuel a été réalisé en septembre 2013. L'échantillon non filtré a été conservé à 4°C dans une bouteille ambrée. Des aliquotes prélevés à 1, 4, 6, 24 heures après le prélèvement de l'échantillon ont été filtrés 0,7µm (GF/F Whatman) afin d'être caractérisés (COD, fractionnement du COD, SUVA). Les résultats obtenus ne montrent pas d'évolution significative de la MOD en 24 heures (Annexe 2). Nous avons donc choisi d'utiliser par la suite, lorsque c'était possible, des échantillons moyen 24h et non des échantillons ponctuels.

3.1.3.2.d Échantillonnage et préparation des matrices Seine-Aval et Seine-Centre

Deux prélèvements ponctuels (20L) de temps sec ont été effectués en sortie de la station d'épuration Seine-Aval au niveau de la sortie des décanteurs secondaires en février et juin 2014. Il faut noter qu'il n'a pas été possible dans le cadre de ce travail d'équiper cette station d'un préleveur afin de réaliser un échantillon moyen sur une durée de 24 heures. Les caractéristiques physico-chimiques des échantillons sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Caractéristiques des échantillons de rejet de la STEP Seine-Aval pour l'étude des interactions de la MOD avec les particules minérales et le charbon actif en poudre

Échantillons			Caractérisation des échantillons		
Nom d'échantillons	Date d'échantillonnage	Type de prélèvement	pH	COD (mgC.L ⁻¹)	SUVA (m ⁻¹ .L.mgC ⁻¹)
Matrice Seine-Aval	févr-14	ponctuel	7,9	12	2,2
	juin-14	ponctuel	7,8	6,3	2,8

Un prélèvement de temps sec a été réalisé en sortie de la station d'épuration de Seine-Centre en juin 2014 dans un flacon de 20 L en polyéthylène. Le prélèvement a été réalisé avec l'aide d'un préleveur automatique (Bühler 4011) équipé d'un tuyau d'aspiration en téflon. L'échantillonnage par pompe à vide avec purge sous pression se fait par prélèvements de 110 ml toutes les 10 minutes pendant 24 heures. Entre chaque prélèvement, le tuyau d'aspiration est purgé. L'échantillon est conservé dans le préleveur à 4°C jusqu'à la filtration qui est réalisée immédiatement après les 24 heures d'échantillonnage. Les caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon de Seine-Centre sont présentées dans Tableau 11.

Tableau 11 : Caractéristiques de l'échantillon de rejet de Seine-Centre pour l'étude des interactions de la MOD avec le charbon actif en poudre

Rejet de Seine-Centre			Caractérisation de l'échantillon		
Nom d'échantillons	Date d'échantillonnage	Type de prélèvement	pH	COD (mgC.L ⁻¹)	SUVA (m ⁻¹ .L.mgC ⁻¹)
Matrice Seine-Centre	juin-14	moyen 24 heures	7,8	3,2	2,7

Les échantillons sont récupérés à la Direction Développement et Prospectives du SIAAP à Colombes. Les échantillons sont filtrés au maximum six heures après le prélèvement sur filtres en microfibrilles de verre pré-grillés (0,7 µm GF/F-Whatman) afin de limiter l'évolution de la MOD. Les échantillons ont été conservés dans des bouteilles en verre ambré ou en polyéthylène à 4°C. Les échantillons ont ensuite été caractérisés et utilisés pour l'étude des interactions entre la MOD et les particules.

3.2 Choix, préparation et caractérisation des particules

3.2.1 Outils analytiques de caractérisation des particules

La caractérisation des particules a été réalisée en microscopie électronique à balayage (MEB) et en diffraction des rayons X (DRX). La surface spécifique (BET) ainsi que le point de charge nulle ont également été déterminés. Les analyses MEB ont été réalisées au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) et les autres analyses au laboratoire Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes (ITODYS).

3.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de diffraction des rayons X permet de connaître le système cristallin d'un minéral. La nature et la structure cristalline peuvent être confirmées en comparant le spectre de diffraction de rayons X obtenu à celui de bases des données. L'appareil utilisé est le X'PERT PRO de la marque PANalytical. Les résultats analysés ont été comparés avec les données de la base de données « Inorganic crystal structure database (ICSD) ».

3.2.1.2 Mesure de la surface spécifique (BET)

La surface spécifique représente la quantité de surface totale accessible par unité de masse de composé. Elle est constituée de toute la surface externe de chaque particule ainsi que de leurs pores ouverts. Ainsi plus les particules seront petites et poreuses, plus leur surface spécifique sera élevée. Cette technique est basée sur la théorie de l'adsorption de l'azote à basse température développée par Brunauer, Emmett et Teller (BET) (*Brunauer et al.*, 1938). Cette théorie permet de calculer à partir du volume de gaz adsorbé et au moyen de l'équation BET, le volume d'azote adsorbé en monocouche sur la surface du solide, elle est exprimée en $\text{mg}^2.\text{g}^{-1}$. Les échantillons ont été analysés par l'appareil de physisorption Belsorp Max de chez Bel Japan. Le module utilisé pour le dégazage était un Bel Prep, de chez Bel Japan.

3.2.1.3 Mesure de la charge de surface des particules et du point de charge nulle

La charge de surface des particules a été mesurée pour déterminer d'une part le pH pour lequel la charge de surface des particules est nulle (point de charge nulle) et d'autre part quels types d'interactions pourront avoir lieu à la surface des particules en fonction de la matrice dans laquelle elles se trouvent. En effet, comme mentionné précédemment, les interactions électrostatiques sont fortement influencées par la charge de surface des particules, le pH et la force ionique.

3.2.1.3.a Mesure de la charge de surface à partir du profil de mobilité électrophorétique

Le profil de mobilité électrophorétique des particules peut être mesuré par le potentiel zêta (mV) des particules en solution. Le potentiel zêta correspond à la charge de surface des particules. La vitesse de déplacement des particules est analysée dans un liquide sous un champ électrique. La mobilité électrophorétique est définie comme le rapport entre la vitesse de migration électrophorétique et le champ électrique appliqué (*Appel et al.*, 2003). La conversion de la mobilité en potentiel zêta a été réalisée par l'équation de Smoluchowski (*Kosmulski and Dahlsten*, 2006).

Les particules à analyser sont mises en solution dans la matrice souhaitée et un aliquote est placé dans une cellule en polycarbonate avec électrodes plaquées (DTS1070-Malvern) afin de faire la mesure de la mobilité par le zétamètre zetasizer nano ZS (Malvern Instruments). Chaque mesure est réalisée en triplicata.

3.2.1.3.b Le point de charge nulle

Le point de charge nulle (PCN) est la valeur de pH pour laquelle la charge nette (σ_P) de la particule est égale à zéro. Cette σ_P est définie comme la somme de la charge de surface (σ_0), de la charge intrinsèque (σ_H), de la charge de la couche interne (σ_{IS}) et de la charge de la couche externe (σ_{OS}). Le PCN peut être déterminé expérimentalement en établissant la valeur de pH pour laquelle les particules ne se déplacent pas dans le champ électrique lors de la mesure de la mobilité électrophorétique (*Sposito*, 1998).

Afin de mesurer le PCN des particules, les particules ont été mises en solution et le pH ajusté de 2 à 12 par l'ajout de KOH 0,1M ou HCl 0,1 M. À chaque unité de pH, un aliquote a été récupéré de la solution sous agitation et la mobilité électrophorétique mesurée. Le point de charge nulle a été mesuré dans l'eau ultra-pure pour la MMT, la calcite, la goethite et le charbon

actif en poudre. Pour la goethite cette expérience a aussi été réalisée dans la matrice *eau synthétique*. Après quelques tests préliminaires de sensibilité, la concentration en particules a été fixée à 1 g.L⁻¹ pour la goethite, la MMT et la calcite d'une part et pour le charbon actif en grain à 10 mg.L⁻¹ d'autre part. Ces concentrations ont été choisies afin d'avoir une mesure de mobilité avec le moins de bruit possible et répétable.

3.2.1.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La caractérisation morphologique, granulométrique et l'analyse chimique élémentaire ont été réalisées avec le Microscope Electronique à Balayage (MEB) JEOL® 6301F à effet de champ, couplé à un analyseur par spectrométrie de rayon X à dispersion d'énergie OXFORD®-Link Isis. Les particules ont été mises en suspension à une concentration de 100 mg.L⁻¹ et ensuite filtrées sur des filtres en polycarbonate à 0,4 µm (Isopore). Une fois séchés, les filtres sont couverts par une couche mince (dizaine de nm) d'un conducteur d'électrons en platine avant l'analyse par microscopie.

3.2.2 Particules représentatives du milieu récepteur dans le bassin de la Seine

L'objectif de cette étude est de caractériser l'adsorption de différents types de MOD par les particules des systèmes aquatiques et notamment celles du bassin de la Seine. Notre objectif principal est d'estimer l'influence de la nature de MOD (urbaine ou naturelle) sur son adsorption sur les particules. L'originalité ne réside donc pas dans le type de particules choisi mais dans le fait que nous allons comparer l'adsorption sur ces particules de substances humiques et de MOD urbaine issue des rejets traités de STEP. Il est donc même préférable pour nous de travailler sur des particules dont les interactions avec la MOD ont déjà été étudiées afin de pouvoir plus facilement comparer les résultats que nous obtenons avec la MOD urbaine et les résultats déjà obtenus par d'autres équipes avec de la MOD d'origine naturelle. Nous avons déjà pu évoquer les particules en suspension les plus représentatives du bassin de la Seine dans le paragraphe 2.3.2.2. D'après notre revue bibliographique (Chapitre I :2.3.3), les oxydes de fer et les aluminosilicates sont les minéraux les plus étudiés et ils sont présents dans le bassin de la Seine avec le quartz et la calcite. Pour cette raison, les particules choisies pour l'étude de l'adsorption de la MOD naturelle et urbaine sont la goethite (oxyhydroxyde de fer), la MMT (argile), le quartz et la calcite.

3.2.2.1 La calcite

La calcite a été sélectionnée car c'est une particule très présente dans le bassin de la Seine (Priadi *et al.*, 2012). Une calcite provenant du bassin de la Seine a été fournie par Omya SAS. Cette calcite vient de la carrière d'Omye localisée dans le département de la Marne. Elle est connue sous la référence d'Omyalite® (90-OM). Sa composition chimique est 98% de CaCO₃ avec une teneur de 1% insoluble dans l'HCl, 0,4% de MgCO₃ et 0,1% de Fe₂O₃.

3.2.2.2 Le quartz

Le quartz a aussi été choisi car c'est une des particules représentatives des MES dans la Seine. Les expérimentations ont été réalisées avec le quartz BCR No.130 commercialisé par Sigma-Aldrich. Ce matériel provient d'une carrière en Allemagne, c'est un matériel certifié par trois pays de la communauté européenne. Il est composé de 99,3% de SiO₂, 0,5% d'Al₂O₃, et de 0,06 Fe₂O₃. Il a une perte de 0,2% de matière après un traitement à une température de 1000°C. Il est composé de grains de taille 50-220 µm (BCR information, 1985) selon la technique du tamisage. D'après des mesures réalisées en granulométrie laser, il serait constitué

en réalité majoritairement des particules plus grossières (63-500 μm) avec moins de 5% des particules de taille inférieure à 63 μm (Konert and Vandenberghe, 1997).

3.2.2.3 La montmorillonite

Parmi les argiles présentes dans la Seine, nous avons choisi d'étudier la MMT. La MMT SWY-2-Na-montmorillonite commercialisée par Clay Minerals Society a été prélevée dans la formation Newcastle (crétacé) dans l'état du Wyoming aux USA. Cette argile a été choisie pour représenter la smectite qui est très étudiée dans la littérature. La SWY-2-Na-MMT est composée de : SiO_2 (62%), Al_2O_3 (20%), Fe_2O_3 (3%), MgO (3%), CaO (2%) et Na_2O (1%). La SWY-2-Na-MMT a une perte au feu (550°C) de 2 % à 5 %.

3.2.2.4 La goethite

La goethite utilisée dans cette étude a été synthétisée au cours de mon stage de master 2 au laboratoire LGE (Soares-Pereira, 2011). Le protocole utilisé est décrit par (Hiemstra *et al.*, 1989). Le précipité de ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) a été réalisé par titrage à partir d'une solution de 1,5 L à 0,5 M de nitrate ferrique $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma Aldrich) et d'une solution à 2,5 M de NaOH ajoutée à un débit de 10 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à pH 12. Les suspensions ont été conservées dans une étuve à 60°C pendant environ 12 h. Le précipité a été lavé et centrifugé trois fois dans des tubes Falcon de 50 ml (10 ml de précipité et 40 ml d'eau ultra-pure) à 4000 $\text{rpm} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 10, 15 et 60 minutes, respectivement. La suspension après lavage a été dialysée avec de l'eau ultra-pure, jusqu'à atteindre une conductivité électrique inférieure à 10 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ensuite le précipité a été lyophilisé (lyophilisateur ALPHA 1-4 LDplus) en vue de sa caractérisation.

3.2.3 Particule utilisée dans l'industrie de l'eau : le charbon actif en poudre

Le charbon actif est utilisé depuis plusieurs dizaines d'années en potabilisation de l'eau. Depuis quelques années, il est étudié en vue son utilisation pour le traitement des eaux usées en station d'épuration. Un pilote de traitement tertiaire au charbon actif est en cours de test dans la STEP Seine-Centre du SIAAP. Il s'agit du procédé CarboPlus® développé par la SAUR - STEREAU. Cette technologie est basée sur l'écoulement de l'eau à travers un lit fluidisé de charbon actif en poudre (CAP) à forte concentration ($>100 \text{ kg/m}^3$) avec une injection continue d'une nouvelle dose de charbon actif à une concentration de 10 mg de CAP à chaque litre d'eau traité. Le temps de séjour est de 5 à 7 jours afin de garder une concentration de CAP dans le lit de 5 à 10 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pilote étudié (5 m de hauteur - 4 m^2 de surface) est alimenté par les rejets de la STEP Seine-Centre et est présenté Figure 20 (Maillet *et al.*, 2015).

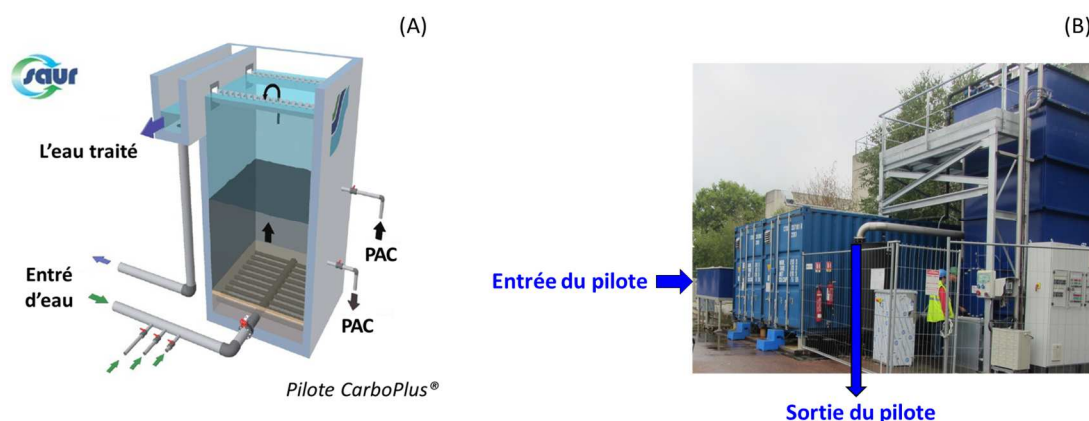


Figure 20 : Schéma du pilote de la Saur en (A) et photo de l'installation dans la STEP de Seine-Centre (B)

Le charbon actif en poudre (PB 170 B) de la marque DACARB a été sélectionné par les dirigeants de la Saur et du SIAAP pour être testé dans le pilote CarboPlus® installé dans l'usine de Seine-Centre. C'est pour cette raison que nous avons sélectionné ce charbon pour l'étude des interactions avec la MOD. Le PB170-DACARB est un charbon actif de bois, activé par vapeur d'eau à haute température (supérieure à 800 °C). Les particules ont une taille comprise entre 15 et 35 µm et contiennent 10% de cendres totales. Les caractéristiques physiques du charbon actif en poudre sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Caractéristiques physiques du charbon actif en poudre (PB 170®) de la marque DaCarb (Mailler *et al.* In press)

Caractéristiques du charbon actif en poudre	PB 170®
Matériau	Bois
Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	0,30
Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)	957 ± 28
Répartition surface par taille de pores (micro, méso, macropores*)	54% - 35% - 11%
Volume micro et mésoporeux (mL.g ⁻¹)	0,507
Granulométrie (µm) d10 - d50 - d90	3,4 - 16,2 - 58,9

* Micropores < 2 nm, mésopores 2 - 50 nm et macropores > 50 nm

3.2.4 Protocoles de lavage des particules et de séparation des phases dissoute/particulaire

Pour étudier l'adsorption de la MOD par les particules il est nécessaire de quantifier la fraction de MOD adsorbée sur les particules et celle restée en solution. Des protocoles de séparation des phases dissoute/particulaire adaptés aux différentes particules ont été choisis et sont décrits dans le paragraphe 3.2.4.1. De plus, les particules possédant une distribution de taille de particules non uniforme et des impuretés, elles ont subi un lavage dont le protocole est détaillé dans le paragraphe 3.2.4.2.

3.2.4.1 Protocole de séparation des fractions dissoute et particulaire

Étant donné que dans la suite de ce manuscrit nous allons caractériser la répartition dissous/particulaire de la MOD, mais aussi dans les chapitres suivants des polluants, l'étape de séparation entre les fractions particulaire et dissoute est fondamentale. Lorsque la filtration est utilisée, le seuil de coupure est fréquemment 0,45 µm, mais dans la littérature elle peut varier de 0,2 à 1,2 µm (Avisar *et al.*, 2010; Iglesias *et al.*, 2010; Terashima *et al.*, 2003). Les filtres utilisés ne doivent pas être contaminants en carbone, c'est pour cette raison que nous avons utilisé des filtres en microfibrilles de verre avec un seuil de coupure de 0,7 µm.

Un autre type de séparation couramment utilisé est la centrifugation avec des vitesses qui peuvent varier de 2500 à 13000 rpm.min⁻¹ et des temps allant de 13 à 60 minutes (Feng *et al.*, 2006; Filius *et al.*, 2000; Wang and Xing, 2005; Wu *et al.*, 2011a).

Pour la goethite, la calcite, le quartz et la MMT, la centrifugation a été choisie car elle est plus rapide et demande moins de manipulations que la filtration. Par contre, le charbon actif étant très hydrophobe, il s'adsorbe sur les parois du flaconnage utilisé, la centrifugation n'a donc pas été totalement efficace quelle que soit la vitesse de rotation sélectionnée. Pour le charbon actif, la filtration a donc été choisie.

3.2.4.1.a Centrifugation de la goethite, la calcite, le quartz et la montmorillonite

Les suspensions de goethite, calcite, quartz et MMT ont été centrifugées avec une centrifugeuse Beckman Avanti-Je (rotor JA-12, max 12 000 rpm). Pour déterminer la durée et la vitesse de centrifugation optimales, différentes vitesses (1000-7000 rpm) et durées de centrifugation (10-60 minutes) ont été testées. Les paramètres optimaux ont été choisis pour avoir une concentration en particules dans le surnageant après centrifugation inférieure à 1 % de la concentration totale en particules. La concentration en particules en suspension a été déterminée par mesure de la turbidité (turbidimètre 2100P HACH). La vitesse de rotation et le temps de centrifugation choisis sont : 5000 rpm.min⁻¹ pendant 60 minutes.

3.2.4.1.b Filtration du charbon actif

Les suspensions de charbon actif ont été filtrées avec un kit de filtration en verre et sur des filtres en fibres de verre de porosité 0,7µm (Whatmann GF/F) calcinés.

3.2.4.2 Lavage des particules

Le protocole de lavage des particules du milieu récepteur a été développé dans un premier temps pour la MMT en se basant sur les travaux de (Arroyo *et al.*, 2005; Carrado, 2000) avant d'être généralisé pour les autres particules. Les développements et validation du protocole de lavage ont été réalisés au cours du stage de M2 de Sifax Zedek (Zedek, 2013).

Ce protocole consiste en 5 cycles de lavage à l'eau ultra-pure sous azote à un pH inférieur à pH 6 (élimination des carbonates). Les solutions riches en particules ont été mises sous agitation sur une table agitante à 100 rpm.min⁻¹. Deux cycles de lavage (24 h) / centrifugation (1000 rpm.min⁻¹) ont été réalisés afin d'éliminer les particules les plus fines qui restent dans le surnageant, le culot est quant à lui conservé pour suite des opérations. Puis trois cycles de lavage (24 h) / centrifugation (5000 rpm.min⁻¹) ont été réalisés jusqu'à l'obtention d'un COD inférieur à 0,5 mgC.L⁻¹ (également dans le cas du charbon actif en poudre) et d'une turbidité inférieure à la limite de quantification (0,7 NTU) dans le surnageant. Afin d'éliminer les impuretés du charbon actif, la même procédure de lavage que pour les particules du milieu récepteur a été employée en remplaçant les centrifugations par des filtrations sur filtres en fibres de verre à 0,7 µm (Whatmann GF/F). Le protocole est résumé en Figure 21.

Au total environ 10 g de chaque particule ont été lavés. À la fin du dernier cycle de lavage, le culot (ou les particules déposées sur le filtre pour le CAP) a été récupéré puis les particules ont été congelées et lyophilisées (lyophilisateur ALPHA 1-2 LDplus). Une fois lyophilisées, les particules du milieu récepteur ont été broyées. Les particules y compris le charbon actif en poudre ont été conservées dans des flacons en polypropylène. Les particules ont été ensuite caractérisées par les différentes techniques présentées au paragraphe 3.2.1.

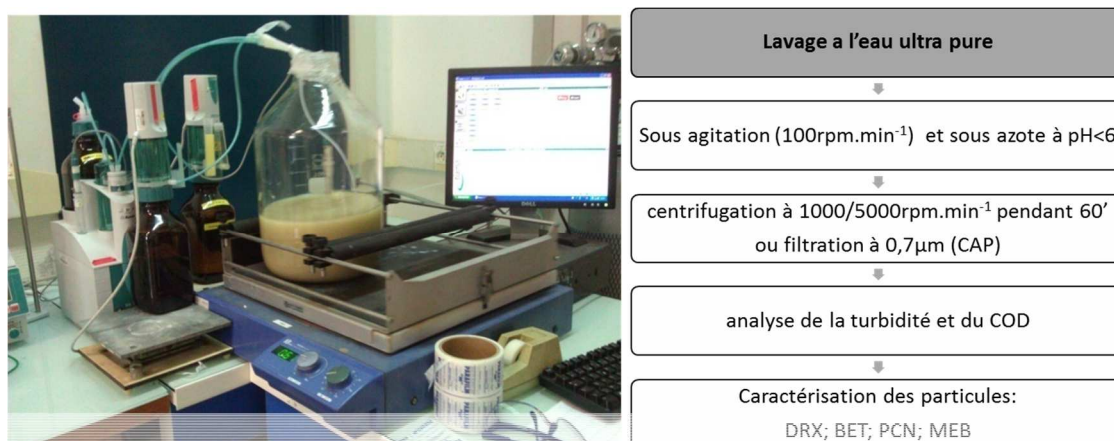


Figure 21 : Schéma du protocole de lavage et de préparation des particules

3.3 Caractérisation de l'adsorption de la matière organique dissoute par les particules

Le développement de ce protocole a été réalisé suite à une étude bibliographique (Chi and Amy, 2004; Feng *et al.*, 2006; Ghosh *et al.*, 2009; Mitsunobu and Takahashi, 2006; Wang and Xing, 2005; Wu *et al.*, 2011a). Les principaux paramètres tels que les concentrations en particules, la durée d'équilibre, le type de caractérisation et le traitement de données ont été choisis en partie sur ces bases bibliographiques.

3.3.1 Protocole utilisé pour les isothermes d'adsorption

Afin de caractériser l'adsorption de la MOD par les particules, les particules sont mises en suspension dans des solutions contenant les différents types de MOD dont le COD est connu. Après un temps d'équilibre entre la MOD et les particules, la séparation dissous/particulaire est effectuée et le COD final est mesuré dans la fraction dissoute. La quantité de carbone organique adsorbé est alors établie par différence entre le COD initial et le COD final. Afin de déterminer une isotherme d'adsorption sur les particules, il est nécessaire de quantifier l'adsorption du COD sur les particules en faisant varier le ratio $[\text{COD}]/[\text{particules en suspension}]$. Nous avons fait varier ce ratio en faisant varier les concentrations en particules en suspension, la concentration en COD étant elle, maintenue constante.

L'étude a été réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, une isotherme d'adsorption simplifiée a été réalisée avec seulement deux concentrations en particules testées. Dans un second temps, lorsque les résultats de l'isotherme d'adsorption simplifiée montrent une adsorption différente suivant la nature de la MOD, une isotherme d'adsorption complète a été réalisée avec 8 concentrations différentes de particules en suspension.

Dans tous les cas, c'est la méthode en « batch » qui a été utilisée, c'est-à-dire en milieu non renouvelé avec « un pot par point ». Les flacons utilisés sont des flacons de 50 ml en polypropylène (Sarstedt) pour les particules du milieu récepteur (MMT, goethite, calcite et quartz) et en verre ambré de 100 ml pour le charbon actif en poudre. Le verre a été utilisé car le charbon actif est très hydrophobe et qu'il s'adsorbe sur les parois du flaconnage en plastique.

Les particules sont mises en contact avec 50 mL des différents types de MOD. La masse de particules a été pesée à l'aide d'une balance de précision (Sartorius Basic). Les échantillons ont été mis sous agitation en position couché afin d'avoir une meilleure homogénéité de mélange sur une table agitante à rotation continue à 150 rpm.min⁻¹ (orbital Heidolph Rotamax 120 ou IKA Labortechnik KS 501) à l'abri de la lumière et à une température de 19°C. À la fin de la durée d'agitation choisie, les fractions dissoute et particulaire ont été séparées (Chapitre I :3.2.4.1). Le surnageant ou le filtrat selon les cas a été récupéré et conservé à l'obscurité et à 4°C jusqu'à la mesure de la concentration en COD, de l'absorbance et de la fluorescence. Pour chaque concentration, la manipulation a été réalisée en duplicata.

Avant d'effectuer les isothermes d'adsorption complètes et simplifiées, une étude préliminaire a été menée afin d'évaluer le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre. L'adsorption de la MOD a donc été évaluée en fonction du temps (de 10 minutes à une semaine) dans des conditions de concentrations en COD et en particules similaires aux conditions des isothermes d'adsorption. Pour chaque temps, le suivi de la sorption a été réalisé en duplicata. Trois témoins sans particules ont été réalisés aux temps 0, 72, et 168 heures. Cette étude préliminaire (résultats en Annexe 4) nous a permis de fixer la durée nécessaire à l'établissement de l'équilibre de sorption à 3 jours. Il a également pu être montré que pendant ce temps d'équilibre, le COD demeurait constant et donc que la MOD ne s'adsorbait pas sur les parois du flacon.

3.3.2 Isothermes d'adsorption simplifiées de la MOD sur les particules

Les isothermes simplifiées ont été réalisées à deux concentrations en particules (100 et 500 mg.L⁻¹). Les matrices organiques utilisées sont la matrice *Seine-Aval* (février 2014) pour les interactions à pH 8 et *Seine-Aval* juin 2014 pour les interactions à pH 4, la matrice *Seine-Centre* (juin 2014) et la matrice *acides fulviques* (juillet 2014). L'influence du pH sur ces isothermes d'adsorption a été testée aux pH 4 et 8. Le pH de ces matrices organiques a été ajusté à pH 4 avec des ajouts de HNO₃ à 0,1 mol.L⁻¹ ou à pH 8 avec des ajouts de KOH à 0,1 mol.L⁻¹. L'ajustement du pH des matrices organiques d'interaction a été réalisé au minimum trois jours avant de commencer l'isotherme de sorption afin de s'assurer de la stabilité du pH. Le pH s'est avéré constant pendant les expériences d'adsorption de la MOD. Afin de mettre en évidence un éventuel effet des sels présents en solution, dans le cas de la matrice *acides fulviques*, les isothermes simplifiées ont été réalisées avec des acides fulviques préparés dans l'eau ultra-pure et dans l'eau synthétique. Les caractéristiques des matrices utilisées sont présentées dans les paragraphes 3.1.3.1 et 3.1.3.2.

3.3.3 Isothermes d'adsorption complètes de la MOD sur les particules sélectionnées

Seules les particules ayant une affinité forte avec la MOD ont été sélectionnées pour la réalisation des isothermes d'adsorption complètes. Les particules pour lesquelles la différence entre la concentration initiale en COD et la concentration finale (après adsorption) est de moins de deux fois la limite de quantification (0,5 mgC.L⁻¹) n'ont pas été sélectionnées pour effectuer les isothermes d'adsorption complètes. Ces isothermes complètes pourront être modélisées et permettront donc de mieux caractériser d'éventuelles différences d'adsorption selon la nature de la MOD. Les isothermes d'adsorption complètes ont été réalisées à pH 8 pour les matrices organiques *acides fulviques* (septembre 2014, préparés dans l'eau synthétique), *Seine-Aval* (février 2014) et *Seine-Centre* (juin 2014). Les caractéristiques des matrices utilisées sont présentées dans les paragraphes 3.1.3.1 et 3.1.3.2.

Au total, 8 concentrations en particules ont été expérimentées (10, 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750 et 1000 mg.L⁻¹), à chaque fois en duplicata.

3.3.4 Caractérisation du fractionnement de la MOD au cours de l'adsorption

Afin de suivre l'évolution de la qualité de la MOD au cours de l'adsorption et afin de caractériser un éventuel fractionnement de la MOD due à l'adsorption sur les particules, le SUVA et la fluorescence 3D de la MOD en solution avant et après adsorption ont été déterminés.

3.3.5 Traitement des données

3.3.5.1 Quantification de l'adsorption du COD

Le pourcentage d'adsorption du COD (% Ads) a été calculé selon l'Équation 14 pour les isothermes d'adsorption à partir de la concentration initiale en COD (C_0) et de la concentration à l'équilibre dans le filtrat ou surnageant (C_e).

Équation 14 :

$$\% \text{ Ads} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

La quantité de carbone organique adsorbée (en mg de carbone organique par gramme de particules) a été calculée pour l'isotherme d'adsorption à partir de l'Équation 15 ci-dessous :

Équation 15 :

$$Q_{ads} = \frac{V_0 (C_0 - C_e)}{m}$$

avec : Q_{ads} la quantité de carbone organique adsorbée à la surface des particules (mgC.g⁻¹), C_0 la concentration initiale en COD (mgC.L⁻¹), C_e la concentration à l'équilibre en COD (mgC.L⁻¹) dans le surnageant ou le filtrat, V_0 le volume de la solution (L) et m la masse en adsorbant (g).

3.3.5.2 Calcul des incertitudes sur la mesure d'adsorption

Dans ce travail expérimental, nous avons apporté un soin particulier aux incertitudes pour n'interpréter que des phénomènes significatifs. L'incertitude sur l'adsorption provient des incertitudes d'expérimentation (pesée des particules, mesure du volume de matrice) et des incertitudes sur les méthodes analytiques. Les incertitudes d'analyse et d'expérimentation ont été calculées à partir de tests de répétabilité en utilisant le test statistique de Student selon l'équation suivante, en considérant un intervalle de confiance de 95%.

Équation 16 :

$$I = \frac{t.s}{\sqrt{n}}$$

Où I est l'incertitude, t le t de Student pour un intervalle de confiance de 95%, s l'écart-type et n le nombre de réplicats.

3.3.5.2.a Calcul des incertitudes expérimentales

L'incertitude sur la pesée des particules a été évaluée par l'Équation 15 en préparant 16 fois un échantillon de goethite de 5 mg et 16 fois un échantillon de 5 mg de charbon actif, et en pesant chaque préparation. L'incertitude a été évaluée à 0,05 mg sur 5 mg, soit une incertitude relative de 0,95%.

L'incertitude sur la mesure du volume réalisée avec une éprouvette graduée de classe A a été évaluée à moins de 0,5%.

3.3.5.2.b Calcul des incertitudes analytiques sur le COD

L'incertitude sur le COD a été évaluée pour chaque point de la gamme étalon avec 10 mesures répétées et en utilisant l'Équation 15, les résultats sont donnés dans le Tableau 13. L'incertitude relative est inférieure à 1,5% pour tous les points de gamme.

Tableau 13 : Incertitudes absolues et relatives sur la mesure des points de la gamme COD avec un intervalle de confiance de 95%

COD (mgC.L ⁻¹)	I (mgC.L ⁻¹)	I%
0,50	0,01	1,36
1,00	0,01	0,74
2,00	0,01	0,54
5,00	0,01	0,20
10,00	0,03	0,28
15,00	0,05	0,32
20,00	0,05	0,23

Afin de calculer l'incertitude analytique dans des conditions plus réalistes et proches de celles de nos échantillons, l'incertitude analytique a aussi été calculée dans le cas de la matrice *acides fulviques* (10 mesures réalisées entre juin et septembre 2014). Nous obtenons une incertitude absolue de 0,35 mgC.L⁻¹ et une incertitude relative de 3,8%. C'est cette incertitude qui a été utilisée pour la suite.

3.3.5.2.c Calcul des incertitudes sur l'adsorption

Selon la loi de propagation des incertitudes, les incertitudes relatives IR sur le pourcentage d'adsorption %Ads et sur la quantité adsorbée Qads sont donnés par l'Équation 17 :

Équation 17 :

$$IR(\%Ads) = IR(C_0) + IR(C_e) \text{ et } IR(Qads) = IR(V_0) + \frac{[I(C_0)+I(C_e)]}{(C_0-C_e)} + IR(m)$$

Avec IR l'incertitude relative, I l'incertitude absolue, C₀ la concentration initiale de la substance adsorbée, C_e la concentration à l'équilibre de la substance adsorbée, V₀ le volume d'interaction et m la masse de particules.

3.3.5.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les données expérimentales ont été représentées en traçant la quantité de CO adsorbée (Q_{ads}) en fonction de la concentration en COD à l'équilibre (COD_{eq}). L'ajustement des modèles

d'adsorption présentés au paragraphe 2.4.2 aux données expérimentales nous a permis de déterminer les constantes liées à ces modèles. L'ajustement a été effectué par régression non linéaire, en utilisant le logiciel d'application CurveExpert (Hyams, 1997).

Le coefficient de corrélation (R^2) ainsi que le MRPE (voir au paragraphe 2.4.3.2, Équation 11) nous ont permis de sélectionner les modèles d'adsorption les plus pertinents pour décrire l'adsorption du carbone organique. Pour chaque isotherme d'adsorption expérimentale, les 3 modèles qui ont permis le meilleur ajustement aux données expérimentales ont été sélectionnés et les constantes obtenues ont été présentées.

4 Résultats et discussion

4.1 Caractérisation physico-chimique de la matière organique dissoute

4.1.1 Caractérisation de la matrice *acides fulviques*

Le Tableau 14 présente les caractéristiques des matrices *acides fulviques* préparées. Le COD est de 9,2 mgC.L⁻¹ dans la matrice de juillet 2014 et de 9,7 mgC.L⁻¹ dans celle de septembre 2014. Le SUVA est élevé (> 4) ce qui témoigne d'un fort caractère aromatique et d'une hydrophobicité élevée en accord avec la littérature (Edzwald, 1993; Leenheer and Croué, 2003). Les acides fulviques n'ont pas été fractionnés mais rappelons que d'après le protocole de l'IHSS pour extraire les acides fulviques, la fraction de COD hydrophobe est théoriquement de 100%.

Tableau 14 : Caractéristiques des matrices *acides fulviques* utilisées pour étudier les interactions entre la MOD et les particules (particules du milieu récepteur et charbon actif en poudre)

Nom d'échantillon	Date d'échantillonnage	Matrice de préparation	Utilisation de matrice	pH ajusté	COD (mgC.L ⁻¹)	SUVA (m ⁻¹ .L.mgC ⁻¹)
Acides fulviques	Juillet 2014	eau synthétique	isothermes simplifiées et complètes	8,0	9,2	4,5
	Septembre 2014	eau ultra-pure	isothermes simplifiées et complètes	8,0	9,7	5,3

Le spectre de fluorescence de la matrice *acides fulviques* présenté Figure 22 comporte 4 bandes de fluorescence : la bande des composés de type protéiques tyrosine (γ), la bande β et les bandes des composés de type humiques (α) et fulviques (α'). Nous pouvons logiquement observer une fluorescence forte des bandes liés aux substances humiques et une fluorescence beaucoup plus faible pour les bandes protéiniques.

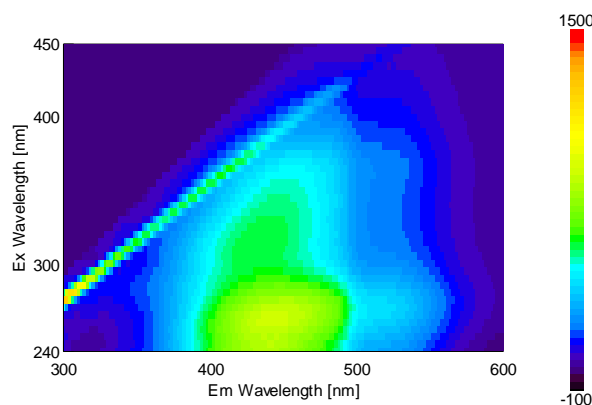


Figure 22 : Spectres de fluorescence de la matrice *acides fulviques* (unités arbitraires)

4.1.2 Caractérisation des rejets traités de la STEP Seine-Aval

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 15, les échantillons prélevés en sortie de la STEP Seine-Aval présentent une concentration en COD deux fois plus importante en hiver (février 2014) qu'en été (juin 2014). Matar (2012) avait déjà observé des résultats similaires avec des concentrations en COD qui variaient de 8 à 17 mgC.L⁻¹ au cours de l'année 2011 et les valeurs les plus élevées en hiver. Les concentrations en COD mesurées en 2014 sont plus faibles (30%) que celles mesurées en 2011 (Matar, 2012a). Concernant le fractionnement du COD, on observe que les fractions non humiques sont prédominantes avec 40 à 48% du COD pour la fraction hydrophiles (HPI) et 23 à 27% pour la fraction transphilique (TPI). La fraction hydrophobe représente entre 29 et 33% du COD. Ces résultats montrant la prédominance des substances non humiques dans les rejets de la STEP Seine-Aval sont en accord avec la littérature (Imai et al., 2002; Matar, 2012a; Benoît Pernet-Coudrier et al., 2011b). Ces résultats sont en accord avec les valeurs de SUVA qui sont faibles et témoignent d'une faible aromaticité pour ce type de MOD.

Tableau 15 : Caractérisation de la matrice *Seine-Aval* utilisée pour l'étude des interactions entre la MOD et les particules (particules du milieu récepteur et charbon actif)

Rejet de Seine-Aval		Utilisation des matrices	Caractérisation des matrices					
Nom échantillon	Date d'échantillonnage	Isothermes	pH	COD (mgC.L ⁻¹)	SUVA (m ² .L.mgC ⁻¹)	% HPO	% TPI	% HPI
Matrice <i>Seine-Aval</i>	févr-14	Simplifiées/ complètes (pH 7-8)	7,9	11	2,2	29	23	48
	juin-14	Simplifiées (pH 4)	3,9	7,5	2,8	33	27	40

Les spectres de fluorescence des échantillons de Seine-Aval prélevés en février et juin 2014 sont présentés en Figure 23. L'échantillon de février présente globalement une intensité de fluorescence plus importante que celle de l'échantillon de juin. Cette intensité plus importante peut être justifiée par la concentration en COD deux fois plus importante pour l'échantillon de février. Toutefois, si nous observons les valeurs des intensités de fluorescence normalisées par la valeur du COD (Figure 24), l'échantillon de juin présente des valeurs plus importantes d'environ 20% pour les bandes α , α' et β . L'intensité de fluorescence de la bande γ est quant à elle plus importante de 38% pour l'échantillon de février. L'échantillon de février présente un profil protéinique, notamment pour la tyrosine (bande γ), plus prononcé que celui de juin. L'échantillon de juin a un caractère humique plus prononcé (bandes α et α') avec des

valeurs 20% plus importantes que l'échantillon de février. L'échantillon de juin a aussi présenté une valeur de bande β plus importante que les bandes α et α' . Cette bande correspond à des composés d'un matériel plus récent de type biologique.

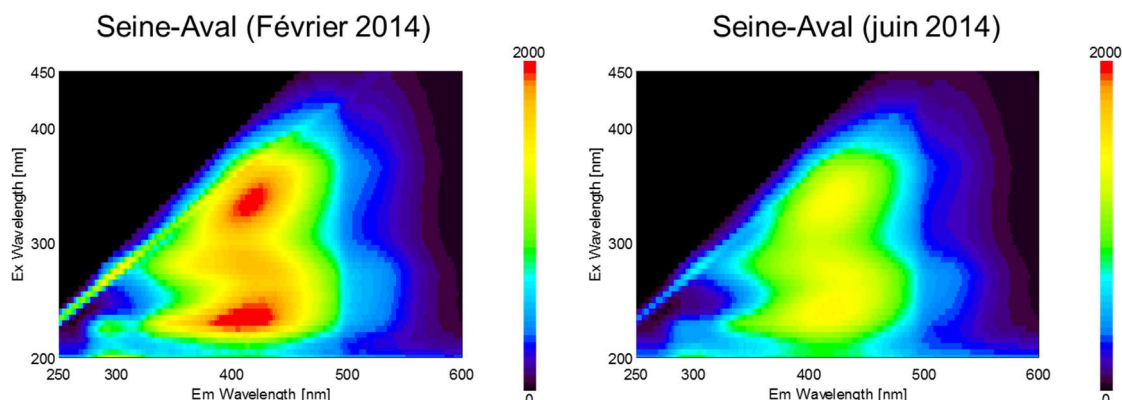


Figure 23 : Spectres de fluorescence des matrices *Seine-Aval* de février et de juin 2014 (unités arbitraires)

Les rapports $I_{\alpha'}/I_{\alpha}$, I_{β}/I_{α} et I_{γ}/I_{α} sont présentés Figure 24. Les rapports $I_{\alpha'}/I_{\alpha}$ et I_{β}/I_{α} sont équivalents entre les deux échantillons. Par contre, il y a une différence nette pour le rapport I_{γ}/I_{α} qui est environ deux fois plus élevé pour l'échantillon de février. Cela indique une nature plus protéinique pour l'échantillon de février. Cela est tout à fait en accord avec les valeurs de SUVA et de fractions HPO plus élevées observées pour l'échantillon de juin traduisant une nature légèrement moins protéinique.

Le BIX est de l'ordre de 0,8 signifiant une forte activité biologique. Le HIX est de 1,07 en février 2014 et de 1,21 en juin 2014. Le HIX inférieur à 4 indique une MOD d'origine biologique.

Dans les deux échantillons la composante protéinique (tyrosine) exprimée par l'intensité de la bande γ est faible. Si l'on devait considérer la valeur du rapport de bande I_{γ}/I_{α} qui est inférieur à 0,75, cela nous indiquerait un caractère humique dominant, en opposition avec l'indice HIX et les résultats du fractionnement selon la polarité. En outre, les travaux de Zeinab Matar (2012) ont montré que la fluorescence des bandes α' et α qui est censée être liée aux substances humiques n'était pas affecté par le passage des échantillons de STEP sur les résines DAX-8. Or, une définition opérationnelle des substances humiques est justement d'être retenues par la résine DAX-8. Il apparaît donc que la MOD de STEP présente une fluorescence forte au niveau des bandes α' et α sans que cela soit nécessairement dû à la présence de substances humiques.

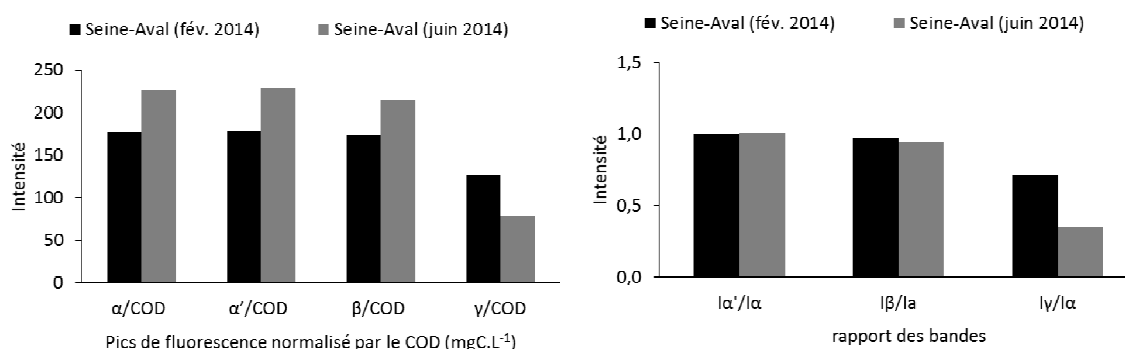


Figure 24 : Intensité de fluorescence des bandes (α , α' , β , γ) normalisées au COD et des rapports de bandes ($I\alpha'/I\alpha$; $I\beta/I\alpha$; $I\gamma/I\alpha$) pour la matrice *Seine-Aval* (échantillons de février et juin 2014)

4.1.3 Caractérisation des rejets traités de la STEP Seine-Centre

Les interactions entre la MOD et le charbon actif ont été étudiées avec l'échantillon de rejet de Seine-Centre prélevé en juin 2014. Les caractéristiques de cet échantillon sont données dans le Tableau 16. Il présente une concentration en COD de 3,2 mgC.L⁻¹ et contient une MOD peu aromatique avec une prédominance de la fraction hydrophile. Comme pour les échantillons issus de la STEP Seine-Aval, l'échantillon de Seine-Centre a une concentration plus faible que celle mesurée par (Matar, 2012a) qui a mesuré une concentration de 6 mgC.L⁻¹ dans les rejets de la STEP Seine-Centre en février 2011.

Tableau 16 : Caractéristiques de la matrice *Seine-Centre* utilisée pour l'étude des interactions entre la MOD et le charbon actif en poudre

Rejet de Seine-Centre		Utilisation de la matrice	Caractérisation de la matrice					
Nom d'échantillons	Date d'échantillonnage	Isothermes	pH	COD (mgC.L ⁻¹)	SUVA (m ¹ .L.mgC ⁻¹)	% HPO	% TPI	% HPI
Matrice <i>Seine-Centre</i>	juin-14	simplifiées et complètes	7,8	3,2	2,7	32	28	40

En Figure 25 est représenté le spectre de fluorescence de l'échantillon de Seine-Centre et en Figure 26 les valeurs des bandes α , α' , β et γ normalisées au COD et les rapports des bandes $I\alpha'/I\alpha$, $I\beta/I\alpha$ et $I\gamma/I\alpha$.

L'échantillon de Seine-Centre présente une fluorescence importante pour les pics α (Ex 340nm/Em 425nm) et α' (Ex 245nm/Em 430nm) supérieure à ce qui est observé pour la bande γ . Comme dans le cas de l'échantillon de la STEP Seine-Aval, la valeur du rapport $I\gamma/I\alpha$ est inférieure à 0,75 ce qui traduit un caractère humique dominant. Le BIX est de l'ordre de 0,96 signifiant une forte activité biologique (BIX < 1). Le HIX est de 3,79 cette valeur étant inférieure à 4, la MO présente serait d'origine biologique ou aquatique bactérienne.

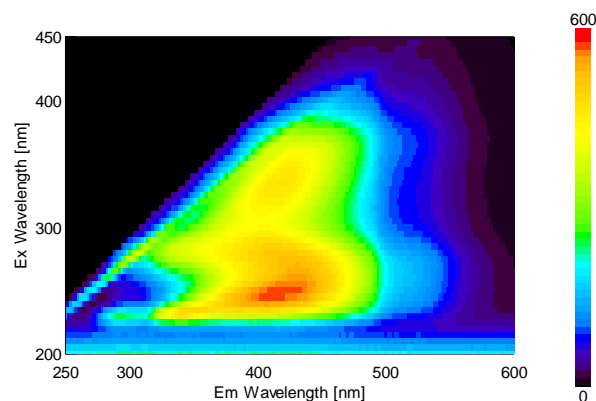


Figure 25 : Spectres de fluorescence de matrice *Seine-Centre* de juin 2014 (unités arbitraires)

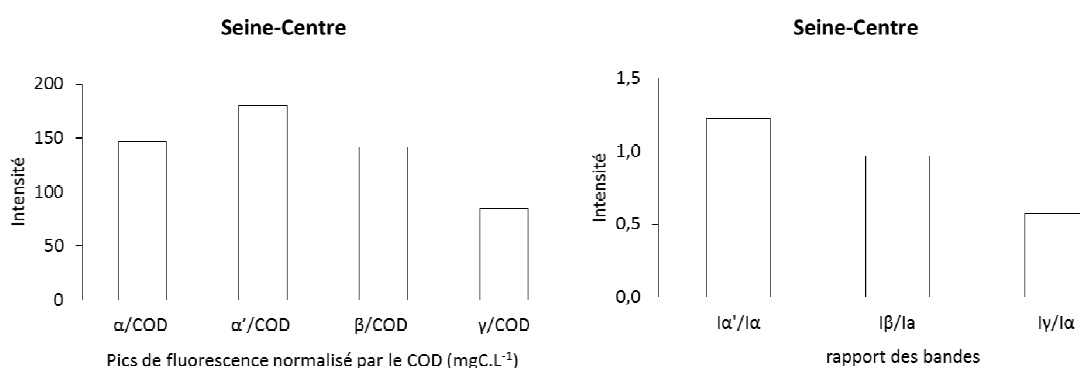


Figure 26 : Intensité de fluorescence des bandes (α , α' , β , γ) et des rapports de bandes ($I_{\alpha'}/I_{\alpha}$; I_{β}/I_{α} ; I_{γ}/I_{α}) divisée par le COD pour chaque bande de fluorescence pour la matrice *Seine-Centre* (juin 2014).

4.1.4 Comparaison des différentes matrices

Afin de comparer entre elles les matrices organiques, les résultats des intensités des bandes de fluorescence sont rassemblés en Figure 27 et les résultats des indices de fluorescence en Figure 28. Les intensités et indices présentés ci-dessous ont été normalisés par rapport aux concentrations COD afin de pouvoir comparer les propriétés de fluorescence de la MOD sans tenir compte de l'effet du COD.

Les matrices présentent des profils de bandes de fluorescence différentes les unes des autres. La matrice *acides fulviques* présente une prédominance de la bande α' (rapport $I_{\alpha'}/I_{\alpha}$ vers 1,5) ce qui témoigne de son caractère fulvique tandis que les matrices *Seine-Aval* et *Seine-Centre* ont des pics α , α' et β d'environ la même intensité. Dans le cas des matrices *Seine-Aval* et *Seine-Centre*, nous pouvons observer des valeurs de bande γ (protéiniques) plus importantes que pour la matrice *acides fulviques*.

Concernant les rapports de bandes (Figure 26), nous observons deux différences principales entre les deux types de matrice : un rapport $I_{\alpha'}/I_{\alpha}$ plus élevé pour les acides fulviques tandis que le rapport I_{γ}/I_{α} qui représente la fraction protéinique par rapport à la composante humique est plus élevé pour les matrices *Seine-Aval* et *Seine-Centre*.

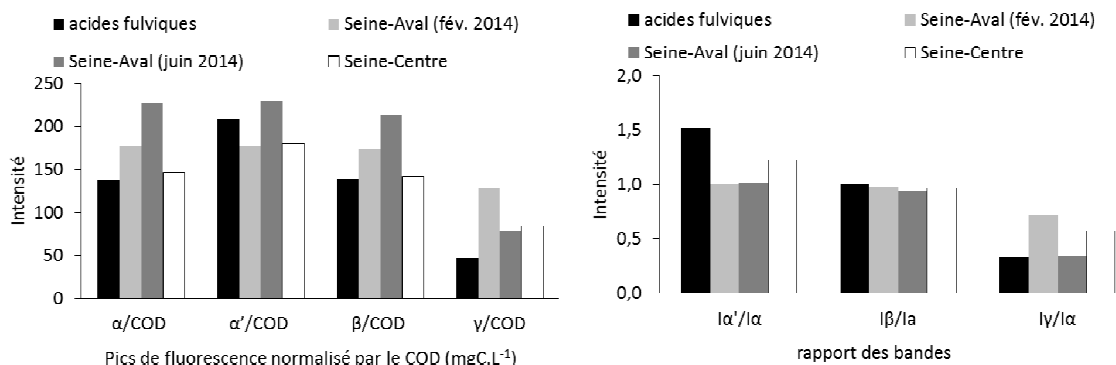


Figure 27 : Pics de fluorescence mesurés pour les échantillons de *Seine-Aval*, *Seine-Centre* et *acides fulviques*

Les indices de fluorescence présentent des valeurs proches pour les deux rejets de stations d'épuration aussi bien pour le HIX, l'indice d'humification qui oscille entre 3,8 et 5,3, que pour le BIX, indice estimant l'activité biologique variant entre 0,8 et 0,9. Les acides fulviques présentent un HIX plus élevé de 6 et un faible indice BIX de 0,4. En comparant avec la littérature (Vacher, 2004), les valeurs élevées de l'indice HIX pour les acides fulviques traduisent les caractéristiques d'un matériel organique humifié. Les valeurs plus faibles comme celles mesurées dans les rejets de STEP (4-6) indiquent un matériel organique de caractère humique terrigène faible, peu mature donc une origine récente et autochtone de la MOD.

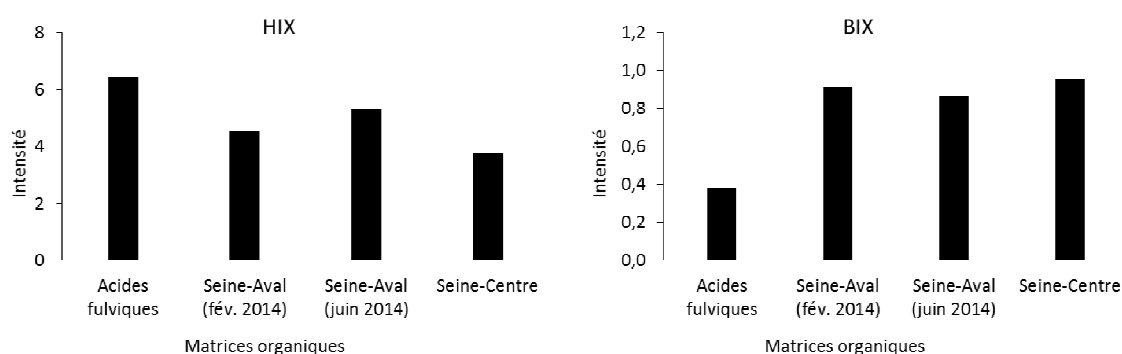


Figure 28 : Indices de fluorescence HIX et BIX déterminés pour les échantillons des matrices organiques de *Seine-Aval*, *Seine-Centre* et *acides fulviques*

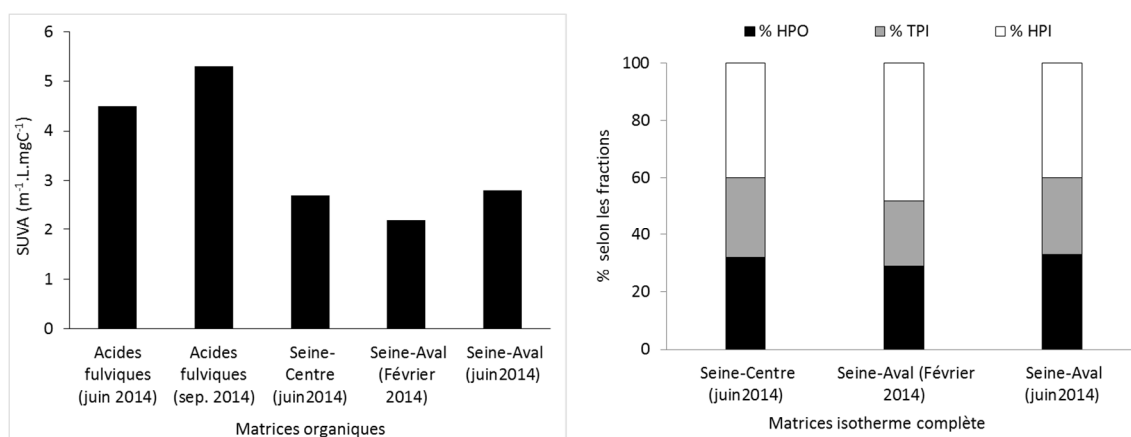


Figure 29 : Valeurs du SUVA et le pourcentage des fractions HPO, TPI et HPI pour les échantillons des matrices organiques de *Seine-Aval*, *Seine-Centre* et *acides fulviques*

Les résultats obtenus en spectrofluorescence 3D sont confirmés par les valeurs de SUVA qui indiquent une faible aromaticité des matrices *Seine-Aval* et *Seine-Centre* par rapport à l'aromaticité des acides fulviques (Figure 29). Le fractionnement du COD selon la polarité confirme la prépondérance des fractions non humiques pour les matrices *Seine-Aval* et *Seine-Centre* avec une fraction hydrophobe inférieure à 35% (Figure 29).

4.2 Caractérisation des particules

Les particules utilisées dans le cadre de cette étude ont été préalablement caractérisées par différentes techniques décrites au paragraphe 3.2.1.

4.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats obtenus en DRX ont permis de caractériser la cristallographie des particules étudiées. La Figure 30 présente ces résultats sous forme de diffractogrammes pour chaque type de particule étudié, avec les positions théoriques des phases minérales pures. La calcite, le quartz et la goethite sont bien des phases pures à 100% puisqu'on n'observe pas de pic supplémentaire aux pics correspondant aux phases minérales pures.

La SW2-Na-MMT présente une identification plus complexe puisqu'elle contient également deux autres types d'argiles : la saponite qui est également une smectite et l'halloysite avec un pic à 10\AA typique de l'halloysite hydratée (Joussein *et al.*, 2005). Elle contient en outre du quartz. Selon Yamada *et al.* (1991) il est possible d'avoir du quartz et de la saponite dans des échantillons de Na-MMT car les argiles naturelles peuvent contenir de l'alumine, de la silice, du fer et de l'oxyde de magnésium (Nayak and Singh, 2007).

Le charbon actif en poudre (PB170) est un mélange de carbone amorphe et cristallisé. C'est pour cette raison que les pics à $26-43\text{\AA}$, typiques du carbone, sont de faible intensité. L'échantillon présente aussi des signaux caractéristiques du quartz. Ces résultats sont en accord avec la caractérisation réalisée par (Rey *et al.*, 2012) qui a également observé des pics de quartz et une faible intensité (ou même l'absence) des pics à $26-43\text{\AA}$, ce qui est dû à une faible dimension du domaine graphitique.

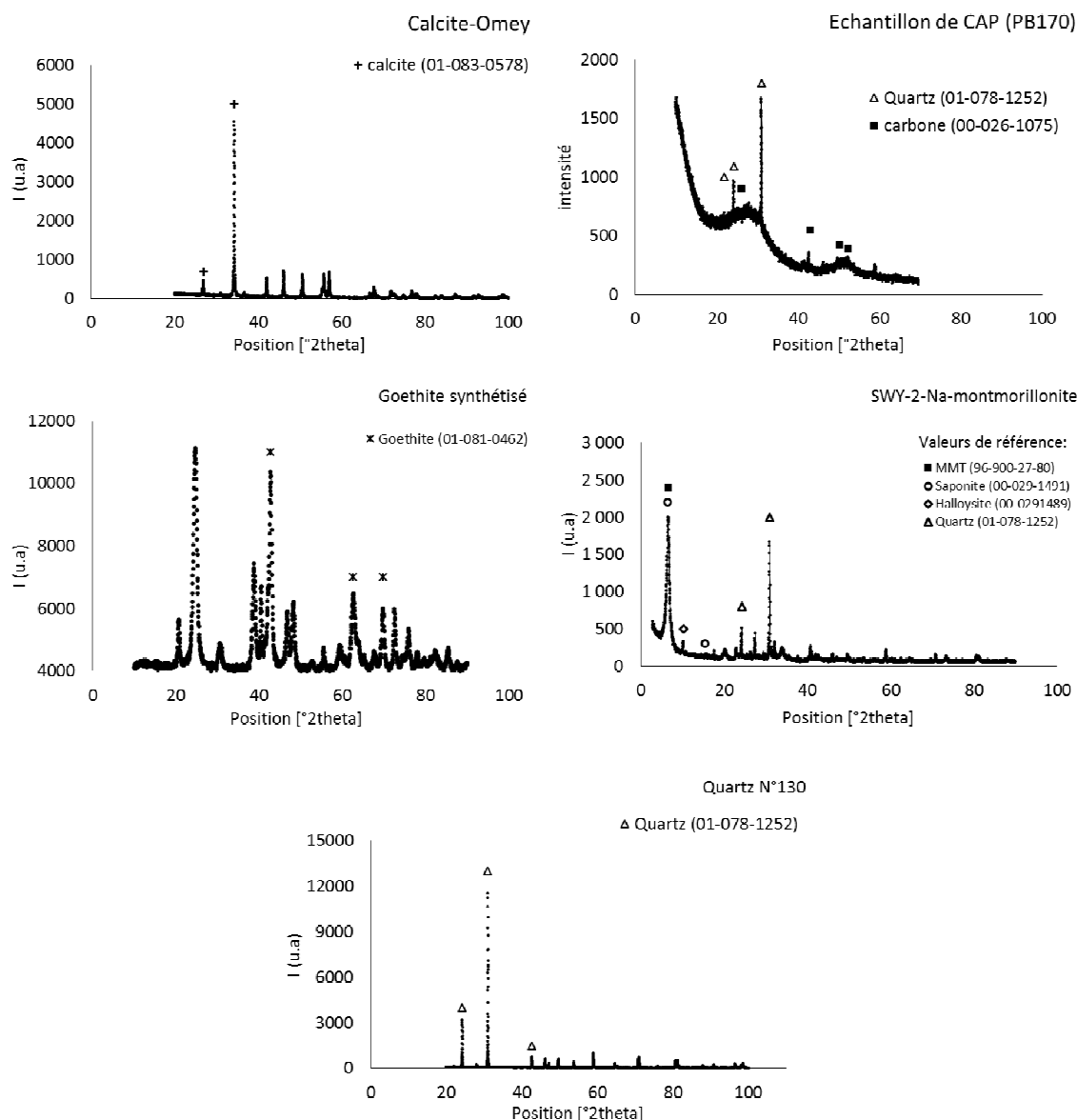


Figure 30 : Diffractogrammes de la calcite Omey, du charbon actif en poudre (PB170), de la goethite, de la SWY-2-Na-montmorillonite et du quartz N°130 avec les valeurs représentatives des phases pures présentes dans les échantillons selon la base de données « Inorganic crystal structure database- ICSD »

4.2.2 Mesure de la surface spécifique (BET)

Les valeurs des surfaces spécifiques mesurées pour les particules sont présentées dans le Tableau 17. Les mesures de surface spécifique ont confirmé que le charbon actif en poudre est la particule avec la plus importante surface spécifique avec plus de $900 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ soit 10 fois plus que la goethite. La MMT, la calcite et le quartz ont une surface spécifique inférieure à $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et quasi nulle pour le quartz.

Tableau 17 : Caractérisation des particules par la surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)

Particule	BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Charbon actif en poudre	919
Goethite	89,6
Montmorillonite	14,4
Calcite	6,76
Quartz	0,26

Dans le cas de la MMT, la valeur retrouvée est inférieure d'un facteur 2 à ce qui est annoncé par le fournisseur, la Clays Mineral Society ($31,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Il est possible que l'étape du lavage, en éliminant les plus fines particules, soit à l'origine de cette diminution de la surface spécifique.

La surface spécifique du charbon actif en poudre, mesurée à $919 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, est en accord avec la littérature, par exemple Mailler *et al.* (2015) ont déterminé une surface spécifique de $957 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour ce même charbon actif.

La surface spécifique de la goethite a été mesurée à $90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, cette valeur mesurée est proche de celle donnée par Hiemstra *et al.* (1989) synthétisée dans les mêmes conditions. La goethite (GOE94) étudiée par Villalobos *et al.* (2009) a une surface spécifique de $94 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ très proche de celle mesurée dans notre cas.

La calcite a une surface spécifique de $6,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ce qui est une valeur supérieure à celles rencontrées dans la littérature, par exemple la valeur de $0,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ mesurée par (Shirvani *et al.*, 2006). Le quartz a une surface spécifique très faible de $0,26 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, Subramaniam *et al.* (2003) a déterminé une surface spécifique plus importante de $5,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

4.2.3 Charge de surface et point de charge nulle des particules à partir du profil de la mobilité électrophorétique

Les profils électrophorétiques des différentes particules ont été étudiés en fonction du pH et en fonction de la matrice organique et minérale dans le but de déterminer quelle est la charge de surface des particules lors des différentes interactions réalisées et quelle est l'influence de la MOD sur cette charge de surface. L'échantillon de *Seine aval* est celui de juin 2014. La matrice *acides fulviques* (juillet 2014) a été préparée dans l'eau synthétique. Le point de charge nulle a été mesuré et comparé avec la littérature. Les profils de mobilité électrophorétiques sont présentés Figure 31 et Figure 32 et la charge de surface des particules en fonction du pH et de la matrice dans le Tableau 18.

Comme le montrent la Figure 31, la Figure 32 et le Tableau 18, la MMT et le quartz sont chargés négativement quels que soient le pH et la matrice, il y n'a donc pas d'effet ni du pH, ni de la MOD sur le signe de leur charge de surface.

Nous avons eu des problèmes analytiques pour la détermination du PCN de la calcite, par conséquent nous allons utiliser dans ce manuscrit des valeurs de PCN qui proviennent de la littérature. Le PCN de la calcite est de l'ordre de 9 selon la littérature (Churchill *et al.*, 2004). Nous considérerons donc qu'au pH auquel nous travaillons (pH 8), la calcite est toujours chargée positivement.

Le quartz et la silice ont selon Sposito (1989) un PCN compris entre 2 et 3. Dans notre étude le quartz est chargé négativement entre pH 4 et pH 8 ce qui est cohérent avec des valeurs de PCN comprises entre 2 et 3. La surface de la MMT est chargée négativement à tous les pH testés (2 à 12), en accord avec les travaux de (Tombacz *et al.*, 2004).

Dans l'eau ultra-pure, le charbon actif est positif à pH acide et négatif à pH plus basique avec un PCN d'environ 5. En présence de sels (eau synthétique) et de MOD, la charge de surface du charbon actif devient négative quel que soit le pH.

La goethite a un PCN d'environ 9 dans l'eau ultra pure. Cette valeur est proche de la valeur 9,6 trouvée par Hiemstra *et al.* (1989) mais légèrement supérieure à celles mesurées par Sigg *et al.* (2006) et Sposito (1989) comprises entre 7 et 8. Dans l'eau synthétique, la goethite est chargée positivement à tous les pH étudiés (2,7 à 10). Dans les matrices organiques, la charge de surface est toujours négative et le PCN est donc inférieur à 4. Cela met en évidence l'influence de la MOD sur la charge de surface de la goethite.

D'une manière générale, l'influence de la MOD sur la charge des particules est assez faible pour le quartz, la MMT et la calcite. À l'opposé, dans le cas la goethite et du charbon actif en poudre, la MOD semble jouer un rôle important en maintenant négative la surface de ces particules même à pH acide. Le rôle de la nature de la MOD n'a pas pu être mis en évidence ici.

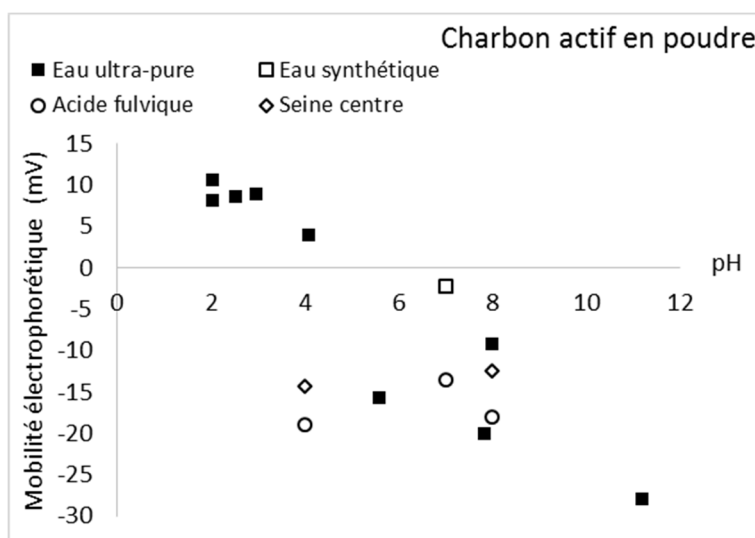


Figure 31 : Mobilité électrophorétique du charbon actif en poudre (PB170) à différents pH et en matrice eau synthétique, eau ultra-pure, acides fulviques, Seine-Aval et Seine-Centre.

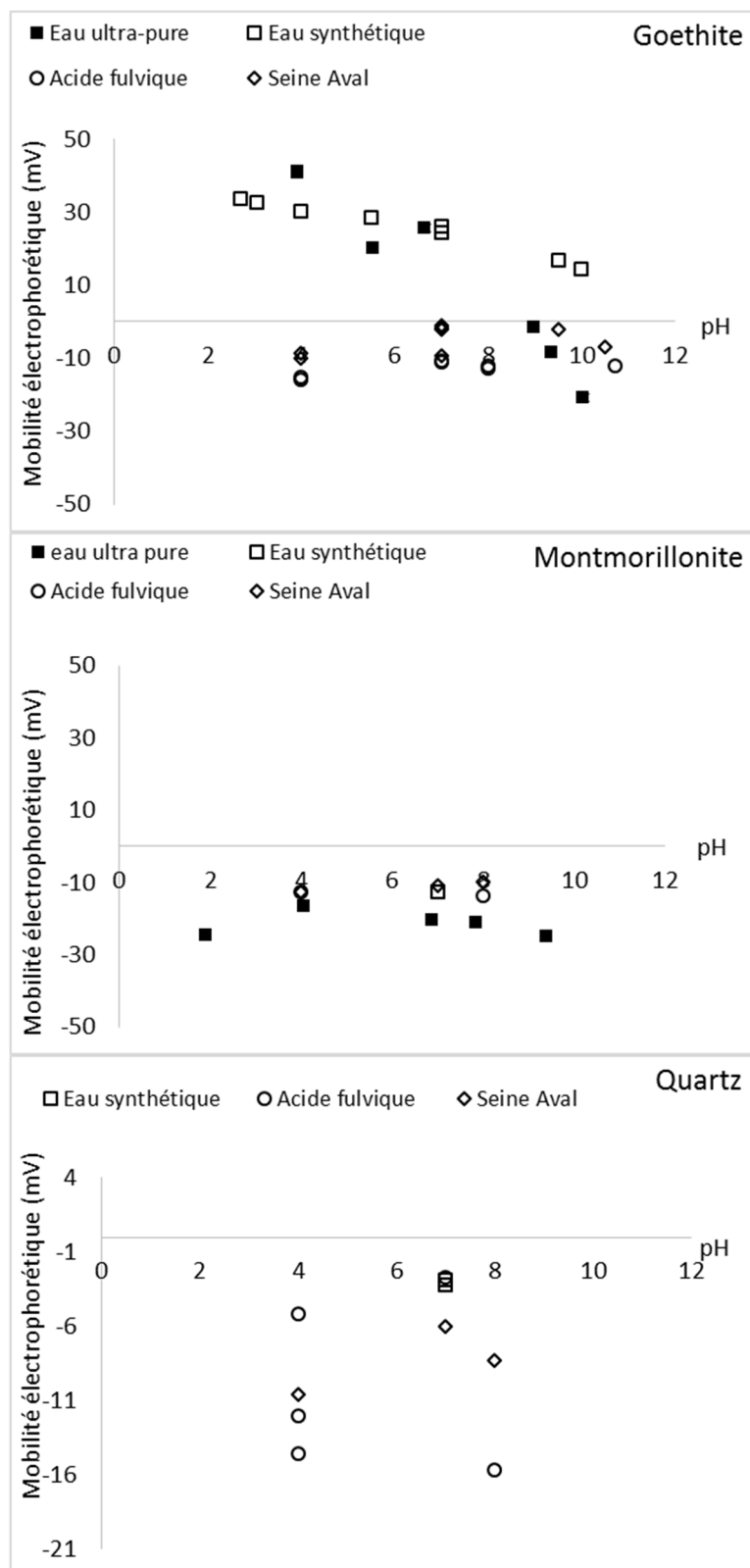


Figure 32 : Mobilité électrophorétique de la goethite, de la SWY-2-Na-montmorillonite et du quartz N°130 à différents pH et en matrice *eau synthétique*, *eau ultra-pure*, *acides fulviques*, *Seine-Aval* et *Seine-Centre*

Tableau 18 : Charges de surface des particules utilisées pour les isothermes d'adsorption en fonction des matrices utilisées minérales (*eau ultra-pure* et *eau-synthétique*) et organiques (*acides fulviques*, *Seine-Aval* et *Seine-Centre*) et du pH

Matrices	<i>Eau ultra-pure</i>		<i>Eau synthétique</i>		<i>Seine-Aval</i>		<i>Acides fulviques</i>		<i>Seine-Centre</i>	
Particules	pH 4	pH 8	pH 4	pH 7	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8
Calcite	(+)	(+)	(+)	(+)						
Charbon actif en poudre	(+)	(-)		(-)			(-)	(-)	(-)	(-)
Quartz				(-)	(-)	(-)	(-)	(-)		
Goethite	(+)	(+)	(+)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)		
Montmorillonite	(-)	(-)		(-)	(-)	(-)	(-)	(-)		

4.2.4 Comparaison des différentes particules

La surface spécifique est très variable d'une particule à l'autre suivant l'ordre : charbon actif > goethite > MMT > calcite > quartz. Cette caractéristique va influencer les interactions en contrôlant la surface possible d'interaction entre la MOD et la surface des particules.

La charge de surface des particules est globalement négative pour tous les pH et dans toutes les matrices dans le cas du quartz et de la MMT. Dans le cas du charbon actif en poudre et de la goethite, la MOD a une influence tout à fait notable sur la charge de surface. En effet, en matrice minérale, la charge de surface est positive à pH acide et négative à pH basique tandis qu'en matrice organique, la charge de surface est négative à tout pH. La présence de MOD modifie donc la charge de surface de la goethite et du charbon actif en poudre. Nous pouvons noter que l'influence de la MOD sur la charge de surface des particules ne dépend pas de la nature de la MOD puisque les effets observés dans les matrices *Seine-Aval* (ou *Seine-Centre*) et *acides fulviques* sont très peu différents. Ces résultats sont très intéressants pour la suite car la charge de surface peut fortement influencer les mécanismes d'adsorption des micropolluants par les particules (Chapitres 2 et 3)

4.3 Isothermes d'adsorption simplifiées de la matière organique dissoute sur les particules : calcite, quartz, montmorillonite, goethite et charbon actif en poudre

L'adsorption des substances humiques a été étudiée par la communauté scientifique et les mécanismes d'interaction mis en jeu sont aujourd'hui globalement bien connus. Toutefois, la grande majorité des travaux réalisés ont étudié ces processus dans les sols. Les travaux réalisés en milieu aquatique ont été le plus souvent réalisés à des concentrations en particules et en substances humiques très élevées et peu représentatives du milieu aquatique récepteur. En outre ces travaux ont été réalisés principalement avec de la MOD d'origine naturelle et la capacité des particules à adsorber la MOD urbaine a été très peu documentée.

L'adsorption de la MOD par les particules du milieu récepteur et le charbon actif a été réalisée en duplicata (A et B) à deux pH 4 et 8. Les acides fulviques ont été préparés dans deux types de matrice : en eau ultra-pure (EUP) et dans une eau synthétique (ES) riche en sels. Les résultats d'adsorption sont présentés dans les deux cas. Les résultats sont présentés séparément par type de particule.

Les résultats sont présentés dans les Figure 33 à Figure 37 pour l'adsorption du COD dans les matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval* par les particules du milieu récepteur (MMT, quartz, calcite et goethite). Les résultats d'adsorption des deux types de MOD par le charbon actif en poudre sont présentés en Figure 38 et Figure 39. Les résultats sont présentés sous la forme d'un pourcentage d'adsorption du COD sur les particules à deux niveaux de concentration en particules (niveaux faible et élevé, voir paragraphe 3.3.2). Les résultats ont une incertitude de mesure d'environ 5% et l'incertitude relative ont été calculée pour les résultats d'adsorption réalisés en duplicata d'après la méthode décrite au paragraphe 3.3.5.2.c.

4.3.1 Isothermes d'adsorption simplifiées de la MOD sur la goethite

L'adsorption du COD dans les matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval* par la goethite est présentée en Figure 33.

L'adsorption du COD sur la goethite dans la matrice *acides fulviques* a varié fortement (5 à 79%) en fonction du pH, de la matrice d'interaction et de la quantité de particules. Aux deux pH testés et dans les deux matrices étudiées la fraction de COD adsorbée augmente d'un facteur 2 à 4 avec la concentration en particules.

En comparant l'adsorption du COD en matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau ultra-pure et dans l'eau synthétique, il apparaît que l'adsorption du COD augmente avec la force ionique surtout pour les interactions réalisées à pH 8. Il y a par exemple environ 59% d'adsorption de plus à une dose élevée en goethite en présence de sels à pH 8. À pH 4, à un niveau élevé en goethite, l'influence de sels est moins importante, la différence est de moins de 4%.

Concernant l'adsorption du COD en matrice *Seine-Aval*, nous observons qu'à un niveau faible de goethite, l'adsorption est inférieure à 10% à pH 8 et nulle à pH 4. À un niveau de concentration plus élevée en goethite, l'adsorption augmente pour les deux pH étudiés, elle atteint 38% à pH 4 et 15% à pH 8.

Afin de comparer l'adsorption du COD en matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval*, nous prenons en compte les acides fulviques préparés dans la matrice *eau synthétique* dans la mesure où cette matrice se rapproche, en termes de force ionique, de la matrice *Seine-Aval*. Au niveau élevé de goethite et à pH4, l'adsorption du COD en matrice *acides fulviques* est supérieure de 111% comparée à l'adsorption du COD en matrice *Seine-Aval*. À pH 8 et à un niveau élevé de goethite, l'adsorption du COD en matrice *acides fulviques* en présence de sels est supérieure d'environ 258% à celle observée en matrice *Seine Aval*.

Les résultats obtenus concernant l'adsorption des acides fulviques sont en accord avec la littérature. Selon les données de la littérature, l'adsorption de la MOD en général, et des acides fulviques en particulier, est fortement dépendante du pH. En effet la protonation des groupements acides de la MOD en solution et la protonation des groupements de surface de la goethite dépendent directement du pH. Les charges des groupements fonctionnels acides de la MOD et de la goethite en solution et donc les processus d'adsorption dépendent étroitement du pH (Weng *et al.*, 2006).

À pH 4, qui est largement inférieur au PCN de la goethite, les charges de surface de la goethite sont positives. À ce pH, les acides fulviques présentent une charge négative se rapprochant de la neutralité étant donné que les groupements phénoliques sont protonés mais qu'une partie des groupements carboxyliques peut encore être déprotonée. Cela favorise une

adsorption importante des acides fulviques par la goethite presque sans influence de la force ionique. En effet, l'adsorption des acides fulviques par la goethite à pH 4 présente un écart de moins de 10% entre les interactions avec et sans sel, que ce soit à faible ou forte concentration en particules. Ces résultats sont en accord avec la littérature. Par exemple Filius *et al.* (2000) ont montré, à pH acide, une adsorption très importante des acides fulviques sans influence notable de la présence de sels.

Par contre, à pH 8, une influence de la présence de sels sur l'adsorption des acides fulviques par la goethite a été observée. La présence de sels augmente l'adsorption d'environ 340% à faible concentration en particules et de 155% à concentration élevée. À ce pH, les acides fulviques sont négativement chargés. Dans le cas de la goethite, il est délicat de s'avancer sur la charge de surface mais quoi qu'il en soit, la charge de surface se rapproche de la neutralité et peut être même légèrement négative. L'adsorption des acides fulviques par la goethite est donc nettement moins favorisée qu'à pH4 et dans ce cas la force ionique va jouer un rôle plus important. La présence de sels va permettre de diminuer la répulsion électrostatique entre les acides fulviques et la goethite et donc favoriser l'adsorption (Filius *et al.*, 2000; Weng *et al.*, 2007, 2006).

En outre, la conformation de la MOD est influencée par le pH et la force ionique (Murphy *et al.*, 1994). La protonation des groupements carboxyliques de la MOD à pH acide va diminuer sa solubilité (Newcombe and Drikas, 1997a) et peut par conséquent favoriser l'adsorption de la MOD sur les particules. D'après Baalousha *et al* (2006) l'augmentation de la force ionique, notamment en pH basique, provoque une neutralisation des charges de la MOD ce qui va modifier la conformation de la MOD. La diminution des répulsions électrostatiques entre les différents groupements fonctionnels de la MOD pourra faciliter la compaction des molécules organiques et donc favoriser son adsorption.

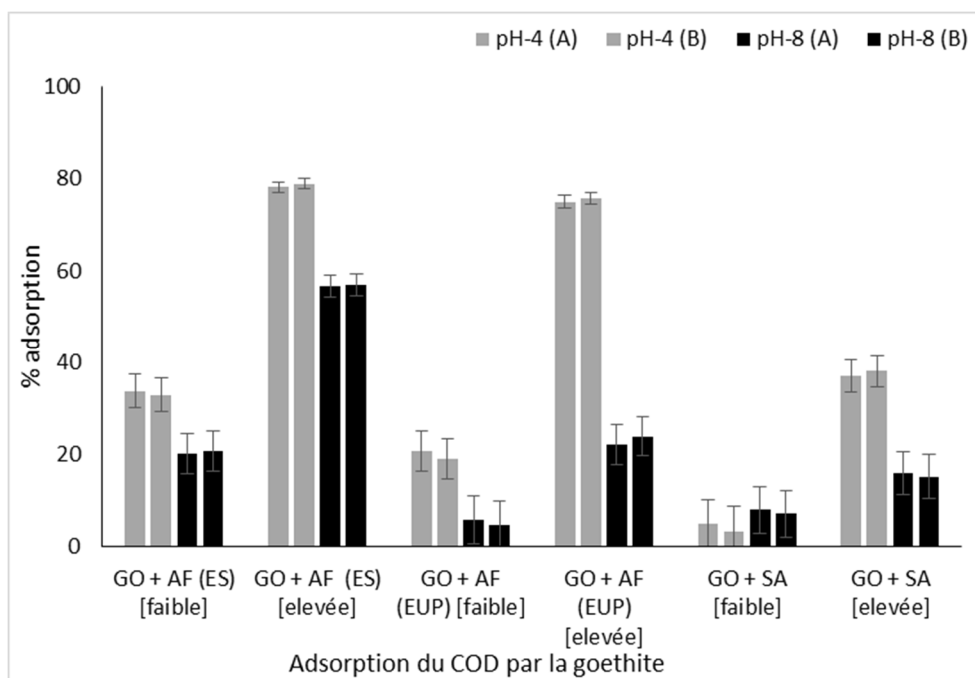


Figure 33 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices *acides fulviques* (AF) et *Seine Aval* (SA) par la goethite aux niveaux faible (100 mg.L⁻¹) et élevé (500 mg.L⁻¹) à deux pH 4 et 8. Les deux valeurs de duplicata sont représentées sur les graphiques (A et B). La matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau synthétique est notée AF (ES) tandis que la matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau ultra-pure est notée AF (EUP).

Les mécanismes d'adsorption de la MOD par la goethite évoqués ci-dessus aux différentes conditions de pH et de force ionique sont résumés sur le schéma de la Figure 34.

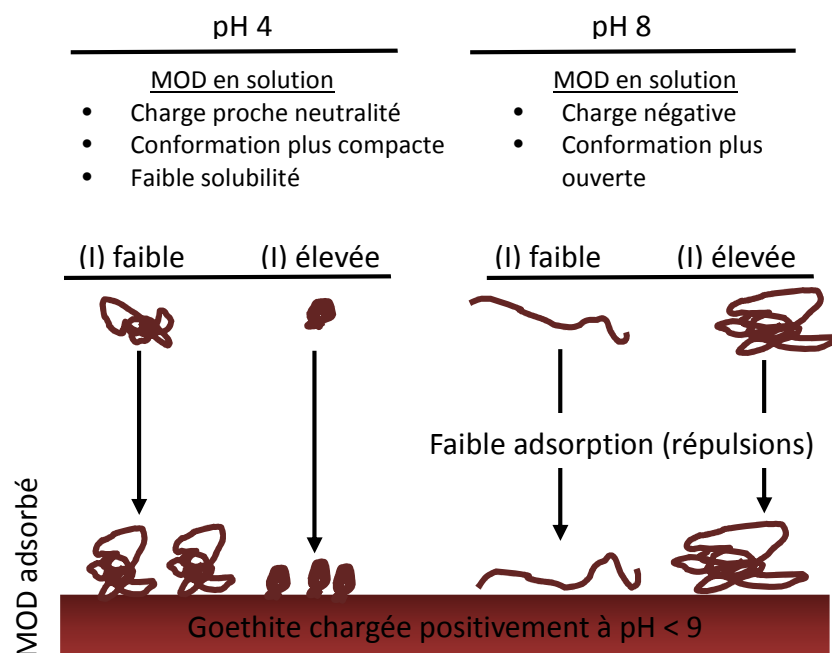


Figure 34 : Mécanismes d'adsorption des acides fulviques par la goethite à différents pH (4 et 8) à une force ionique (I) faible ou élevée.

La goethite a présenté un maximum de 80% d'adsorption des acides fulviques à la concentration élevée en particules et un maximum de 40% d'adsorption de la MOD Seine-Aval. Cette affinité plus forte de la goethite pour la MOD naturelle peut être due à sa plus grande hydrophobicité et également à sa taille moléculaire plus importante. En effet, selon Gu *et al.* (1995), les molécules de taille plus importante à caractère hydrophobe ont été préférentiellement adsorbées par rapport aux molécules plus petites et hydrophiles.

4.3.2 Isothermes d'adsorption simplifiées de la MOD sur la montmorillonite

L'adsorption du COD en matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval* par la MMT (MMT) est présentée en Figure 35. L'adsorption du COD en matrice *acides fulviques* par la MMT est quasiment nulle quelles que soient les conditions de concentration en MMT, de pH et de force ionique. En matrice *Seine-Aval*, l'adsorption du COD par la MMT à pH 4 est de l'ordre de 15 à 20%. À pH 8, il y n'a pas eu d'adsorption significative du COD.

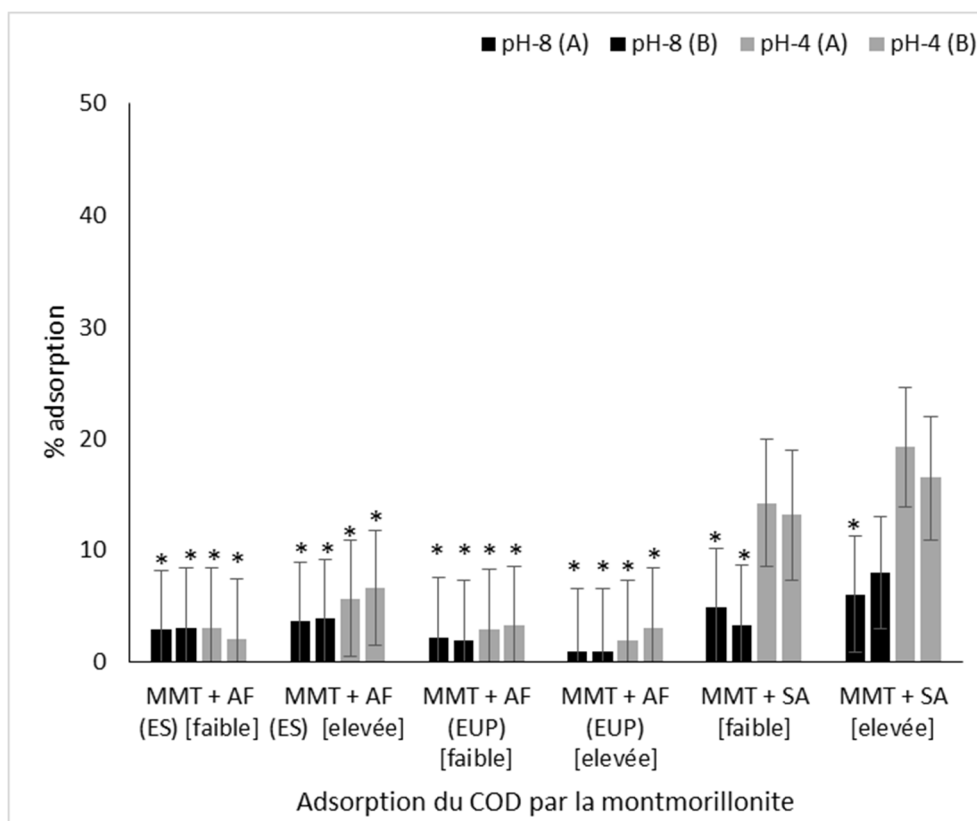


Figure 35 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices *acides fulviques* (AF) et *Seine Aval* (SA) par la montmorillonite aux niveaux faible (100 mg.L⁻¹) et élevé (500 mg.L⁻¹) à deux pH 4 et 8. Les deux valeurs de duplicatas sont représentées sur les graphiques (A et B). La matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau synthétique est notée AF (ES) tandis que la matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau ultra-pure est notée AF (EUP). Le symbole (*) correspond à une adsorption nulle.

La faible adsorption de la MOD, et des acides fulviques en particulier, observée dans notre étude ne peut pas être imputée au temps d'interaction car d'après d'autres études l'équilibre d'adsorption est atteint en un temps très court, de l'ordre de l'heure (Arnarson and Keil, 2000) ou moins de 24 heures (Majzik and Tombácz, 2007). Par contre cette faible adsorption pourrait être imputée aux faibles concentrations en particules et en MOD utilisées ici. En effet, la plupart des études ont été réalisées pour l'étude des sols dans lesquels les concentrations sont plus élevées. Par exemple Zhang *et al.* (2012) a réalisé des isothermes d'adsorption avec des niveaux plus élevés de concentration en MMT et en acides humiques et fulviques (jusqu'à 200 mg.L⁻¹). Il faut noter également que la surface spécifique de la MMT utilisée dans cette thèse est faible, inférieure à 15 m².g⁻¹ alors que dans d'autres études, la MMT utilisée peut avoir une surface spécifique de l'ordre la centaine de m².g⁻¹ (Zhou *et al.*, 1994).

4.3.3 Isothermes d'adsorption simplifiées de la MOD sur la calcite

L'adsorption du COD par la calcite dans les matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval* est présentée Figure 36 uniquement à pH8. La calcite n'adsorbe pratiquement pas le COD que ce soit en matrice *acides fulviques* ou *Seine-Aval*. Il n'apparaît pas de différence significative d'adsorption selon la nature de la MOD.

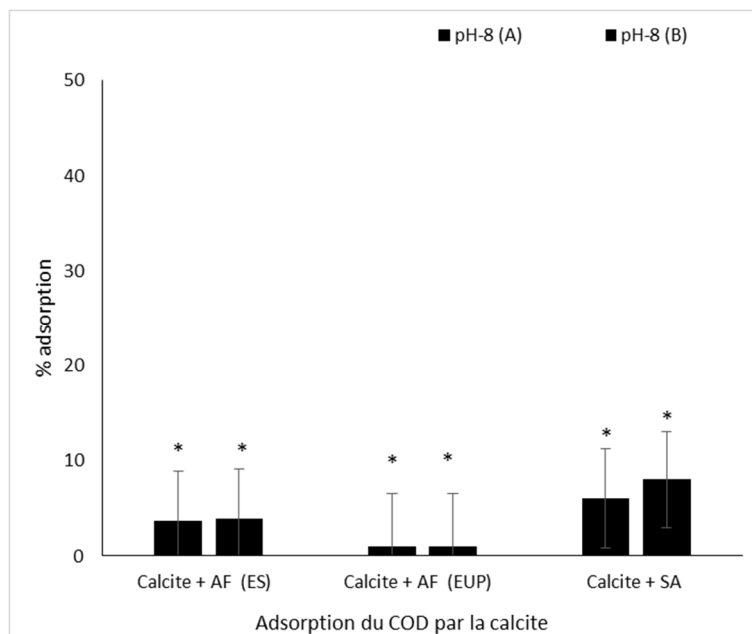


Figure 36 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices *acides fulviques* (AF) et *Seine Aval* (SA) par la calcite (1000 mg.L⁻¹) à pH 8. Les deux valeurs de duplicatas sont représentées sur les graphiques (A et B). La matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau synthétique est notée AF (ES) tandis que la matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau ultra-pure est notée AF (EUP). Le symbole (*) correspond à une adsorption nulle.

4.3.4 Isothermes d'adsorption simplifiées de la MOD sur le quartz

L'adsorption du COD par le quartz en matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval* est présentée Figure 37. Le quartz n'adsorbe pas le COD en matrice *acides fulviques*, quelles que soient les conditions étudiées. L'adsorption du COD de *Seine-Aval* est nulle à pH 8 et inférieure à 10% à pH 4.

Le quartz est peu réactif vis-à-vis des *acides fulviques*, à cause de la faible densité des groupes réactifs présents sur sa surface et de sa faible surface spécifique (0,26 m².g⁻¹). Une très faible adsorption a été quantifiée dans ce travail. Le quartz présente un faible pourcentage (<10%) d'adsorption de la MOD urbaine à pH 4 comme à pH 8, quelle que soit la concentration en particules.

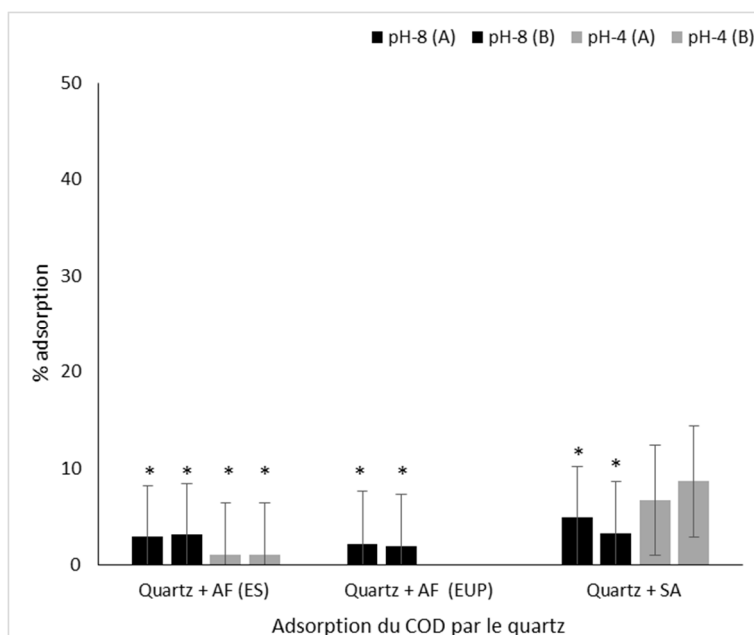


Figure 37 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices *acides fulviques* (AF) et *Seine Aval* (SA) par le quartz aux niveaux faible (100 mg.L⁻¹) et élevé (500 mg.L⁻¹) à pH 4 et 8. Les deux valeurs de duplicatas sont représentées sur les graphiques (A et B). La matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau synthétique est notée AF (ES) tandis que la matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau ultra-pure est notée AF (EUP). Le symbole (*) correspond à une adsorption nulle.

4.3.5 Isothermes d'adsorption simplifiées du charbon actif en poudre

L'adsorption du COD par le charbon actif en poudre est présentée en Figure 38 pour la matrice *acides fulviques* et en Figure 39 pour les matrices *Seine-Centre* et *Seine-Aval*.

L'adsorption du COD en matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau ultra-pure à pH 4 est de 46% à une faible dose en CAP et de 79% à une dose élevée. À pH 8 l'adsorption est moins importante : 28% à une faible dose et de 49-56% à une dose élevée en CAP.

L'adsorption du COD à pH 4 en matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau synthétique est plus élevée avec 60% d'adsorption à faible dose en CAP et 95% à un niveau élevé en CAP. À pH 8 il y a moins d'adsorption à faible dose en CAP avec 40-45% d'adsorption. Par contre à un niveau élevé en CAP, l'adsorption reste très forte (92%). Le pH a donc un effet important sur l'adsorption avec une adsorption nettement plus faible à pH 8 surtout à faible force ionique. L'écart d'adsorption selon le pH est plus faible à force ionique élevée surtout au niveau élevé en CAP, pour lequel l'adsorption du COD en matrice *acides fulviques* est similaire aux deux pH.

L'adsorption du COD en matrice *acides fulviques* est plus importante à force ionique élevée quels que soient le pH et le niveau de concentration en CAP. Nous pouvons noter toutefois que l'influence de la force ionique semble plus importante à pH 8. Par exemple, au niveau élevé de CAP, à pH 4 il y a environ 21% d'adsorption de plus à force ionique élevée tandis qu'à pH 8, l'adsorption augmente de 83% en matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau synthétique comparé au cas de la matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau ultra-pure.

L'adsorption du COD en matrice *acides fulviques* par le CAP est donc fortement influencée par le pH, la force ionique et la dose de charbon actif. La présence de sels favorise

l'adsorption des acides fulviques sur le CAP. L'influence des sels est plus importante à pH 8. Ces résultats sont en accord avec le travail de (Newcombe *et al.*, 1997).

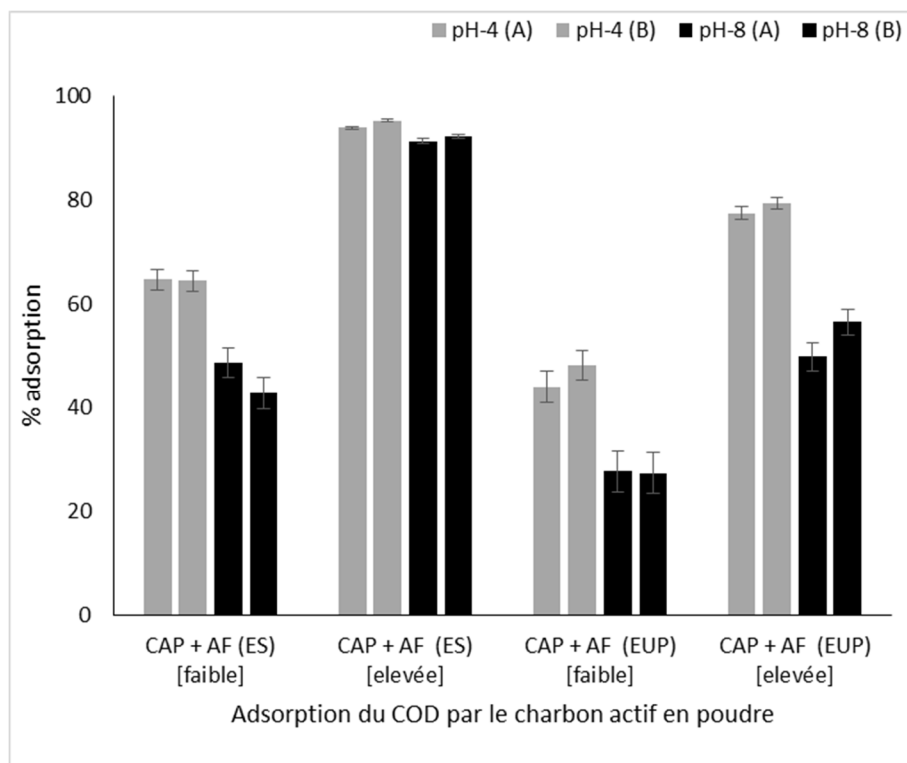


Figure 38 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices *acides fulviques* (AF) par le charbon actif en poudre aux niveaux faible (100 mg.L^{-1}) et élevé (500 mg.L^{-1}) à deux pH 4 et 8. Les deux valeurs de duplicata sont représentées sur les graphiques (A et B). La matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau synthétique est notée AF (ES) tandis que la matrice *acides fulviques* préparée dans l'eau ultra-pure est notée AF (EUP).

Les résultats d'adsorption du COD en matrice *Seine-Aval* et *Seine-Centre* par le CAP aux pH 4 et 8 sont présentés Figure 39. Notons qu'ici, que ce soit dans le cas de la matrice *Seine-Centre* ou *Seine-Aval*, la force ionique est élevée. À pH 4, l'adsorption du COD en matrice *Seine-Centre* à un niveau faible de CAP est de 75% et de 85% à un niveau élevé. À pH 8, l'adsorption est similaire pour le niveau élevé de CAP mais légèrement plus faible au niveau de concentration faible en CAP (55-67%). Dans le cas de la matrice *Seine-Aval*, les résultats obtenus sont tout à fait similaires mise à part une adsorption légèrement plus faible (-39%) observée à pH 8 au faible niveau de CAP.

Comme nous l'avons observé en matrice *acides fulviques* (préparée dans l'eau synthétique), l'effet du pH sur l'adsorption du COD n'est visible qu'au niveau faible de CAP. À une dose plus élevée, l'adsorption très importante n'est pas influencée de manière visible par le pH.

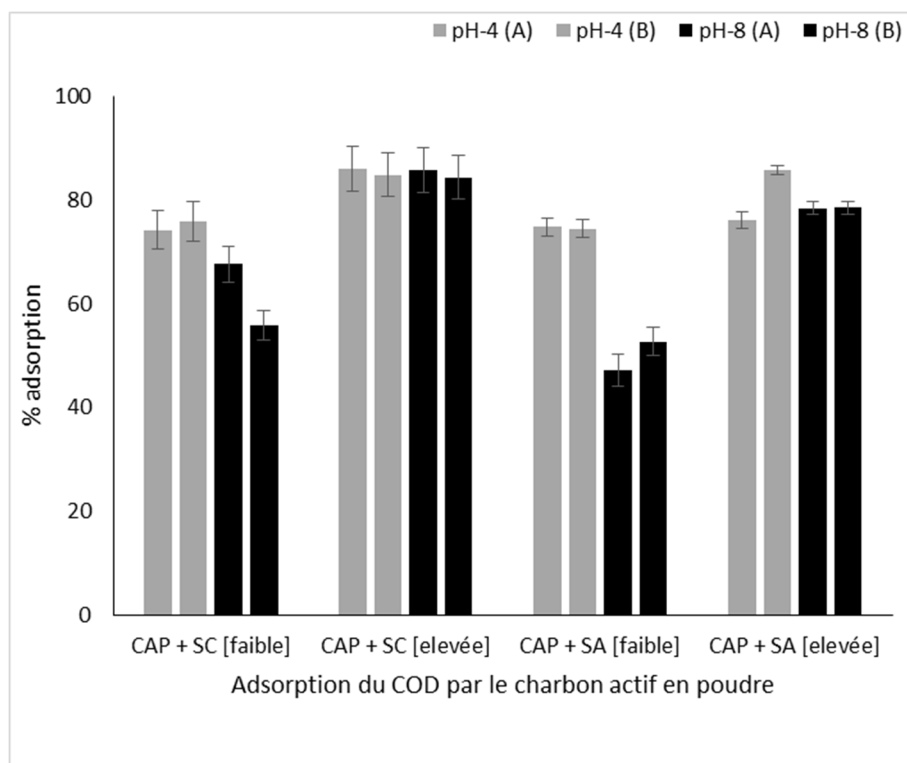


Figure 39 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices *Seine-Aval* (SA) et *Seine-Centre* (SC) par le charbon actif en poudre aux niveaux faible (100 mg.L^{-1}) et élevé (500 mg.L^{-1}) à deux pH 4 et 8. Les deux valeurs de duplicata sont représentées sur les graphiques (A et B).

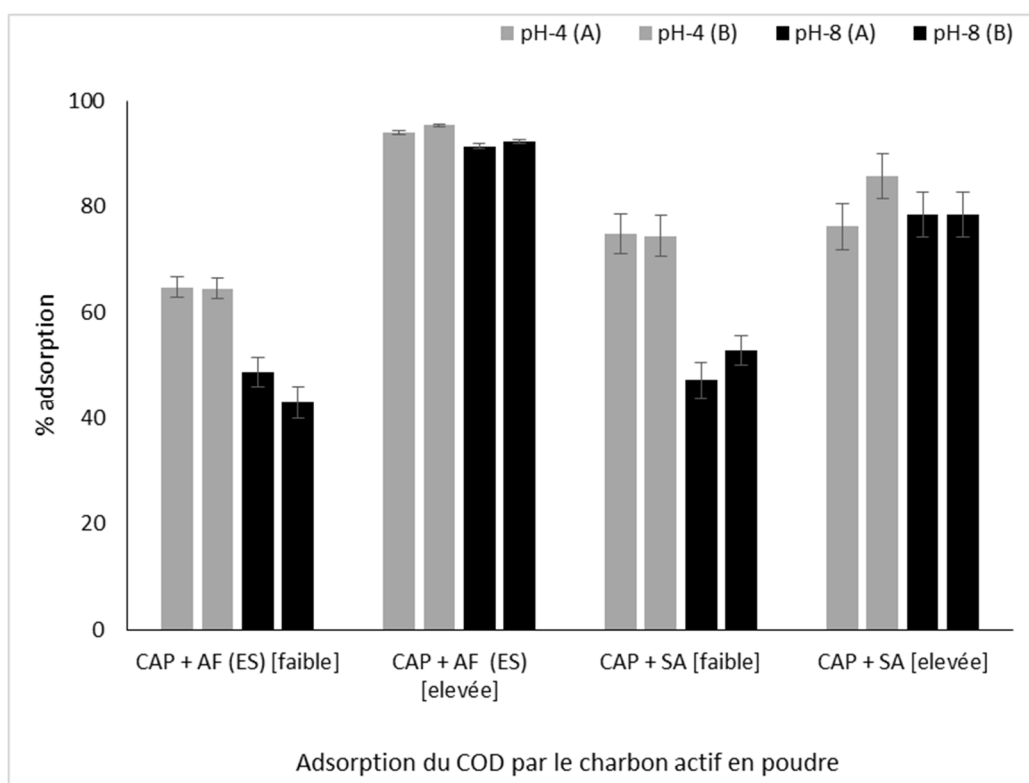


Figure 40 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices *Seine-Aval* (SA) et *acides fulviques* (AF) par le charbon actif en poudre aux niveaux faible (100 mg.L^{-1}) et élevé (500 mg.L^{-1}) à deux pH 4 et 8. Les deux valeurs de duplicata sont représentées sur les graphiques (A et B).

Les mécanismes d'adsorption de la MOD par le CAP sont multiples (Chapitre I :2.3.2). L'adsorption spécifique est très importante (Bjelopavlic *et al.*, 1999). Le pH influence la conformation de la MOD mais également la protonation des groupements fonctionnels de la MOD ainsi que les groupements de surface du CAP et donc les attractions/répulsions entre la MOD-MOD et MOD-CAP. Avec une conformation plus compacte de la MOD à pH acide, l'adsorption est facilitée grâce à un accès facilité aux pores du CAP (Newcombe and Drikas, 1997b).

Les mécanismes d'adsorption de la MOD par le charbon actif ont été étudiés par (Newcombe, 1999; Newcombe *et al.*, 2002a, 1997). L'adsorption peut être due à des interactions spécifiques ou électrostatiques. Ces mécanismes d'adsorption vont être influencés par la force ionique et le pH mais aussi par la porosité du charbon actif et la composition, conformation et solubilité de la MOD. Un schéma simplifié des processus qui peuvent influencer l'adsorption de la MOD par le charbon actif est présenté Figure 41.

À un pH acide, la MOD est moins soluble, la conformation de la MOD est plus compacte. Du fait de la charge de la MOD qui se rapproche de la neutralité même si des groupements carboxyliques restent déprotonés, il y a moins de répulsions électrostatiques entre la MOD adsorbée et la MOD en solution. Avec l'augmentation de la force ionique, la conformation de la MOD devient encore plus compacte.

À un pH plus basique, il y a plus de répulsion électrostatique entre les molécules de MOD et entre la MOD et le CAP (tous deux négativement chargés), cette répulsion diminuant à une force ionique plus importante. La MOD présente une conformation plus ouverte. Dans ces conditions les mécanismes mis en jeux ne sont pas les forces électrostatiques mais plutôt les interactions hydrophobes ou l'établissement de liaison covalente.

La porosité va également avoir une influence indirecte car avec la MOD de poids moléculaire plus important (ici les acides fulviques), il peut se produire plus de blocage de pores surtout avec un charbon actif à microporosité importante (Newcombe *et al.*, 2002b). Lorsque la MOD devient plus compacte suite à une baisse du pH et/ou une augmentation de la force ionique, elle occupe moins de sites de surface et l'adsorption du COD peut ainsi être plus importante.

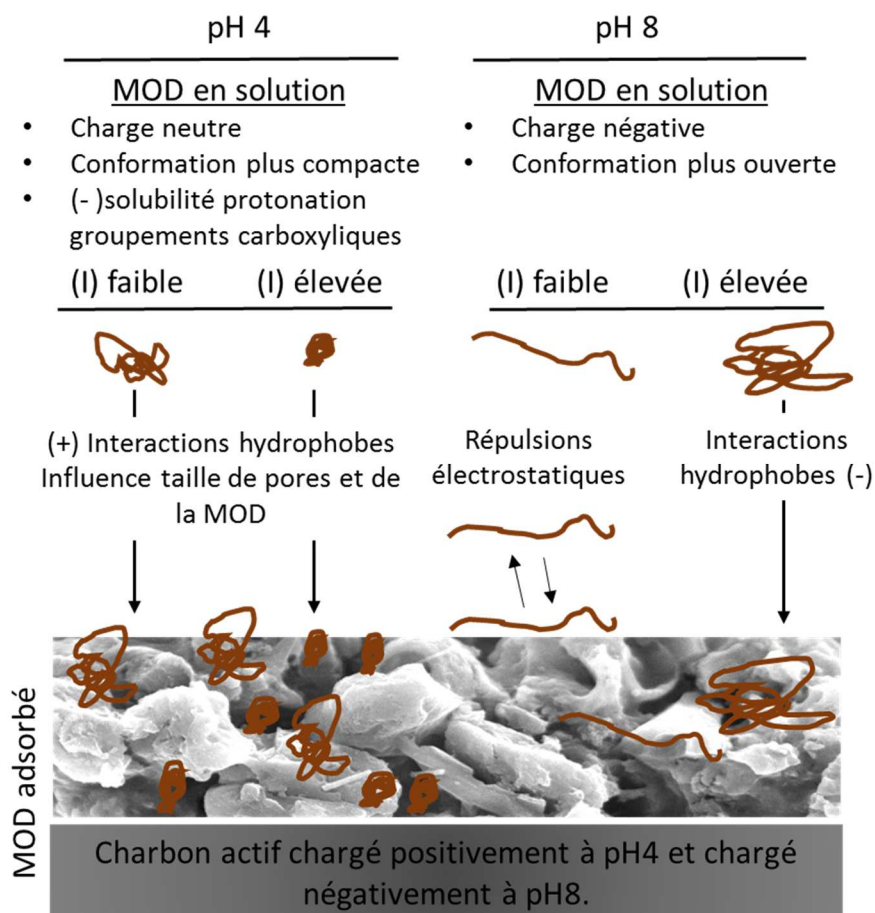


Figure 41 : Mécanismes d'adsorption de la MOD par le charbon actif à différents pH (4 et 8) à force ionique (I) faible et à force ionique élevée

À une faible concentration en CAP, nos résultats montrent une adsorption du COD supérieure d'environ 20% en matrice *Seine-Aval* et *Seine-Centre* comparée à l'adsorption observée en matrice *acides fulviques* (Figure 40 : Pourcentages d'adsorption du COD en matrices *Seine-Aval* (SA) et *acides fulviques* (AF) par le charbon actif en poudre aux niveaux faible (100 mg.L⁻¹) et élevé (500 mg.L⁻¹) à deux pH 4 et 8. Les deux valeurs de duplicata sont représentées sur les graphiques (A et B). Figure 40). À une dose plus importante en CAP, il y a peu de différence d'adsorption du COD selon l'origine de la MOD. Cette différence d'adsorption du COD observée pourrait être due au plus faible poids moléculaire de la MOD d'origine urbaine en accord avec la littérature (Li *et al.*, 2005; Newcombe *et al.*, 2002b).

4.3.6 Conclusion sur les isothermes d'adsorption simplifiées

La MMT, le quartz et la calcite ont présenté une adsorption faible voire nulle de la MOD aux pH 4 et 8 quelle que soit la nature de la MOD. À l'opposé, dans le cas de la goethite, l'adsorption du COD est importante mais varie en fonction du pH, de la force ionique, du niveau de concentration en goethite et du type de MOD. Plus le niveau de concentration en goethite est important, plus l'adsorption du COD a été importante pour toutes les conditions étudiées. À pH 4, l'adsorption du COD est plus importante qu'à pH 8 pour toutes les conditions étudiées sauf dans le cas de la matrice *Seine-Aval* à une faible concentration en goethite (adsorption très faible voire nulle aux deux pH). La force ionique a une influence dans l'adsorption du COD en matrice *acides fulviques* : l'adsorption du COD augmente à force ionique élevée à une faible

dose en goethite pour les interactions à pH 4 mais surtout pour celles à pH 8. À une dose plus importante en goethite, l'influence de la force ionique est très marquée pour l'adsorption du COD à pH 8.

Le charbon actif a adsorbé plus que toutes les particules du milieu récepteur étudiées indépendamment du pH, du type de MOD et de la force ionique. Par contre dans le cas de la goethite, il y a eu plus d'adsorption du COD en matrice *acides fulviques* qu'en matrice *Seine-Aval* tandis que c'est l'inverse pour le CAP pour lequel l'adsorption du COD a été légèrement plus importante dans les matrices *Seine-Aval* et *Seine-Centre*.

Le charbon actif adsorbe plus d'acides fulviques que la goethite, cela peut être dû à sa surface spécifique qui est 10 fois plus importante que la surface spécifique de la goethite, mais aussi à la nature des groupements fonctionnels présents à sa surface. Cette différence de nature est illustrée par leur différence de charge de surface. Comme cela a été montré dans ce chapitre, le PCN du charbon actif est autour de 6 tandis que celui de la goethite est autour de 9. La goethite est donc chargée positivement aux deux pH étudiés tandis que le charbon actif est négatif à pH 8 et positif à pH 4. Ces différences dans leurs propriétés de surface et dans leur porosité peuvent impliquer des mécanismes d'adsorption différents.

Le charbon actif en poudre et la goethite sont les deux particules qui ont permis une adsorption importante (>30%) des acides fulviques et de la MOD d'origine urbaine. C'est pour cette raison que ces particules ont été choisies pour réaliser les isothermes d'adsorption complètes de la MOD. Notre objectif est d'évaluer l'influence de l'origine de la MOD (naturelle ou urbaine) sur la capacité d'adsorption des particules et de déterminer avec plus de précisions les possibles mécanismes mis en jeux.

4.4 Isothermes d'adsorption complètes du COD en matrices acides fulviques, Seine-Aval et Seine-Centre par la goethite et le charbon actif

4.4.1 Isothermes d'adsorption complètes du COD par la goethite en matrices acides fulviques et Seine-Aval

4.4.1.1 Résultats et modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du COD en matrice *acides fulviques* et *Seine-Aval* par la goethite sont présentées Figure 42. La quantité de carbone organique adsorbée (mgC.g^{-1}) est représentée en fonction de la concentration en COD (mgC.L^{-1}) à l'équilibre pour différentes concentrations en goethite.

L'adsorption du COD en matrice *acides fulviques* présente un maximum de quantité adsorbée de $23,8 \text{ mgC.g}^{-1}$ pour les interactions à une concentration faible en goethite (25 mg.L^{-1}). Pour la matrice *Seine-Aval*, la quantité adsorbée maximale est de 15 mgC.g^{-1} , L'isotherme d'adsorption du COD en matrice *Seine-Aval* ne présente pas de formation d'un plateau (maximum d'adsorption).

Les isothermes d'adsorption du COD en matrice *acides fulviques* et *Seine-Aval* sur la goethite n'ont pas la même allure. L'isotherme d'adsorption des acides fulviques par la goethite

semble présenter une allure de type L (nous ne pouvons pas écarter totalement une allure de type S), avec une première phase d'adsorption rapide qui ralentit avec le début de la formation d'un plateau. Cela pourrait correspondre à une saturation des sites d'adsorption et à une adsorption de la MOD en monocouche. L'isotherme d'adsorption du COD en matrice *Seine-Aval* présente plutôt une allure du type S, avec une adsorption très faible pour les faibles concentrations en COD à l'équilibre puis une affinité qui augmente très fortement pour des concentrations en COD à l'équilibre qui augmentent. L'affinité de la goethite pour la MOD en matrice *Seine-Aval* semble donc augmenter lorsque la surface de la goethite est recouverte de MO, ce qui pourrait être le signe d'une adsorption coopérative : la MO déjà adsorbée sur la goethite facilitant l'adsorption de la MOD encore en solution. Il pourrait donc y avoir une adsorption en multicouches. Il semble donc que l'adsorption de la MOD urbaine et celle des acides fulviques soient en partie gouvernées par des processus différents sans doute en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques différentes.

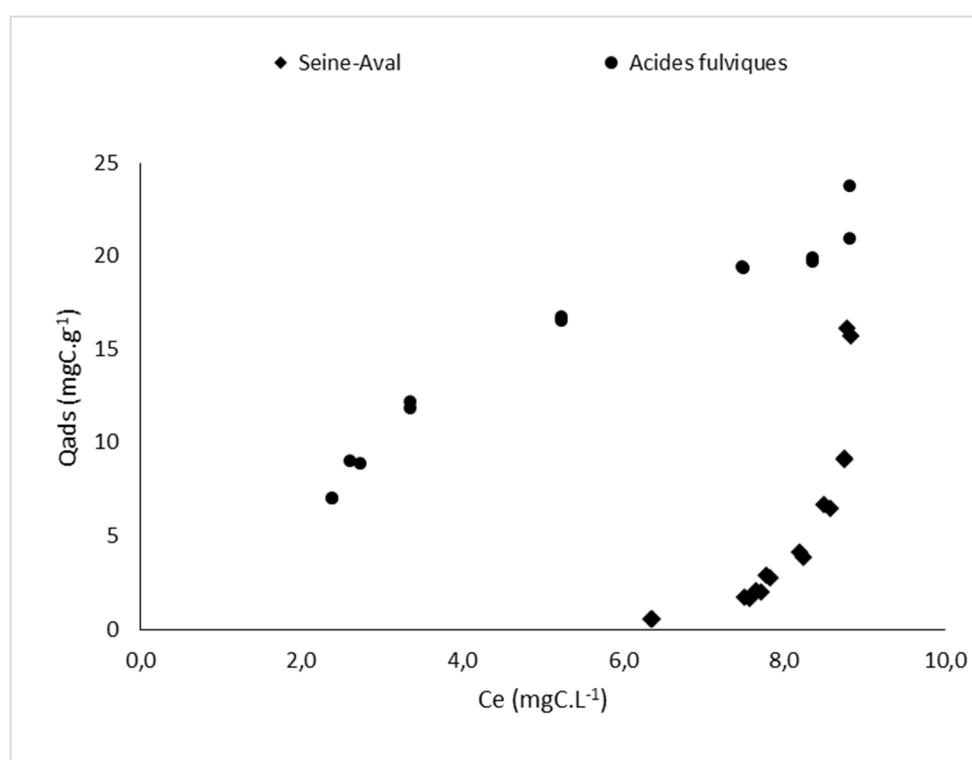


Figure 42 : Isothermes d'adsorptions complètes du COD en matrice *Seine-Aval* (9,8 mgC.L⁻¹) et *acides fulviques* (8 mgC.L⁻¹) par la goethite (5-1000 mg.L⁻¹) à pH 8.

Dans la littérature, pour des expérimentations du même type, il est plus fréquent d'observer des isothermes de type H (Gu et al., 1994; Weng et al., 2006). Cette différence avec la littérature provient probablement des conditions d'expérience, les études citées travaillant à concentration fixe très élevée en particules (1 g.L⁻¹) et également avec de la MOD très hydrophobe (acides humiques de sol).

Les isothermes d'adsorption expérimentales du COD par la goethite en matrice *acides fulviques* et *Seine-Aval* ont été modélisées par différents modèles présentés dans le paragraphe 2.4.2. Les résultats obtenus pour les différents paramètres des modèles ainsi que pour les critères de qualité sont présentés dans le Tableau 19.

L'isotherme d'adsorption expérimentale du COD par la goethite en matrice *acides fulviques*, a été bien ajustée par les équations de Koble-Corrigan et de Langmuir ($R^2=0,98$). Le coefficient de Koble-Corrigan (A) est de $1,99 \text{ L}^n.\text{mgC}^{1-n}.\text{g}^{-1}$ pour les acides fulviques et un maximum d'adsorption donné par la constante de Langmuir (C_0) de $51,6 \text{ mg.g}^{-1}$. L'isotherme Koble-Corrigan est une isotherme à trois paramètres qui incorpore les modèles d'isothermes de Freundlich et de Langmuir et peut modéliser une adsorption hétérogène. L'isotherme d'adsorption expérimentale en matrice *Seine-Aval* n'a pas été bien ajustée par les modèles testés. Il n'est donc pas possible de comparer les valeurs des constantes entre les deux matrices étudiées. Toutefois les valeurs expérimentales confirment qu'il y a plus d'adsorption en matrice *acides fulviques* qu'en matrice *Seine-Aval*. En outre, l'allure des isothermes est différente ce qui pourrait témoigner de mécanismes d'adsorption différents.

Tableau 19 : Valeurs des paramètres des modèles pour les isothermes d'adsorption du COD par la goethite en matrices *Seine-Aval* (SA) et *acides fulviques* (AF).

modèles		Goethite-AF	Goethite-SA
Freundlich	R^2		
	Kf		
	n		
	1/n		
	MRPE		
Koble-Corrigan	R^2	0,98	
	kk	1,99	
	α	1,96	
	ak	0,08	
	MRPE	0,05	
Langmuir	R^2	0,98	
	C_0	51,63	
	K_L	0,08	
	RL	0,19	
	MRPE	0,04	
Sips	R^2		
	a		
	b		
	c		
	MRPE		

4.4.1.2 Évolution de la nature de la MOD après l'adsorption par la goethite

L'évolution de la nature de la MOD restant en solution après adsorption par la goethite à pH 8 a été étudiée par le suivi des valeurs de SUVA pour tous les points de l'isotherme d'adsorption ; ceci afin de mettre en évidence un éventuel fractionnement de la MOD lors de l'adsorption. L'évolution du SUVA pour les isothermes d'adsorption du COD en matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval* est présentée en Figure 43. Les valeurs de SUVA sont présentées en fonction de la concentration en goethite.

Le SUVA diminue avec l'augmentation de la concentration en goethite. Cette diminution est beaucoup plus forte (-49%) dans le cas de matrice *acides fulviques* que dans le cas de la matrice *Seine-Aval* (-22%). Cette diminution du SUVA de la MOD qui reste en solution après l'adsorption met donc en évidence un fractionnement de la MOD lors de l'adsorption avec une adsorption préférentielle des fractions les plus aromatiques surtout en matrice *acides fulviques*. La diminution plus forte du SUVA en matrice *acides fulviques* pourrait s'expliquer par le fait que l'adsorption du COD y est beaucoup plus forte qu'en matrice *Seine-Aval* ce qui peut amplifier le phénomène de fractionnement.

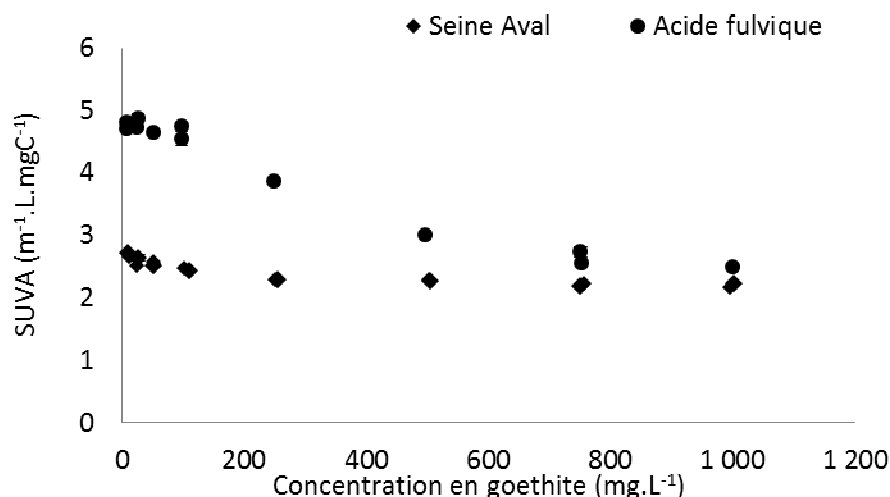


Figure 43 : Variations du SUVA de la MOD non adsorbée lors des interactions avec la goethite à différentes concentrations de goethite (10-1000 mg.L⁻¹) dans les matrices *Seine-Aval* et *acides fulviques*

4.4.2 Isothermes d'adsorption complètes du COD en matrices *acides fulviques*, *Seine-Aval* et *Seine-Centre* par le charbon actif en poudre

4.4.2.1 Résultats et modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du COD par le charbon actif en poudre ont été réalisées pour la matrice *acides fulviques*, et pour les matrices urbaines *Seine-Aval* et *Seine-Centre*. Les résultats des isothermes expérimentales sont présentés Figure 44. Les valeurs maximales de COD adsorbé (Q_{ADS}) sont de 54 mgC.g⁻¹ en matrice *acides fulviques*, 71 mgC.g⁻¹ en matrice *Seine-Aval* et 59 mgC.g⁻¹ en matrice *Seine-Centre*.

Les isothermes d'adsorption expérimentale du COD dans les trois matrices semblent être de type « L » même si dans le cas de la matrice *Seine-Aval*, l'éventualité d'une isotherme de type S ne peut pas être totalement rejetée. Ces isothermes de type L correspondent à une adsorption importante à une concentration faible en COD à l'équilibre puis à la formation d'un plateau (sauf en matrice *Seine-Centre* même si la pente de l'isotherme commence à diminuer) ce qui traduit une saturation des sites de fixation de surface.

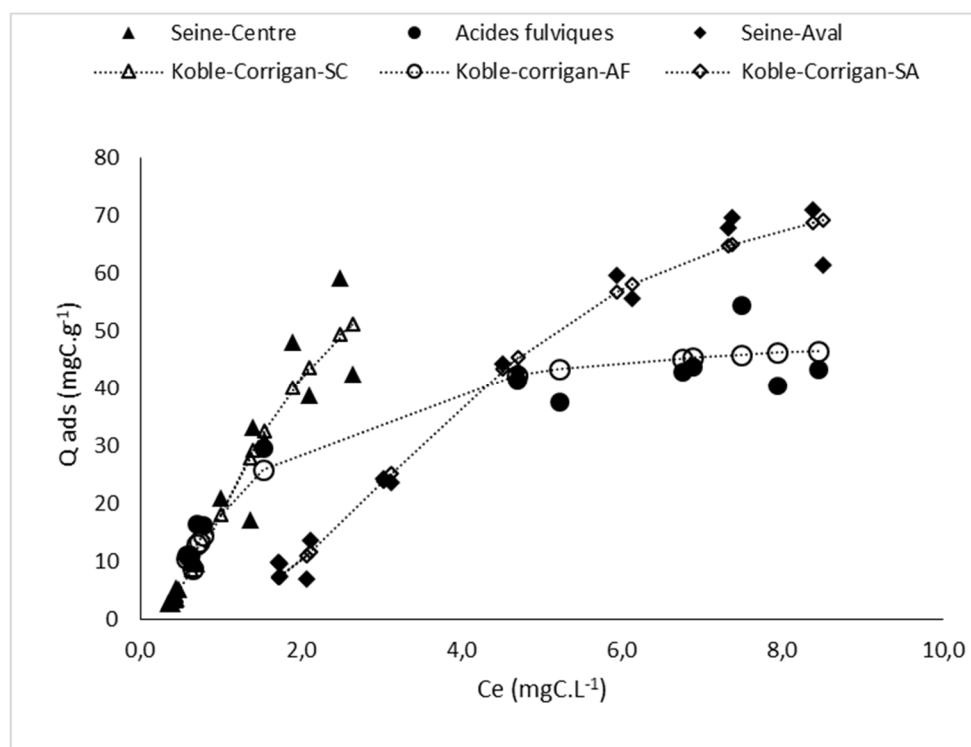


Figure 44 : Isothermes d'adsorption du COD par le charbon actif en poudre (5-1000 mg.L⁻¹) dans les matrices *Seine-Centre* (3 mgC.L⁻¹), *Seine-Aval* (9 mgC.L⁻¹) et *acides fulviques* (8 mgC.L⁻¹) à pH 8

L'ajustement des isothermes expérimentales d'adsorption du COD en matrices *acides fulviques*, *Seine-Aval* et *Seine-Centre* a été réalisé par différents modèles. Le meilleur ajustement est obtenu par le modèle Koble-Corrigan avec dans le cas des matrice *acides fulviques* ($R^2=0,97$), matrice *Seine-Aval* ($R^2=0,97$) et matrice *Seine-Centre* ($R^2=0,99$). Les valeurs des constantes kk décroissent dans l'ordre suivant *acides fulviques* (28,64) > *Seine-Centre* (24,10) > *Seine-Aval* (1,95).

Tableau 20 : Valeurs des paramètres des modèles pour les isothermes d'adsorption du COD par le charbon actif en poudre dans les matrices *Seine-Aval* (SA), *Seine-Centre* (SC), et *acides fulviques* (AF).

modèles		CAP-AF	CAP-SC	CAP-SA
Freundlich	R^2			0,98
	Kf			7,16
	n			0,91
	1/n			1,10
	MRPE			- 0,18
Koble-Corrigan	R^2	0,96	1,00	0,99
	kk	28,64	24,10	1,95
	α	1,43	2,07	2,57
	ak	0,57	0,34	0,02
	MRPE	0,02	- 0,01	0,10
Langmuir	R^2	0,96		
	C ₀	64,42		
	K _L	0,37		
	RL	0,04		
	MRPE	0,09	0,94	
Sips	R^2	0,96	0,99	
	a	50,45	71,62	
	b	0,57	0,34	
	c	1,43	2,06	
	MRPE	0,16	0,56	

4.4.2.2 Évolution de la nature de la MOD après l'adsorption par le charbon actif en poudre

L'évolution de la nature de la MOD restant en solution à l'équilibre d'adsorption par le charbon actif en poudre à pH 8 a été étudiée par le suivi des valeurs de SUVA pour tous les points de l'isotherme d'adsorption. L'évolution du SUVA pour les isothermes d'adsorption du COD en matrice *acides fulviques* et *Seine-Aval* et *Seine-Centre* est présentée en Figure 45. Les valeurs de SUVA sont présentées en fonction de la concentration en charbon actif en poudre.

Le SUVA de la MOD en matrice *acides fulviques* a légèrement augmenté après adsorption par le charbon actif. Il y a donc un léger fractionnement de la MOD avec une adsorption de la fraction la moins aromatique des acides fulviques. Ceci est tout à fait cohérent avec la littérature. En effet plusieurs études ont montré un fractionnement de la MOD naturelle lors de l'adsorption par le charbon actif en grain, avec une préférence pour l'adsorption de la MOD de faible poids moléculaire (Velten *et al.*, 2011; Zoschke *et al.*, 2011). D'après une autre étude qui a porté sur des MOD de type différent (Li *et al.*, 2005), il a été montré que le paramètre principal qui influence l'adsorption des différents types de MOD sur le charbon actif en poudre est la taille moléculaire. En effet, les molécules de poids moléculaire élevé sont par exemple exclues des pores plus petits (Newcombe and Drikas, 1997a; Yuasa *et al.*, 1997).

Dans le cas des matrices *Seine-Aval* et *Seine-Centre*, il a également été mis en évidence un fractionnement de la MOD lors de l'adsorption par le CAP mais avec cette fois une forte baisse du SUVA et donc l'adsorption préférentielle des fractions les plus aromatiques. Comme

cela a été dit ci-dessus et dans la partie bibliographique, le CAP a une préférence d'adsorption pour les fractions de faible poids moléculaire. Dans le cas des matrices *Seine-Aval* et *Seine-Centre*, contrairement à ce qui est observé pour les substances humiques, il est tout à fait possible que le SUVA qui est un indicateur de l'aromaticité ne soit pas corrélé au poids moléculaire. En effet, nous pouvons émettre l'hypothèse que des protéines de haut poids moléculaire avec un faible SUVA (car non aromatiques) ne soient pas adsorbées par le CAP en raison de leur taille importante.

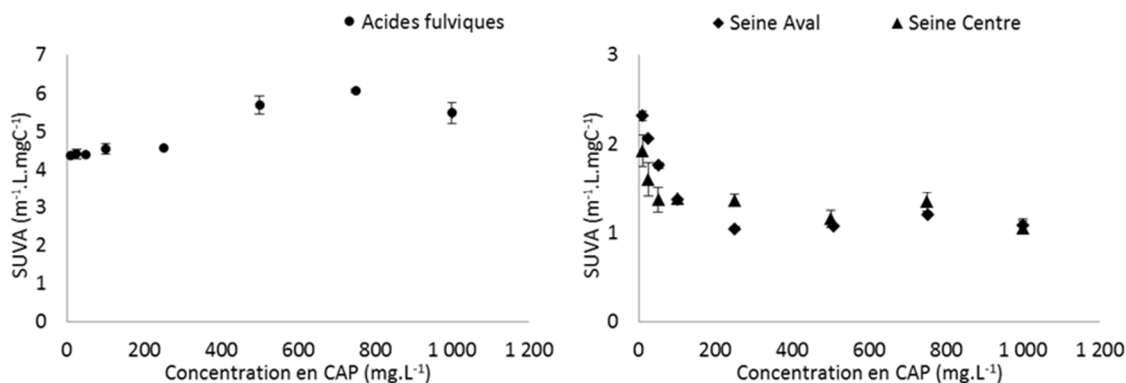


Figure 45 : Variations des valeurs du SUVA de la MOD non adsorbée par le charbon actif en poudre à différentes concentrations en CAP (10-1000 mg.L⁻¹) dans les matrices *acides fulviques*, *Seine-Aval* et *Seine-Centre*.

5 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de caractériser l'adsorption de la MOD d'origine urbaine, représentée par de la MOD issue des rejets traités de station d'épuration, sur des particules représentatives des milieux récepteurs aquatiques (calcite, quartz, MMT et goethite) et du traitement des eaux dans le cas du charbon actif. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus avec de la MOD d'origine naturelle représentée par les acides fulviques de la rivière Suwannee. L'originalité de cette étude réside d'une part en l'étude la MOD d'origine urbaine qui est très peu souvent étudiée alors que dans les milieux récepteurs sous forte pression urbaine et en conditions de basses-eaux, elle peut représenter une part prépondérante de la MOD présente. En outre, ce travail a été effectué à des concentrations en particules et en MOD relativement peu éloignées des conditions observées dans les milieux aquatiques.

Nous avons tout d'abord montré que dans certains cas, la présence de MOD modifie la charge de surface des particules. Pour le quartz, la MMT, l'influence de la MOD sur la charge des particules est assez faible. Par contre, en présence de MOD, la charge de surface de la goethite et du charbon actif en poudre est maintenue négative même à faible pH. Cela est dû à un recouvrement de ces surfaces par la MOD qui est chargée négativement. Le rôle de la nature de la MOD selon son origine n'a pas pu être mis en évidence ici.

Les résultats des isothermes simplifiées ont permis de caractériser l'adsorption du COD sur les différentes particules en fonction de la MOD, des conditions de pH et de force ionique. La MMT, le quartz et la calcite ont présenté une adsorption faible voire nulle de la MOD quelles que soient la nature de la MOD, les conditions de pH ou de force ionique. La goethite a quant à elle adsorbé entre 5 et 79 % du COD en fonction du pH, de la force ionique, du niveau de concentration en goethite et du type de MOD. Le charbon actif a une capacité d'adsorption du COD plus importante que toutes les particules du milieu récepteur étudiées indépendamment du pH, du type de MOD et de la force ionique. Cette forte capacité d'adsorption du charbon

actif est à relier à sa surface spécifique qui est au moins 10 fois supérieure à celle de toutes les autres particules.

L'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption du COD par les particules a été mise en évidence pour la goethite et le CAP. L'adsorption par la goethite a été plus importante pour les acides fulviques que pour la MOD issue des rejets de STEP tandis que c'est l'inverse pour le CAP pour lequel l'adsorption a été plus importante pour la MOD urbaine.

Pour la goethite comme pour le CAP, plus le niveau de concentration en particules est élevé, plus l'adsorption du COD est importante pour toutes les conditions étudiées. Le pH et la force ionique influencent l'adsorption du COD. Un pH acide favorise l'adsorption du COD pour toutes les conditions étudiées sauf pour la goethite dans le cas de la matrice *Seine-Aval* et à une faible concentration en particules. En matrice *acides fulviques*, l'adsorption du COD augmente à force ionique élevée pour les deux types de particules.

Les isothermes complètes ont permis de préciser les mécanismes d'adsorption mis en jeu dans le cadre de la goethite et du CAP et en particulier sur les fractions de la MOD préférentiellement adsorbées. L'étude du SUVA au cours de l'adsorption a mis en évidence un fractionnement de la MOD lors de l'adsorption sur la goethite avec une adsorption préférentielle des fractions les plus aromatiques. Dans le cas du charbon actif, la fraction la moins aromatique des acides fulviques et la fraction la plus aromatique des MOD d'origine urbaine ont été préférentiellement adsorbées en lien avec leur faible poids moléculaire leur permettant un accès privilégié aux micropores du charbon actif. En effet, dans le cas des substances humiques ce sont les molécules les moins aromatiques qui sont les plus petites (Velten *et al.*, 2011; Zoschke *et al.*, 2011). Dans le cas de la MOD d'origine urbaine, il est possible que le fractionnement observé durant l'adsorption (adsorption préférentielle de la fraction la plus aromatique) soit due à une adsorption très faible par le CAP des protéines de haut poids moléculaire avec un faible SUVA (car non aromatiques) en raison de leur taille importante. Cette hypothèse n'a toutefois pas pu être confirmée.

Les modélisations des isothermes d'adsorption de la MOD sur la goethite ont montré que l'adsorption de la MOD urbaine et celle des acides fulviques sont en partie gouvernées par des processus différents en lien avec leurs caractéristiques physico-chimiques différentes. L'adsorption des acides fulviques sur la goethite pourrait correspondre à une saturation des sites d'adsorption et à une adsorption de la MOD en monocouche. Dans le cas de la MOD urbaine, il pourrait y avoir une adsorption collaborative en multicouches. Pour le charbon actif, les allures des isothermes étaient similaires pour les MOD naturelle et urbaine avec une saturation des sites de fixation de surface et donc une adsorption en monocouche.

Cette étude a donc montré que dans certains cas l'origine et la nature de la MOD, naturelle ou urbaine, influencent son adsorption sur les particules. Les résultats contribuent à une meilleure compréhension des processus qui gouvernent la répartition dissous/particulaire de la MOD et des paramètres qui l'influencent comme notamment la nature de la MOD. Il a également été montré comment la MOD adsorbée pouvait influencer les propriétés de surface et notamment la charge des particules du milieu récepteur et du charbon actif en poudre.

Les informations obtenues dans ce chapitre seront très utiles pour nous aider à interpréter et comprendre les résultats que nous obtiendrons dans les chapitres 2 et 3 sur l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption des contaminants par les particules du milieu récepteur et par le CAP.

Chapitre II : Étude de l'influence de la nature de la MOD sur les processus d'adsorption des micropolluants par les particules du milieu récepteur

1 Introduction

Un grand nombre de composés inorganiques et organiques, considérés comme micropolluants du fait de leurs effets néfastes sur les écosystèmes même à faibles concentrations, atteignent les cours d'eau par différentes voies d'introduction. Ils ont été quantifiés dans les eaux de surface à des concentrations qui impactent la qualité de l'eau, en particulier à l'aval des zones anthropisées. Aujourd'hui un des enjeux en environnement est de mieux connaître le devenir de ces micropolluants dans les cours d'eau sous forte pression urbaine. Or le devenir de ces substances dépend en particulier de la forme dans laquelle ils se trouvent : dissous ils pourront être transportés sur de longues distances, tandis que particulaires, ils pourront sédimenter et être stockés localement avec le risque d'être remis en suspension, par exemple en période de crue. Il est connu que la MOD peut avoir un impact sur la distribution dissous/particulaire des micropolluants, mais aussi sur leur spéciation et biodisponibilité.

L'influence de la MOD sur l'adsorption des contaminants par les particules a le plus souvent été étudiée dans les sols avec des concentrations en particules très élevées. Et dans ce cadre, le type de MOD étudié est principalement des substances humiques. Les travaux qui ont porté sur ces processus dans les systèmes aquatiques utilisent là aussi de la MOD de type humique. Il y a donc un manque de connaissances concernant l'influence de la MOD d'origine urbaine sur la répartition dissous/particulaire des contaminants dans les systèmes aquatiques.

Les résultats du Chapitre I ont confirmé que la MOD d'origine urbaine possède des propriétés physico-chimiques différentes de la MOD de type humique. La MOD d'origine urbaine est moins hydrophobe, possède des composants protéiniques avec un grand nombre de groupements azotés. Dans le chapitre I, il a aussi été démontré que la MOD impacte les propriétés de surface des particules du milieu récepteur ce qui va potentiellement influencer les interactions entre les micropolluants et les particules.

Dans ce deuxième chapitre, l'influence de la nature de la MOD sur la répartition dissous/particulaire des micropolluants va être étudiée. Pour mieux comprendre les processus mis en jeu, l'adsorption des micropolluants (métalliques et organiques) sur les particules du milieu récepteur a été réalisée en présence et en l'absence de MOD et avec différents types de MOD. Comme au Chapitre I, l'originalité de ce travail a consisté d'une part à étudier l'influence de la MOD urbaine sur la répartition dissous/particulaire des contaminants et d'autre part à la comparer à la celle de la MOD naturelle de type humique. Enfin il a été décidé de travailler à des concentrations plus représentatives du milieu aquatique, donc à des concentrations en particules et en COD plus faibles que celles généralement utilisées dans la littérature.

Les phases minérales étudiées sont les particules caractéristiques du milieu récepteur choisies au Chapitre I (goethite, MMT et quartz). La calcite a été abandonnée en raison de problèmes méthodologiques et également car elle adsorbe très peu la MOD dans nos conditions expérimentales ce qui peut laisser penser que l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption des micropolluants par la calcite est faible. Les types de MOD étudiés sont les mêmes qu'au Chapitre I (acides fulviques et rejet de la STEP Seine-Aval). En ce qui concerne les micropolluants, il a été choisi d'étudier des substances de propriétés physico-chimiques très différentes : les éléments traces métalliques (ETM), l'As(V), des micropolluants organiques de type hydrophobe comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de type hydrophile comme le sulfaméthoxazole (SMX) qui est un produit pharmaceutique.

2 Synthèse bibliographique sur l'adsorption des micropolluants par les particules du milieu récepteur

2.1 Micropolluants métalliques et métalloïdes

2.1.1 Présentation des micropolluants métalliques et métalloïdes

2.1.1.1 La notion d'élément trace métallique

Au sens chimique du terme, les métaux sont les éléments du tableau de la classification périodique situés à gauche de la diagonale bore-silicium-germanium-antimoine-polonium (à l'exception de l'hydrogène). Dans le domaine de l'environnement, on parle fréquemment des « métaux lourds ». Les métaux lourds sont des métaux dont la masse volumique est supérieure à 5 g.cm^{-3} , ce qui est le cas de la plupart des métaux de transition. Très souvent, arsenic et sélénium, qui ne sont pas des métaux mais des métalloïdes, sont tout de même inclus dans cette appellation. Dans le domaine des sciences de l'environnement, on utilise couramment la notion d'éléments traces métalliques (ETM). Cette notion de « traces » s'applique aux éléments dont la concentration moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1 % en masse.

2.1.1.2 Les sources naturelles d'éléments traces métalliques

Les métaux sont naturellement présents dans les roches mères sur lesquelles se développent les sols. En effet, quelle que soit la nature de ces roches, elles contiennent à des teneurs variables des ETM. Les ETM sont donc naturellement présents dans les sols à des niveaux de concentration qui dépendent du type de sol. Le fonds pédogéochimique local traduit la concentration naturelle d'une substance dans un sol résultant de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport anthropique (Baize, 1997).

L'activité volcanique est une autre source naturelle d'ETM pour les sols via les retombées atmosphériques. En raison des transferts possibles, notamment par ruissellement érosif, à partir des sols du bassin versant, les sédiments et la colonne d'eau des systèmes aquatiques contiennent également des teneurs naturelles en métaux appelées fonds géochimique. Grâce à des prélèvements effectués sur un site archéologique situé près de Bercy (dépôts vieux de 5000 ans) qui ont permis de quantifier les teneurs métalliques dans les dépôts du bassin de la Seine avant toute influence humaine importante il a été possible d'estimer le fonds géochimique du bassin de la Seine (Meybeck *et al.*, 2004; Thévenot *et al.*, 1998).

2.1.1.3 Les sources anthropiques d'éléments traces métalliques et leurs voies de transfert dans le milieu récepteur

En raison de leurs propriétés physiques et chimiques, les métaux sont largement présents dans un grand nombre d'activités industrielles et domestiques. Les zones urbaines et industrielles sont donc des sources importantes d'ETM pour les systèmes aquatiques. Ces ETM peuvent contaminer les milieux récepteurs aquatiques et terrestres selon différentes voies de transfert. Les principales sources anthropiques et leurs voies de transfert sont explicitées par la Figure 46 ci-après.

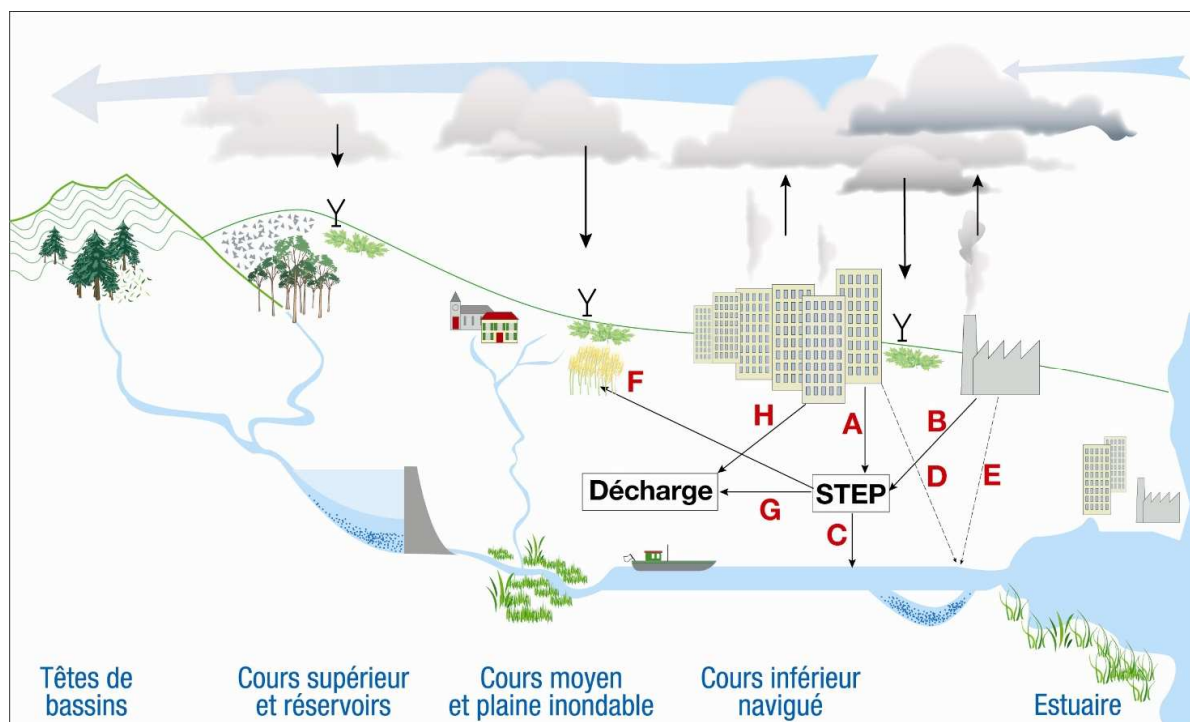


Figure 46 : voies de transfert des métaux résultant des activités humaines : eaux usées domestiques (A), industrielles (B), rejets d'eaux traitées par les stations d'épuration – STEP – (C), rejets directs d'eaux de ruissellement pluvial (D) et d'eaux usées industrielles (E), épandage agricole (F) ou mise en décharge des boues produites par les stations d'épuration (G) et des ordures ménagères (H) d'après (Thévenot *et al.*, 2009).

2.1.1.3.a Les retombées atmosphériques

Les retombées atmosphériques métalliques sont la résultante d'un mélange de différents types d'émissions qui incluent les émissions industrielles, les émissions domestiques et les émissions automobiles (Pacyna and Graedel, 1995). Les principales sources de métaux (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn) sont dans l'ordre : l'industrie manufacturière, le résidentiel/tertiaire et la transformation d'énergie. La nature dynamique de l'atmosphère favorise ensuite le transport de ces ETM sur des distances qui peuvent être considérables. L'évolution des émissions depuis 1990 montre une forte baisse, en moyenne d'un facteur 5 à 10, en raison principalement de l'amélioration du traitement des fumées dans l'industrie manufacturière. Toutefois, au contraire de la plupart des autres ETM, les émissions de cuivre sont stables depuis les années 1990 (CITEPA, 2011).

Les dépôts métalliques peuvent se produire directement sur les sols non imperméabilisés ou dans les systèmes aquatiques. Des travaux récents, menés sur des sols agricoles du Nord de la France, ont mis en évidence l'importance des flux métalliques (Cu, Ni, Pb et Zn) résultant des dépôts atmosphériques comparés aux autres apports métalliques tels que les intrants agricoles (Azimi *et al.*, 2004). En zone urbaine, où les sols sont majoritairement imperméabilisés, les métaux déposés vont alors pouvoir être transférés vers les milieux récepteurs suite à des épisodes de ruissellement.

2.1.1.3.b Les ruissellements en zones urbaines

Les dépôts atmosphériques secs ou humides constituent une part non négligeable des flux métalliques dans les eaux de ruissellement (Garnaud *et al.*, 1999). D'autres sources de métaux existent comme les matériaux de façade et de chaussée et les automobiles (Davis *et al.*, 2001). A Paris, dans le quartier du Marais, il a été montré que les ruissellements de toiture constituaient des sources très importantes de cadmium, zinc et plomb (Garnaud *et al.*, 1999;

Gasperi *et al.*, 2010; Gromaire *et al.*, 2001). Les ETM contenus dans ces ruissellements proviennent à la fois des retombées atmosphériques (humides et sèches) mais également de la corrosion des feuilles de zinc qui peuvent composer les toitures ainsi que d'autres matériaux constitutifs du toit.

Les eaux de ruissellement sont acheminées en station d'épuration dans le cas d'un réseau d'assainissement unitaire (voies A et B de la Figure 46) ou rejetées sans traitement dans le milieu récepteur aquatique dans le cas d'un réseau séparatif ou lors d'un débordement d'un réseau unitaire au moment de fortes pluies (voies D et E de la Figure 46).

Les sols non imperméabilisés, par ruissellement érosif, peuvent également être une source d'ETM pour les systèmes aquatiques.

2.1.1.3.c Les rejets directs dans le réseau d'assainissement

Les rejets directs sont composés des effluents domestiques, artisanaux et industriels. Ces effluents sont toujours traités en stations d'épuration (STEP) (sauf cas exceptionnel de déversement d'orage dans le cas des réseaux unitaires) et donc le devenir des ETM va dépendre très largement de l'efficacité épuratoire de ces stations. Lors du traitement, une part faible des métaux ne sera pas abattue et passera dans le milieu aquatique (voie C de la Figure 1). Dans le cas du bassin de la Seine, en période de basses eaux, il a été montré récemment que les flux de métaux labiles¹ en sortie de la STEP Seine-Aval étaient du même ordre de grandeur que ceux provenant de l'amont de l'agglomération parisienne (Buzier *et al.*, 2006). C'est un résultat que nous avons confirmé au LEESU en 2010 (Bracmort, 2010). Toutefois, la part de métaux la plus importante se trouve piégée dans les boues de station d'épuration et peut donc être transférée soit en décharge (voie G de la Figure 46) soit sur des sols agricoles qui reçoivent ce type de boues (voie F de la Figure 46).

2.1.1.4 Impact des pressions anthropiques sur les niveaux de concentrations métalliques dans les systèmes aquatiques : le cas du bassin de la Seine

La superficie du bassin versant de la Seine est de 65 000 km² à Poses (limite de l'estuaire) avec un débit moyen de 497 m³s⁻¹, ce qui est un débit faible comparé aux autres fleuves de la planète. Le relief ainsi que le transport sédimentaire (moins de 10 t km⁻² an⁻¹) sont faibles dans le bassin. C'est un régime pluvio - océanique avec des périodes de hautes eaux en hiver et de basses eaux en été.

La pression anthropique est très élevée sur le bassin de la Seine puisqu'il représente 25% de l'agriculture, 25 à 30% de l'industrie et 23 % de la population française pour seulement 12% du territoire et 10% du débit d'eau douce et du transport sédimentaire. Cette intense activité humaine, conjuguée à une faible dilution des apports de polluants, a engendré des contaminations métalliques très importantes des sédiments et des matières en suspension.

D'une manière générale, les contaminations métalliques de l'environnement n'ont pu commencer à être étudiées qu'à partir des années 1970 (Kahn, 1972; Purdue *et al.*, 1973) avec

¹ Métaux libres ou engagés dans des complexes facilement dissociables, c'est aussi une estimation de la fraction biodisponible

l'apparition de moyens permettant l'analyse des métaux à l'état de traces. Cependant, grâce au prélèvement de carottes de sédiments dans des plaines d'inondation à Bouaffles et à Muids dans l'Eure en aval de l'agglomération parisienne, la contamination plus ancienne de la Seine a pu être étudiée. Grâce à la datation des différents horizons de ces carottes (notamment au ^{137}Cs), il est possible de reconstituer un historique de la contamination métallique de la Seine entre les années 1930 et 2000 (Meybeck *et al.*, 2004). Pour chaque métal, il est possible de calculer un facteur d'enrichissement en comparant les concentrations récentes avec celles estimées pour le fonds géochimique. D'une manière générale, nous pouvons noter un pic de pollution dans les années 1960. Pour tous les métaux, l'évolution est désormais nettement à la baisse avec des facteurs d'enrichissement inférieurs à 5 au début des années 2000 et une situation quasi comparable aux concentrations préhistoriques pour le cobalt, l'arsenic et le chrome. Ceci peut s'expliquer par une meilleure qualité des traitements des eaux usées domestiques et industrielles, un meilleur traitement des fumées dans l'industrie manufacturière et une amélioration des procédés industriels. Cela est d'ailleurs mis en évidence par la baisse très sensible depuis les années 1950 du taux de « fuite » des métaux de l'anthroposphère vers l'hydrosphère (Lestel *et al.*, 2007; Meybeck *et al.*, 2007). En outre, la région Île de France (qui concentre les 2/3 de l'industrie du bassin de la Seine à Poses) a subi une forte désindustrialisation ces dernières décennies non compensée par les autres zones du bassin versant.

Toutefois, malgré la forte amélioration de sa qualité en termes de contamination métallique depuis le pic des années 1960, la Seine reste toujours un des fleuves les plus pollués au monde pour le mercure, le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc. Les teneurs de ces métaux dans les matières en suspension (MES) sont du même ordre de grandeur que pour d'autres fleuves caractérisés par des transports particuliers faibles (induisant donc une faible dilution de la charge métallique) et une forte pression urbaine, industrielle et même minière (absente dans le bassin de la Seine) tels que le Rhin ou la Meuse (Meybeck *et al.*, 2007). D'ailleurs, dans le bassin de la Seine, les normes de qualité environnementale sont régulièrement dépassées pour le cuivre et le zinc. Ces deux ETM, avec quelques pesticides et HAP, sont souvent les composés qui entraînent un déclassement des cours d'eau.

2.1.2 Spéciation en phase dissoute, la biodisponibilité et répartition dissous/particulaire des éléments traces métalliques dans les systèmes aquatiques

Le devenir et la biodisponibilité des ETM dans les systèmes aquatiques sont liés à leur spéciation, c'est-à-dire leur répartition entre leurs différentes formes chimiques possibles. C'est ce que nous allons voir plus en détail dans ce qui suit.

2.1.2.1 Introduction

Dans les systèmes aquatiques, les ETM se répartissent entre la phase dissoute et la phase particulaire. Dans la phase dissoute, ils peuvent être libres, c'est-à-dire non complexés par un ligand ou sous forme de complexes avec des ligands inorganiques et organiques. Enfin, une large part des ETM sera dans la phase particulaire, soit adsorbée à la surface des particules soit incluse dans la structure cristalline de certains minéraux en suspension. La répartition d'un métal entre ces espèces constitue sa spéciation. Ces différentes formes, qui évoluent en fonction des conditions physico-chimiques du milieu, conditionnent non seulement le temps de séjour dans les différents compartiments du milieu, mais aussi la biodisponibilité, voire la toxicité du métal vis-à-vis des organismes vivants (Buffle, 1988; Tessier and Turner, 1995).

Le modèle de l'ion libre (Free Ion Activity Model, FIAM) a été développé (Morel, 1983) pour formaliser et expliquer les observations expérimentales plus anciennes mettant en évidence l'importance de l'activité de l'ion libre pour expliquer l'accumulation et la toxicité des métaux traces vis-à-vis des organismes vivants. L'hypothèse principale de ce modèle est l'importance de l'ion métallique libre comme outil prédictif de la réponse biologique (effet toxique, bioaccumulation). Toutefois, cela n'implique pas que la concentration en ion métallique libre reflète à elle seule la quantité « d'espèce biodisponible » puisque cette concentration est imposée (et donc renouvelable) par l'intermédiaire des lois de déplacement des équilibres chimiques. Un certain nombre d'exceptions à ce modèle ont été mises en évidence dans les années 80 et 90 (Cusimano *et al.*, 1986; Wilkinson and Campbell, 1993; Vercauteren and Blust, 1996; Errecalde *et al.*, 1998). Afin de prendre en compte ces études, le modèle FIAM étendu a été élaboré (Brown and Markich, 2000). Il admet (i) l'influence des cations compétiteurs dans le milieu et (ii) le fait que certains complexes métalliques peuvent induire eux-mêmes (sans dissociation préalable) une réponse biologique.

Le Biotic Ligand Model (BLM) (Di Toro *et al.*, 2001) est un modèle intégré qui fait la synthèse d'un grand nombre de concepts issus de plusieurs disciplines scientifiques: chimie, physiologie, écotoxicologie (Figure 47). Il permet d'estimer la toxicité aiguë des métaux pour les organismes aquatiques. L'hypothèse principale est qu'une mortalité est observée quand le complexe formé entre le métal et le ligand biotique (les branchies par exemple) atteint une concentration critique, c'est-à-dire qu'une certaine accumulation de métal sur une zone précise d'un organisme est létale. Le ligand biotique se définit ainsi comme le site d'action de la toxicité pour un organisme.

Dans le milieu récepteur, des processus physiques, chimiques et biologiques interagissent et transforment les contaminants en des formes plus ou moins biodisponibles pour les organismes de l'écosystème. Les concentrations totales dans le milieu ne reflètent donc que très partiellement le risque lié à un contaminant dans la mesure où la biodisponibilité est très étroitement liée aux caractéristiques de l'environnement (Tessier and Turner, 1995). L'évaluation de l'impact d'un contaminant sur le milieu nécessite l'estimation des concentrations biodisponibles et des facteurs environnementaux qui les affectent. Parmi ces facteurs qui vont agir sur la spéciation d'un métal, on devine aisément le rôle prépondérant que pourront jouer les matières organiques en raison de la présence en leur sein de nombreux groupes fonctionnels susceptibles de complexer des cations métalliques. Parmi les différents paramètres physicochimiques susceptibles d'influencer cette biodisponibilité des métaux, la concentration et la nature de la matière organique dissoute sont sans aucun doute, comme nous allons le voir dans ce qui suit, deux paramètres très importants.

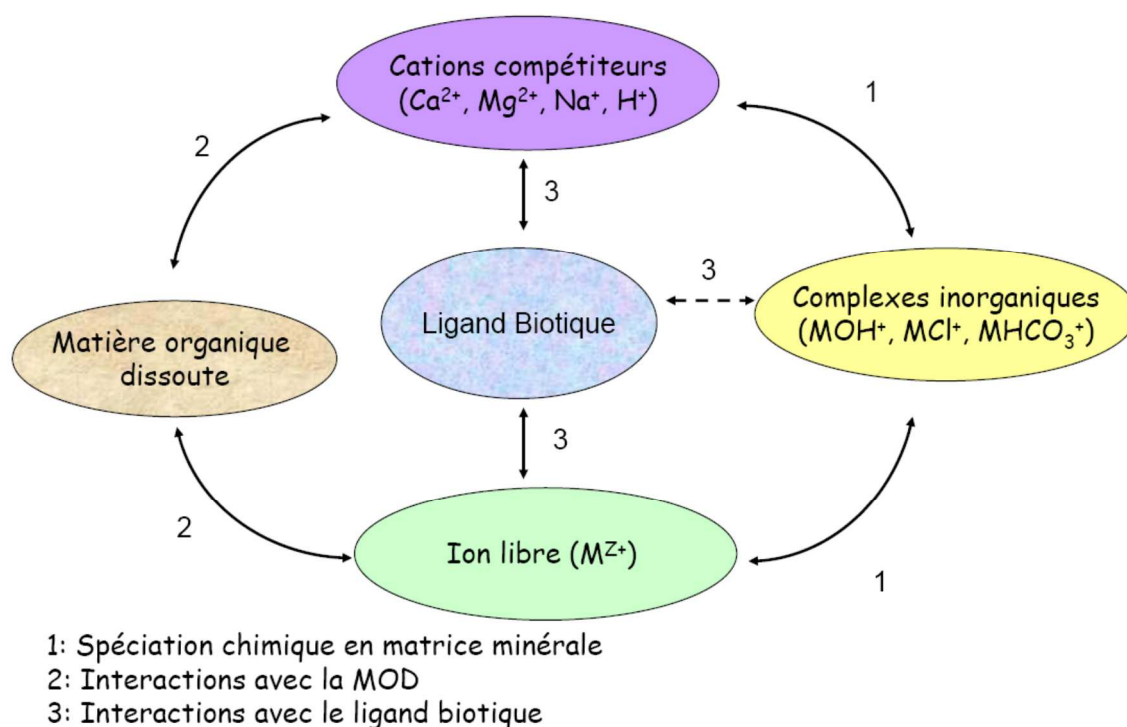


Figure 47 : schéma conceptuel du Biotic Ligand Model (Di Toro et al., 2001).

2.1.2.2 Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation des métaux traces dans les systèmes aquatiques

Les milieux aquatiques, qu'ils soient ou non impactés par l'urbanisation, contiennent des matières organiques d'origines très variées. L'expression de Matière Organique (MO) est utilisée pour désigner l'ensemble des composés hydrocarbonés d'origine naturelle (autres que les organismes vivants) et anthropique d'un écosystème. La MO Dissoute (MOD) est opérationnellement distinguée de la MO Particulaire (MOP) par une filtration à $0,45 \mu\text{m}$. Dans les systèmes aquatiques la MOD est constituée d'un mélange extrêmement complexe dont la majorité des molécules ne sont pas structurellement identifiées (Filella, 2008). Il en résulte une grande variété de propriétés qu'il est difficile de prédire.

La MOD naturelle présente dans les systèmes aquatiques possède deux sources principales : l'une terrestre et l'autre aquatique. La MOD d'origine terrestre dite pédogénique (ou allochtone) a pour principales origines les plantes supérieures et les microorganismes contribuant à leur dégradation (Kracht, 2001; Labanowski, 2004). Au contraire, la MOD naturelle d'origine aquatique dite aquagénique (ou autochtone) résulte principalement de la dégradation et des excréctions microbiennes et phytoplanctoniques, la proportion apportée par les plantes aquatiques supérieures et les animaux aquatiques étant faible (Buffle, 1988; Kracht, 2001).

La MOD d'origine anthropique provient essentiellement des eaux de ruissellements (lixiviats de décharges, ruissellement de chaussées, etc.), et des rejets urbains (domestiques et industriels) ou agricoles, traités ou non (Meybeck *et al.*, 1998).

L'impact direct de la MO sur la qualité du milieu et sur le développement des chaînes trophiques est bien décrit (désoxygénation, eutrophisation, etc.). Moins connu est l'effet des nombreuses possibilités d'interactions de la MOD et notamment de celle d'origine anthropique

avec les micropolluants métalliques ou organiques (Campbell, 1995). Cet effet est aussi à prendre en considération car la matière organique est probablement un des facteurs déterminants pour la spéciation et la biodisponibilité des contaminants dans les milieux récepteurs.

Durant les trente dernières années, l'influence de la MOD sur la spéciation des ETM dans les eaux de surface a été très étudiée comme en témoignent de nombreuses synthèses (Batley, 1989.; Buffle, 1988; Florence and Batley, 1980; Tessier and Turner, 1995; Town and Filella, 2000; Ure and Davidson, 1995). Cependant, la grande majorité des données publiées concerne presque uniquement des substances humiques (SH).

Cependant, la grande majorité des données publiées concerne presque uniquement des substances humiques (SH). Comme nous l'avons dit ces substances humiques représentent de l'ordre de 40 à 60% du COD dans la plupart des milieux aquatiques naturels (Martin-Mousset *et al.*, 1997; McDonald *et al.*, 2004; Ritchie and Perdue, 2003). Cependant dans les milieux aquatiques sous forte pression urbaine, la proportion de la fraction hydrophobe décroît en raison des rejets urbains notamment des rejets traités de station d'épuration (Imai *et al.*, 2002; Pernet-Coudrier, 2008, Matar 2012).

Des études récentes ont montré que les substances non humiques (Sarathy and Allen, 2005; Pernet-Coudrier, 2008; Baken *et al.*, 2011; Muresan *et al.*, 2011, Matar *et al.*, 2015), et spécialement la fraction hydrophile de la MOD joue un rôle important dans les complexations des métaux traces (Muresan *et al.*, 2011; Pernet-Coudrier *et al.*, 2011a, Louis *et al.*, 2014). Pernet-Coudrier *et al.* (2011b) et Matar *et al.* (2015) ont démontré respectivement que la MOD provenant des rejets traités de STEP contrôle pour une large part la spéciation du plomb et du cuivre à l'aval de l'agglomération parisienne.

Généralement la complexation des ETM par la MOD est correctement décrite en considérant deux types de sites fixateurs, des sites à forte affinité et des sites à faible affinité (Milne *et al.*, 1995). Ces deux études ont montré que dans les cas du cuivre et du plomb, la complexation par la MOD provenant des rejets de STEP n'était pas correctement décrite par deux types de sites fixateurs mais pas trois types de sites fixateurs. En effet, il est nécessaire de prendre en compte la présence d'un troisième type de sites fixateurs : des sites de très forte affinité. Dans le cas de l'étude de Matar *et al.* (2015), même si la concentration molaire en sites de très forte affinité dans la MOD issue des rejets de STEP est faible de l'ordre de la micromole par litre, cela reste tout à fait significatif dans la mesure où les concentrations en ETM dans les milieux récepteurs sont encore beaucoup plus basses de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-7} mol.L⁻¹.

2.1.2.3 Influence de la matière organique dissoute sur la répartition dissous/particulaire des ETM

Les concentrations dissoute, labile et particulaire ont été mesurées pour trois sites situés sur la Seine (Marnay, Bougival et Triel) par Priadi *et al.* (2011). Les concentrations particulières augmentent vers l'aval (Bougival et Triel) et présentent des valeurs 2 à 3 fois plus élevées pour le Ni et le Cr et de 15 à 18 fois plus élevées pour le Cd par rapport au bruit de fonds géochimique. Les ETM qui ont le plus d'affinité pour la phase particulaire sont dans l'ordre le Pb>Cr>Mn ~Cd>Zn>Cu ~Co>Ni.

L'adsorption des ETM par des MES provenant de différentes rivières a été quantifiée afin de vérifier l'influence de l'origine des MES sur leur capacité d'adsorption. La capacité

d'adsorption a été importante pour le $Pb > Cu > Zn$, mais aucune différence significative n'a été observée en fonction de l'origine de MES. Ces résultats ont été comparés à une modélisation réalisée par le logiciel de spéciation MinteqA2, avec un oxyde de fer comme unique particule d'adsorption. Les résultats expérimentaux sont en accord avec le modèle pour l'adsorption du Pb mais les adsorptions du Cu et Zn n'ont pas été bien modélisées (Bibby and Webster-Brown, 2006). Cela démontre que la répartition dissous/particulaire des ETM est contrôlée par plus d'une surface minérale. Dans ce même travail, l'influence de la MOD sur la spéciation du Cu a été soulignée.

L'adsorption est un processus important qui contrôle la répartition dissous/particulaire des micropolluants et donc leur devenir dans les systèmes aquatiques. Les réactions d'adsorption peuvent retenir les micropolluants en phase particulaire. La répartition dissous/particulaire des ETM peut être contrôlée par deux types de processus : la précipitation/co-précipitation des ETM avec les particules et l'adsorption (Wang and Xu, 2001). La co-précipitation est l'incorporation d'ETM dans la structure du minéral par la substitution d'un élément déjà en place (Curti, 1997). Le processus de précipitation est souvent considéré comme un processus de sorption irréversible. La co-précipitation des ETM va dépendre de plusieurs facteurs comme le rayon ionique, la configuration électronique et la tendance de l'ion métallique à former minéral. Les techniques de caractérisation de surface comme l'AFM (Heberling *et al.*, 2011) et la RBS SEM-EDXS (Sabau, 2015) peuvent aider à mieux comprendre les mécanismes de cristallisation. La précipitation et la co-précipitation nécessitent au préalable l'adsorption des ETM avant une réaction d'incorporation (Curti, 1999). L'adsorption est un processus résultant en une accumulation nette d'une substance (ici les ETM) à l'interface entre deux phases contiguës : la phase liquide et la phase particulaire (Sposito, 1989). Il s'agit d'un processus réversible et l'on peut distinguer différents types d'adsorption (Chapitre I :2.3.2). L'adsorption peut être de sphère interne (adsorption spécifique) ou de sphère externe (échange cationique) Ces processus sont présentés dans la Figure 48 pour le cas d'interactions entre la calcite et les ETM.

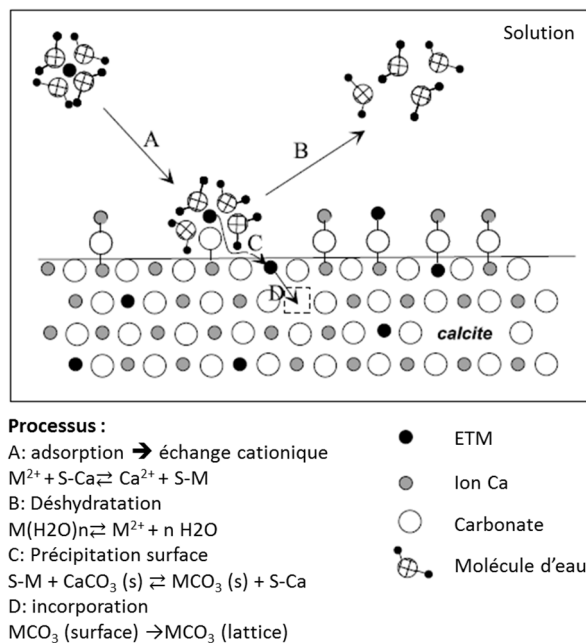


Figure 48 : Processus d'adsorption, précipitation, déshydratation et incorporation d'ETM avec la calcite (Curti, 1997).

La MOD et les ETM peuvent entrer en compétition pour les sites de surface des particules mais la MOD peut également augmenter la capacité d'adsorption des ETM sur des zones particulières recouvertes de MO. Il a été observé que l'augmentation de l'adsorption des ETM par des particules recouvertes de MOD pouvait être due au changement de charge de la surface de la particule. Dans le cas des oxyhydroxydes notamment, la MOD qui s'adsorbe va modifier la charge positive de l'oxyde et la rendre négative ou neutre ce qui peut augmenter l'attraction des ETM (Warren and Zimmerman, 1994). Wu et al. (2003) ont montré que l'adsorption des acides fulviques sur des oxydes d'aluminium pouvait augmenter l'adsorption du cuivre et du plomb particulièrement à faible pH, pH auquel les oxydes d'aluminium sont chargés positivement.

L'augmentation de l'adsorption du cuivre (et des autres ETM) par la goethite associée avec la MO peut être due à deux mécanismes différents présentés dans la Figure 49. Le premier mécanisme « Type A » implique la formation de système ternaire entre l'ion métallique et la surface de la goethite (001) et la complexation du type « inner-sphere » avec les groupements carboxyliques et phénoliques de la matière organique ($\equiv\text{S-Me-org}$). Le second mécanisme (« Type B ») implique la formation des complexes entre l'ion métallique et la MO ($\equiv\text{S-org-Me}$) associé à la surface minérale (Alcacio *et al.*, 2001). Bien entendu, les processus d'adsorption du cuivre sur la goethite non recouverte de MO peuvent continuer à se produire. Ces réactions sont fortement influencées par le pH et elles vont influencer fortement la spéciation, la mobilité, la biodisponibilité et le transport du Cu et des complexes Cu-MOD dans les systèmes aquatiques (Jönsson *et al.*, 2006).

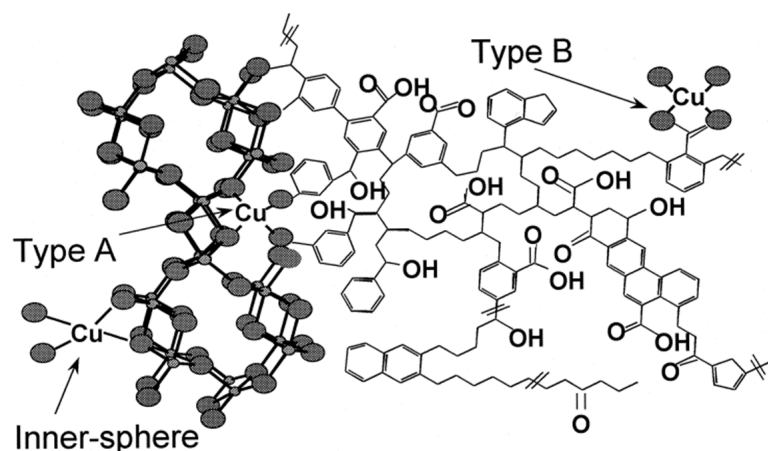
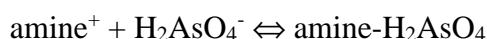


Figure 49 : Configuration de complexation entre le cuivre et les associations goethite- acides humiques : complexation du type inner-sphere, entre les sites de la goethite et le cuivre et types A et B.

La nature de la MOD a une influence dans l'adsorption du Pb par la bentonite (Zhang *et al.*, 2015). Le Pb est plus adsorbé par la bentonite en présence d'acides humiques tandis qu'il n'y a pas d'influence des acides fulviques sur l'adsorption du plomb par la bentonite. Cela peut être lié aux propriétés physico chimiques de la MOD. Les acides humiques complexés avec le Pb vont être moins solubles car les acides humiques sont rendus plus compacts suite à cette complexation ce qui va favoriser l'adsorption des complexes Pb-acides humiques sur la bentonite. Dans le cas des acides fulviques qui sont plus solubles, leur complexation par Pb n'entraîne pas d'augmentation significative de leur adsorption sur la bentonite. Dans ce cas précis, les acides fulviques augmentent la solubilité et la mobilité du plomb (Zhang *et al.*, 2015).

D'autres travaux ont mis en évidence le rôle des acides humiques sur l'adsorption de l'arsenic (V) par la kaolinite (Saada *et al.*, 2003). En effet cette étude a montré que l'As(V) s'adsorbait préférentiellement sur les sites fixateurs des acides humiques adsorbés sur la kaolinite. Lorsque ces sites sont saturés, l'As(V) s'adsorbe sur la kaolinite non recouverte de MO. L'affinité de l'As(V) est plus forte pour la kaolinite recouverte d'acides humiques que pour la kaolinite non recouverte. En outre, plusieurs acides humiques différents ont été testés dans cette étude et il a été montré que les acides humiques les plus réactifs avec l'As(V) étaient ceux qui avaient le ratio C/N le plus élevé. D'après Schnitzer et Kahn (1972), environ 20% de l'azote contenu dans les acides humiques intervient dans des groupements amines dont le pKa est compris entre 9 et 11. À un pH inférieur à 9, les amines sont protonés et par conséquent la réaction suivante peut se dérouler :



Il apparaît donc que la MOD peut jouer un rôle sur l'adsorption des ETM par les particules en suspension. Cela peut avoir une importance considérable sur les transferts et le devenir des ETM dans les milieux aquatiques. Certaines études l'ont démontré, toutefois la très grande majorité de ces études s'est focalisée sur de la MO naturelle et particulièrement sur des substances humiques. En outre, la plupart de ces études a concerné les sols. Il y a donc un réel besoin de mieux comprendre le rôle de la MOD issue des rejets traités de station d'épuration sur la répartition dissous/particulaire des ETM dans les milieux aquatiques sous forte pression urbaine.

2.2 Micropolluants organiques

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les produits pharmaceutiques ont été choisis comme molécules modèles car ce sont des traceurs de l'activité anthropique avec un impact négatif fort sur la qualité des milieux récepteurs, et qui ont des propriétés physico-chimiques différentes, en particulier en ce qui concerne leur hydrophobicité et leur polarité. Les HAP sont utilisés comme exemple de molécules hydrophobes et apolaires tandis que les pharmaceutiques, même s'ils couvrent une large gamme de propriétés physico-chimiques, sont souvent plutôt hydrophiles et polaires, voire chargés à un pH environnemental.

2.2.1 Présentation et généralités sur les micropolluants organiques étudiés

2.2.1.1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Les HAP sont des micropolluants organiques hydrophobes présents dans les produits pétroliers et produits lors de la combustion incomplète de la matière organique. Ils sont donc d'origine naturelle ou anthropique, et sont ubiquistes dans les milieux aquatiques, parfois à des concentrations pouvant avoir un effet néfaste sur les écosystèmes aquatiques (Nisbet and LaGoy, 1992). Les sources anthropiques principales de HAP sont le trafic routier, le chauffage urbain et les rejets industriels. La Figure 51 présente les voies de transfert des HAP dans un milieu urbanisé. Les HAP atteignent les cours d'eau par différentes voies : par dépôt atmosphérique, par ruissellement, par les effluents des eaux usées ou industrielles et par le déversement ou la fuite de pétrole (Manoli and Samara, 1999). Du fait de leur pouvoir cancérigène, de leur persistance et de leur hydrophobicité, les HAP font partie des polluants organiques persistants de la convention de Stockholm et sont dans la liste des substances dangereuses prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (2006/60/CE).

Ils sont constitués de deux ou plus noyaux aromatiques condensés. Ils sont plans, rigides, apolaires et leur hydrophobicité augmente avec le nombre de noyaux aromatiques. Il est possible de classer les HAP selon leur nombre de cycles aromatiques : ainsi les HAP possédant 2 à 4 cycles aromatiques sont considérés comme des HAP légers et ceux possédant plus de 4 cycles sont considérés comme des HAP lourds (Rocher *et al.*, 2004).

Dans le cadre de nos recherches, cette famille de substances est intéressante comme substances modèles de molécules non polaires et hydrophobes, avec une hydrophobicité qui croît avec le nombre de cycles aromatiques, tandis que leur solubilité et leur volatilité diminuent. La Figure 50 présente les seize HAP principalement étudiés et recherchés dans l'environnement car déclarés comme substances prioritaires par l'Environnemental Protection Agency américaine (US EPA).

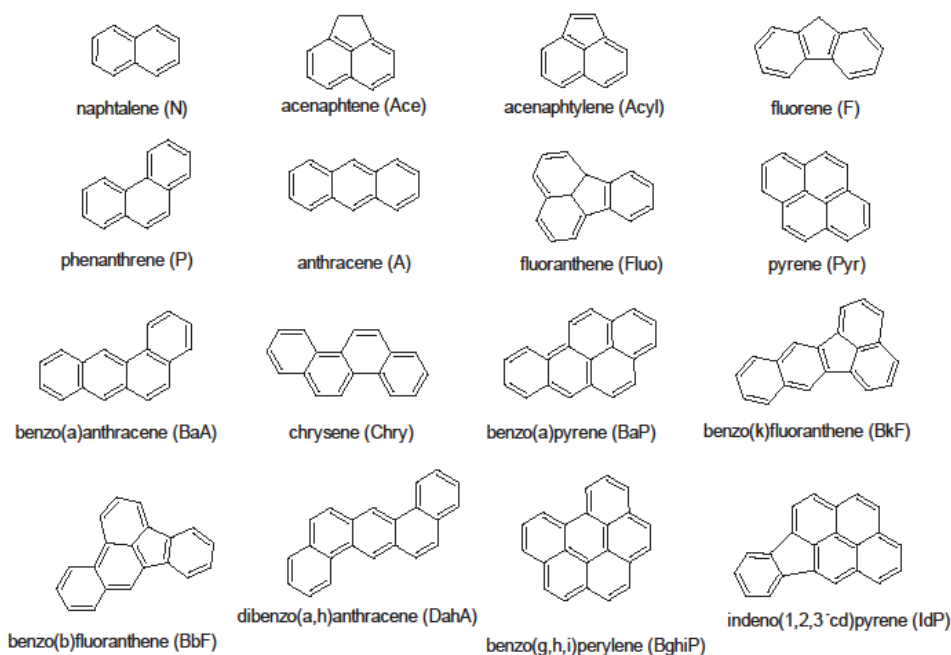


Figure 50 : Formules développées des HAP étudiés

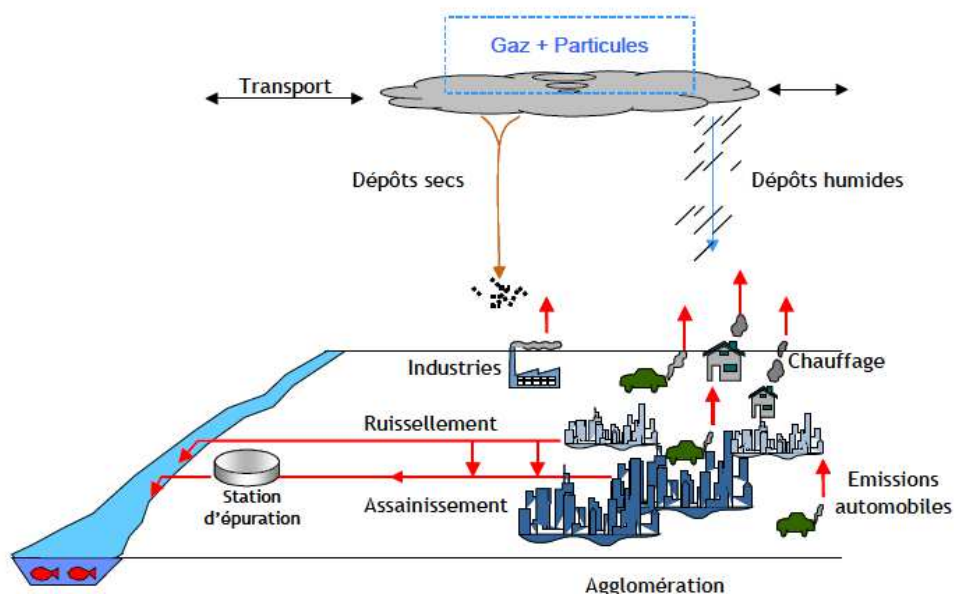


Figure 51 : Sources et voies de transfert des HAP en milieu urbain (Motelay-Massei *et al.*, 2004)

Le Tableau 21 résume leurs différentes propriétés physico-chimiques. Les HAP sont hydrophobes et apolaires, avec une faible affinité avec la phase aqueuse comme le montrent leurs $\log K_{ow}$ supérieurs à 3. Leur caractère hydrophobe favorise leurs interactions avec la phase particulaire du milieu (Rabodonirina *et al.*, 2015). La solubilité des HAP est faible : d'environ 30 mg.L^{-1} pour les composés les plus légers jusqu'à $3.10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$ pour les plus lourds.

Tableau 21 : Propriétés physico-chimiques des HAP

Composées	Abréviation	MW ^a (g.mol ⁻¹)	Longueur (Å)	Largeur (Å)	Épaisseur (Å)	Pression de vapeur saturante (Pa)	Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹)	log K _{ow}
Naphtalène	N	128,2	8,9	7,2	3,1	36,80	30,2	3,45
Acénaphthylène	Ace	152,2	8,8	8,4	3,1	4,14	3,93	4,08
Acénaphthène	Acyl	154,2	8,8	8,1	3,2	1,52	3,93	4,22
Fluorène	F	166,2	11,1	7,2	3,1	0,71	1,90	4,38
Phénanthrène	P	178,2	11,5	7,7	3,1	0,11	1,18	4,46
Anthracène	A	178,2	11,7	7,2	3,1	0,08	0,08	4,54
Fluoranthène	Fluo	202,3	10,7	9,0	3,1	$8,72.10^{-3}$	0,26	5,20
Pyrène	Pyr	202,3	11,4	9,5	3,1	$1,19.10^{-2}$	0,1350	5,30
Benzo[a]anthracène	B[a]A	228,3	13,7	9,4	3,1	$6,06.10^{-4}$	0,0110	5,91
Chrysène	Chry	228,3	13,6	7,7	4,4	$8,40.10^{-7}$	0,0019	5,61
Benzo[b]fluoranthène	B[b]F	252,3	13,6	9,3	4,5	$6,70.10^{-5}$	0,0140	5,78
Benzo[k]fluoranthène	B[k]F	252,3	13,3	9,1	3,1	$4,12.10^{-6}$	0,0080	6,20
Benzo[a]pyrène	B[a]P	252,3	13,6	8,9	3,1	$2,14.10^{-5}$	0,0038	6,35
Dibenzo[ah]anthracène	D[ah]A	278,4	15,6	9,3	3,1	$9,16.10^{-8}$	0,0005	6,51
Indéno[123]pyrène	IdP	267,0	13,2	10	3,1	$2,25.10^{-5}$	0,0005	6,51
Benzo[ghi]pérylène	B[ghi]P	267,3	11,5	10,2	3,1	$1,30.10^{-8}$	0,0003	6,90

2.2.1.2 Les produits pharmaceutiques

2.2.1.2.a Généralités sur les résidus de pharmaceutiques dans le milieu aquatique

Les produits pharmaceutiques ont été extensivement utilisés dans les dernières décennies. La France est le deuxième pays européen derrière la Grèce en termes de consommation d'antibiotiques par habitant (Carlet and Shlemmer, 2015).

Leur métabolisation étant incomplète dans le corps humain, une grande partie des substances absorbées est excrétée et transférée via les eaux usées (Hirsch *et al.*, 1999; Mailler *et al.*, 2015; Nakada *et al.*, 2006) au milieu aquatique (Fatta-Kassinos *et al.*, 2011). Les pharmaceutiques dans les eaux de surface étaient déjà quantifiées à des concentrations de l'ordre du ppb dans les années 80 (Richardson and Bowron, 1985). Plusieurs familles de produits pharmaceutiques ont été depuis observées dans l'environnement aquatique, comme les antibiotiques, analgésiques, bêta-bloquants, agents de diagnostic, antidiabétiques (Drewes *et al.*, 2003; Fatta-Kassinos *et al.*, 2011; Hirsch *et al.*, 1999; Tamtam *et al.*, 2008). Les voies de transfert des produits pharmaceutiques d'usage humain dans l'environnement sont schématisées en Figure 52. Il a été prouvé que les rejets de STEP sont la source majoritaire de résidus de pharmaceutiques dans l'environnement (Tamtam *et al.*, 2008) : les concentrations dans les eaux de surface peuvent pour certaines rivières atteindre des concentrations de l'ordre de 80% des concentrations mesurées dans les rejets de STEP (Hirsch *et al.*, 1999). En Seine, les antibiotiques dont les concentrations sont les plus élevées sont le SMX et le norfloxacine.

La plupart des produits pharmaceutiques sont hydrophiles et plusieurs sont résistants à la biodégradation (Richardson and Bowron, 1985). Le devenir des produits pharmaceutiques dépend de leur dégradation par les populations microbiennes. Dans l'environnement, les composés peuvent être dégradés ce qui diminue leur persistance et activité. La demi-vie des composées dépend de leur solubilité et hydrophobicité, et des conditions environnementales comme la température et la matière organique (Caracciolo *et al.*, 2015). Il a été prouvé que le traitement des eaux usées est moins efficace pour l'abattement des composées hydrophiles (Nakada *et al.*, 2006).

Les résidus de pharmaceutiques présents dans les milieux aquatiques ont plusieurs effets néfastes sur les écosystèmes. Ils peuvent s'accumuler dans la chaîne trophique ou dans l'eau potable et ainsi contaminer les humains. Les antibiotiques peuvent participer à la sélection d'espèces antibiorésistantes dans les milieux récepteurs ce qui peut poser problème par exemple pour la potabilisation de l'eau, cela constitue une priorité de santé publique (Caracciolo *et al.*, 2015). L'exposition aux antibiotiques peut avoir des effets néfastes pour le biote aquatique (Santos *et al.*, 2010). Par exemple le SMX peut être très toxique pour les bactéries (*Vibrio fischeri*), invertébrés (*Daphnia magna*) et pour le poisson (*Oryzias latipes*) (Kim *et al.*, 2007). Les sous-produits de la photodégradation du SMX peuvent aussi être très toxiques pour *Daphnia magna* (Trovó *et al.*, 2009).

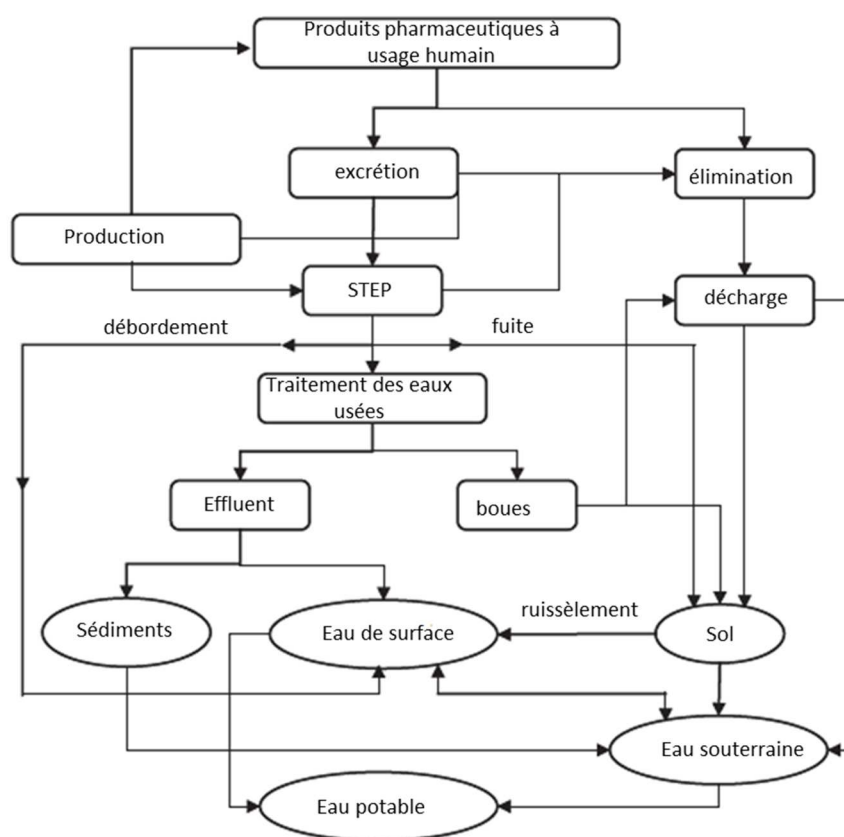


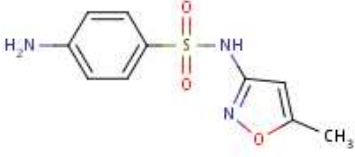
Figure 52 : Voies de transfert dans l'environnement des produits pharmaceutiques à usage humain (Monteiro and Boxall, 2010).

2.2.1.2.b Exemple du sulfaméthoxazole

Le sulfaméthoxazole (SMX) est un antibiotique fréquemment détecté dans les effluents et dans les cours d'eau (Zhou *et al.*, 2009). Cette molécule est ubiquiste et peut être considérée comme un traceur des rejets urbains. Elle a été mesurée à de fortes concentrations par Mailler dans les rejets de la STEP Seine-Centre, à une concentration entre 175 et 3010 ng.L⁻¹. Le SMX, en plus d'être présent à de fortes concentrations dans les eaux usées, est faiblement abattu au cours de traitement des eaux usées (Mailler *et al.*, 2015). Le SMX est une molécule organique faiblement photodégradable et persistante, et qui peut s'infiltrer dans les eaux souterraines et se retrouver dans l'eau potable (Boreen *et al.*, 2004; Loos *et al.*, 2010).

Les propriétés physico-chimiques du SMX sont listées dans le Tableau 22. C'est une molécule hydrophile et qui possède deux fonctions acides, ionisables en fonction du pH. La charge du SMX en fonction du pH est illustrée en Figure 53 : à un pH inférieur à 1,39, le SMX est chargé positivement, pour un pH compris entre 1,39 et 5,8 il est neutre, et pour un pH supérieur à 5,8 (fréquemment le cas dans les milieux récepteurs aquatiques), il est négativement chargé. Cette molécule a été choisie pour représenter les molécules hydrophiles et ionisables.

Tableau 22 : Propriétés physico-chimiques du SMX (Nam *et al.*, 2014; Pérez *et al.*, 2005)

Molécule	Formule	Log K _{ow}	pKa	Solubilité (g.L ⁻¹)	Pression vapeur (10 ⁻⁹ torr)
Sulfaméthoxazole		0,89	1,39 5,80	0,37	6,4.10 ⁻¹³

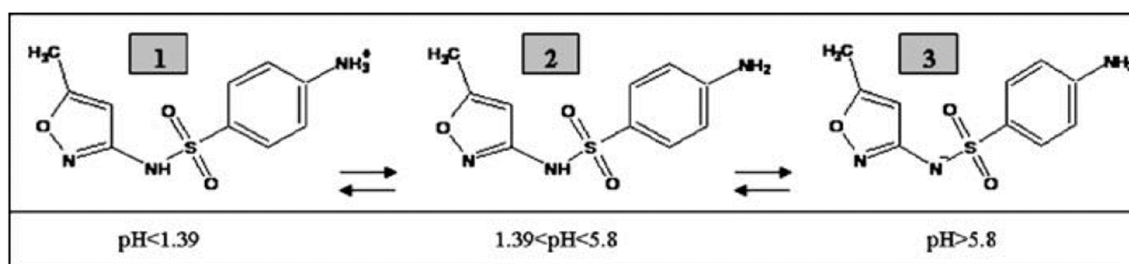


Figure 53 : Différentes formes du SMX en fonction du pH (Avisar *et al.*, 2010)

2.2.2 Spéciation des micropolluants organiques dans le milieu aquatique

Le devenir des micropolluants organiques dans le système aquatique est lié à leur spéciation, c'est-à-dire leur distribution entre les fractions libre dissoute, liée à la matière organique dissoute et liée à la matière organique particulaire, comme le montre la Figure 54 pour l'exemple des HAP. La répartition des contaminants dans les différentes fractions peut être décrite par plusieurs constantes présentées dans le Tableau 23. L'équilibre entre les phases dissoute et particulaire peut être décrit par le coefficient de partition (K_d) qui peut être normalisé à la quantité de MOD dans le cas du coefficient de partition eau-carbone organique dans les particules (K_{oc}). Le K_{DOC} décrit lui l'équilibre, au sein de la fraction dissoute, entre les micropolluants libres et les micropolluants liés à la MOD.

La spéciation des micropolluants organiques dans le milieu aquatique est reliée à leurs propriétés physico-chimiques (Koelmans *et al.*, 1997), leur biodisponibilité (Guha and Jaffé, 1996), leur biodégradation (Haritash and Kaushik, 2009), aux mécanismes d'adsorption/désorption et à la composition du carbone organique (Patrolecco *et al.*, 2010) et dépend bien entendu des propriétés des phases solides (Angove *et al.*, 2002).

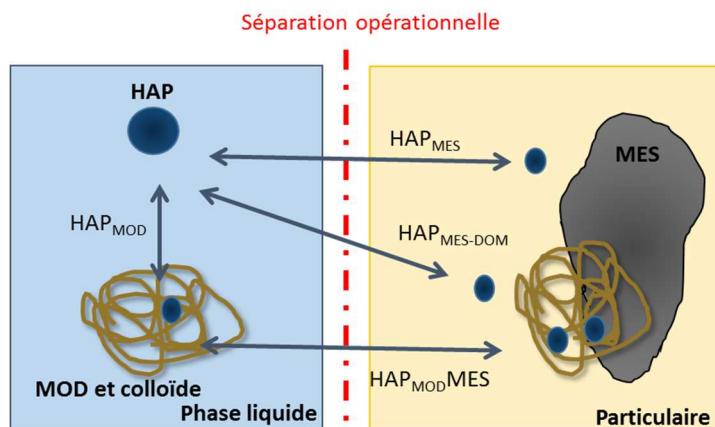


Figure 54 : Spéciation d'un contaminant organique (HAP) dans les milieux aquatiques en présence de MOD et de matières en suspension (MES) (Brunk *et al.*, 1996)

Tableau 23 : Principales constantes d'équilibre permettant de définir le comportement d'un composé (De Perre, 2009)

K_{OW}	Coefficient de partage octanol-eau	$K_{OW} = \frac{\text{concentration du composé dans l'octanol}}{\text{concentration du composé dans l'eau}}$
K_D	Coefficient de partage entre phase liquide et solide	$K_D = \frac{\text{concentration du composé en phase solide}}{\text{concentration du composé dans l'eau}}$
K_{OC}	Coefficient de partage eau-carbone organique dans les particules	$K_{OC} = \frac{K_D}{f_{OC}}$ f_{OC} est la fraction de carbone organique contenue dans la phase solide
K_{DOC}	Coefficient de partition lié à la matière organique dissoute dans l'eau/libre normalisée par le COD	$K_{DOC} = \frac{C_{MOD}}{C_{libre} [COD]}$ Avec C_{MOD} , la concentration dans l'eau des composées fixées sur la MOD, C_{libre} la concentration dans l'eau des composés dissous (« libre ») et $[COD]$ la concentration en carbone organique dissous (COD)

2.2.2.1 Spéciation des HAP dans le milieu aquatique

Après leur introduction par les différentes voies, le devenir des HAP dans les rivières est lié à leurs propriétés physico-chimiques (Patrolecco *et al.*, 2010).

Les HAP plus lourds vont avoir une tendance à s'adsorber sur les surfaces minérales et à sédimenter lorsqu'ils se lient aux particules. Ce processus a été confirmé par l'estimation de la concentration en HAP dans la colonne d'eau et les sédiments d'une rivière par Wild and Jones (1995) : le flux total de HAP était de seulement 260 kg dans la colonne d'eau, avec une concentration entre 4 et 18 ng.L⁻¹ et de 2800 tonnes dans les sédiments avec des concentrations variant de 24 à 3520 µg.kg⁻¹.

Cailleaud *et al.* (2007) ont évalué la contribution des HAP particuliers en Seine entre 81 et 99% au flux total de HAP. Les concentrations en HAP dans la colonne d'eau et dans les sédiments en Seine ont été quantifiés par (Fernandes *et al.*, 1997). Ils ont déterminé une corrélation entre la quantité de matière en suspension et la concentration en HAP, avec un

maximum de concentration en HAP de 500 à 700 ng.L⁻¹ à des concentrations en MES de l'ordre de 100 à 150 mg.L⁻¹. Une augmentation de la contamination en HAP entre l'amont (Poses) et l'aval (Honfleur) de la Seine a été montrée. La concentration dans la phase dissoute a varié de 4 à 36 ng.L⁻¹. D'autres rivières peuvent présenter des concentrations beaucoup plus importantes en HAP. Par exemple en Chine il a été quantifié des concentrations totales de plus de 1000 ng.L⁻¹ dans les eaux de surface, de 317-238518 ng.g⁻¹ dans les MES et 61-840 ng.g⁻¹ dans les sédiments (Guo *et al.*, 2007).

L'adsorption des polluants organiques dans des sédiments naturels a été étudiée par (Karickhoff *et al.*, 1979). Dans ce travail il a déterminé que l'adsorption des différents micropolluants organiques hydrophobes avait le même comportement, avec plus d'adsorption par les particules les plus fines (<2µm) et moins par la fraction plus grossière, comme le sable (>50µm).

2.2.2.2 Spéciation du sulfaméthoxazole dans le milieu aquatique

Le sulfaméthoxazole est très hydrophile et aucune étude mesurant le SMX dans la fraction particulaire d'effluent urbain ou de rivière n'a été trouvée.

Les études sur l'adsorption du SMX ont été réalisées sur le sol. L'adsorption du SMX a été étudiée par Drillia *et al.* (2005) pour deux types de sol avec des concentrations en carbone organique différentes. Dans les deux types de sol le SMX est faiblement adsorbé par rapport aux autres pharmaceutiques. L'ordre d'adsorption est le suivant : ofloxacin > propranolol > diclofénac > carbamazépine > sulfaméthoxazole > acide clofibrigue.

Le pH a une influence importante sur l'adsorption du SMX. La charge du SMX va changer en fonction du pH : à un pH inférieur à pKa 1 (1,39), le SMX est chargé positivement, entre les pKa1 et pKa 2 il est neutre et à un pH supérieur à pKa 2 (5,80), il est négativement chargé. Les mécanismes d'adsorption mis en jeu sont des interactions électrostatiques entre les charges positives du SMX et négatives des groupements siloxanes de la montmorillonite en condition acide. La force ionique influence également l'adsorption. À pH basique (>8.3) le SMX est chargé négativement et la montmorillonite aussi. À une force ionique de 10mM il y n'a pas d'adsorption mais avec l'augmentation de la force ionique, l'adsorption a augmenté. Cela peut être dû à la diminution de la répulsion des anions et à la compression de la double couche (Gao and Pedersen, 2005).

2.2.2.3 Mécanismes d'adsorption et impact de la MOD sur la spéciation des micropolluants organiques

2.2.2.3.a Mécanismes mis en jeu

Les interactions mises en jeu entre les micropolluants organiques, la MOD et les particules dépendent des propriétés de surface des particules, des composés, de la MOD mais aussi des conditions physico-chimiques (Weber *et al.*, 1991).

Les sites de surface des particules jouent un rôle important. Dans le cas de l'adsorption des HAP par les argiles, les sites siloxanes des smectites ont une nature hydrophobe pouvant favoriser l'adsorption des HAP (Hundal *et al.*, 2001). Pour les oxydes de fer, comme la goéthite ou l'hématite, des interactions du type dipôle-dipôle peuvent avoir lieu entre les domaines chargés positivement et les domaines- π des HAP, ce mécanisme d'interaction a été proposé par

(Mader et al., 1997; Müller et al., 2007). L'adsorption des HAP par les particules est également influencée par leur hydrophobicité. Par exemple, le quartz, comme la goethite et la MMT, n'a adsorbé que les substances avec un $\text{LogK}_{\text{ow}} > 4,6$ (Müller et al., 2007). La taille et la conformation des molécules peuvent limiter l'accès aux sites d'adsorption des particules. L'anthracène forme par exemple des liaisons plus fortes avec la goethite que le pyrène qui a une conformation plus compacte. Ces interactions sont dues à des complexes faibles entre les domaines- π des HAP et les groupements hydroxyles de la goethite (Tunega *et al.*, 2009).

L'hydratation des surfaces minérales peut changer leurs propriétés de surface. Par exemple les mécanismes mis en jeu avec la surface hydratée d'une smectite sont plutôt gouvernés par des phénomènes physiques, comme la condensation des molécules de phénanthrène dans les nano-microsites des argiles. Plusieurs facteurs peuvent influencer la taille, la forme et le nombre de nano-microsites, comme la localisation et densité de charge, la composition chimique des argiles (Hundal *et al.*, 2001).

2.2.2.3.b Phénomènes de compétition avec la MOD

L'adsorption de la MOD sur la surface des particules peut aussi influencer leur réactivité. La présence de fonctions hydrophobes à la surface de la particule peut augmenter les sites d'interaction (Murphy *et al.*, 1990). Les substances humiques influencent l'adsorption des antibiotiques à la surface des particules et vont donc influencer le devenir de ces composées (Gu and Karthikeyan, 2008). La formation d'un revêtement de MOD à la surface du solide peut modifier la conformation de surface de la particule et donc influencer l'adsorption des HAP en fonction de sa géométrie et des interactions π - π (Wu *et al.*, 2011a). Les sites d'adsorption avec le potentiel d'adsorption le plus élevé vont être préférentiellement occupés par les composés avec la plus grande affinité, entraînant la non adsorption des composés avec la plus faible affinité lorsque tous les sites sont occupés (Li and Werth, 2001). Un exemple d'interaction entre la MOD et la MMT lors de l'adsorption du phénanthrène est représenté Figure 55.

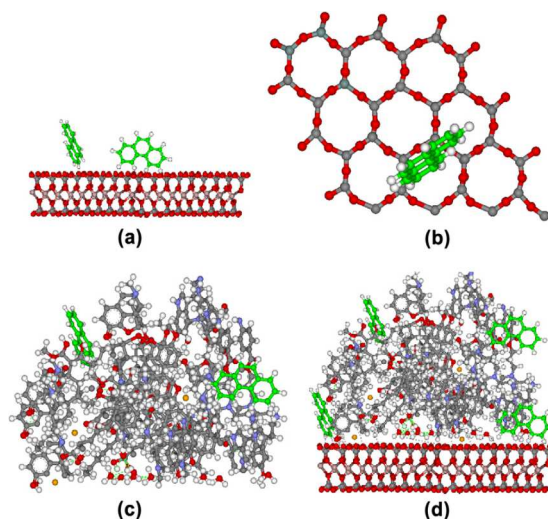


Figure 55 : Schéma d'interaction entre un HAP (phénanthrène) et la montmorillonite en (a et b), complexation du HAP avec la matière organique dissoute (c) et l'adsorption du phénanthrène dans le complexe MOD-MMT (d) (Wu *et al.*, 2011a)

Il a été démontré que l'adsorption des HAP par les sédiments est corrélée avec la concentration en carbone organique dans le sédiment (Patrolecco *et al.*, 2010). Afin de prendre en compte l'influence de la concentration en carbone organique, le coefficient de partition eau-carbone organique dans les particules (K_{oc}) peut être calculé. Ce coefficient est directement

corrélé au coefficient octanol/eau (K_{ow}) des polluants hydrophobes et inversement corrélé à la solubilité dans l'eau (Figure 56). La diminution du K_D avec l'augmentation de la concentration en MOD peut être due à une plus faible adsorption de la MOD à la surface de la particule ou à une compétition entre les HAP et la MOD pour les sites des particules (Moon *et al.*, 2003). La compétition peut être influencée par la concentration en HAP en phase particulaire et par la présence d'autres composés organiques (Evans *et al.*, 1990).

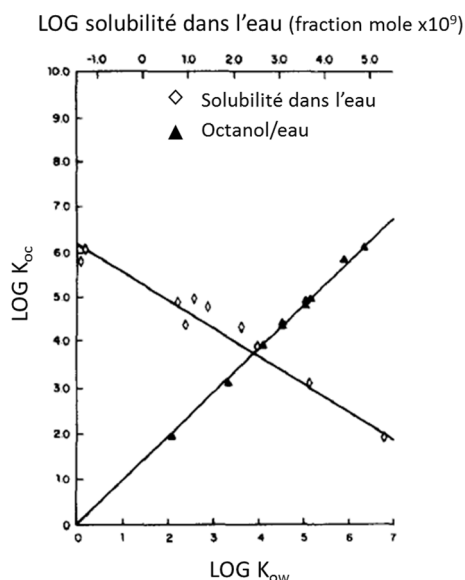


Figure 56 : Log K_{oc} en fonction de la distribution des coefficients d'octanol/eau et de la solubilité dans l'eau (Karickhoff *et al.*, 1979).

Le type de MOD joue également un rôle sur l'adsorption des micropolluants organiques. Les MOD les plus aromatiques (acides humiques et humine) vont davantage augmenter l'adsorption des HAP en comparaison avec les acides fulviques qui sont moins aromatiques. Cette influence a été confirmée par l'adsorption des HAP par la goethite en présence des deux types de MOD (Murphy *et al.*, 1990). Par contre l'influence de la présence de MOD dans la diminution du K_D n'est pas toujours mise en évidence, contrairement aux études dans le sol et sédiment. Une étude réalisée par Tremblay *et al.* (2005) a au contraire évalué des K_D avec et sans MOD qui ne sont pas statistiquement différents, avec une diminution de moins de 2% du K_D en présence de MOD.

Les interactions entre les contaminants organiques et la MOD peuvent influencer leur biodisponibilité (Akkanen *et al.*, 2012; Kukkonen and Oikari, 1991; Landrum *et al.*, 1987; McCarthy and Jimenez, 1985). La partition en phase liquide déterminée par le coefficient de partition K_{DOC} libre-liée à la matière organique permet de définir les contaminants « libres » des contaminants associés à la MOD. La biodisponibilité du B[a]P et du tetrachlorobiphenyl (TCB) qui est plus lipophile diminue en présence de MOD (Akkanen and Kukkonen, 2003).

L'origine de la MOD va influencer les valeurs du K_{DOC} , cette différence peut être due aux propriétés différentes de la MOD (Haitzer *et al.*, 1998). Il y a une corrélation entre le poids moléculaire des substances humiques et l'aptitude à s'associer avec les HAP. La MOD avec un faible poids moléculaire (<10KDa) peut présenter une constante plus faible (Perminova *et al.*, 1999). La MOD est une structure très hétérogène et il n'y a pas seulement la fraction aromatique

qui s'associe avec les HAP. Les structures aliphatiques peuvent aussi adsorber les HAP (Chefetz *et al.*, 2000).

2.2.2.3.c Influence des conditions environnementales

Les conditions environnementales comme le pH peuvent changer la conformation de la MOD (Pan *et al.*, 2007) et donc la disposition des groupements fonctionnels qui peuvent interagir avec les contaminants. À pH neutre à basique, les groupements hydroxyles et carboxyliques des groupements fonctionnels de la MOD vont être déprotonés et la molécule va être chargée négativement. La conformation de la macromolécule dans ces conditions est plus ouverte en raison des répulsions inter et intramoléculaire. Dans cette configuration plus ouverte les microenvironnements hydrophobes sont plus petits et peuvent être entourés par des groupements polaires qui rendent difficiles l'accès des HAP à ces sites. Par contre en conditions acides, les groupements carboxyliques et hydroxyles vont être protonés (au moins partiellement) et la charge de la MOD se rapproche de la neutralité, cela engendre une conformation plus compacte et la formation des microenvironnements hydrophobes qui favorisent l'adsorption des HAP.

Le pH mais aussi la force ionique et la concentration en MOD vont influencer la conformation de la MOD. La MOD est plus compacte à un pH acide, à une force ionique élevée et à une concentration importante (Angove *et al.*, 2002). Cette conformation favorise l'adsorption du pyrène qui diminue à concentration plus élevée en MOD. Cette diminution peut être liée à la diminution d'espaces libres dans les macromolécules, avec probablement la diminution des sites disponibles (Pan *et al.*, 2008).

2.3 Conclusion sur le devenir des micropolluants

Ce paragraphe a présenté un état de l'art sur l'influence de la MOD sur le devenir des micropolluants dans l'environnement. De nombreuses études existent dans le cas des micropolluants inorganiques au sujet de leur spéciation en phase dissoute et de leur distribution entre les fractions dissoutes et particulaires. Les mécanismes d'interactions sont relativement bien connus. Cependant, dans la grande majorité des études, l'influence de la MOD a été étudiée dans le cas du sol et/ou de substances humiques. Dans les systèmes aquatiques le devenir des ETM et leur quantification dans les différents compartiments ont été étudiés ainsi que leur affinité pour la fraction particulaire. L'influence de la MOD et son rôle protecteur vis-à-vis de la toxicité des ETM a aussi été très étudiée. Depuis ces dernières années, la MOD urbaine a commencé à être étudiée dans le cadre des ETM. Cette MOD plus hydrophile et avec des groupements azotés et sulfurés, a une capacité de complexation importante avec les ETM, parfois supérieure à celle des substances humiques, ce qui va fortement influencer leur spéciation, leur biodisponibilité et donc leur toxicité (Louis *et al.*, 2014; Pernet-Coudrier *et al.*, 2011a, Muresan *et al.*, 2011, Matar *et al.*, 2015). Cependant l'influence de la MOD urbaine sur la répartition dissous/particulaire des ETM a été jusqu'à présent très peu ou pas étudiée.

En ce qui concerne les micropolluants organiques, seule la spéciation des micropolluants hydrophobes a été étudiée, et dans la majorité des cas dans les sols et en présence de substances humiques. L'influence des rejets urbains sur la spéciation des micropolluants organiques hydrophobes a été mise en évidence mais les mécanismes la régissant sont encore mal connus. Contrairement aux micropolluants hydrophobes étudiés depuis longtemps dans les milieux aquatiques, les produits pharmaceutiques, plutôt hydrophiles, sont sujet de recherches depuis moins longtemps, depuis les années 2000.

Plusieurs études ont été réalisées afin d'étudier leur présence dans le milieu aquatique et leur comportement, surtout en relation avec leur dégradation et persistance dans le milieu récepteur. Leurs interactions avec des phases minérales en présence et absence de substances humiques ont été étudiées pour certains antibiotiques comme la tétracycline. Toutefois, très peu d'études portent sur l'influence de la nature de la MOD sur ces processus. L'influence de la MOD d'origine urbaine sur la répartition dissous/particulaire des produits pharmaceutiques est très peu connue. Comme les produits pharmaceutiques englobent une large gamme des produits chimiques avec des propriétés physico-chimiques très différentes, il n'est pas possible de choisir une molécule modèle. Nous avons choisi de travailler avec le SMX car comme on l'a vu il s'agit d'un produit pharmaceutique très fréquemment rencontré dans les effluents urbains et donc aussi dans les milieux aquatiques récepteurs. En outre le SMX est hydrophile et sa charge varie en fonction du pH. Ces propriétés sont tout à fait complémentaires de celles des HAP qui sont hydrophobes et aromatiques. L'étude des HAP et du SMX nous permettra donc de couvrir un large panel de propriétés physico-chimiques et de mettre en évidence le rôle de ces propriétés sur la répartition dissous/particulaire des contaminants en présence de MOD d'origine urbaine.

3 Matériel et méthodes

L'objectif du Chapitre II est de mettre en évidence l'influence de la nature de la MOD sur la répartition des micropolluants entre les fractions dissoute et particulaire. Dans le cas des ETM, la spéciation dans la phase dissoute, entre fractions labile et inerte, a également été étudiée.

Cette partie présente les différents protocoles utilisés pour caractériser l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption des micropolluants par les particules. Les interactions entre les micropolluants et les particules (MMT, quartz, goethite) ont été étudiées en présence et en absence de MOD. Les acides fulviques de la rivière Suwannee (IHSS) ont été choisis comme MOD naturelle de référence. Pour représenter la MOD d'origine urbaine présente dans les milieux récepteurs sous forte pression anthropique, nous avons choisi la MOD présente dans les rejets traités de la STEP Seine-Aval qui traite 70% des eaux usées de l'agglomération parisienne. Un métalloïde, As (V), cinq métaux traces (Cd, Co, Cu, Ni et Zn), 16 HAP et un produit pharmaceutique (le SMX) ont été choisis comme représentants des micropolluants présents dans les milieux aquatiques et dans les eaux usées traitées. Ils ont également été choisis en raison de leurs propriétés physico-chimiques différentes.

L'étude des interactions entre les particules et les micropolluants a été réalisée dans 4 types de matrice (appelées ci-après « matrices d'interactions ») : deux sans MOD (*eau ultra-pure* et *eau synthétique*) et deux avec MOD, une MOD naturelle (*acides fulviques*) et une MOD urbaine (rejet de STEP Seine-Aval). Comme dans le chapitre précédent traitant de l'adsorption de la matière organique sur les particules, l'adsorption des micropolluants sur les particules a été étudiée en deux temps. Dans un premier temps nous avons réalisé une isotherme d'adsorption simplifiée avec deux concentrations différentes en micropolluants et une concentration fixe en MOD et en particules. Ces tests ont été réalisés pour toutes les particules (goethite, MMT et quartz) avec les différentes matrices d'interaction présentées ci-dessus. L'objectif était de caractériser l'influence de la nature de la matière organique dissoute sur la capacité d'adsorption des micropolluants par les particules. Dans un second temps, pour les cas les plus intéressants, des isothermes d'adsorption complètes ont été réalisées. Les cas les plus intéressants sont ceux pour lesquels une différence notable d'adsorption a été mise en évidence selon la nature de la MOD.

3.1 Préparation des matrices d'interaction et des particules

3.1.1 Échantillonnage, préparation et conservation des matrices d'interaction

Les matrices organiques (*acides fulviques* et *Seine-Aval*) et les matrices minérales (*eau ultra-pure* et *eau synthétique*) ont été échantillonnées et préparées selon le protocole décrit au Chapitre I :3.1.

La matrice *Seine-Aval* a été obtenue grâce à un échantillonnage en période de temps sec en sortie de la station d'épuration Seine-Aval en novembre 2014 et en février 2015 par prélèvement ponctuel. L'échantillon de novembre 2014 a été utilisé afin de réaliser les isothermes d'adsorptions simplifiées tandis que l'échantillon de février 2015 a été utilisé pour les isothermes d'adsorption complètes. En effet, des mesures de concentration en COD, d'absorbance UV et de spectrofluorescence 3D ont montré que la qualité et la quantité de la MOD contenue dans l'échantillon ayant servi aux isothermes simplifiées avait évolué entre la période de prélèvement (novembre 2014) et la période à laquelle ont été réalisées les isothermes d'adsorption complètes (février 2015). Il a donc été décidé de procéder à un nouvel échantillonnage (février 2015) afin de collecter de la MOD « fraîche » représentative de celle contenue dans les rejets traités de la STEP Seine-Aval même si cela représente l'inconvénient d'avoir pour les isothermes simplifiées et complètes deux échantillons prélevés à des dates différentes.

Les concentrations en COD ainsi que le pH des matrices d'interactions organiques sont présentés dans le Tableau 24. Les concentrations en COD dans les matrices *Seine-Aval* et *acides fulviques* sont respectivement de l'ordre de 10 mgC.L⁻¹ et de 8,5 mgC.L⁻¹.

Tableau 24 : Concentrations en COD et pH dans les matrices *Seine-Aval* et *acides-fulviques* utilisées pour l'étude de l'adsorption des micropolluants par les particules du milieu récepteur

Détails d'échantillonnage et de préparation			Caractérisation de l'échantillon	
Nom d'échantillons	Date	Observation	pH initial	COD
Matrice <i>Seine-Aval</i>	novembre-14	prélèvement ponctuel de temps sec	7,9	9,7
	février-15		7,6	9,9
Matrice <i>acides-fulviques</i>	novembre-14	Acides fulviques préparés dans l'eau synthétique	4,5	8,6

3.1.2 Préparation des particules

Les particules utilisées sont la goethite (α -FeOOH), la MMT et le quartz. Le choix de ces particules et leur préparation ont été détaillés dans le Chapitre I :3.2. Leur caractérisation est détaillée dans le Chapitre I :3.2.1. La calcite, qui a été étudiée au Chapitre I, n'a pas été utilisée pour l'étude des interactions avec les micropolluants. En effet, l'adsorption de la MOD sur la calcite était très faible (Chapitre I :4.3.3) et aucune différence d'adsorption du COD n'a été observée entre les matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval*.

Les concentrations en particules pour les tests d'adsorption ont été choisies en fonction de leur surface spécifique (BET) et de leur capacité à adsorber la MOD dont les résultats sont présentés dans le Chapitre I :4.3 et 4.4. La capacité d'adsorption de la MOD étant plus forte pour la goethite que pour les autres particules du milieu récepteur (Goethite>MMT>quartz), la

concentration en goethite utilisée pour les interactions en présence des micropolluants est de 100 mg.L^{-1} alors qu'elle est de 500 mg.L^{-1} pour les autres particules qui présentent moins d'affinité avec la MOD.

3.2 Caractérisation de l'adsorption des éléments traces métalliques par les particules en matrices d'interactions minérales et organiques

Au cours des expériences d'adsorption, les particules vont interagir avec les éléments traces métalliques (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) dans les différentes matrices d'interactions. Dans la suite du document, par souci de simplicité, nous classerons abusivement l'arsenic, qui rappelons-le est un métalloïde, dans la catégorie des ETM. Ces essais ont également été réalisés en matrice minérale *eau synthétique* qui servira de référence pour l'adsorption des ETM sans matière organique. L'objectif est de caractériser la capacité des particules testées à adsorber les ETM et de mettre en évidence l'influence de la nature la matière organique sur cette capacité.

3.2.1 Spéciation et analyse des éléments traces métalliques

3.2.1.1 Matériel, pureté des solvants et acides et précautions de manipulation

L'analyse des ETM demande un protocole de nettoyage poussé du matériel, l'utilisation de réactifs de qualité ultra-pure et une qualité de flaconnage compatible avec les métaux afin de limiter les contaminations. Les divers flaconnages utilisés sont en polypropylène (PP), en polyéthylène haute densité (PEHD) ou en téflon FEP (éthylène-propylène fluoré). Tout le matériel de laboratoire (kit de filtration, flaconnage, seringues, fioles, béchers) servant au traitement des échantillons a subi plusieurs étapes de lavages. La première étape de lavage consiste à tremper le matériel dans un bain d'Extran (Extran MA 2, Merck), un tensioactif neutre, à 2% durant 24 heures. Une fois le matériel rincé à l'eau ultra-pure, il est immergé dans un bain d'acide nitrique (65% Suprapur, VWR) à 2% durant 24 heures. Entre chacune de ces étapes, ainsi qu'à l'issue de ce protocole de lavage, le matériel est rincé abondamment à l'eau ultra-pure ($18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$, Elga-Purelab). Ensuite le matériel est séché sous une hotte à flux laminaire, avant d'être conditionné en sac plastique scellé jusqu'à utilisation.

3.2.1.2 Préparation des échantillons pour l'analyse des métaux dissous et inertes en solution

Métaux dissous

Dans le cas des isothermes simplifiées et complètes, lorsque le temps d'équilibre choisi est atteint, l'échantillon est filtré ($0,45 \mu\text{m}$, polypropylène de la marque VWR) puis acidifié à pH 2 (HNO_3 , suprasolv, Merck). L'échantillon est conservé à l'obscurité et à 4°C jusqu'à l'analyse en ICP-AES.

Métaux inertes et labiles

La technique choisie pour déterminer le métal labile et inerte repose sur l'utilisation d'un disque chélatant de marque EMPORE commercialisé par la société 3M. Le disque est constitué d'un polymère (polystyrenedivinylbenzène) fonctionnalisé par des groupements iminodiacétiques. L'anion iminodiacétate est un ligand tridentate. Il forme des complexes

métalliques avec les cations des métaux de transition. Les métaux labiles sont la somme des métaux libres ainsi que des métaux engagés dans des complexes peu stables qui se dissocient lors du passage dans le disque chélatant. Les métaux inertes sont les métaux engagés dans des complexes stables qui ne se dissocient pas lors du passage dans le disque chélatant. Le métal labile dissous est fixé par le disque chélatant tandis que le métal inerte dissous passe à travers le disque et est récupéré dans le filtrat pour être analysé par la suite. Les concentrations en métaux labiles dissous sont calculées par différence entre le métal total dissous mesuré (après filtration à 0,45 μm) et le métal inerte mesuré après passage de l'échantillon dissous sur le disque chélatant. Bien entendu la spéciation labile/inerte est « technique-dépendant », il a été montré par ailleurs (Varrault *et al.*, 2012) que la spéciation labile/inerte décrite par la méthode du disque chélatant était similaire à celle décrite par la technique DGT. La quantité de métaux labiles est considérée comme étant une bonne estimation de la quantité de métaux biodisponibles (Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2007).

Avant utilisation, les disques chélatants ont été conditionnés par une étape de nettoyage qui nécessite le passage de 20 ml de HNO_3 3M suivi d'un rinçage avec 50 ml d'eau ultra-pure. Ensuite les groupements fonctionnels du disque chélatant sont mis sous leur forme basique qui est la forme la plus active, de la manière suivante : passage de 100 ml de tampon d'acétate d'ammonium 0,1 M à pH 5,3, puis rinçage avec 3 fois 20 ml d'eau ultra-pure. Après le conditionnement, l'échantillon dissous (c'est-à-dire filtré à 0,45 μm) est passé au travers de ce disque chélatant. Le mode opératoire est identique à celui d'une simple filtration. Le filtrat contenant les métaux inertes est acidifié avec de l'acide nitrique 65% SupraPur (VWR) à 2% en volume. Le dosage des métaux inertes a été effectué pour le cadmium, le cobalt, le cuivre, le nickel et le zinc. Le cas de l'As(V) est différent, c'est un métalloïde et il n'a pas d'affinités particulières pour les groupements fonctionnels iminodiacétates des disques chélatants car il est sous forme d'oxyanion. La spéciation labile/inerte n'est donc pas possible avec cette méthode pour l'As(V).

3.2.1.3 L'analyse des éléments traces métalliques par ICP-AES

La technique employée pour la quantification des métaux est la spectrométrie d'émission atomique à plasma induit par haute fréquence (ICP-AES). Les valeurs des paramètres caractéristiques sont présentées dans le Tableau 25. L'appareil utilisé est un ICP-AES Vista MPX équipé d'un passeur SPS 5 de la marque Varian.

Tableau 25 : Paramètres d'analyse en ICP-AES Varian Vista MPX en mode simultané

Paramètres caractéristiques	Caractéristiques
Puissance du plasma	1200 W
Pression nébuliseur	200 kPa
Flux du plasma	15 L.min ⁻¹
Flux du gaz auxiliaire	1,5 L.min ⁻¹
Vitesse de la pompe à l'introduction	18 tr.min ⁻¹
Nombre de répliqués	3
Temps d'intégration	20 s
Délai d'injection	60 s
Temps de stabilisation instrumentale	15 s
Temps de rinçage	20 s

Les limites de détection et quantification ont été calculées à partir de la mesure de 20 blancs préparés avec de l'eau ultra-pure acidifiée à 5% avec l'acide nitrique SupraPur 65% (VWR). La limite de quantification a été calculée, elle est équivalente à 10 fois la valeur de l'écart-type des 20 blancs mesurés. Le Tableau 26 représente les valeurs des limites de quantification exprimées en $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Tableau 26 : Limites de quantification (LQ) exprimées en $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'appareil ICP-AES Varian Vista MPX

Métaux trace	As	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	30	0,75	3	2,5	4	10	1

3.2.1.4 Quantification des ETM par ICP-AES

Une gamme d'étalonnage est réalisée à partir d'une solution étalon (ICP multiélément standard solution VI -CertiPUR®-MERCK) de 30 éléments dans une matrice d'acide nitrique à 5%. La concentration des onze points de gammes est comprise entre 0 et 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$. La précision, l'exactitude et la reproductibilité sont vérifiées avec des solutions certifiées. Les deux solutions certifiées utilisées sont de la marque Spectrapure Standards AS (Oslo, Norway). La première solution certifiée (SPS-WW1, Batch no : 114) est une solution synthétique minérale représentative, uniquement en termes de concentrations en ETM, d'une eau de rejet de station d'épuration et composée de 13 ETM. La seconde solution certifiée (SPS-SW1, Batch no : 122) est une solution synthétique représentative, également uniquement en termes de concentrations en ETM, d'une eau de rivière et composée de 45 ETM. Ces deux solutions certifiées ont été analysées lors de chaque série d'analyse et ont servi à vérifier la qualité des gammes d'étalonnage. Le Tableau 27 rassemble les résultats obtenus lors des analyses des solutions certifiées pour le cadmium, le cuivre, le nickel, l'arsenic, le cobalt et le zinc, ainsi que les écarts observés entre les valeurs mesurées et certifiées. Au total 30 mesures ont été effectuées tout au long de ce travail. Ces écarts sont toujours inférieurs à 10% pour la solution SPS-WW1 ce qui montre la bonne qualité des analyses.

Tableau 27 : Comparaison des concentrations en métaux mesurées et théoriques pour les solutions certifiées SPS-SW1 et SPS-WW1 (en $\mu\text{g.L}^{-1}$)

SPS-SW1	Valeur certifiée	Valeur mesurée	Nb de mesures	% d'écart
As	10 \pm 0,1	<LQ	30	-
Cd	0,5 \pm 0,0	<LQ	30	-
Co	2,0 \pm 0,0	<LQ	30	-
Cu	20 \pm 1,0	20,0	30	0
Ni	10 \pm 1,0	9,70	30	3
Zn	20 \pm 0,1	19,3	30	3,5
SPS-WW1	Valeur certifiée	Valeur mesurée	Nb de mesures	% d'écart
As	100,0 \pm 0,5	105,3	30	5,3
Cd	20,00 \pm 0,1	21,00	30	5
Co	60,00 \pm 0,3	60,90	30	1,5
Cu	400,0 \pm 2,0	418,4	30	4,6
Ni	1000 \pm 5,0	1023	30	2,3
Zn	600,0 \pm 6,0	630,3	30	5

Les incertitudes sur les concentrations en ETM ont été calculées à partir de tests de répétabilité sur les solutions certifiées avec un intervalle de confiance de 95 % comme au Chapitre I :3.3.5.2. La solution SPS-SW1 a permis d'évaluer les incertitudes aux concentrations faibles et la solution SPS-WW1 aux concentrations élevées.

Tableau 28 : Incertitudes relatives de mesure des ETM par ICP-AES aux concentrations faibles et élevées

ETM	1% [faible]	1% [élevée]
As	7,8	3,6
Cd	4,4	2,4
Co	7,7	2,6
Cu	22,2	2,0
Ni	3,5	1,5
Zn	2,9	1,9

3.2.2 Choix et préparation des solutions de dopage

Pour réaliser les isothermes d'adsorption simplifiées et complètes, les concentrations en particules et en COD (dans le cas des matrices d'interactions contenant de la MOD) sont fixes, seules les concentrations en ETM varient. Les isothermes d'adsorption simplifiées ont été réalisées à deux niveaux de concentrations en métaux : « faible » et « élevé » qui sont donnés dans le Tableau 29. Les isothermes d'adsorption complètes ont été effectuées avec huit points dont les concentrations sont comprises entre les niveaux de concentrations faible et élevé.

La concentration totale après ajout (c'est-à-dire en additionnant la concentration initiale déjà présente dans la matrice d'interactions et la concentration ajoutée) varie selon les métaux en fonction des concentrations environnementales. Pour un même métal, les concentrations ajoutées peuvent être différentes d'une matrice à l'autre dans le but d'obtenir la même concentration en métal dans toutes les matrices d'interactions. Dans la plupart des cas, cette concentration a été choisie pour être légèrement supérieure (facteur 2) à la concentration initiale en ETM dans les rejets traités de la STEP Seine-Aval pour le niveau « faible » et environ 80 fois supérieure pour le niveau « élevé ».

Tableau 29 : Niveaux de concentrations faible et élevé initiaux (C_0) en ETM pour les matrices d'interactions eau synthétique, acides fulviques, Seine-Aval et Seine-Centre

Métaux trace	Concentrations en ETM ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	
	(Faible)	(Elevée)
As	0,54	7,5
Cd	0,06	0,9
Co	0,12	1,8
Cu	0,07	0,6
Ni	0,57	9,0
Zn	1,17	9,9

3.2.3 Isothermes d'adsorption des ETM sur les particules

Les isothermes ont été réalisées en « batch » en mélangeant une solution multi-élémentaire contenant les ETM étudiés (As, Cd, Co, Cu, Ni, Zn) avec un type de particules en suspension dans 50mL de la matrice d'interactions. Les concentrations en particules utilisées ont été les mêmes que celles utilisées pour l'étude de l'adsorption de la MOD sur les particules au Chapitre I : la MMT et le quartz ont été préparés à 500 mg.L⁻¹ et la goethite à 100 mg.L⁻¹.

Pour les matrices d'interaction sans MOD, l'ajout des particules et des ETM en solution a été réalisé au même moment. Afin d'atteindre l'équilibre de sorption, le mélange est mis à agiter pendant 3 jours avant la séparation des fractions particulaire et dissoute. Pour les matrices d'interaction contenant de la MOD (*acides fulviques* ou *Seine-Aval*) un pré-équilibre de 3 jours entre la MOD et les particules a été réalisé avant l'ajout des ETM. Ce pré-équilibre permet l'obtention de l'équilibre MOD-particules (Annexe 4) avant l'ajout des ETM. Cela a été choisi afin de « mimer » les équilibres du milieu récepteur aquatique pour lequel les particules sont déjà en contact avec la MOD (au moins dans le cas de la MOD naturelle) avant l'apport d'ETM provenant des rejets urbains. Le protocole est ensuite le même que pour les matrices sans MOD : ajout d'ETM et interactions pendant trois jours sous agitation.

Les échantillons sont agités sur une table agitante (orbital Heidolph Rotamax 120 ou IKA Labortechnik KS 501) à 150 rpm.min⁻¹. Les flacons sont couchés afin d'optimiser le mélange des échantillons. Après les trois jours d'agitation, les échantillons sont centrifugés pendant 60 minutes à 5000 tour.min⁻¹. Les métaux en solution dans le surnageant sont analysés avec le protocole du Chapitre II :3.2.1.4.

3.2.3.1 Isothermes d'adsorption simplifiées des ETM sur les particules

Les isothermes d'adsorption simplifiées ont été réalisées à deux niveaux de concentrations en métaux, « faible » et « élevé », en duplicata pour toutes les particules, dans la matrice d'interactions minérale *eau synthétique* et dans les matrices organiques *acides fulviques* et *Seine-Aval* (novembre 2014). Ces isothermes ont été réalisées à pH 7 pour toutes les matrices et également à pH4 mais uniquement en matrice *Seine-Aval*.

3.2.3.2 Isothermes d'adsorption complètes des ETM sur les particules

Les isothermes d'adsorptions complètes ont été effectuées lorsqu'il a été mis en évidence, dans les isothermes simplifiées, une influence de la nature de la matière organique dissoute sur l'adsorption des ETM par les particules. Ces isothermes ont été faites selon la même méthodologie que pour les isothermes simplifiées mais avec huit concentrations différentes en ETM. La moyenne des concentrations mesurées en ETM dans les matrices organiques est présentée dans le Tableau 30. Les matrices organiques étudiées sont la matrice *acides fulviques* (novembre 2014) et la matrice *Seine-Aval* (février 2015). Dans les deux cas, afin de caractériser la répétabilité des manipulations, un point a été réalisé en triplicata. Les isothermes ont été réalisées à pH 7. Pour chaque matrice d'interaction, un témoin aux concentrations étudiées sans ajout de particule a été effectué afin de déterminer expérimentalement la concentration initiale en ETM.

Tableau 30 : Concentrations initiales (C_0) en ETM pour les matrices d'interactions *acides fulviques*, *Seine-Aval* et *Seine-Centre*

$\mu\text{mol.L}^{-1}$	As	Cd	Co	Cu	Ni	Zn
pt1	0,39	0,04	0,10	0,10	0,45	1,0
pt2	0,82	0,09	0,18	0,13	0,87	1,9
pt3	1,5	0,18	0,33	0,19	1,7	2,8
pt4	2,3	0,27	0,51	0,24	2,6	3,7
pt5	3,1	0,36	0,69	0,30	3,5	4,7
pt6	3,9	0,45	0,85	0,36	4,3	5,6
pt7	6,1	0,72	1,4	0,46	6,9	7,4
pt8	7,6	0,90	1,7	0,58	8,6	9,3

3.2.3.3 Quantification de l'adsorption des ETM sur les particules

La caractérisation de l'adsorption des ETM par les particules a été réalisée pour tous les échantillons. Le pourcentage d'adsorption et la quantité d'ETM adsorbés (Q_{ads}) ont été calculés comme au Chapitre I :3.3.5.1.

Les résultats des isothermes simplifiées sont présentés sous forme d'histogrammes avec les pourcentages d'adsorption pour les deux niveaux de concentrations en particules et les duplicatas. Les incertitudes sont calculées comme au Chapitre I :3.3.5.2. Ces incertitudes sur le pourcentage d'adsorption ont été calculées en tenant compte des incertitudes sur les concentrations initiale et finale. Étant donné que le calcul du pourcentage d'adsorption implique de calculer une différence de concentrations entre la concentration initiale et la concentration finale, les incertitudes sont très élevées lorsque la concentration initiale est peu différente de la concentration finale et donc lorsque l'adsorption est faible.

Pour calculer l'incertitude sur le pourcentage d'adsorption et sur Q_{ads} , l'Équation 17 a été utilisée en tenant compte des erreurs relatives sur tout le matériel utilisé. L'incertitude relative a été appliquée aux valeurs absolues pour le calcul du pourcentage d'adsorption.

Les isothermes complètes sont présentées pour tous les points mesurés (duplicata) avec la quantité adsorbée (Q_{ads}) en ordonnée et la concentration à l'équilibre (C_e) en abscisse. L'ajustement des modèles d'adsorption présentés au Chapitre I :2.4.2 aux données expérimentales nous a permis de déterminer les valeurs des constantes liées à ces modèles. L'ajustement a été effectué par régression non linéaire, en utilisant le logiciel CurveExpert. Le coefficient de corrélation (R^2) ainsi que le test statistique du MRPE (Chapitre I :3.3.5.3) nous ont permis de sélectionner les modèles d'adsorption les plus pertinents pour décrire l'adsorption des ETM. Pour chaque isotherme d'adsorption expérimentale, les 3 modèles qui ont permis le meilleur ajustement aux données expérimentales ont été sélectionnés et les constantes obtenues ont été présentées.

Il est possible que les différents modèles d'isothermes utilisés ici ne permettent pas un ajustement des isothermes expérimentales pour toutes les situations (différentes particules, différentes matrices d'interactions, différents ETM). Si cela se produit, il sera alors difficile de comparer l'adsorption des ETM par les particules selon le type de matrice d'interactions. Afin de pouvoir comparer l'adsorption des ETM, nous avons décidé de calculer le K_D (Tableau 23) pour les 4 premiers points des différentes isothermes d'adsorption (correspond à l'adsorption

aux concentrations à l'équilibre les plus faibles, c'est la pente initiale de l'isotherme expérimentale d'adsorption), la moyenne a été calculée ainsi que l'écart-type.

3.3 Caractérisation de l'adsorption des HAP par les particules en matrices d'interactions minérales et organiques

3.3.1 Préparation des échantillons et analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques

3.3.1.1 Préparation du matériel et précautions de manipulations

Les HAP étant à l'état de traces, photosensibles et s'adsorbant facilement sur les parois des contenants, des précautions d'utilisation sont prises. La vaisselle en verre, de préférence ambré, est trempée 24h au détergent (TFD 4, environ 5%), rincée à l'eau osmosée (appareil Essential, Millipore) et grillée au four à 500°C pendant 2 h. Les échantillons sont conservés à l'abri de l'air et de la lumière. Tous les solvants utilisés sont de qualité chromatographique : le dichlorométhane et le méthanol sont de qualité Suprasolv (Merck), l'heptane est de qualité Picograde (Promochem).

3.3.1.2 Extraction et purification des échantillons

La quantification des HAP est faite par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) par étalonnage interne. Les différentes étapes du protocole sont données en Figure 57 et décrites dans les paragraphes qui suivent.

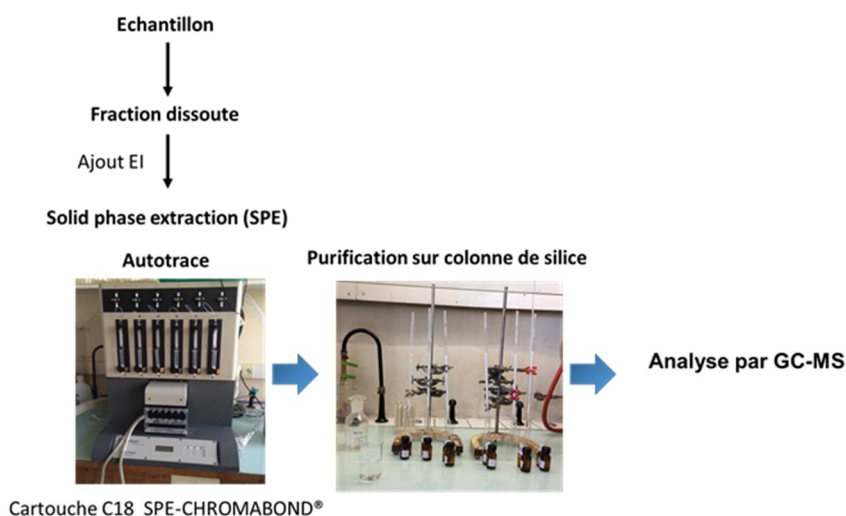


Figure 57 : Les différentes étapes du protocole d'analyse des HAP

Après filtration, l'échantillon (50 ml) est dopé en étalons internes (EI) (PAH mix 31 deuterated et Pyrène D10, Dr. Ehrenstofer), puis complété à un volume de 1 litre avec de l'eau d'Évian et extrait le lendemain (<24 heures). L'échantillon est extrait sur phase solide C18 (Chromabond, 2 g) avec un mélange de solvants. Le protocole d'extraction est détaillé dans le Tableau 31. Ce protocole d'extraction sur phase solide a été adapté du protocole validé au Leesu pour l'analyse des HAP dans les eaux de rivière et les eaux usées (Bressy *et al.*, 2012; Gourlay-Francé *et al.*, 2011). Les étapes de validation de ce protocole adapté sont présentées en Annexe 6.1.

Tableau 31 : Protocole d'extraction de HAP dans les matrices aqueuses

Type de cartouche	C18 (2g)
Conditionnement	10mL méthanol + 10mL eau ultra-pure
Volume percolé	1L sur 1 cartouche
Rinçage	0,5mL méthanol
Séchage	30min sous N ²
Élution (pour chaque cartouche)	12mL dichlorométhane / éthylacétate 80/20

La purification est réalisée sur une colonne en verre avec 2 g de silice (Sigma Aldrich Merck grade 7754) conditionnée avec 5 ml d'heptane. Après le passage de l'échantillon, 15 ml d'heptane sont passés sur la colonne avant élution des HAP avec 10 ml d'un mélange de solvants dichlorométhane/heptane (20/80). Après purification les échantillons sont évaporés à sec sous flux d'azote et repris dans 50 µL d'heptane afin d'être analysés en chromatographie gazeuse.

3.3.1.3 Quantification des HAP par GC/MS

Le laboratoire LEESU est équipé d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (Focus DSQ, Thermo Fisher Scientific). La colonne capillaire utilisée est une RXI-5Sil MS (60 m de longueur ; 0,25 mm de diamètre intérieur ; 0,25 µm d'épaisseur de film) de la marque Restek et le gaz vecteur est l'hélium. Pour la détection par spectrométrie de masse, l'ionisation est faite par impact électronique et le détecteur est un simple quadripôle.

Les échantillons sont analysés en mode SIM (Selected Ion Monitoring) c'est-à-dire que la gamme de masse balayée dans le temps est adaptée aux temps de rétention des composés. Ce mode permet de ne détecter que les ions d'intérêt ce qui diminue le bruit de fond engendré par d'autres ions et augmente donc la sensibilité de l'appareil. Les rapports m/z caractéristiques de chaque molécule sont donnés dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Ions spécifiques, étalons internes et limites de quantification (LQ) pour l'appareil Focus DSQ, Thermo Fisher Scientific

Molécules	Ions spécifiques (Da)	Étalons internes	Ions spécifiques (Da)	LQ en masse injectée (ng)	LQ en concentration dans l'échantillon pour les 50mL extrait (ng.L ⁻¹)
Pyrène	202	Pyrène D10	212	0,07	1,4
Benzo[a]anthracène	228	Chrysène D12	240	0,03	0,6
Chrysène	228			0,02	0,4
Benzo[b]fluoranthène	252	Pérylène D12	264	0,02	0,4
Benzo[k]fluoranthène	252			0,02	0,4
Benzo[a]pyrène	252			0,02	0,4
Indeno[123]pyrène	276			0,03	0,6
Dibenzo[ah]anthracène	278			0,02	0,4
Benzo[ghi]pérylène	276			0,02	0,4

Des blancs sont passés à chaque séquence analytique afin de vérifier une éventuelle contamination de l'appareil ou des solvants. La gamme d'étalonnage est préparée à chaque changement d'étalon interne et à chaque nettoyage de l'appareil. Pour vérifier que la réponse de

l'appareil n'a pas évolué au cours d'une séquence, un contrôle bas (dans la gamme basse des concentrations) et un contrôle haut (dans la gamme haute des concentrations) sont passés tous les 10 échantillons environ ; un écart maximal de 20% avec la valeur théorique est accepté. L'aire de l'étalon interne, mis au début du protocole analytique, est vérifiée à chaque analyse et doit correspondre au minimum à 60% de l'aire de l'EI dans les contrôles. Seules les concentrations mesurées au-dessus de la limite de quantification sont présentées.

3.3.1.4 Incertitudes sur les concentrations en HAP

L'incertitude sur les concentrations en HAP a été évaluée comme au Chapitre I :3.3.5.2 selon l'Équation 16. Les incertitudes d'analyse des HAP ont été calculées à partir de la répétabilité de 8 mesures d'un point de gamme en utilisant le test statistique de Student et en considérant un intervalle de confiance de 95%. Les incertitudes relatives évaluées sur les concentrations en HAP sont données dans le Tableau 33

Tableau 33 : Incertitudes relatives sur la concentration des HAP

HAP	Incertitude relative (%)
Acénaphthylène	19
Acénaphthène	8,3
Fluorène	42
Phénanthrène	3,4
Anthracène	9,1
Fluoranthène	3,8
Pyrène	4,1
Benzo(a)anthracène	5,5
Chrysène	4,6
Benzo(b)fluoranthène	3,9
Benzo(k)fluoranthène	2,2
Benzo(a)pyrène	4,1
Indéno(123)pyrène	6,1
Dibenzo(ah)anthracène	11
Benzo(ghi)pérylène	5,2

3.3.2 Choix et préparation des solutions de dopage

Pour réaliser les isothermes d'adsorption simplifiées, les concentrations en particules et en COD (dans le cas des matrices organiques) sont fixes, seules les concentrations en HAP varient. La concentration totale après ajout (c'est-à-dire en additionnant la concentration initiale dans la matrice d'interactions et la concentration ajoutée) pour ces isothermes est identique quel que soit le HAP et la matrice d'interactions. Le choix de la concentration en HAP a été fait en fonction des concentrations en HAP dans le milieu récepteur, de la solubilité des HAP et en fonction des limites opérationnelles. En particulier, il était nécessaire que la concentration finale en HAP (même après une adsorption à 90%) soit supérieure à la limite de quantification de la méthode analytique utilisée. Il a été choisi de ne pas travailler à une concentration inférieure à 250 ng.L⁻¹.

3.3.3 Isothermes d'adsorption des HAP sur les particules

Comme dans le cas des ETM, trois particules ont été étudiées : la goethite, la MMT et le quartz. Les interactions ont été réalisées en matrice d'interaction minérale (eau ultra-pure) et dans deux matrices d'interactions organiques, *acides fulviques* (novembre 2014) et *Seine-Aval* (novembre 2014). Le choix des particules et leur caractérisation ont été présentés au Chapitre I :3.2 ainsi que le choix des matrices étudiées (Chapitre I :3.1). Les détails de préparation des particules et des matrices sont mentionnés dans ces deux paragraphes.

Les isothermes ont été réalisées en « batch » en mélangeant les 16 HAP listés dans le Tableau 21 (à partir d'une solution étalon SV Mix# 5 Restek 2000 mg/L) avec un type de particules en suspension dans un flacon en verre contenant un volume de 50 ml d'une matrice d'interaction. Les concentrations en particules utilisées ont été les mêmes que celles utilisées pour l'étude de l'adsorption de la MOD sur les particules au chapitre I, c'est-à-dire la MMT et le quartz à 500 mg.L⁻¹ et la goethite à 100 mg.L⁻¹.

Pour les interactions en matrices minérales les HAP sont ajoutés dans la matrice en même temps que les particules et le mélange est agité pendant trois jours (150 rpm.min⁻¹). Pour les interactions en matrices organiques, il a été choisi de réaliser un pré-équilibre de 3 jours entre la MOD et les particules avant l'ajout des HAP. À l'issue de ce pré-équilibre MOD-particules, les HAP ont été ajoutés au mélange et l'ensemble a été agité trois jours supplémentaires. La durée de trois jours d'interactions en présence des micropolluants a été choisie d'après la littérature dans laquelle la plupart des études utilisent moins de trois jours d'interactions. Par exemple Feng *et al.* (2006), qui ont étudié le rôle de la conformation physique de la MOD sur les processus de sorption du phénanthrène sur la MMT et la kaolinite, ont choisi un temps d'équilibre de 24 heures. L'adsorption du phénanthrène par la goethite et par le sol a été étudiée par Angove *et al.* (2002) et Ping *et al.* (2006) avec un temps d'équilibre de 18h et 24h.

Après les trois jours d'interaction, les échantillons ont été filtrés (0,7 µm GF/F – Whatman) et le filtrat analysé pour évaluer la quantité de HAP restant en solution après interaction. Le schéma du protocole d'isotherme d'adsorption des HAP par les particules est représenté en Figure 58.

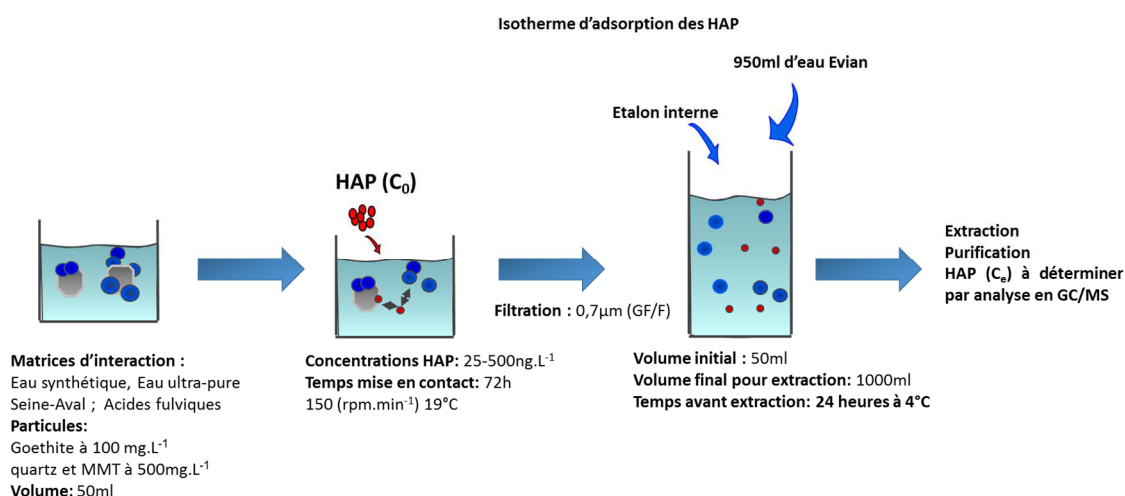


Figure 58 : Schéma synoptique du protocole employé pour la réalisation des isothermes d'adsorption des HAP par les particules du milieu récepteur

Les batchs d'interactions ont été dopés en HAP afin d'avoir une concentration de 250 et 500 ng.L⁻¹. En raison du lourd travail lié à la mise en place du protocole expérimental pour l'étude des interactions entre MOD urbaine, particules et HAP les isothermes complètes n'ont pas pu être réalisées pour les HAP, comme cela a été le cas pour les ETM.

Le pourcentage d'adsorption des micropolluants a été calculé pour les isothermes simplifiées afin de déterminer quelles particules adsorbent le plus. La quantité adsorbée a été calculée de la même façon que pour les ETM (paragraphe 3.2.3.3). Les incertitudes sur le pourcentage d'adsorption et la quantité adsorbée ont été calculées selon l'Équation 16. Le logK_D (Tableau 23) a été calculé et représenté en fonction de valeurs du logK_{OW} des HAP.

3.4 Caractérisation de l'adsorption du sulfaméthoxazole par les particules en matrices d'interactions minérales et organiques

Pour l'étude de l'adsorption du sulfaméthoxazole (SMX) par les particules, il a été décidé de travailler avec du SMX marqué au ¹⁴C. Cela représente l'avantage de ne pas avoir à développer un lourd protocole expérimental de purification et d'analyse par des techniques chromatographiques dans la mesure où l'analyse se fait par la mesure de l'émission de particules β provenant de la désintégration radioactive du SMX. La méthode validée pour une molécule marquée peut être adaptée à d'autres molécules car c'est la radioactivité émise par la molécule marquée qui est quantifiée et non la molécule elle-même. Une limite de cette technique est qu'on ne peut pas travailler avec des mélanges de molécules car il n'est pas possible de distinguer deux molécules marquées.

3.4.1 Préparation des échantillons et analyse du sulfaméthoxazole marqué au carbone 14

Les analyses du SMX marqué par ¹⁴C ont été réalisées en collaboration avec Benoit Vallee du Laboratoire Croissance, Réparation et Régénération Tissulaires (CRRET) de l'UPEC.

3.4.1.1 Préparation du matériel et précautions de manipulations

Même si la demi-vie du ¹⁴C est longue et ne présente pas de risques majeurs (pénétration β est faible de <0,3 mm pour le ¹⁴C) (Guide de radioprotection CNRS), la manipulation de produits radioactifs demande de travailler dans des conditions spécifiques de sécurité. Toutes les manipulations de molécules radiomarquées ont été faites dans un laboratoire accrédité (le CRRET), dans une salle destinée aux produits radioactifs. Au cours des manipulations des tests de « frotti » sont réalisés dans le laboratoire accrédité afin de vérifier s'il y a une contamination radioactive de la zone de travail. Des blouses et des gants spécifiques ont été utilisés pour la manipulation de produits radioactifs.

L'analyse des micropolluants marqués au carbone 14 demande un protocole de nettoyage du matériel adapté à la décontamination de produits radioactifs. Tout le matériel de laboratoire (kit de filtration, flaconnage, seringues, fioles, béchers) servant au traitement des échantillons a subi plusieurs étapes de lavages. La première étape de lavage consiste à tremper le matériel dans un bain au détergent (TFD 4, environ 5%) pendant 24 heures. Plusieurs bains sont réalisés jusqu'à l'obtention d'une valeur en radioactivité inférieure à la limite de

quantification de l'appareil. Une fois les lavages effectués, le matériel est rincé à l'eau ultra-pure (18.2M Ω .cm, Elga-Purelab). Les déchets de matériel radioactif et les solutions de rinçage dont la valeur de radioactivité est supérieure à la LQ de l'appareil, sont récoltés pour être traités par une entreprise spécialisée.

Des tests de filtration et d'adsorption ont été réalisés afin de vérifier quel flaconnage et quel type de filtre étaient le plus adaptés pour la réalisation des isothermes d'adsorption. Les résultats sont présentés en Annexe 6.2. Nous avons montré que le polypropylène (PP) et le verre sont compatibles avec l'analyse du SMX.

3.4.1.2 Quantification des molécules marquées au carbone 14 par scintillation liquide

La mesure de ces molécules marquées est possible car même si les propriétés chimiques d'un isotope radioactif sont identiques à celles de l'isotope stable, le radio-isotope est instable. Cette instabilité provoque la désintégration de ces radio-isotopes qui se traduit par l'émission de rayonnements. Il suffit alors de disposer d'outils de détection appropriés pour quantifier ces radio-isotopes. Les radio-isotopes les plus couramment employés sont: ^{14}C , ^3H (tritium), ^{32}P , ^{35}S , etc. Le choix du radio-isotope a été réalisé en fonction de sa demi-vie. La demi-vie, ou période, est le temps requis pour que la moitié des isotopes se soit désintégrée. Par exemple certains isotopes ont une demi-vie très longue, ainsi celle du ^{14}C qui est de 5760 ans. Les isotopes de demi-vie courte (jours) sont très instables et pratiquement inutilisables dans un laboratoire ordinaire.

Le Carbone-14 a été choisi dans cette étude car c'est un isotope très stable, avec une demi-vie de plus de 5000 ans, et fréquemment utilisé (Höltge and Kreuzig, 2007; Hou *et al.*, 2010; Nam *et al.*, 2015). Il émet des particules β moyennement énergétiques, ce qui le rend utile pour les expériences de comptage. L'unité officielle de radioactivité du Système International est le becquerel (Bq). Cette unité représente le nombre de désintégrations par seconde. L'unité de mesure de la quantité de radioactivité la plus utilisée est le curie (Ci). Elle représente le nombre de décompositions radioactives dans un 1 g de radium, c'est-à-dire 2.22×10^{12} décompositions par minute (DPM). L'activité spécifique est la quantité de radioactivité par unité de masse d'une molécule contenant le radio-isotope. Elle est normalement exprimée en mCi/mmol.

Afin d'étudier les interactions entre le SMX et les particules du milieu récepteur, la méthode d'analyse de désintégration de radio-isotope par scintillation liquide a été choisie pour la mesure du SMX marqué par le ^{14}C .

3.4.1.3 Validation de la méthode d'analyse du SMX marqué par le ^{14}C

Le protocole utilisé au CRRET a été adapté à notre cas d'étude d'interaction en solution aqueuse après une étude bibliographique (Farías *et al.*, 2011; Höltge and Kreuzig, 2007; Hou *et al.*, 2010; Nam *et al.*, 2015). Cette étude bibliographique nous a permis de sélectionner les réactifs, la concentration en micropolluants et les volumes utilisés.

Le SMX [phenyl ring- ^{14}C (U)] fourni par American Radiolabeled Chemicals (ARC) a été choisi dans le cadre de cette étude. Il présente une activité spécifique (A_s) de 77 mCi.mmol $^{-1}$ à une concentration (C_r) de 0,1 mCi.ml $^{-1}$. Afin de connaître la concentration en mg.L $^{-1}$ le calcul ci-dessous a été appliqué :

Équation 18

$$Concentration = \frac{C_r}{A_s} * M * 1000$$

Deux solutions étalon de ^{14}C -SMX ont été préparées dans l'eau ultra-pure à partir d'une solution mère (329 mg.L^{-1}). Pour l'analyse, $100 \mu\text{L}$ d'échantillon sont mis dans des puits de plaques (24 puits - PerkinElmer) avec $600 \mu\text{L}$ de cocktail scintillant (Ultima Gold™ - PerkinElmer) et sont analysés dans le scintillateur liquide Wallac MicroBeta TriLux de la marque PerkinElmer. Une gamme a été préparée afin d'avoir une concentration de 0 à $60 \mu\text{g.L}^{-1}$. Au total 5 gammes ont été analysées, la bonne répétabilité (5%) et un coefficient de corrélation de 0,99 démontrent que cette méthode est robuste. L'évaluation des performances de la méthode analytique a été faite selon la norme XP T-90-210 (1999), sur 5 répétabilités de gamme préparées à différents moments et par des utilisateurs différents. La linéarité du modèle de régression a été validée sur notre gamme d'étalonnage avec un test de Cochran acceptable à 99 %.

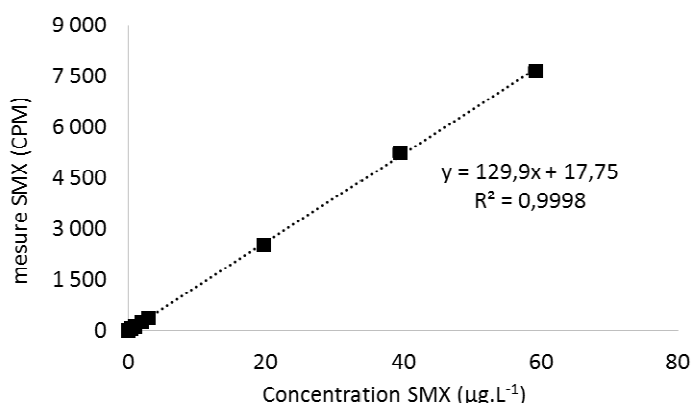


Figure 59 : Gamme d'étalonnage du ^{14}C -SMX réalisée avec le scintillateur liquide Wallac MicroBeta TriLux (Perkin Elmer)

Afin de déterminer les limites de détection et quantification, dix blancs (eau ultra-pure) ont été analysés. L'écart type a été déterminé sur ces mesures et multiplié par 10 afin d'obtenir la limite de quantification. Elle est ici de 50 CPM, ce qui, en concentration massique, correspond à $0,36 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Les incertitudes sur les concentrations en SMX ont été évaluées à l'aide de mesures répétées sur des points de gamme et en utilisant l'Équation 16. L'incertitude sur la concentration en SMX a été évaluée à 3,5 %.

3.4.2 Interactions entre le SMX et les particules

L'étude de l'adsorption du SMX a été réalisée avec les matrices organiques (*Seine-Aval* et *acides fulviques*) et minérales (*eau synthétique* et *eau ultra-pure*), préparées/échantillonnées en novembre 2014. Le protocole de préparation et de caractérisation des matrices a été décrit précédemment (Chapitre II :3.4.1).

L'ajout de SMX a respecté les mêmes ordres d'ajout que pour les ETM et les HAP. Les matrices minérales ont été enrichies en même temps en particules et en SMX. Le volume des

échantillons est de 10 ml. Pour les matrices organiques, un pré-équilibre de 3 jours entre la MOD et les particules a été réalisé avant l'ajout du SMX. Une fois préparés, les échantillons ont été mis sous agitation à 150 rpm.min⁻¹ dans du flaconnage en polypropylène à l'abri de la lumière pendant différentes durées (24-168 heures). À la fin des interactions, les échantillons ont été filtrés avec des filtres seringue (PP) et 100 µL du filtrat ont été mis dans les puits des plaques de comptage avec 600 µL du cocktail scintillant (Ultima Gold™ - PerkinElmer) et analysés en scintillation liquide. Les échantillons ont été réalisés en duplicata et l'analyse en triplicata.

3.4.2.1 Influence du temps d'interaction sur l'adsorption du SMX

Afin de connaître le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre d'adsorption du SMX par les différentes particules, une cinétique d'adsorption a été réalisée à une concentration fixe en SMX (10 µg.L⁻¹) et en particule (100 mg.L⁻¹ pour la goethite et de 500 mg.L⁻¹ pour la MMT et le quartz), pour trois temps d'interaction (24, 72 et 168 heures). Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées pour les matrices minérales (*eau ultra-pure* et *eau synthétique*) et organiques (*acides fulviques* et *Seine-Aval*) à pH 8.

3.4.2.2 Isothermes d'adsorption simplifiées à pH 4

Les isothermes simplifiées à pH 4 ont été réalisées pour deux concentrations en SMX, 1 et 10 µg.L⁻¹ pour la goethite (100 mg.L⁻¹), la MMT et le quartz (500 mg.L⁻¹). Ces isothermes d'adsorption ont été réalisées dans les matrices organiques *acides fulviques* et *Seine-Aval*. Afin de mettre en évidence l'adsorption du SMX par les particules, le pourcentage d'adsorption du SMX a été calculé (Chapitre II :3.2.3.3).

L'incertitude sur ce pourcentage d'adsorption a été évaluée comme précédemment (Chapitre I :3.3.5.2) à 8,1 %.

4 Résultats et discussion

L'objectif du chapitre 2 est de caractériser l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption des contaminants par les particules du milieu récepteur. Les résultats sont présentés en 4 paragraphes. Le premier concerne la caractérisation des matrices utilisées pour chacune des expérimentations, le deuxième concerne les résultats obtenus pour les ETM, le troisième présente les résultats obtenus pour les HAP et le dernier ceux obtenus pour le SMX

4.1 Caractérisation des matrices d'interaction utilisées pour l'étude de la sorption des micropolluants par les particules

Afin de constituer les matrices d'interaction organiques, deux prélèvements ont été effectués dans les rejets traités de la STEP Seine-Aval. Tous les échantillons ont été prélevés de la même manière (Chapitre I :3.1.3) et intégralement en période de temps sec en novembre 2014 et février 2015. Nous avons également utilisé les matrices minérales *eau ultra-pure* et *eau-synthétique* pour lesquelles la composition et concentration en sels sont présentées dans le Chapitre I :3.1.2. Les caractéristiques des matrices d'interactions organiques utilisées pour l'étude de l'adsorption des polluants par les particules du milieu récepteur sont présentées pour la matrice *Seine-Aval* dans le Tableau 34 et pour la matrice *acides fulviques* dans le Tableau 35.

La répartition du COD selon les différentes fractions HPO, TPI et HPI pour l'échantillon provenant de la STEP Seine-Aval (Février 2015) présente une prédominance des fractions non

humiques en accord avec les travaux de (Matar, 2012; Pernet-Coudrier, 2011b) réalisés sur le même type d'effluent. Ces résultats sont aussi en accord avec les autres prélèvements réalisés au cours de cette thèse. Un tableau récapitulatif de tous les prélèvements réalisés et des caractéristiques de chaque échantillon sont présentés en Annexe 1. Pour des raisons opérationnelles, l'échantillon de novembre 2014 n'a pas pu être fractionné juste après le prélèvement.

Pour la matrice *Seine-Aval*, les isothermes d'adsorption ont été réalisées à pH 7 pour les métaux et à pH 8 pour les HAP et le SMX. Elles ont également été réalisées à pH 4 pour les ETM et le SMX. L'échantillon de novembre 2014 possède un pH d'environ 8. Pour l'étude des interactions avec les ETM et afin d'éviter la précipitation des ETM après dopage, le pH a été ajusté à 7. En effet, nous avons modélisé la spéciation en phase dissoute des ETM (Visual MINTEQ 3.0) en tenant compte des concentrations totales en ETM (incluant le dopage pour la réalisation des isothermes) et il s'est avéré que, selon ces modélisations, le cuivre précipitait à pH 8. Nous avons donc choisi de travailler à pH 7 pour éviter ces précipitations. Pour les interactions avec les micropolluants organiques, le pH de l'échantillon n'a pas été ajusté et l'étude a été réalisée au pH de l'échantillon (≈ 8). Pour les isothermes d'adsorption complètes, les matrices d'interactions ont été préparées à partir de l'échantillon de février 2015.

Tableau 34 : Caractérisation de la matrice d'interactions *Seine-Aval* utilisée pour l'étude de l'adsorption des micropolluants par les particules du milieu récepteur

date d'échantillonnage	Utilisation de matrice	pH ajusté (Poll.org)	pH ajusté (ETM)	COD (mgC.L ⁻¹)	SUVA (m ⁻¹ .L.mgC ⁻¹)	% HPO	% TPI	% HPI
novembre-14	isothermes simplifiées	7, 9/3,9	6,9/3,9	9,7	2,5	x	x	x
février-15	isothermes complètes	7,6	6,9	9,9	2,6	33,4	21,5	45,2

La matrice *acides fulviques* a été préparée dans de l'eau synthétique. Sa concentration en COD est très proche de la matrice *Seine-Aval* tandis que son SUVA met en évidence une MOD nettement plus aromatique. Cette préparation de la matrice *acides fulviques* présente la même gamme de concentration en COD que les préparations utilisées dans le Chapitre I. Cette préparation a été utilisée pour les isothermes simplifiées et complètes. Pour les isothermes d'adsorption avec les ETM, une fraction de cette préparation a eu son pH ajusté à un pH proche de 7 et pour les isothermes d'adsorption avec les micropolluants organiques deux aliquotes ont été ajustés respectivement à pH 4 et 8.

Tableau 35 : Caractérisation de la matrice *acides fulviques* utilisée pour l'étude de l'adsorption des micropolluants organiques et métalliques (ETM) par les particules du milieu récepteur

Date de préparation	Utilisation de matrice	pH ajusté (Poll. org)	pH ajusté (ETM)	COD (mgC.L ⁻¹)	SUVA (m ⁻¹ .L.mgC ⁻¹)
novembre-14	isothermes simplifiées et complètes	8,0/4,0	7,0	8,6	5,1

4.2 Caractérisation de l'adsorption des éléments traces métalliques par les particules en matrices d'interactions minérale et organiques

Dans cette partie sont présentés les résultats des isothermes d'adsorption simplifiées et complètes des ETM sur les particules. Pour les isothermes simplifiées, trois types de particules ont été testés : la goethite, la MMT et le quartz. Les résultats d'adsorption sont présentés par type de particule pour l'adsorption de l'arsenic, du cadmium, du cobalt, du cuivre, du nickel et du zinc. Dans les cas où l'influence de l'origine de la MOD (naturelle ou urbaine) a été mise en évidence, les isothermes complètes d'adsorption ont été effectuées afin d'approfondir les informations obtenues avec les isothermes simplifiées.

Des tests de relargage d'ETM par les particules ont été réalisés au cours des cycles de lavage des particules. Ils ont montré que ces relargages sont faibles car la concentration en ETM dans les eaux de lavage est inférieure à la LQ pour la plupart des ETM (Tableau 26). Les concentrations en fer sont faibles pour la goethite, cela montre qu'il y n'a pas de dissolution de la goethite synthétisée. La concentration en COD a diminué avec les cycles de lavage et des concentrations inférieures à la limite de quantification ($0,5 \text{ mgC.L}^{-1}$) ont été mesurées à la fin des lavages des particules. D'autres tests ont été réalisés afin de vérifier l'adsorption éventuelle des ETM sur les parois du flaconnage utilisé aux deux pH étudiés et avec les différentes matrices. Ces tests ont démontré qu'il y n'avait pas de perte d'ETM quantifiable par adsorption sur les parois du flaconnage.

La quantification des fractions labile et inerte des ETM non adsorbés par les particules a été déterminée au niveau élevé de concentration en matrices minérale et organiques pour tous les ETM et également à un niveau faible de concentration pour le Zn, le Ni et le Cd. Les résultats obtenus pour le Co et Cu à un niveau faible de concentration sont inférieurs à la LQ dans toutes les matrices étudiées et ne sont donc pas présentés. Cette spéciation n'a pas pu être effectuée pour l'As(V) car la technique utilisée pour séparer les ETM labiles et inertes n'est pas adaptée à l'As(V) qui se trouve sous forme d'oxyanions en solution.

4.2.1 Les isothermes d'adsorption simplifiées

Les Figure 60 à Figure 64 présentent les résultats d'adsorption des métaux par les particules dans les matrices d'interactions minérale et organiques. Deux niveaux de concentrations en métaux ont été étudiés et dans chaque cas les fractions de métaux adsorbés (%) par les particules sont présentées. Les manipulations ont été réalisées en duplicata et les 2 mesures sont représentées sur les histogrammes avec leurs incertitudes. Pour l'As, le Co et le Cu, le niveau faible de concentration est trop proche des limites de quantification et le pourcentage d'adsorption n'a pas pu être évalué correctement. L'adsorption des différents ETM selon le type de matrices est présentée et commentée pour tous les métaux au niveau de concentration élevée et pour le Cd, le Ni et le Zn au niveau de concentration faible. L'influence du type de matrice sur l'adsorption des ETM sera également commentée.

4.2.1.1 Goethite

La goethite possède une surface spécifique de $90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Chapitre I :4.2.2). Elle est chargée positivement à pH 4 et 7 en matrice minérale et chargée négativement en matrice organique aux mêmes pH ce qui est la conséquence de l'adsorption de la MOD (Chapitre I :4.2.3). Comme nous l'avons montré, la goethite adsorbe de manière plus importante à pH acide et adsorbe plus de carbone organique en matrice *acides fulviques* ($23,8 \text{ mgC.g}^{-1}$) qu'en matrice *Seine-Aval* (15 mgC.g^{-1}) (Chapitre I :4.4).

L'adsorption des ETM par la goethite est représentée Figure 60. Le cas du cobalt ne sera pas discuté en détail dans la mesure où, dans tous les cas, son adsorption sur la goethite est très faible.

4.2.1.1.a Adsorption des ETM par la goethite en matrice minérale

En matrice minérale, les ETM ont été adsorbés de façon variable par la goethite (Figure 60). À une faible concentration en ETM et en matrice minérale, les pourcentages d'adsorption sont respectivement de 52%, 36% et 62% pour le Ni, le Cd et le Zn.

Au niveau de concentration élevé en ETM, l'As (95%) et le Cu (>95%) ont été très fortement adsorbés par la goethite en matrice minérale. L'adsorption du Cd, du Zn et du Ni est plus faible qu'au niveau de concentration faible. Ces résultats montrent d'une part la forte affinité de la goethite pour l'As et le Cu et d'autre part au contraire une affinité beaucoup plus faible pour le Cd, le Zn, le Ni et le Co.

Les différences d'adsorption entre les différents ETM en matrice minérale peuvent être dues à une compétition entre les ETM pour les sites de fixation à la surface du minéral. L'adsorption des métaux par l'oxyde de fer peut en effet dépendre de l'électronégativité des métaux. Dans une étude réalisée sur l'adsorption des ETM par l'hématite, l'adsorption suit l'ordre d'affinité suivant : $\text{Cu} > \text{Zn} \sim \text{Cd}$ (Grover *et al.*, 2012). Selon Trivedi *et al.* (2001) l'affinité des ETM pour la goethite suit aussi la même tendance : $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni}$. L'affinité de la goethite pour les ETM semble dépendre de leur électronégativité mais aussi de leur rayon hydraté (sous forme de cations). Le Ni et le Co ont eu un comportement similaire, cela a été observé précédemment par Christophi and Axe (2000).

4.2.1.1.b Adsorption des ETM par la goethite en matrices organiques

L'adsorption des ETM en matrice *acides fulviques* à un niveau faible de concentration en ETM a présenté un maximum d'adsorption pour le Cd (92%) suivi du Zn (83%) et du Ni (46%). À un niveau élevé de concentration, l'adsorption est maximale pour le Cu (85%) et pour l'As (64%) suivis du Cd (50%) > Zn (44%) > Ni (15%).

En matrice *Seine-Aval* à pH 7, l'adsorption à un niveau faible de concentration en ETM est plus importante pour le Zn (47%) suivi du Cd (20%) et du Ni (<10%). À un niveau de concentration élevé en ETM, le maximum d'adsorption est pour le Cu (39%) suivi de l'As (35%), du Zn (30%), du Cd (23%) et du Ni (<10%). Nous pouvons observer que dans cette matrice, l'adsorption des ETM est nettement plus faible que dans la matrice *acides fulviques*. Par exemple, au niveau de concentration faible, l'adsorption du Cd est plus faible d'environ 76%, 77% plus faible pour le Ni et 46% plus faible pour le Zn. Au niveau de concentration élevé en ETM, il y a aussi une adsorption plus faible en matrice *Seine-Aval* mais c'est moins

marqué pour le Ni et le Zn qui sont moins adsorbés à une concentration élevée en ETM, indépendamment de la matrice organique. La diminution du pourcentage d'adsorption en matrice *Seine-Aval* comparée à ce qui est observé en matrice *acides fulviques* est de 48% pour As(V), 55% pour le Cd, 5,2% pour le Co, 54% pour le Cu, 49% pour le Ni et 35% pour le Zn.

L'effet du pH sur l'adsorption des ETM par la goethite en matrice *Seine-Aval* a été étudié. Pour tous les ETM (As(V) non compris), l'adsorption diminue à pH 4 par rapport à celle observée à pH 7 : elle passe par exemple de 42% à 16% pour le Cu et d'environ 25% à moins de 5% pour le Zn et le Cd. Le pH a donc une influence forte sur la capacité d'adsorption des ETM par la goethite en présence de MOD urbaine. Au contraire, l'adsorption de l'As(V) augmente fortement lorsque le pH diminue : elle passe de 36% à pH 7 à 76% à pH 4.

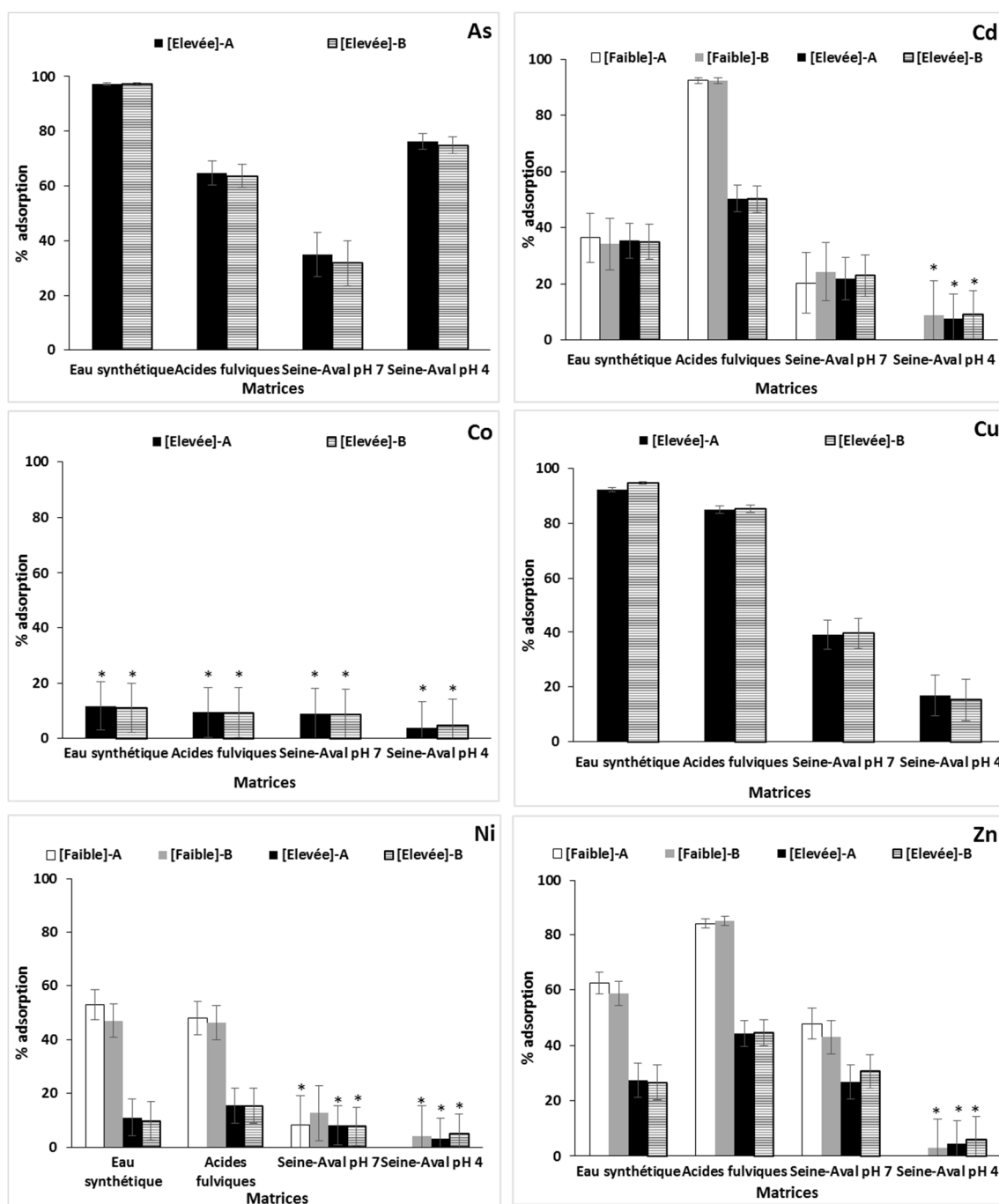


Figure 60 : Pourcentage d'adsorption des ETM aux niveaux faible et élevé de concentration par la goethite dans les matrices *eau synthétique*, *acides fulviques*, *Seine-Aval* à pH 7 et *Seine-Aval* à pH 4. Les deux valeurs (A et B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes.

Hormis le cas du cobalt pour lequel nous n'avons pas pu observer d'adsorption significative, l'adsorption des ETM As, Cd, Cu, Ni et Zn a été influencée par la présence de MOD.

Afin de mettre en évidence le rôle de la MOD sur l'adsorption des ETM, dans un premier temps, nous avons comparé l'adsorption en matrice *eau synthétique* et en matrice *acides fulviques*. Ces deux matrices ont une constitution similaire en sels, les comparer nous permet

de ne prendre en compte que l'influence de la MOD fulvique sur la sorption des ETM. Plusieurs tendances se dégagent. Pour le zinc et le cadmium surtout, l'adsorption augmente dans la matrice *acides fulviques*. Pour le zinc, l'adsorption augmente de 39% à concentration faible en métal et de 64% à concentration élevée. Notons que dans le cas du cadmium, l'augmentation de l'adsorption est surtout visible au niveau faible de concentration (+162%), contre +36% au niveau de concentration élevée. L'adsorption du cuivre ne varie pas et se maintient à un très haut niveau dans les deux matrices autour de 90% ; la situation est similaire pour le Ni mais à un niveau beaucoup plus faible d'adsorption, de 50% à concentration faible en métal et de 15% à concentration élevée. Pour l'As, à l'opposé des ETM, la sorption diminue (-34%) dans la matrice *acides fulviques* par rapport à la matrice *eau synthétique*.

Si l'on compare maintenant l'influence respective de la nature de la MOD, la fraction adsorbée diminue pour tous les ETM y compris pour l'arsenic en présence en matrice *Seine-Aval*. Cette diminution de l'adsorption en matrice *Seine-Aval* comparée à la matrice *acides fulviques* varie de 40 à 70% selon les ETM et leur niveau de concentration. Il est intéressant de noter que l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption de l'As(V) (sous forme d'anion) d'une part et sur l'adsorption du Cd, Cu, Ni, Zn (sous formes de cations) d'autre part est similaire.

4.2.1.1.c Influence de la MOD sur la spéciation en solution des ETM non adsorbés

Les pourcentages des fractions labile (dissous), inerte (dissous) et particulaire des ETM après adsorption par la goethite sont présentés Figure 61. Les résultats sont présentés pour les interactions réalisées dans toutes les matrices.

Concernant l'influence de la MOD sur la fraction labile des ETM, nous avons pu observer des résultats qui dépendent de la nature de la MOD et du métal considéré. Dans le cas du Cd et du Zn, pour les deux matrices organiques, la fraction labile diminue fortement au niveau de concentration faible par rapport à la matrice *eau synthétique*. Toutefois, en matrice *acides fulviques*, cette diminution est principalement due à l'augmentation de la fraction particulaire tandis que dans la matrice *Seine-Aval*, la fraction particulaire est très faible et c'est la part importante de la fraction inerte qui maintient la fraction labile à un faible niveau. Pour ces deux ETM, l'influence de la MOD est nettement moindre au niveau de concentration élevé.

Pour le Co et pour le Ni, aucun effet de la MOD n'a été constaté sur la fraction labile par rapport à ce qui est observé par rapport à la matrice *eau synthétique*.

Pour le Cu, contrairement aux cas du Zn et du Cd, nous observons une nette augmentation de la fraction labile en présence de MOD urbaine. Cette augmentation est principalement due à l'augmentation de la fraction dissoute et donc à la moindre sorption du cuivre. Par contre, la fraction labile par rapport à la concentration dissoute totale se maintient à un niveau comparable à ce qui est observé dans les autres matrices.

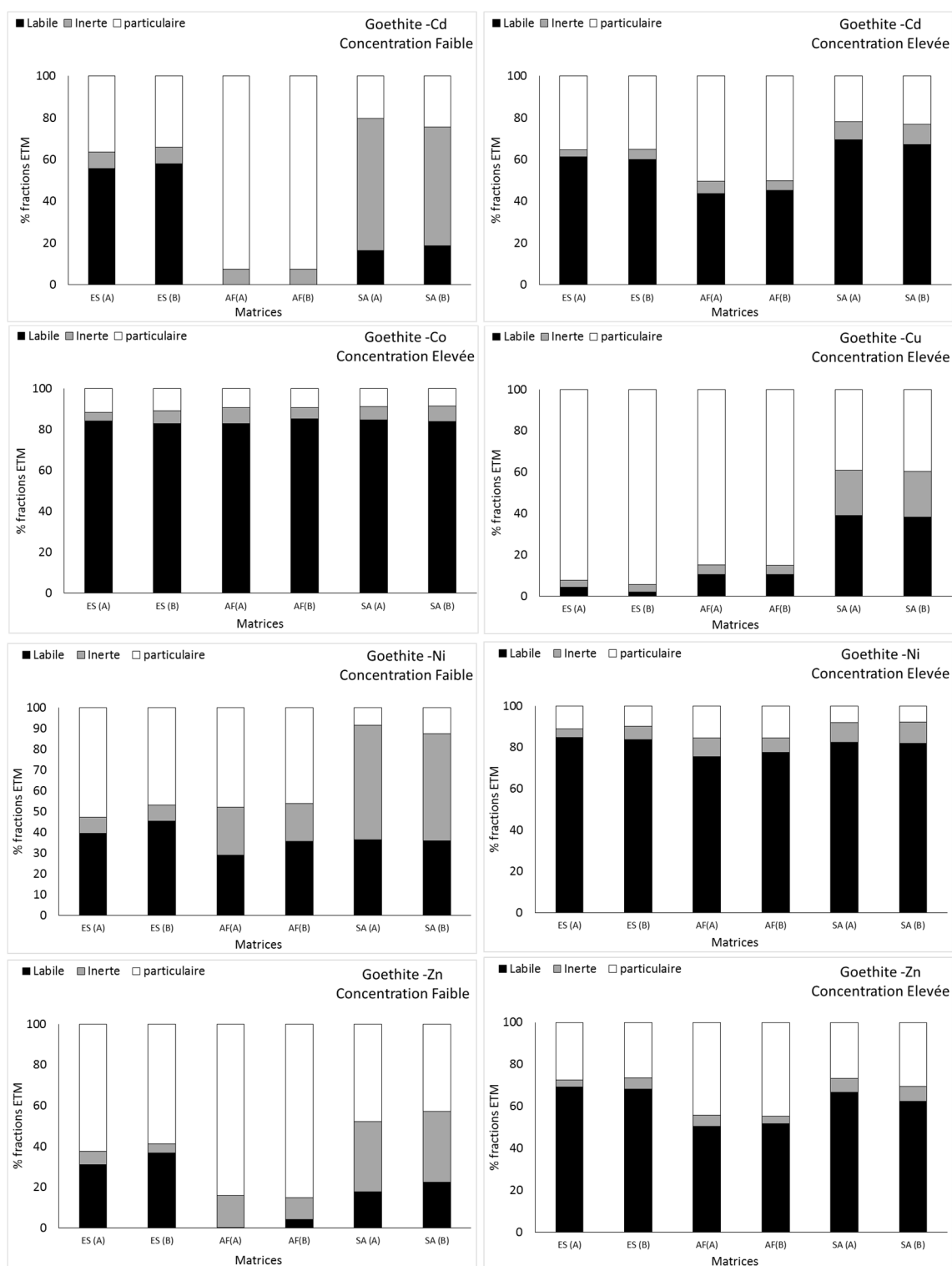


Figure 61 : Pourcentage des ETM dans les fractions labile, inerte et particulaire après interaction avec la goethite à pH 7 dans les matrices eau synthétique (ES), acides fulviques (AF) et Seine-Aval (SA). Les deux valeurs (A et B) des duplicatas sont représentées.

4.2.1.2 Montmorillonite

La MMT possède une surface spécifique de $14 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Chapitre I :4.2.2). Elle est chargée négativement à pH 4 et 7 en matrices minérale et organiques (Chapitre I :4.2.3). Comme nous l'avons montré, la MMT adsorbe de manière plus importante à pH acide et adsorbe plus de carbone organique en matrice *Seine-Aval* ($1,29 \text{ mgC}.\text{g}^{-1}$) qu'en matrice *acides fulviques* ($0,3 \text{ mgC}.\text{g}^{-1}$).

L'adsorption des ETM par la MMT est représentée Figure 62. Leur adsorption dans les matrices *Seine-Aval* et *acides fulviques* va être commentée au niveau de concentration élevée pour tous les ETM et au niveau de concentration faible pour le Cd, le Ni et le Zn.

4.2.1.2.a Adsorption des ETM par la montmorillonite en matrice minérale

En matrice minérale *eau-synthétique*, l'adsorption du Cd, du Co, du Ni et de l'As est très faible avec une adsorption inférieure à 10% au niveau de concentration élevé en ETM. Pour le cuivre, l'adsorption est beaucoup plus forte, proche de 90%. Le Zn présente un comportement intermédiaire, la fraction adsorbée est de plus de 60% au niveau de concentration élevé et d'un peu moins de 20% au niveau de concentration faible.

L'adsorption des ETM sur les argiles peut se faire via des complexes de sphère externe ou des complexes de sphère interne. L'adsorption sous forme de complexe de sphère externe est due aux charges négatives des argiles qui proviennent de substitutions isomorphiques lors de la formation des argiles. Ces charges ne sont pas pH dépendantes et sont responsables de l'adsorption non spécifique des cations par les argiles. Cette adsorption est influencée par la force ionique dans la mesure où les cations sont en compétition pour ce type d'adsorption. L'adsorption sous forme de complexe de sphère interne est une réaction de complexation de surface avec groupements SiO^- en bordure des feuillets argileux (Abollino *et al.*, 2003). L'augmentation du pH favorise ces réactions de complexation. Selon Strawn *et al.* (2004) la force ionique influence l'adsorption du Cu à faible pH, alors que pour un pH supérieur à 7 l'adsorption est maximale indépendamment de la force ionique dans la mesure où pour un pH élevé, les réactions de complexation de sphère interne sont prédominantes et peu influencées par la force ionique.

4.2.1.2.b Adsorption des ETM par la montmorillonite en matrice organique

Dans la matrice *acides fulviques*, l'adsorption de l'As (V) et du Co est très faible comme dans la matrice *eau synthétique*. Elles sont à peine supérieures pour le Cd (30%) et le Ni (24%) à un niveau de concentration faible et inférieures à 10% au niveau élevé de concentration en ETM. L'adsorption du Cu (25% au niveau élevé) et du Zn (20% au niveau élevé et près de 60% au niveau faible) est supérieure. Dans le cas du Zn, l'adsorption stagne ou diminue faiblement en présence de la MOD. Dans le cas du Cu, la présence de MOD entraîne une diminution forte (-62%) de l'adsorption en matrice *acides fulviques* par rapport à la matrice *eau synthétique*.

Dans la matrice *Seine-Aval* à pH 7, l'adsorption des ETM est similaire à celle observée dans la matrice *acides fulviques*. Cependant, dans le cas du Zn, au niveau de concentration faible, l'adsorption en matrice *Seine-Aval* diminue avec une fraction adsorbée de 23% contre 54% en matrice *acides fulviques*. Hormis peut-être le Zn, l'influence de la MOD sur l'adsorption des ETM par la MMT ne semble pas dépendre de sa nature.

Dans le cas de la matrice *Seine-Aval* à pH4, pour l'As, le Cd, le Co et le Ni, l'adsorption n'est pas statistiquement différente de zéro comme cela était déjà le cas à pH 7. Dans le cas du Zn, l'adsorption est également non statistiquement différente de zéro. Dans le cas du cuivre, l'adsorption demeure stable à pH 4 et se maintient à environ 36%. Ceci est assez étonnant dans la mesure où l'affinité du Cu pour la MOD et pour la MMT décroît avec la baisse du pH, nous attendions donc plutôt une diminution de la fraction de Cu adsorbé. Il est possible toutefois que la stabilité de l'adsorption du Cu à pH plus acide soit liée à une augmentation de l'adsorption de la MOD par la MMT. En effet, à pH 4, en matrice *Seine-Aval*, la fraction de COD adsorbée est d'environ 20% contre moins de 10% d'adsorption à un pH 7. Il est donc possible qu'à pH acide il y ait plus d'adsorption du complexe Cu-MOD sur la MMT ou bien plus d'adsorption du Cu sur des zones de la MMT recouvertes de MOD ce qui pourrait compenser dans une certaine mesure la moindre affinité du Cu pour la MOD à faible pH.

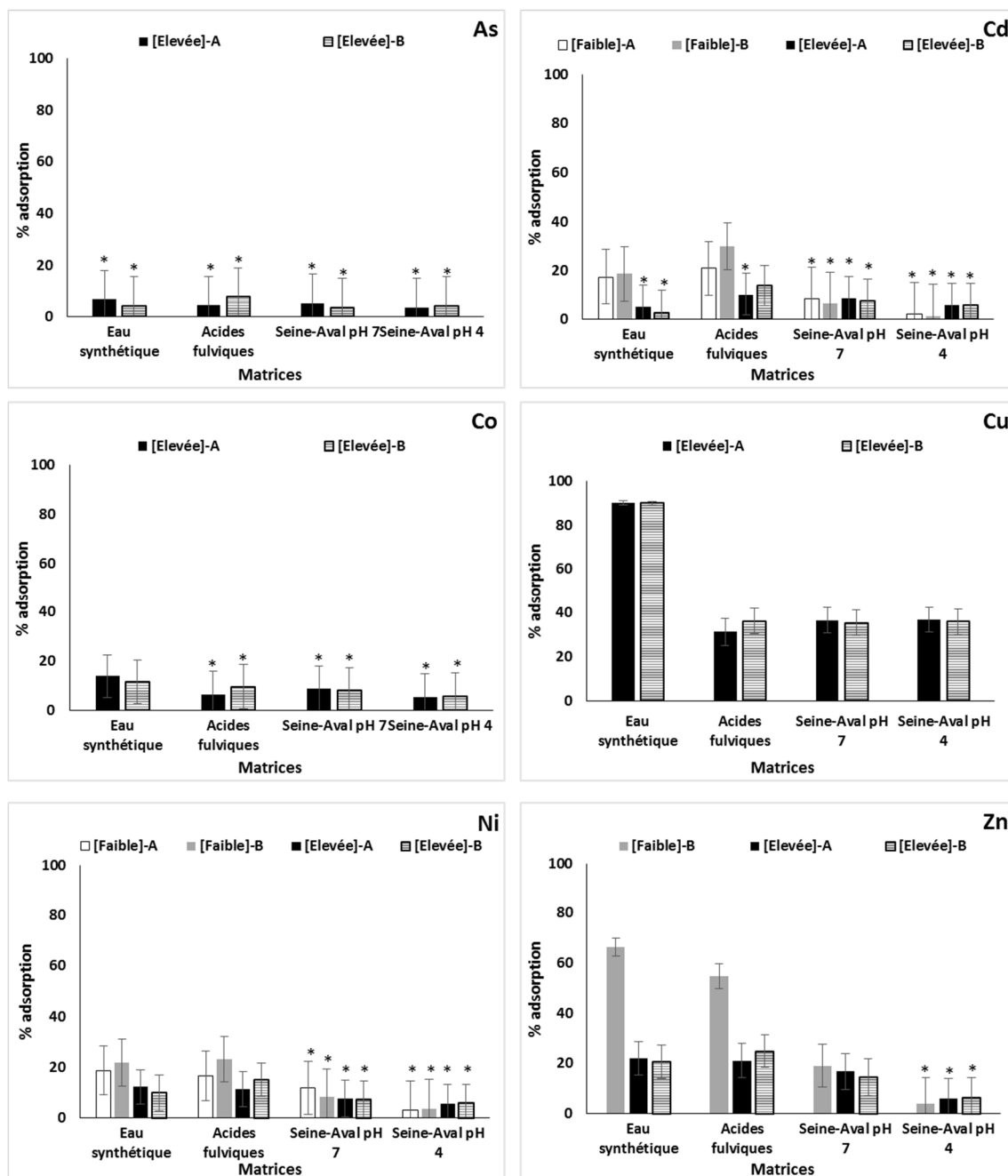


Figure 62 : Pourcentage d'adsorption des ETM aux niveaux faible et élevé de concentration par la montmorillonite dans les matrices *eau synthétique*, *acides fulviques*, *Seine-Aval* à pH 7 et *Seine-Aval* à pH 4. Les deux valeurs (A et B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes.

Pour l'As, le Cd, le Co et le Ni, l'adsorption étant très faible dans les matrices *eau synthétique*, *acides fulviques* et *Seine-Aval*, nous n'avons pas pu observer d'influence significative de la MOD sur leur adsorption par la MMT. Dans le cas du Zn et surtout du Cu un effet de la MOD a pu être observé. Pour le Cu, la MOD, quelle que soit sa nature, entraîne une diminution nette de l'adsorption (-60%). Dans le cas du Zn, il semble qu'au niveau de concentration faible, la diminution de l'adsorption soit plus importante en matrice *Seine-Aval* (-65%) qu'en matrice *acides fulviques* (-17%).

4.2.1.2.c Influence de la MOD sur la spéciation en solution des ETM non adsorbés

Les pourcentages des fractions labile (dissous), inerte (dissous) et particulaire des ETM après interactions avec la MMT sont présentés Figure 63. Les résultats sont présentés pour les interactions réalisées dans toutes les matrices.

Concernant l'influence de la MOD sur la fraction labile des ETM, nous avons pu observer des résultats qui dépendent de la nature de la MOD et du métal considéré. Dans le cas du Ni au niveau de concentration faible, pour les deux matrices organiques, la fraction labile diminue par rapport à la matrice *eau synthétique* surtout dans la matrice *Seine-Aval*. La fraction labile plus faible observée dans la matrice *Seine-Aval* comparée à celle observée en matrice *acides fulviques* est principalement due à l'augmentation de la fraction inerte, la fraction particulaire restant assez stable. Dans le cas du Cd, au niveau de concentration faible, la baisse de fraction labile est surtout observée pour la matrice *Seine-Aval*, encore une fois en raison de l'augmentation forte de la fraction inerte.

Pour le Co et le Zn, la fraction labile n'est pas modifiée de manière significative par la MOD. Notons que dans le cas du Zn en matrice *Seine-Aval* et au niveau de concentration faible, la fraction particulaire décroît fortement par rapport à la matrice *acides fulviques* et c'est l'augmentation de la fraction inerte qui permet de maintenir la fraction labile à un niveau stable.

Pour le cuivre, l'influence de la MOD est très forte sur la fraction labile qui augmente considérablement. Elle passe de 6% du total en matrice *eau synthétique* à environ 47% en matrice *acides fulviques* (AF) et 40% en matrice *Seine-Aval*. Cette augmentation est due à la diminution de la fraction particulaire en présence de MOD, en effet l'augmentation de la proportion de Cu inerte n'est pas suffisante pour compenser la diminution de la fraction particulaire.

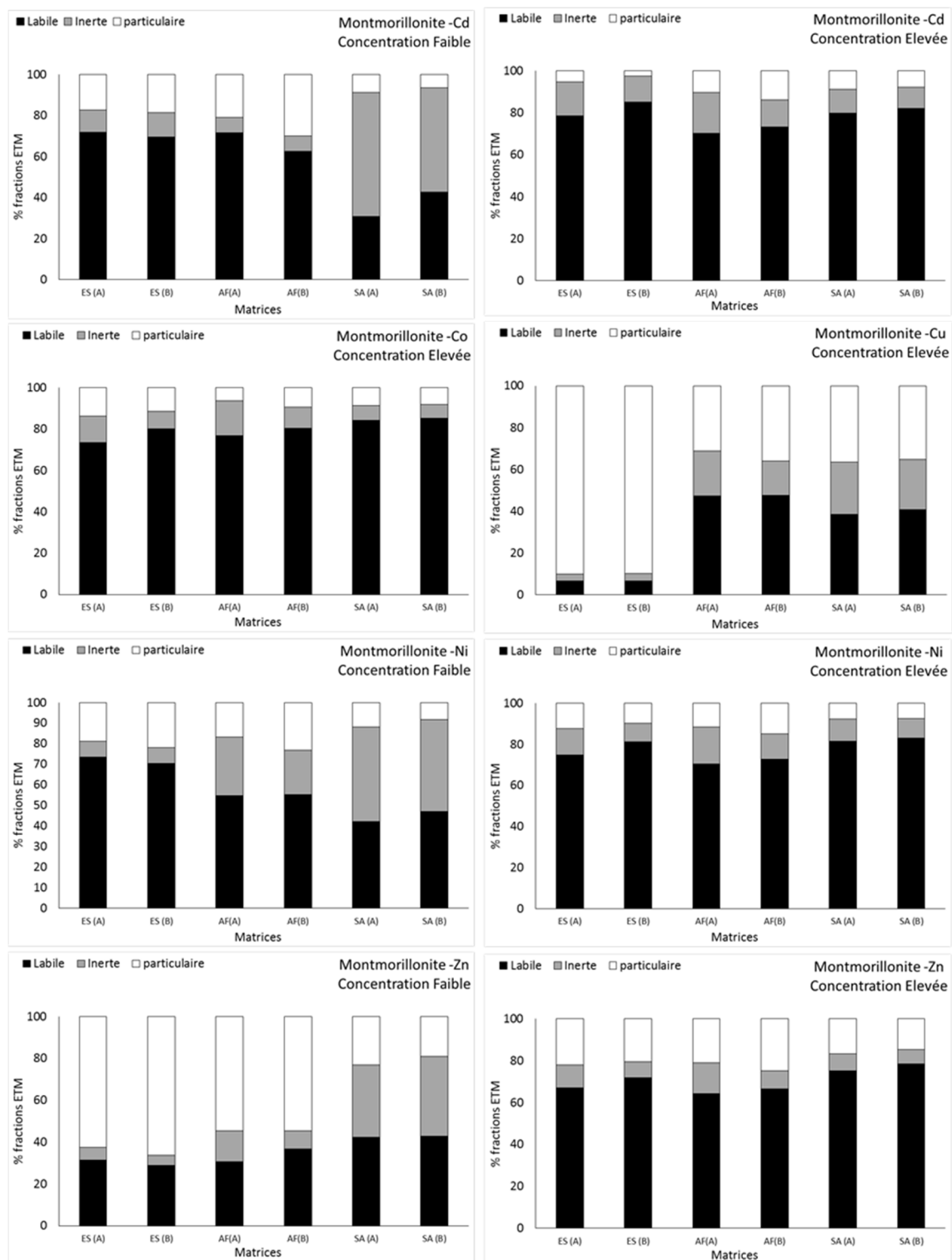


Figure 63 : Pourcentage des ETM dans les fractions labile, inerte et particulaire après interaction avec la montmorillonite à pH 7 dans les matrices *eau synthétique* (ES), *acides fulviques* (AF) et *Seine-Aval* (SA). Les deux valeurs (A et B) des duplicatas sont représentées.

4.2.1.3 Quartz

Le quartz possède une surface spécifique de $0,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et il est chargé négativement à pH 4 et 7 en matrices minérale et organiques (Chapitre I :4.2.2 et 4.2.3). Comme nous l'avons montré, le quartz n'adsorbe pas de manière significative le COD en matrice *acides fulviques* et *Seine Aval*.

L'adsorption des ETM par le quartz est représentée Figure 64. Dans la majorité des cas, l'adsorption est très faible et non significativement différente de zéro si l'on tient compte des incertitudes. Pour ces cas-là, pour plus de lisibilité, les incertitudes ne sont pas indiquées sur la figure mais ces résultats sont marqués avec un astérisque.

4.2.1.3.a Adsorption des ETM par le quartz en matrice minérale

En matrice minérale, l'adsorption sur le quartz est nulle ou très faible pour tous les ETM hormis pour le cuivre. Dans le cas du cuivre, la fraction adsorbée est d'environ 30 à 50% en matrice *eau-synthétique*.

L'adsorption des ETM par le quartz est liée à la charge de surface du quartz qui est négative provoquant des interactions électrostatiques avec les cations métalliques (Aşçı *et al.*, 2010). Dans l'étude de Aşçı *et al.* (2010), les tests d'adsorption ont été réalisés dans des solutions métalliques mono-élémentaires à des concentrations en quartz élevées de l'ordre du g.L^{-1} . La fraction adsorbée est de 29% pour le Cd et de 16,8 à 23,1% pour le Zn. Dans notre étude le Cd et le Zn n'ont pas été adsorbés mais nos tests d'adsorption ont été réalisés dans une solution multi-élémentaire ce qui provoque une compétition entre les ETM. Le cuivre étant un élément plus réactif, il a pu être adsorbé de manière préférentielle (29 à 54%).

4.2.1.3.b Adsorption des ETM par le quartz en matrices organiques

Pour les deux matrices organiques, dans tous les cas, l'adsorption est très faible et non significativement différente de zéro.

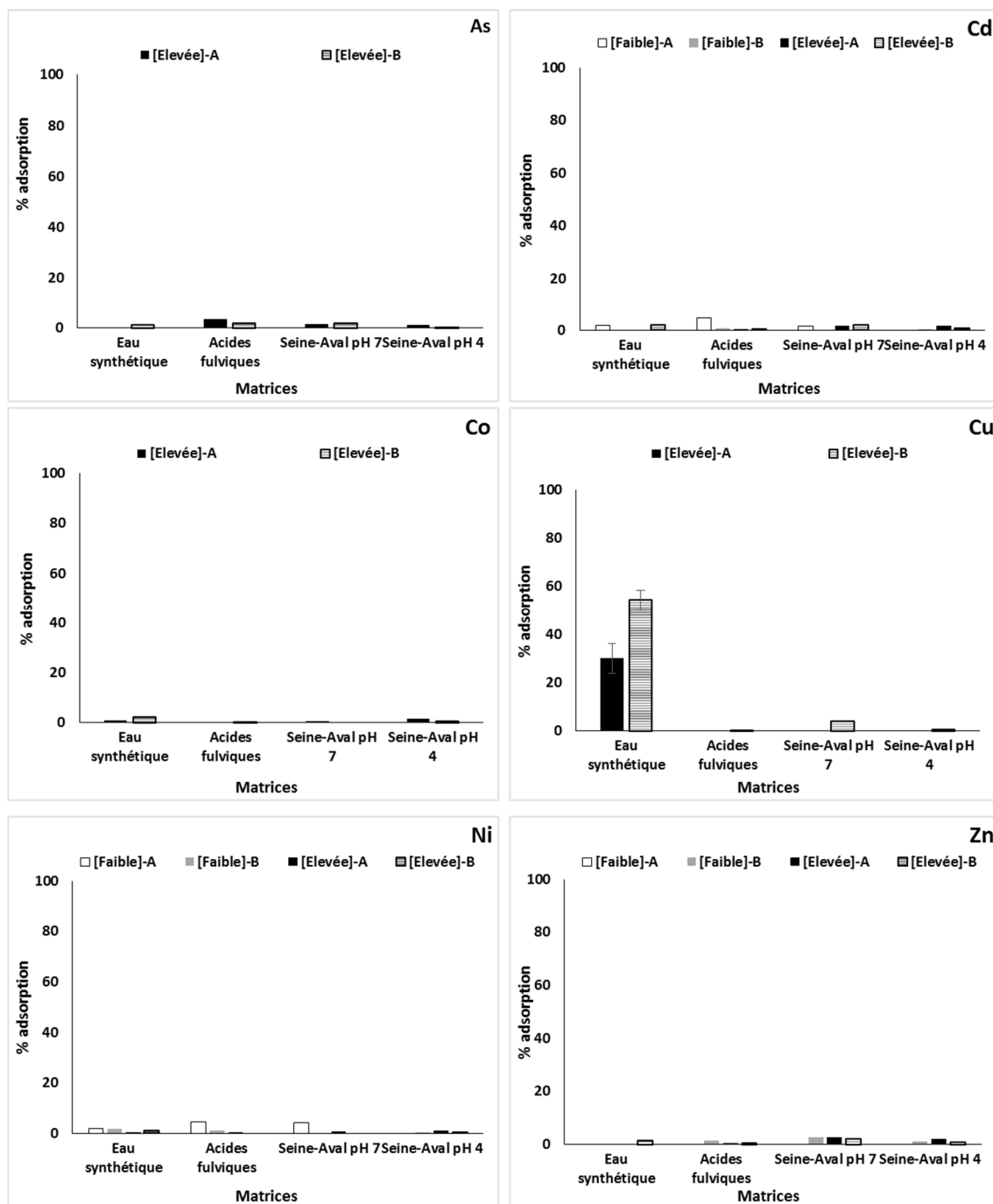


Figure 64 : Pourcentage d'adsorption des ETM aux niveaux faible et élevé de concentration par le quartz dans les matrices *eau synthétique*, *acides fulviques*, *Seine-Aval* à pH 7 et *Seine-Aval* à pH 4. Les deux valeurs (A et B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes.

Comme cela a été démontré dans le chapitre I, le quartz adsorbe peu (<5%) de MOD (Chapitre I :4.3.4). C'est aussi une particule avec une surface spécifique très faible ($0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). En raison de ces propriétés de surface, le quartz adsorbe très peu les ETM et la MOD a peu d'effet sur ces interactions. L'adsorption du Cu en présence de MOD est plus faible qu'en matrice minérale, il est probable que la MOD qui a une affinité forte avec le cuivre le maintienne en solution par complexation.

4.2.1.3.c Influence de la MOD sur la spéciation en solution des ETM non adsorbés

Les pourcentages des fractions labile (dissous), inerte (dissous) et particulaire des ETM après interactions avec le quartz sont présentés Figure 65. Les résultats sont présentés pour les interactions réalisées dans les différentes matrices organiques et minérale.

Pour le Cd, le Co, le Zn et le Ni, la fraction labile est logiquement très proche de 100%. En effet le quartz n'adsorbe quasiment pas ces ETM et en matrice minérale, les ligands minéraux présents en solution ne forment normalement pas de complexes inertes. Dans le cas du Cu, la fraction labile dans la matrice *eau synthétique* est de 51% et la fraction inerte est logiquement très faible.

Concernant l'influence de la MOD sur la fraction labile des ETM, nous avons pu observer des résultats qui dépendent de la nature de la MOD et du métal considéré. Dans le cas du Ni au niveau de concentration faible, pour les deux matrices organiques, la fraction labile diminue par rapport à la matrice *eau synthétique* surtout dans la matrice *Seine-Aval*. Cette diminution est principalement due à l'augmentation de la fraction inerte, la fraction particulaire restant assez stable. Dans le cas du Cd, la baisse de fraction labile n'est observée que dans le cas de la matrice *Seine-Aval*, encore une fois en raison de l'augmentation forte de la fraction inerte.

Pour le Co et le Zn, la fraction labile n'est pas modifiée de manière significative par la MOD. Pour le cuivre, en matrice *acides fulviques*, la fraction labile augmente de manière significative (+ 62%) par rapport à la matrice *eau synthétique*. Cette augmentation est due à la diminution de la fraction particulaire en présence de MOD. Dans le cas de la matrice *Seine-Aval*, la fraction particulaire est également quasi-nulle et c'est l'augmentation de la proportion de Cu inerte qui permet de maintenir une fraction labile quasi-stable par rapport à la matrice *eau synthétique*.

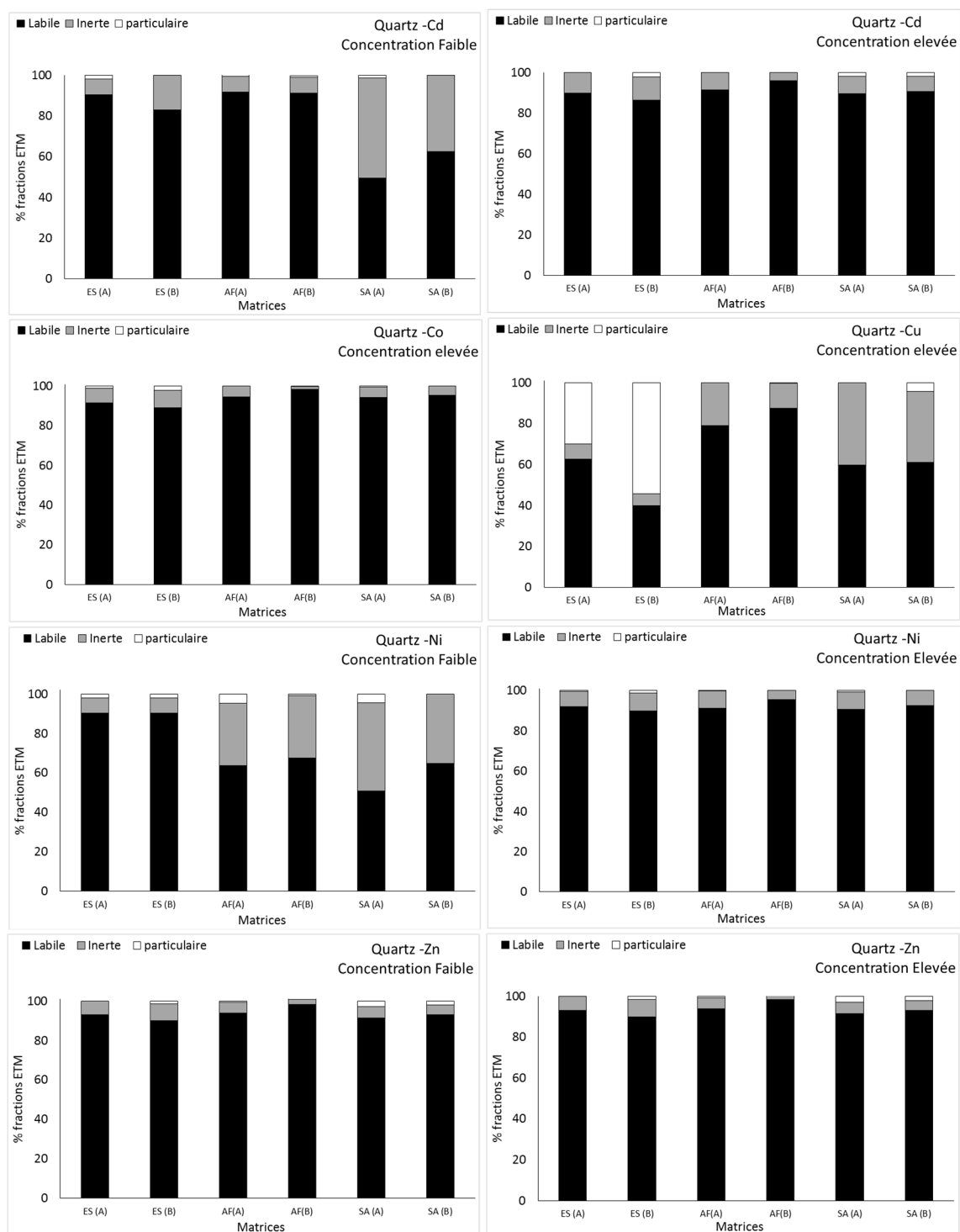


Figure 65 : Pourcentage des ETM dans les fractions labile, inerte et particulaire après interaction avec le quartz à pH 7 dans les matrices eau synthétique (ES), acides fulviques (AF) et Seine-Aval (SA). Les deux valeurs (A et B) des duplicatas sont représentées.

4.2.1.4 Influence de la MOD sur l'adsorption des ETM par les particules : discussion

L'influence de la MOD sur l'adsorption des ETM par les particules est la résultante de phénomènes dont les effets se combinent :

- La MOD qui reste en solution peut favoriser le maintien en solution des ETM en les complexant en phase dissoute. Si tel est le cas, la spéciation labile/inerte des ETM en phase dissoute devrait nous apporter des informations intéressantes. En effet, nous pouvons penser que le maintien des ETM en solution par la MOD devrait augmenter significativement la fraction inerte en solution même s'il est très probable que tous les complexes ETM-MOD ne sont pas forcément inertes.
- Il est également possible que des complexes ETM-MOD formés en solution s'adsorbent sur les particules. La complexation des ETM en solution par la MOD peut donc conduire à une augmentation de l'adsorption si le complexe formé présente une affinité forte pour les particules. Nous avons d'ailleurs montré dans la partie bibliographique que la complexation des ETM par la MOD pouvait favoriser une forme plus compacte des molécules organiques et donc également favoriser l'adsorption de la MOD sur les particules
- La MOD qui s'est adsorbée sur les particules (objet du Chapitre I) peut selon les affinités respectives de la MOD et des particules pour les ETM diminuer ou bien augmenter l'affinité des particules pour les ETM. En effet la MOD adsorbée va rendre certains sites fixateurs des particules inopérants en termes de fixation des ETM, elle entre en compétition avec les ETM pour ces sites. Mais une fois adsorbée, la MO peut elle-même fixer les ETM.

Finalement, la fraction adsorbée à l'équilibre va être la résultante de l'affinité des ETM pour la solution et pour les particules. Les résultats obtenus ici montrent une diversité importante de situations selon les ETM et les particules considérés.

Le cas de la goethite est particulièrement intéressant dans la mesure où, parmi les particules étudiées ici, il s'agit de la phase porteuse qui a présenté à la fois la plus forte affinité pour les ETM et également la plus forte affinité pour la MOD (Chapitre I). Il apparaît que, dans de rares cas, l'adsorption des ETM a augmenté en matrice *acides fulviques* par rapport à la matrice *eau synthétique*. C'est le cas du cadmium et du zinc avec la goethite. Il est probable que l'adsorption des acides fulviques sur la goethite a augmenté son affinité pour ces ETM et/ou que des complexes MOD-Cd et MOD-Zn aient été adsorbés par la surface de la goethite. Pour les autres ETM, nous n'avons pas observé d'augmentation de leur adsorption (mais elle était déjà très forte dans le cas du cuivre) en matrices *acides fulviques*. Notons que pour le Cd et le Zn avec la goethite en matrice *Seine-Aval*, l'adsorption est légèrement plus faible qu'en matrice *eau synthétique* (aux deux niveaux de concentration en ETM) et nettement plus faible qu'en matrice *acides fulviques*. La MOD urbaine contenue dans la matrice *Seine-Aval* n'a donc pas eu le même effet d'augmenter l'affinité de la goethite pour ces ETM. Ceci est cohérent avec le fait que la quantité de COD adsorbée sur la goethite est plus faible en matrice *Seine-Aval* qu'en matrice *acides fulviques*.

Parmi les cas où la MOD a eu une influence sur l'adsorption des ETM par les particules (comparé à l'adsorption en matrice *eau synthétique*), les cas les plus nombreux sont ceux pour

lesquels nous avons observé une diminution de l'adsorption des ETM. Il s'agit notamment du cuivre, du nickel et du cadmium avec la goethite en matrice *Seine-Aval*, de l'arsenic avec la goethite dans les deux matrices organiques, du cuivre avec la MMT et le quartz pour les deux matrices organiques, du Zn et du Cd avec la MMT en matrice *Seine-Aval*. Pour tous ces cas, la MOD a favorisé le maintien en solution des métaux par complexation en solution et/ou par compétition avec ces métaux pour les sites fixateurs des particules. Dans tous les cas mentionnés, il apparaît que l'adsorption de la MOD est faible sur les particules avec autour de 20% du COD initial adsorbé sur les particules (Chapitre II :4.2.2.2). Ceci étant dit, nous ne pouvons pas exclure le fait que même une faible adsorption du COD initial puisse aboutir à un recouvrement important de la surface minérale. Ceci a d'ailleurs été démontré dans la Figure 42 où l'on peut observer que l'adsorption des acides fulviques sur la goethite atteint un plateau, ce qui signifie que les sites d'adsorption des acides fulviques sur la goethite sont saturés.

Il apparaît que dans certains cas, en présence de MOD, le pourcentage de la fraction inerte des ETM par rapport à la concentration totale dissoute augmente fortement. Ces valeurs sont présentées dans les Tableau 36 et Tableau 37. Il ne s'agit pas ici des mêmes valeurs que celles présentées dans les Figure 61, Figure 63 et Figure 65 dans lesquelles est présenté le pourcentage de la fraction inerte par rapport à la concentration totale (dissoute + particulaire). Ce qui nous intéresse ici, c'est la spéciation des ETM en phase dissoute et donc la fraction inerte/total dissous) afin d'observer si la présence de MOD a permis de maintenir en solution les ETM, en partie sous forme de complexe inerte, ce qui expliquerait la diminution de la fraction particulaire.

Nous pouvons observer que parmi les cas évoqués ci-dessus, la fraction inerte/dissous augmente en présence de MOD pour le nickel, au niveau de concentration faible, avec la goethite en matrice *Seine-Aval* ; on observe en effet une très forte augmentation de la fraction inerte qui passe d'environ 15% en matrice *eau synthétique* à 60% en matrice *Seine-Aval*. Dans le cas du cadmium, au niveau de concentration faible, avec la goethite en matrice *Seine-Aval*, on peut observer une très forte augmentation de la fraction inerte/dissous qui passe d'environ 12% en matrice *eau synthétique* à 75% en matrice *Seine-Aval*.

Dans le cas du Zn, au niveau de concentration faible, avec la MMT en matrice *Seine-Aval*, on observe une forte augmentation de la fraction inerte/dissous qui passe d'environ 15% en matrice *eau synthétique* à 45% en matrice *Seine-Aval*. Dans le cas du Cd, au niveau de concentration faible, avec la MMT en matrice *Seine-Aval*, on observe une très forte augmentation de la fraction inerte/dissous qui passe d'environ 15% en matrice *eau synthétique* à 60% en matrice *Seine-Aval*. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que dans ces cas-là, la diminution de la fraction particulaire est due au moins en partie à un maintien en solution par complexation avec la MOD en matrice *Seine-Aval*. Dans le cas du cuivre, au niveau de concentration élevé, nous avons pu observer une diminution de la fraction particulaire par rapport à la situation sans MOD (Goethite-*Seine-Aval*, MMT et Quartz dans les deux matrices) mais nous n'avons pas observé de manière concomitante d'augmentation de la fraction inerte/dissous en présence de MOD. Il est donc difficile de favoriser une hypothèse parmi les processus qui entraînent cette diminution de la fraction particulaire. Nous pouvons noter également que, hormis pour le cuivre, ce maintien en solution des ETM n'a été observé que dans le cas de la matrice *Seine-Aval*.

Tableau 36 : Pourcentage en ETM inerte par rapport à la concentration dissoute après adsorption par la goethite. Interactions réalisées en matrice eau synthétique (ES), acides fulviques (AF) et Seine-Aval (SA) à pH 7 à deux concentrations en ETM, faible et élevée. Les résultats sont présentés en duplicata pour chaque concentration.

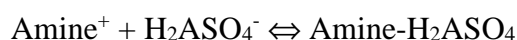
ETM	Matrice	concentration faible		concentration élevée	
Cd	ES	12,2	11,7	5,08	7,56
	SA	79,5	75,2	10,9	12,7
	AF	100	100	12,1	9,40
Co	ES			4,60	7,04
	SA			7,09	8,18
	AF			8,6	5,99
Cu	ES			43,8	62,3
	SA			36,1	36,7
	AF			31,9	29,6
Ni	ES	16,3	14,5	4,65	7,16
	SA	60,2	58,8	10,3	11,3
	AF	44,4	34,1	10,7	8,28
Zn	ES	17,0	10,5	4,63	7,09
	SA	65,8	60,7	8,85	10,3
	AF	98,8	72,4	9,39	6,78

Tableau 37 : Pourcentage en ETM inerte par rapport à la concentration dissoute après adsorption par la montmorillonite. Interactions réalisées en matrice eau synthétique (ES), acides fulviques (AF) et Seine-Aval (SA) à pH 7 à deux concentrations en ETM, faible et élevée. Les résultats sont présentés en duplicata pour chaque concentration

ETM	Matrice	concentration faible		concentration élevée	
Cd	ES	13,1	14,4	17,1	12,6
	SA	66,3	54,3	12,5	10,9
	AF	9,53	10,74	21,7	14,8
Co	ES			14,8	9,45
	SA			7,93	7,25
	AF			18,1	11,4
Cu	ES			34,1	33,6
	SA			39,6	37,0
	AF			31,1	25,7
Ni	ES	9,45	9,84	14,7	9,75
	SA	52,3	48,6	11,9	10,3
	AF	34,2	27,9	20,5	14,4
Zn	ES	16,5	14,7	14,0	9,34
	SA	44,9	47,1	9,73	8,22
	AF	32,5	19,1	18,6	11,5

Dans le cas de l'As(V) dont le comportement est sensiblement différent de celui des autres ETM dans la mesure où il se trouve en solution sous forme d'oxyanion, il apparaît qu'avec la goethite, son adsorption diminue en présence de MOD surtout en matrice *Seine-*

Aval. Cette diminution d'adsorption peut être due au maintien en solution par complexation avec la MOD en solution et/ou à une compétition avec la MOD pour les sites fixateurs de la goethite. Il est assez délicat de formuler des hypothèses concernant les mécanismes à l'origine de cette diminution d'adsorption de l'As(V). Il a cependant déjà été observé que les substances humiques pouvaient entrer en compétition avec l'As pour l'adsorption sur les oxydes de fer et pouvaient former des associations en solution avec l'As (Redman *et al.*, 2002 ; Grafe *et al.* 2002) ce qui avait pour effet de diminuer la fraction particulaire de l'As. Dans notre étude, nous avons observé une diminution de la fraction particulaire de l'As(V) en matrice *Seine-Aval* plus importante que celle observée en matrice *acides fulviques*. Il est possible que cela soit dû à une affinité plus forte de la MOD pour l'As(V) en matrice *Seine-Aval*. En effet, il a été montré que les groupements azotés jouaient un rôle clé dans la complexation de l'As(V) par la MOD (Saada, 2003). En effet en considérant que les groupements amines ont un pKa situé entre 9 et 11, ils sont protonés à pH 7 tandis que l'As(V) est principalement sous la forme H_2AsO_4^- , la réaction suivante est alors possible entre les groupements amines et l'As(V) :



Or, il est très probable que la MOD urbaine possède des teneurs plus importantes en ces groupements azotés et donc amines que les acides fulviques (Matar, 2012a; Benoît Pernet-Coudrier *et al.*, 2011a, 2011b). Il est donc tout à fait possible que la MOD de la matrice *Seine-Aval* ait plus d'affinité pour l'As(V) que la MOD de la matrice *acides fulviques*. En outre, l'adsorption du COD est plus importante dans le cas de la matrices *acides fulviques* ce qui devrait augmenter la compétition entre la MOD et l'As(V) pour les sites fixateurs de la goethite. Or, d'après nos résultats, c'est dans le cas de la matrice *Seine-Aval* que l'adsorption de l'As(V) est la plus faible, nous pensons donc que c'est plutôt un maintien de l'As(V) en solution qui diminue son adsorption en présence de MOD.

L'adsorption de l'As(V) en matrice *Seine-Aval* est plus importante à pH 4 qu'à pH 7. Etant sous forme d'oxyanion, la baisse du pH va augmenter l'affinité de l'As(V) pour la MOD et pour la goethite (Goldberg and Johnston, 2001). Il est également possible que l'augmentation de cette adsorption soit due à une augmentation de l'adsorption de la MOD à pH acide.

Pour les autres ETM sous forme cationique, la baisse du pH entraîne une diminution de la sorption par rapport la sorption observée à pH 7 (si celle-ci était significativement différente de zéro). Cela est tout à fait cohérent dans la mesure où lorsque le pH diminue, les sites fixateurs de métaux présents dans la MOD et à la surface des particules se protonent progressivement et deviennent plus difficilement accessibles pour les ETM (Christophi and Axe, 2000; Stumm and Morgan, 2012).

4.2.1.5 Influence de la MOD sur la fraction labile des ETM

Dans les commentaires qui suivent, nous discutons de la fraction labile par rapport à la concentration totale en ETM (dissous + particulaire). Une meilleure connaissance de l'influence de la MOD sur la fraction labile des ETM est d'un intérêt environnemental majeur dans la mesure où c'est cette fraction des ETM qui va avoir le plus fort impact écotoxicologique à court-terme dans les milieux récepteurs.

La détermination des fractions labiles et inertes des métaux dissous restant en solution après équilibre avec la goethite, la MMT et le quartz, en l'absence ou en présence de MOD, a été effectuée. Concernant, l'influence de la MOD et de sa nature sur la fraction labile des ETM,

nous avons pu observer des résultats qui dépendent de la nature de la MOD, du métal considéré et du type de particule.

Dans certains cas, en présence de MOD, la fraction labile diminue par rapport à ce qui est observé en matrice *eau synthétique*. C'est le cas notamment du Cd et du Zn avec la goethite en présence des deux types de MOD. Les causes de cette diminution ne sont pas les mêmes pour les deux matrices organiques : en matrice *acides fulviques*, cette diminution est principalement due à l'augmentation de la fraction particulaire tandis que dans la matrice *Seine-Aval*, la fraction particulaire est très faible et c'est la part importante de la fraction inerte qui maintient la fraction labile à un faible niveau. Cette diminution de la fraction labile en présence de MOD est également observée avec la MMT dans le cas du Ni et du Cd principalement en matrice *Seine-Aval*. Dans les deux cas mais surtout pour le cadmium, cette diminution de la fraction labile est plutôt due à une augmentation de la fraction inerte.

Dans le cas du cuivre, nous avons observé une forte augmentation de la fraction labile et ce pour les trois types de particules. En présence de MMT et de quartz l'influence de la MOD est très forte sur la fraction labile qui augmente considérablement. Dans le cas de la MMT, la fraction labile passe de 6% du total en matrice *eau synthétique* à environ 47% en matrice *acides fulviques* et 40% en matrice *Seine-Aval*. Cette augmentation est due à la diminution de la fraction particulaire en présence de MOD, en effet l'augmentation de la proportion de Cu inerte n'est pas suffisante pour compenser la diminution de la fraction particulaire. En présence de goethite, nous observons une nette augmentation de la fraction labile en présence de MOD urbaine uniquement. Elle passe de moins de 10% en matrices *eau synthétique* et *acides fulviques* à plus de 30% en matrice *Seine-Aval*. Cette augmentation est là aussi principalement due à l'augmentation de la fraction dissoute et donc à la moindre adsorption du cuivre.

Il apparaît donc que la MOD a une influence sur la répartition dissous/particulaire des ETM mais dans certains cas elle joue également un rôle important sur la spéciation des ETM qui restent en solution. Le rôle joué par la MOD urbaine et par les acides fulviques peut varier suivant les particules et les ETM avec comme dans le cas de la goethite, une très forte augmentation de la fraction labile en matrice *Seine-Aval* comparé aux matrices *acides fulviques* et *eau synthétique*. Cela démontre l'influence importante de la nature de la MOD non seulement sur la répartition dissous/particulaire des ETM mais aussi sur leur spéciation en phase dissoute et donc sur leur toxicité à court-terme.

4.2.2 Isothermes d'adsorption complètes des métaux (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) par la goethite en présence de MOD naturelle et urbaine

Les isothermes d'adsorption complètes ont été réalisées pour les deux matrices d'interaction organiques (*acides fulviques* et *Seine-Aval*) à pH 7 pour As, Co, Cd, Cu, Ni et Zn. Les résultats sont présentés sous forme de quantité adsorbée à l'équilibre exprimée en μmole de métal par gramme de goethite (Q_{ads}), en fonction de la concentration dans la phase dissoute (C_e) exprimée en $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Les résultats sont présentés Figure 66 pour les isothermes en matrice *acides fulviques* et en matrice *Seine-Aval*. Les résultats expérimentaux ont été modélisés comme indiqué dans le Chapitre I :3.3.5.3 et les valeurs des constantes sont présentées dans le Tableau 38. Les isothermes modélisées sont présentées avec les données expérimentales.

4.2.2.1 Isothermes d'adsorption complètes des ETM par la goethite en présence de MOD naturelle et urbaine

En matrice *acides fulviques* et *Seine-Aval*, pour tous les ETM, les isothermes d'adsorption semblent être de type « L » mais sans atteindre de plateau de saturation. Ce type d'isotherme est obtenu lorsque le soluté présente une affinité élevée pour le solide et s'adsorbe en monocouche avec donc une quantité maximale adsorbée. Dans tous les cas, hormis l'As(V), l'adsorption est moins importante en matrice *Seine-Aval*, particulièrement dans le cas du Cd, du Cu et du Ni. Pour l'As(V), l'adsorption semble légèrement supérieure en matrice *Seine-Aval* mais, étant donnée la dispersion des points (surtout en matrices *acides fulviques*), la différence est peu significative.

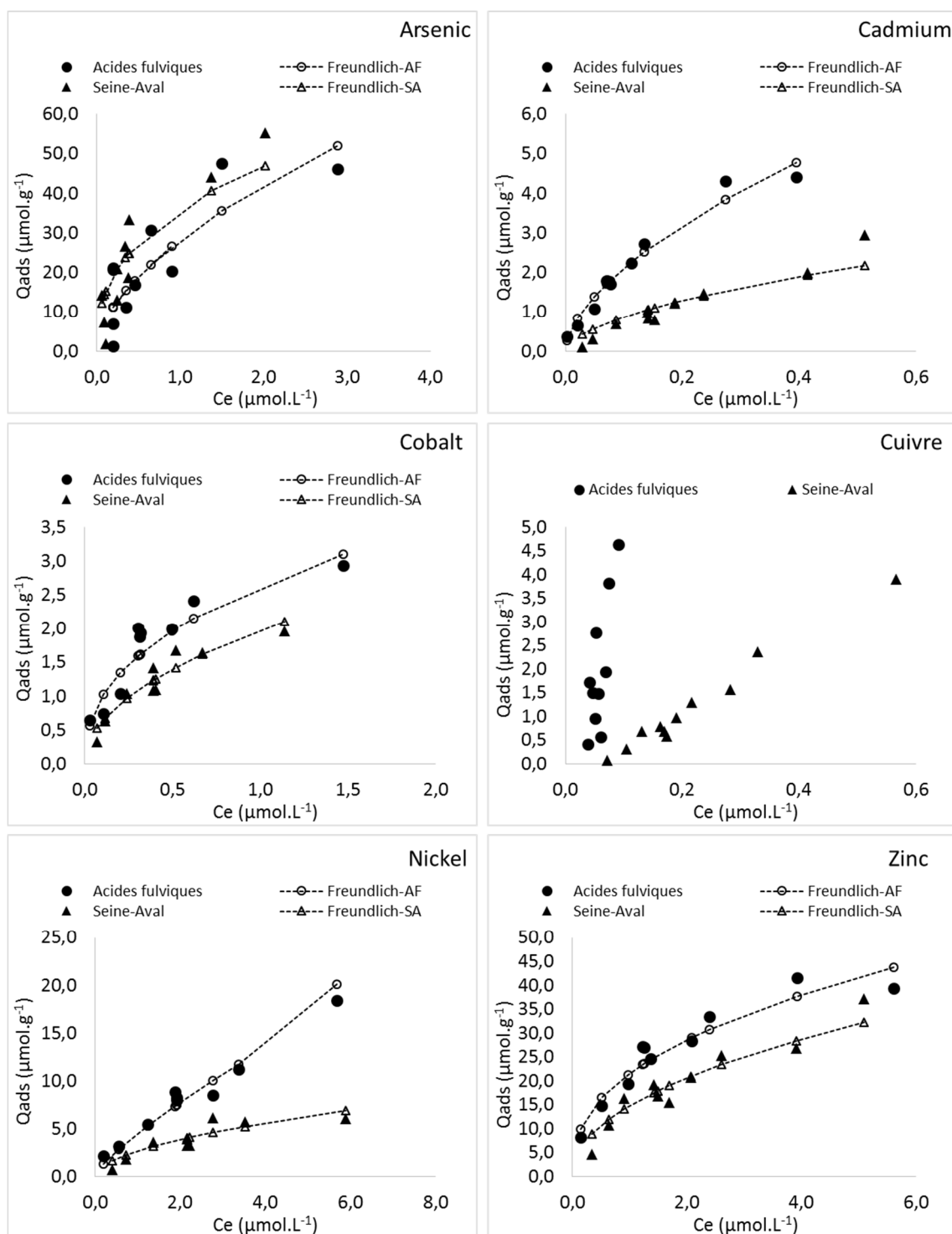


Figure 66 : Isothermes d'adsorption des ETM (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) par la goethite (100 mg.L^{-1}) à pH 7 en matrice *acides fulviques* et *Seine-Aval* avec les valeurs expérimentales et modélisées par les modèles de Freundlich pour As, Cd, Co, Ni et Zn.

L'ajustement des isothermes expérimentales par le modèle de Freundlich est généralement satisfaisant sauf pour le cuivre car le ratio $1/n$ est supérieur à 1. Le modèle de Koble-Corrigan a également permis d'ajuster de manière satisfaisante les isothermes expérimentales As-AF, Cd-SA, Co-SA, Cu-SA, Ni-SA. Par contre, pour les autres cas de l'As, du Co, du Ni, du Cu et du Zn, la constante α obtenue est inférieure à 1 et malgré les valeurs de

R^2 élevées l'ajustement n'est alors pas valable (Abdel Wahab, 2007). Les ajustements obtenus avec le modèle de Langmuir ont été satisfaisants pour toutes les isothermes expérimentales avec des RL comprises entre 0 et 1 (équilibre favorable) sauf pour les isothermes expérimentales du Cu-AF et Zn-AF pour lesquelles le R^2 est faible, inférieur à 0,69. Le modèle de Sips a également ajusté de manière satisfaisante les isothermes expérimentales (As-SA, Co-AF, Zn-AF, Zn-SA) pour lesquelles la constante a_{LF} est comprise entre 0 et 1. Les valeurs de n_{LF} sont inférieures à 1 cela signifie donc que l'isotherme est plus hétérogène et proche d'une isotherme de Freundlich que de Langmuir pour lequel les valeurs de n_{LF} sont proches de 1 (Jeppu and Clement, 2012).

Tableau 38 : Paramètres de modélisation des isothermes d'adsorption des ETM (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) par la goethite dans les matrices *acides fulviques* (AF) et *Seine-Aval* (SA).

Modèles		Isotherme d'adsorption des ETM par la goethite en matrice organique											
		As-AF	As-SA	Cd-AF	Cd-SA	Co-AF	Co-SA	Cu-AF	Cu-SA	Ni-AF	Ni-SA	Zn-AF	Zn-SA
Freundlich	R^2	0,88	0,94	0,98	0,94	0,97	0,96			0,99	0,90	0,97	0,97
	Kf	28,2	35,9	8,32	3,16	2,63	1,97			4,47	2,66	21,46	14,8
	n	1,73	2,60	1,68	1,78	2,37	2,00			1,26	1,86	2,43	2,09
	1/n	0,58	0,38	0,60	0,56	0,42	0,50			0,79	0,54	0,41	0,48
	MRPE	0,00	-0,82	0,00	-0,53	0,00	-0,08			0,09	-0,22	0,00	-0,11
Koble-Corrigan	R^2	0,91			0,98		0,98		0,99		0,95		
	kk	86,6			22,6		8,19		29,10		3,91		
	α	1,46			1,47		1,11		1,95		1,66		
	Ak	1,59			6,33		3,30		4,42		0,58		
	MRPE	-1,71			-0,01		-0,05		-0,16		-0,10		
Langmuir 1 site	R^2	0,91	0,97	0,99	0,97	0,97	0,98		0,96	0,98	0,94		0,98
	C_0	72,9	74,8	7,48	4,66	3,70	2,70		2287,5	68,7	9,36		58,0
	K_L	0,74	1,39	4,14	2,02	2,68	2,46		0,00	0,06	0,39		0,29
	RL	0,02	0,01	0,03	0,10	0,09	0,13		0,14	0,19	0,21		0,06
	MRPE	-0,10	-0,43	0,08	-0,28	0,08	-0,06		-0,89	0,16	-0,19		-0,01
Sips	R^2		0,97			0,97						0,98	0,98
	Ks		78,5			4,59						59,93	72,6
	as		1,19			1,39						0,58	0,24
	Ns		0,92			0,77						0,81	0,81
	MRPE		-0,47			0,10						-0,03	-0,31

Aucun modèle n'a permis d'ajuster les isothermes expérimentales d'adsorption de tous les ETM à la fois dans les matrices *acides fulviques* et *Seine Aval*. Afin de pouvoir comparer l'adsorption des ETM sur la goethite en présence des deux types de MOD, nous avons calculé les K_D (Figure 67) à partir des quatre premiers points des isothermes d'adsorption expérimentales (pente initiale). Cela confirme bien le fait que dans tous les cas, hormis l'As(V), l'adsorption est moins importante en matrice *Seine-Aval*, particulièrement dans le cas du Cd, du Cu et du Ni.

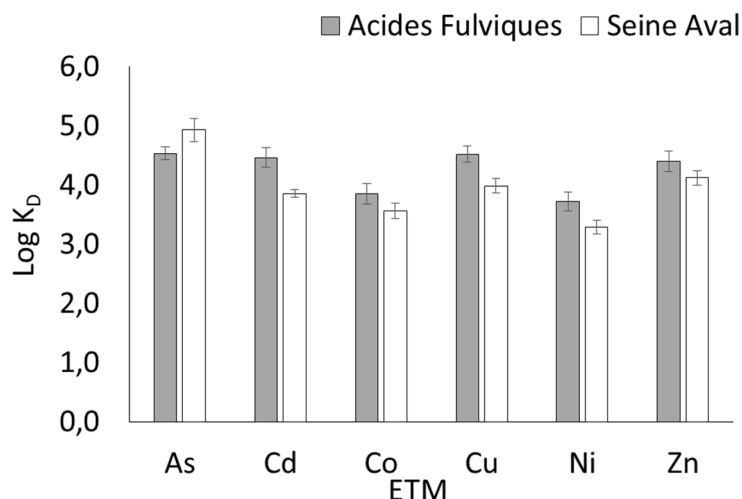


Figure 67 : Valeurs du coefficient de partage ($\log K_D$) pour l'adsorption des ETM par la goethite (100 mg.L^{-1}) en matrice organique (*acides fulviques* et *Seine-Aval*).

4.2.2.2 Influence des concentrations en ETM sur l'adsorption de la MOD par la goethite

Afin de caractériser l'adsorption de la MOD par la goethite en présence d'ETM, le COD a été mesuré avant la mise en contact et après l'atteinte de l'équilibre. Afin de mettre en évidence un éventuel fractionnement de la MOD suite à l'adsorption, l'absorbance à 254 nm a également été mesurée. La quantité de COD adsorbé par la goethite a été calculée pour tous les points des isothermes d'adsorption expérimentales aux différentes concentrations en ETM. Les résultats sont présentés Figure 68. Les concentrations initiales en COD sont respectivement de $8,5$ et 10 mgC.L^{-1} dans les matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval*. Les quantités adsorbées de carbone organique sont de $12,9 \pm 0,8 \text{ mgC.g}^{-1}$ en matrice *Seine-Aval* et de $19,8 \pm 1,2 \text{ mgC.g}^{-1}$ en matrice *acides fulviques*. La fraction de COD adsorbée est de 23% pour la matrice *acides fulviques* et de 15% en matrice *Seine-Aval*. Nous pouvons observer qu'il y n'a pas d'influence significative de l'augmentation de la concentration en ETM sur la quantité de COD adsorbée. Ces résultats sont en accord avec les expériences présentées dans le Chapitre I dans lequel il a été démontré que la goethite adsorbe plus le COD en matrice *acides fulviques* qu'en matrice *Seine-Aval*.

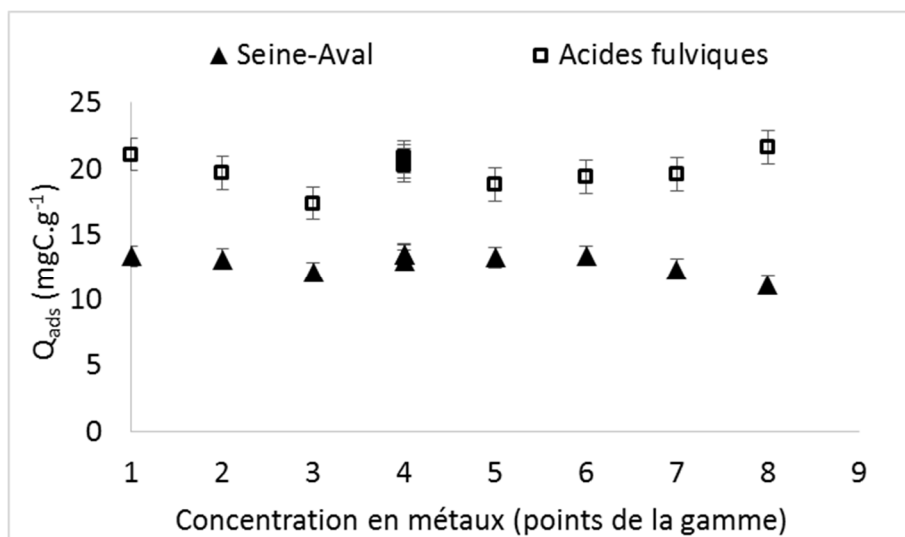


Figure 68 : Quantités de COD adsorbées par la goethite dans les matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval* en fonction des concentrations en ETM (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) dans les différents batchs (numérotés de 1 à 8).

Les valeurs de SUVA ont également été déterminées pour tous les points des isothermes d'adsorption et sont présentées dans la Figure 69. Dans le cas de la matrice *Seine-Aval* il y n'a pas eu de diminution du SUVA par rapport au témoin réalisé sans ETM. Par contre en matrice *acides fulviques* il y a une diminution du SUVA (-23%) par rapport au témoin. Cette diminution du SUVA, indépendante de la concentration en ETM, indique une adsorption plus importante de la fraction la plus aromatique de la MOD. Ces résultats sont en accord avec les isothermes d'adsorption du COD par la goethite réalisées dans le chapitre I dans lequel nous avons observé une diminution beaucoup plus importante du SUVA en matrice *acides fulviques*.

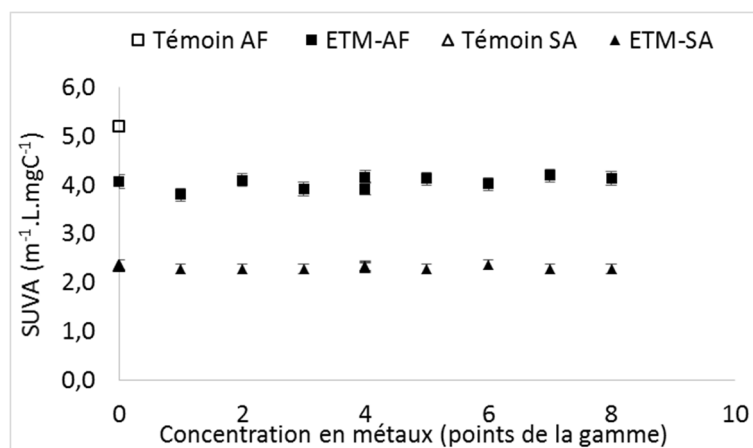


Figure 69 : Variations du SUVA dans les matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval* en fonction des concentrations en ETM (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) dans les différents batchs (numérotés de 1 à 8, 0 étant le batch sans ETM) des isothermes complètes réalisées à pH 7 avec la goethite.

4.3 Caractérisation de l'adsorption des HAP par les particules en matrices d'interaction minérale et organiques

Les résultats des isothermes d'adsorption simplifiées des HAP par les trois particules sélectionnées (goethite, MMT, quartz) dans les matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Aval* sont présentés en pourcentage d'adsorption par particule dans les Figure 70 à Figure 75. Les incertitudes sont importantes sur les concentrations en HAP, en particulier lorsque l'adsorption est faible et en matrice minérale car les rendements d'extraction des HAP y ont été moins élevés. Pour cette raison, nous avons choisi de ne pas présenter les résultats obtenus pour les HAP les plus lourds (indéno[123]pyrène, dibenzo[ah]anthracène et benzo[ghi]pérylène) pour lesquels les rendements d'extraction sont les plus faibles et donc l'incertitude analytique élevée.

4.3.1 Adsorption des HAP par la goethite

Les isothermes d'adsorption simplifiées des HAP par la goethite sont présentées Figure 70. Les résultats sont commentés pour tous les HAP du Pyr au B[a]P. L'adsorption des HAP par la goethite en matrice *eau ultra-pure* est de l'ordre de 60% mis à part le pyrène pour lequel l'adsorption est seulement d'environ 30%. L'adsorption de tous les HAP en matrice minérale est largement supérieure à celle obtenue en matrice organique. En matrice organique, hormis le cas du pyrène, l'adsorption des HAP varie de 21 à 53% en matrice *acides fulviques* et de 21 à 37% en matrice *Seine-Aval*. L'adsorption du pyrène est quasi nulle pour les deux matrices organiques. Dans le cas des matrices organiques, pour le B[a]A, l'adsorption est supérieure en matrice *Seine-Aval* tandis que pour les HAP plus lourds, du Chry au B[a]P, l'adsorption est supérieure en matrice *acides fulviques*.

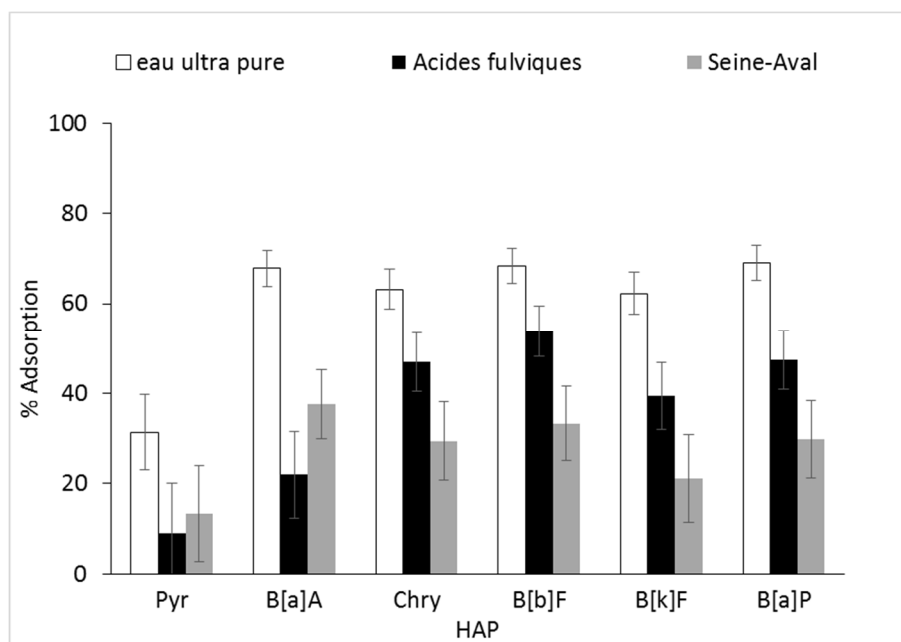


Figure 70 : Adsorption des HAP (250ng.L⁻¹) (classés du plus léger au plus lourd) par la goethite (100 mg.L⁻¹) dans les matrices *eau ultra-pure*, *Seine-Aval* et *acides fulviques*.

Le $\log K_D$ a été estimé pour l'adsorption des HAP par la goethite et les résultats sont présentés Figure 71 en fonction du $\log K_{ow}$. Le K_{ow} , le coefficient de partage octanol/eau d'une substance permet de mesurer le différentiel de solubilité de cette substance dans deux solvants, ici l'octanol et l'eau. Il permet d'estimer le caractère hydrophile/hydrophobe d'une molécule. Il permet généralement d'estimer la tendance à l'adsorption sur les particules des substances en phase aqueuse. Plus sa valeur est élevée, plus la molécule aura tendance à s'absorber (Tolls, 2001).

En présence de MOD les valeurs de $\log K_D$ sont plus faibles qu'en matrice minérale. La nature de la MOD a aussi une influence sur la capacité d'adsorption de la goethite. Le $\log K_D$ est légèrement plus important (~12%) dans la matrice *acides fulviques* pour les HAP plus hydrophobes ($\log K_{ow} > 6$). Il faut noter que la goethite adsorbe plus de COD en matrice *acides fulviques* (19,4 mgC.g⁻¹) qu'en matrice *Seine-Aval* (6,6 mgC.g⁻¹). Il est difficile de savoir si la moindre adsorption en matrices organiques est due à un maintien en solution des HAP par la MOD (associations MOD-HAP) ou bien à un effet de compétition de la MOD pour les sites d'adsorption de la goethite.

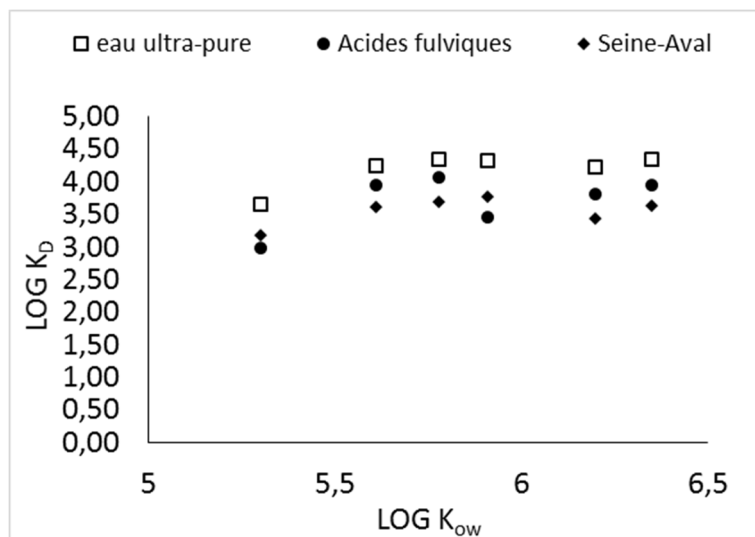


Figure 71 : Distribution du coefficient de partage ($\log K_D$) en fonction du $\log K_{ow}$ des HAP (250 ng.L⁻¹) pour l'adsorption des HAP par la goethite (100 mg.L⁻¹) en matrice minérale (*eau ultra-pure*) et organique (*acides fulviques* et *Seine-Aval*).

4.3.2 Adsorption des HAP par la montmorillonite

Les résultats de l'adsorption des HAP par la MMT sont représentés Figure 72 pour une concentration en HAP à 250 ng.L⁻¹ pour les interactions réalisées en matrices minérale et organiques et Figure 73 pour des concentrations en HAP de 250 et 500 ng.L⁻¹ pour les interactions en matrices organiques.

Pour une concentration faible en HAP, en matrice *eau ultra-pure*, les HAP ont un pourcentage d'adsorption d'environ 85%, sauf pour le Pyr qui est adsorbé à 70%. L'adsorption en matrice *eau ultra-pure* est dans tous les cas supérieure à l'adsorption dans les matrices organiques surtout pour les 4 HAP les plus légers. En présence de MOD, en matrice *acides fulviques*, l'adsorption varie de 20 à 60% avec un minimum d'adsorption pour le Pyr et un maximum d'adsorption pour le Chry. En matrice *Seine-Aval* l'adsorption varie de 35 à 78% avec un minimum d'adsorption pour le B[b]F et des valeurs plus importantes pour les HAP plus lourds (B[k]F à B[a]P). L'influence de la nature de MOD sur l'adsorption des HAP par la MMT

est visible pour les HAP plus lourds : pour le B[k]F et le B[a]P il y a nettement plus d'adsorption (environ un facteur 2) en matrice *Seine-Aval* qu'en matrice *acides fulviques*. La tendance est similaire mais moins marquée pour les HAP plus légers, les Pyr et B[a]A avec là aussi une adsorption plus forte en matrice *Seine-Aval*. Il apparaît donc que les acides fulviques, pour les HAP les plus légers et les plus lourds, diminuent assez nettement l'adsorption par rapport à la matrice *eau ultra-pure* mais également par rapport à la matrice *Seine-Aval*.

Il est difficile de trancher sur les processus à l'origine de cette plus faible adsorption en matrice *acides fulviques*, il est possible que cela soit dû à une compétition entre les HAP et les acides fulviques pour les sites d'adsorption de la MMT (cohérent avec la plus forte adsorption du COD en matrice *acides fulviques* qu'en matrice *Seine-Aval*). Cela peut également être dû au maintien des HAP en solution ce qui est également cohérent avec le fait que la MOD de la matrice *acides fulviques* est plus aromatique qu'en matrice *Seine-Aval* et possède donc potentiellement plus d'affinité pour les HAP qui sont eux aussi assez hydrophobes. Afin de tester ces hypothèses, nous avons décidé de réaliser ces interactions à une concentration plus élevée (500 ng.L^{-1}) en HAP (Figure 73).

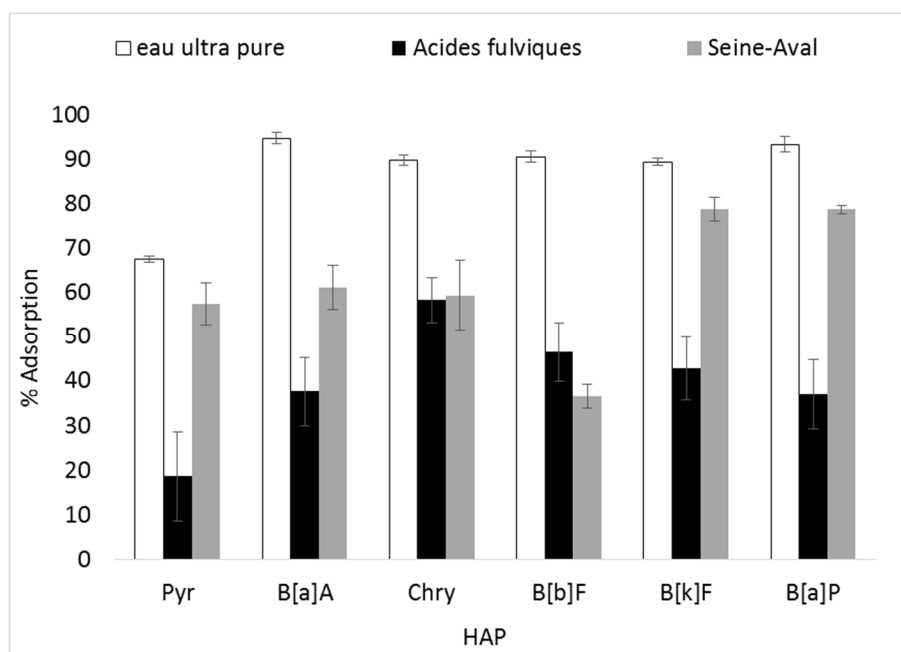


Figure 72 : Adsorption des HAP (250 ng.L^{-1}) (classés du plus léger au plus lourd) par la montmorillonite (500 mg.L^{-1}) dans les matrices *eau ultra-pure*, *Seine-Aval* et *acides fulviques*.

En matrice *Seine-Aval*, dans la quasi-totalité des cas, l'adsorption des HAP est similaire aux deux concentrations en HAP sauf pour le B[b]F pour lequel l'adsorption double à forte concentration. En matrice *acides fulviques*, à concentration forte en HAP, l'adsorption augmente fortement, pour tous les HAP, en moyenne d'un facteur 2. Selon nous, ces résultats tendraient à privilégier l'hypothèse du maintien en solution des HAP par la MOD non adsorbée. En effet, l'augmentation de la concentration en HAP rend plus difficile leur maintien en solution par la MOD non adsorbée en raison d'une possible saturation des sites d'interactions avec la MOD défavorisant les associations MOD-HAP. Les HAP libres en solution peuvent dès lors s'adsorber plus facilement sur la MMT. Au contraire, l'hypothèse de la compétition entre la MOD et les HAP pour l'adsorption sur la MMT, devrait conduire à un pourcentage d'adsorption plus faible des HAP à forte concentration. En effet les HAP en surplus (à forte concentration

par rapport à la faible concentration) auraient plus de difficultés à s'adsorber en raison de la plus grande rareté des sites d'adsorption possibles sur la MMT.

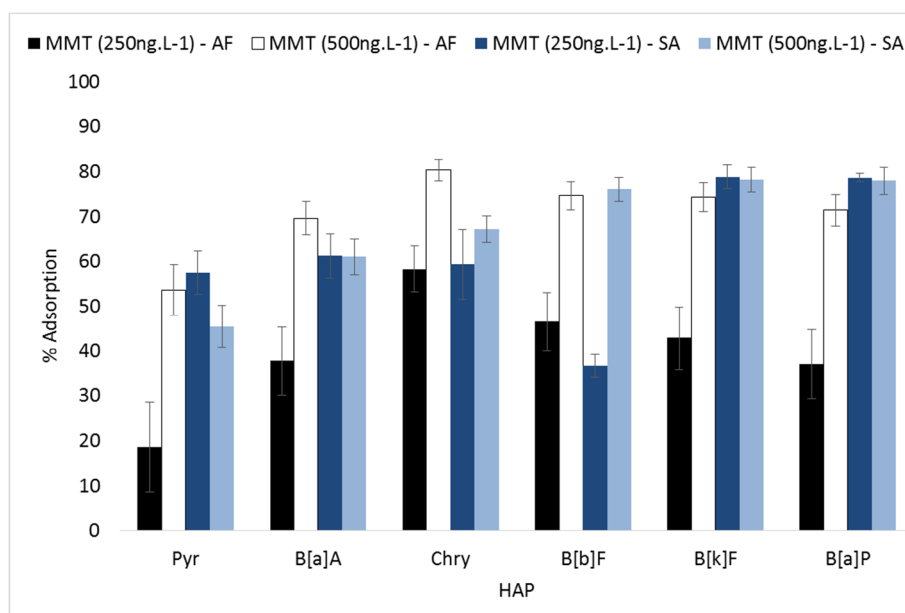


Figure 73 : Adsorption des HAP (250ng.L⁻¹ et 500ng.L⁻¹) (classés du plus léger au plus lourd) par la MMT (500 mg.L⁻¹) en matrice *Seine-Aval* et *acides fulviques*.

Le $\log K_D$ a été estimé pour l'adsorption des HAP par la MMT, les résultats sont présentés dans la Figure 74 pour une concentration en HAP de 250 ng.L⁻¹. Les valeurs de $\log K_D$ sont plus importantes en matrice minérale pour tous les HAP. Les valeurs de K_D sont plus importantes en matrice *Seine-Aval* notamment pour les HAP plus hydrophobes ($\log K_{ow} > 5,9$) mais aussi pour le Pyr qui a le plus faible K_{ow} . Nous pouvons observer qu'en matrice *acides fulviques*, le K_D décroît avec l'augmentation du K_{ow} (hormis le cas du Pyrène). L'adsorption des HAP décroît donc avec l'augmentation de leur hydrophobicité en matrice *acides fulviques* alors qu'elle augmente de manière logique en matrice eau ultra-pure. Cela renforce notre hypothèse selon laquelle les acides fulviques qui ont plus d'affinité pour les HAP les plus hydrophobes (De Perre, 2009) les maintiennent en solution en s'associant avec eux. Cela n'est pas observé en matrice *Seine-Aval* dans la mesure où cette MOD est nettement plus hydrophile, moins aromatique et donc moins susceptible de s'associer avec les HAP (Kukkonen *et al.*, 1990).

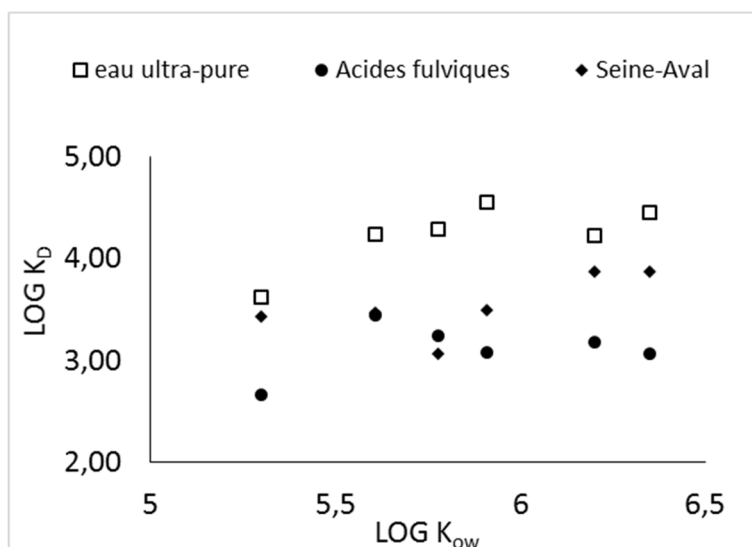


Figure 74 : Distribution du coefficient de partage ($\log K_D$) en fonction du $\log K_{ow}$ des HAP (250 ng.L^{-1}) pour l'adsorption des HAP par la montmorillonite (500 mg.L^{-1}) dans les matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Aval*.

4.3.3 Adsorption des HAP par le quartz

L'adsorption des HAP par le quartz est présentée Figure 75. L'adsorption des HAP en matrice *eau ultra-pure* est faible ($<36\%$) avec un minimum pour le chrysène ($<5\%$) et un maximum pour le benzo[b]fluoranthène (36%). En matrice organique le pourcentage d'adsorption varie de 17 à 62% en matrice *acides fulviques* avec un minimum d'adsorption pour le Pyr et un maximum pour le B[b]F. En matrice *Seine-Aval*, l'adsorption varie de 35 à 65% avec un minimum d'adsorption pour le Pyr et un maximum pour le B[a]A. Il y a dans tous les cas nettement plus d'adsorption en présence de MOD qu'en matrice minérale. La nature de la MOD n'a pas ici d'influence significative sur l'adsorption des HAP par le quartz hormis le cas du Chry et B[a]A mais les différences sont à peine significatives.

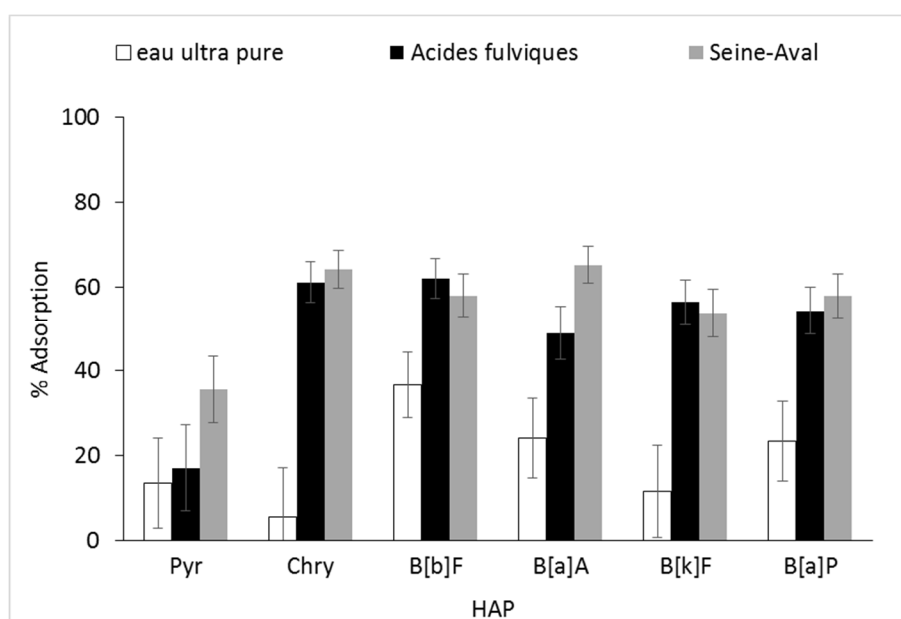


Figure 75 : Adsorption des HAP (250 ng.L^{-1}) (classés du plus léger au plus lourd) par le quartz (500 mg.L^{-1}) dans les matrices *eau ultra-pure*, *Seine-Aval* et *acides fulviques*.

Les valeurs de $\log K_D$ sont présentées en fonction de $\log K_{ow}$ (Figure 76). Les valeurs de $\log K_D$ sont plus élevées en présence de MOD. Dans le cas du quartz, la présence de la MOD augmente l'adsorption des HAP. Pour la MMT et la goethite, nous avons observé l'inverse. Ceci est assez étonnant dans la mesure où la MOD s'adsorbe nettement plus sur la MMT et la goethite que sur le quartz. Il est donc difficile d'invoquer, plus que pour les autres particules en tout cas, la possibilité de l'adsorption des HAP par des zones de quartz recouvertes de MOD adsorbée. Il pourrait éventuellement s'agir d'adsorption d'associations MOD-HAP sur le quartz mais nous ne savons pas pourquoi ces mêmes associations ne s'adsorbent pas sur la MMT et la goethite. Toutefois, les analyses effectuées avec le MEB semblent montrer un revêtement organique sur le quartz après interactions en matrices organiques (Figure 120) ce qui pourrait renforcer l'hypothèse de l'adsorption d'associations MOD-HAP sur le quartz. En outre, le quartz est la particule qui présente le moins d'affinité (en matrice *eau ultra-pure*) pour les HAP, le maintien des HAP en solution par la MOD devrait donc être très important et entraîner une forte diminution de l'adsorption des HAP en matrice organique. Nous n'avons pas, pour l'instant, d'hypothèse convaincante pour interpréter ces résultats obtenus avec le quartz.

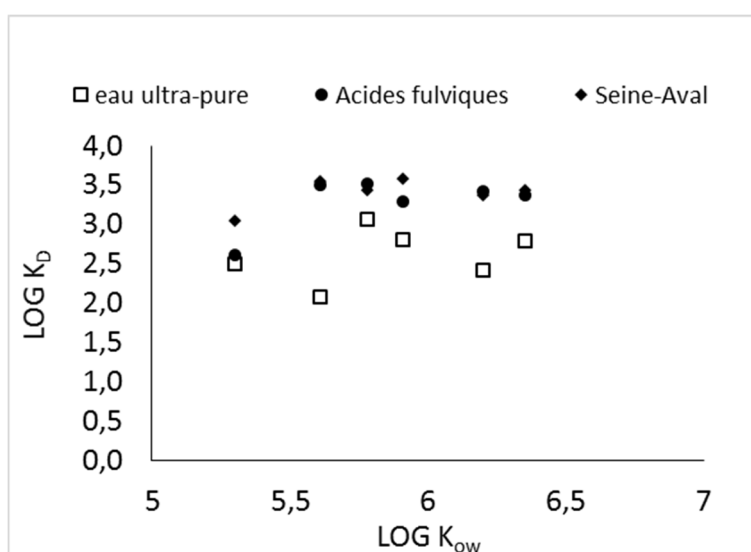


Figure 76 : Distribution du coefficient de partage ($\log K_D$) en fonction du $\log K_{ow}$ des HAP (250 ng.L^{-1}) pour l'adsorption des HAP par le quartz (500 mg.L^{-1}) dans les matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Aval*.

4.3.4 Comparaison de l'adsorption des HAP en matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Aval* selon les phases minérales

Afin de comparer l'influence de la MOD sur l'adsorption des HAP par les différentes particules, les résultats d'adsorption sont présentés en fonction des matrices pour toutes les particules. Les résultats sont présentés Figure 77 pour les interactions en matrice *eau ultra-pure* et en matrice *acides fulviques* et *Seine-Aval* Figure 78 et Figure 79.

Le pourcentage d'adsorption en matrice minérale des HAP par la MMT est plus important que pour les autres particules dans l'ordre $\text{MMT} > \text{goethite} > \text{quartz}$. La distribution du \log de K_D confirme que la MMT adsorbe plus que le quartz. Par contre, l'adsorption une fois normalisée par la concentration en particules, le K_D de la goethite et de la MMT sont du même ordre de grandeur.

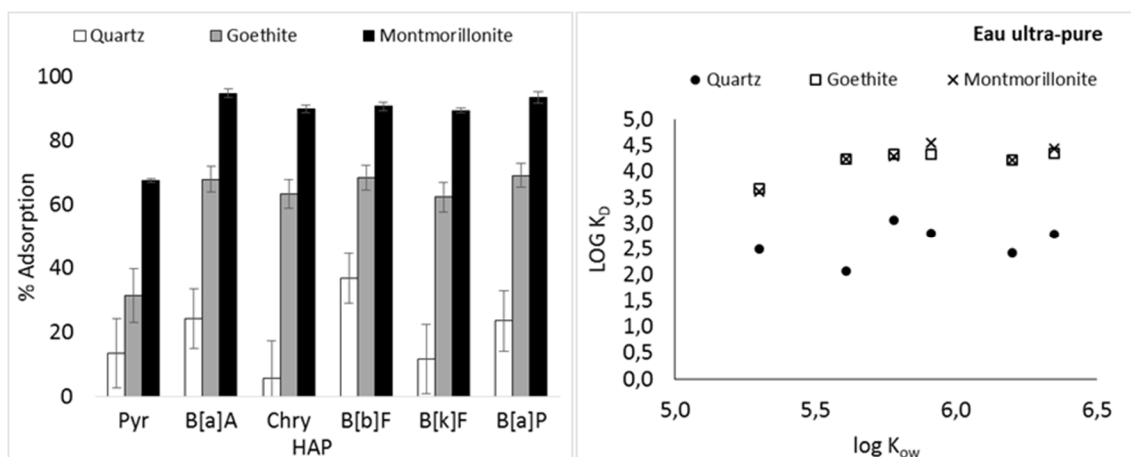


Figure 77 : Pourcentages d'adsorption des HAP (250 ng.L⁻¹) à gauche et distribution du log K_D en fonction du log K_{ow} à droite, pour les particules (quartz, goethite et montmorillonite) en matrice eau ultra-pure.

En présence de MOD l'adsorption varie en fonction de la nature de la MOD, de la phase minérale et des propriétés des HAP. Dans la matrice *acides fulviques*, le pyrène a été peu adsorbé par toutes les particules. Le B[a]A a été plus adsorbé par le quartz (49%) et par la MMT (37%) que par la goethite (21%). Pour les autres HAP, du Chry au B[a]P, l'adsorption varie de moins de 10% selon les particules. La distribution du log K_D permet de comparer la distribution des HAP en fonction de leur hydrophobicité mais prend aussi en compte la concentration en particule (qui n'est pas prise en compte dans le calcul simple du % d'adsorption). Le K_D le plus important est observé pour la goethite.

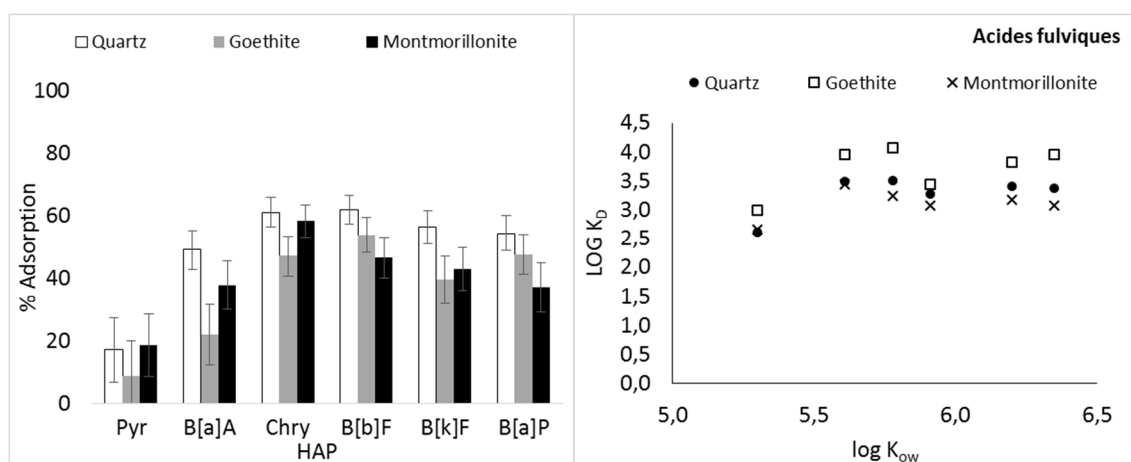


Figure 78 : Pourcentages d'adsorption des HAP (250 ng.L⁻¹) à gauche et distribution du log K_D en fonction du log K_{ow} à droite, pour les particules (quartz, goethite et montmorillonite) en matrice acides fulviques.

Dans le cas de la matrice *Seine-Aval*, les résultats d'adsorption sont présentés Figure 79. Pour les HAP les plus légers (pyrène à chrysène), le pourcentage d'adsorption est plus important pour le quartz et la MMT que pour la goethite. Cette tendance change pour les HAP plus lourds (B[k]F et B[a]P) avec une adsorption nettement plus forte pour la MMT. Le pourcentage d'adsorption des HAP par la goethite est le plus faible pour tous les HAP.

Le K_D des HAP en matrice *Seine-Aval* est plus important pour la goethite pour les HAP moins hydrophobes (log K_{ow} < 6) (hormis le cas du Pyrène) alors que pour les HAP les plus

hydrophobes ($\log K_{ow} > 6$) les valeurs de K_D les plus élevées sont observées avec la MMT. En présence de quartz, les valeurs de K_D sont globalement les plus faibles.

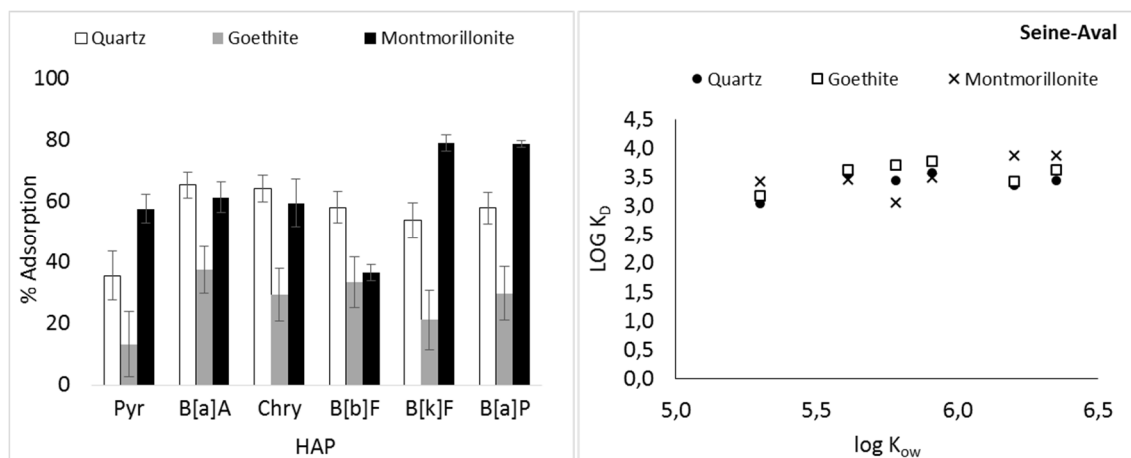


Figure 79 : Pourcentage d'adsorption des HAP (250 ng.L⁻¹) à gauche et distribution du $\log K_D$ en fonction du $\log K_{ow}$ à droite, pour les particules (quartz, goethite et montmorillonite) en matrice Seine-Aval.

La MOD a une influence sur la spéciation des HAP, cette influence dépend non seulement de la nature de la MOD mais aussi de l'hydrophobicité des HAP et des phases particulaires mises en jeux. Pour la plupart des particules (sauf le quartz) il y a plus d'adsorption en matrice minérale. Dans les conditions des expériences la MMT est la particule qui a le plus adsorbé les HAP.

4.4 Caractérisation de l'adsorption du sulfaméthoxazole par les particules en matrices d'interaction minérales et organiques

Il a été choisi d'étudier l'adsorption d'une molécule organique avec des propriétés physico-chimiques différentes des HAP afin de vérifier l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption des différents micropolluants par les particules du milieu récepteur. La molécule pharmaceutique choisie est le SMX. Dans un premier temps, une cinétique d'adsorption a été réalisée afin de déterminer le temps d'interaction nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Une fois définis le temps d'interaction et le pourcentage d'adsorption du SMX pour les particules (goethite, MMT et quartz) dans les matrices minérale et organiques, l'influence du pH sur l'adsorption du SMX (chargé différemment aux deux pH testés) a été évalué.

4.4.1 Adsorption du sulfaméthoxazole à pH 8

L'adsorption du SMX par les particules avec et sans MOD est représentée Figure 80. L'adsorption du SMX est inférieure à 25% pour toutes les particules indépendamment de la matrice. Les différences observées selon les matrices et les particules sont non significatives en raison du faible pourcentage d'adsorption et donc des incertitudes importantes.

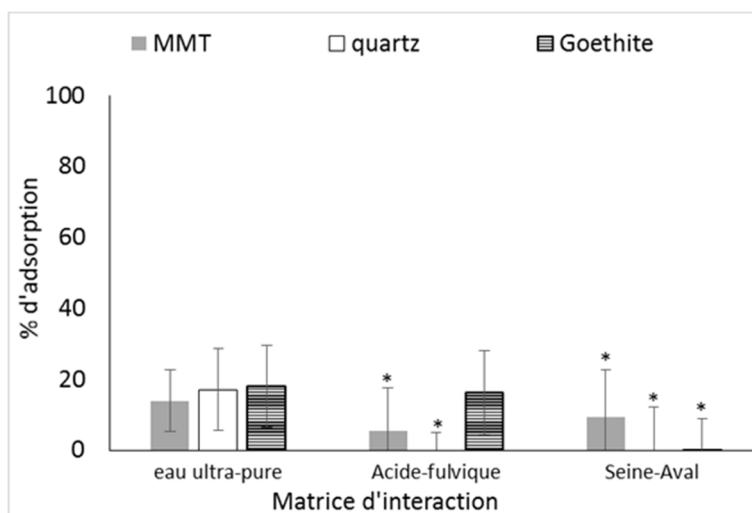


Figure 80 : Pourcentage d'adsorption du ^{14}C SMX ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$) dans les matrices eau *ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Aval* à pH 8, avec les particules goethite (100 mg.L^{-1}), quartz et montmorillonite (500 mg.L^{-1}) à 72 heures d'interaction.

Le log Kow du SMX est faible (0,89) ce qui pourrait expliquer sa faible adsorption par les particules. Un autre paramètre qui peut influencer l'adsorption des molécules est leur charge qui varie en fonction du pH, dans le cas des molécules qui portent des groupements acido/basiques. Pour le SMX, la forme neutre est l'espèce majoritaire entre le pKa1 (1,39) et pKa2 (5,8) tandis que l'espèce anionique est la principale forme à des valeurs de pH plus élevées (Gao and Pedersen, 2005). Les interactions ont été réalisées à pH 8, à ce pH la forme majoritaire du SMX est la forme anionique. Le quartz et la MMT sont aussi chargées négativement à pH 8 par contre la goethite est chargée positivement en matrice minérale et négativement en matrice organique (Chapitre 1). Dans le cas du quartz et de la MMT, la répulsion électrostatique défavorise l'adsorption du SMX ce qui pourrait expliquer les faibles pourcentages d'adsorption observés. Par contre dans le cas de la goethite, au moins en matrice minérale, il devrait y avoir une attraction électrostatique entre la surface chargée positivement et le SMX chargé négativement. Cela n'a pas été mis en évidence ici.

Les résultats obtenus ici mettent en évidence une adsorption faible du SMX par les particules sans influence notable de la MOD.

4.4.2 Adsorption du sulfaméthoxazole à pH 4

Afin de vérifier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du SMX par les particules, les interactions ont été réalisées à pH 4 pour toutes les particules dans les matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval*. Les résultats sont présentés en Figure 81. À pH 4 il y a moins de 5% d'adsorption pour toutes les particules indépendamment de la nature de la MOD.

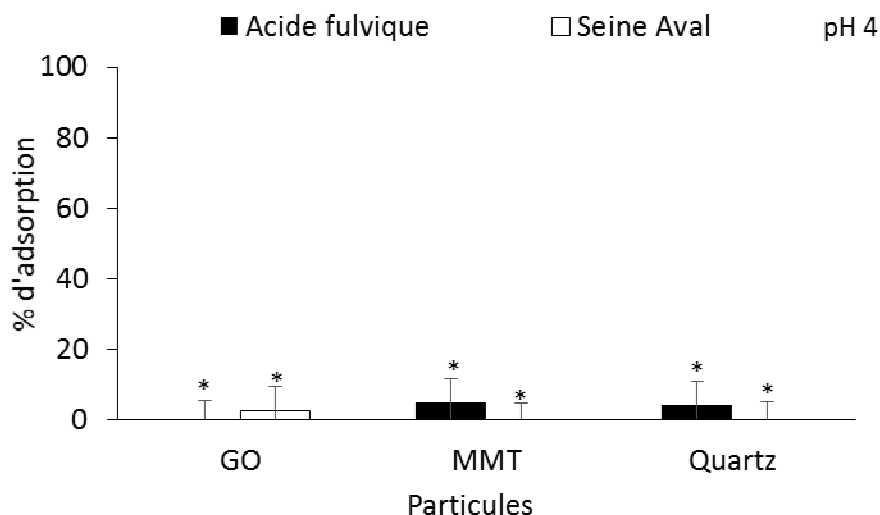


Figure 81 : Pourcentage d'adsorption du ^{14}C SMX ($10\mu\text{g.L}^{-1}$) dans les matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval* à pH 4, avec les particules goethite (100 mg.L^{-1}), quartz et montmorillonite (500 mg.L^{-1}) à 72 heures d'interaction.

À ce pH, la forme majoritaire du SMX est sa forme neutre tandis qu'en matrice minérale la goethite est chargée positivement, la MMT et le quartz sont chargés négativement. En matrice organique, toutes les particules sont chargées négativement.

L'adsorption dans les matrices étudiées n'a pas été augmentée à pH 4 par rapport au pH 8. Contrairement à l'étude de (Gao and Pedersen, 2005) l'adsorption du SMX par la MMT n'est pas importante à pH 4.

5 Conclusion

L'adsorption des micropolluants inorganiques (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) et organiques (HAP et sulfaméthoxazole) par différentes particules (goethite, montmorillonite et quartz) a été étudiée sans MOD et également en présence de différents types de MOD. Il s'agit d'une part des acides fulviques de la rivière Suwannee qui représente ici un type de MOD d'origine naturelle et d'autre part des rejets traités de la STEP Seine-Aval. Des isothermes d'adsorption simplifiées ont été réalisées pour tous les contaminants dans les matrices *acides fulviques*, *Seine-Aval*, *eau synthétique* et/ou *eau ultra-pure*. Les fractions de micropolluant adsorbés ont été déterminées et ont pu être comparées selon le type de matrice et donc aussi selon la nature de la MOD. L'influence de la MOD et de sa nature sur l'adsorption des contaminants par les particules du milieu récepteur a ainsi pu être estimée.

L'influence de la MOD sur l'adsorption des contaminants par les particules est la résultante de phénomènes dont les effets se combinent : la MOD qui reste en solution peut favoriser le maintien en solution des contaminants par complexation ou association en phase dissoute. Il est également possible que des associations/complexes contaminants-MOD formés en solution s'adsorbent sur les particules. Cela peut donc conduire à une augmentation de l'adsorption si les complexes ou association formés présentent une affinité forte pour les particules. Enfin, la MOD adsorbée sur les particules peut, selon les affinités respectives de la MOD et des particules pour les contaminants, diminuer ou bien augmenter l'affinité des particules pour les contaminants.

- ***Influence de la nature de la MOD sur l'adsorption des ETM par les particules du milieu récepteur et sur la spéciation des ETM non adsorbés***

Les résultats obtenus montrent une diversité importante de situations selon les ETM et les particules considérées. Le cas de la goethite est particulièrement intéressant dans la mesure où, parmi les particules du milieu récepteur étudiées, il s'agit de la phase porteuse qui a présenté à la fois la plus forte affinité pour les ETM et également la plus forte affinité pour la MOD. Il apparaît que, dans de rares cas, l'adsorption des ETM a augmenté en matrice *acides fulviques* par rapport à la matrice *eau synthétique*. C'est le cas du cadmium et du zinc avec la goethite. Il est probable que l'adsorption des acides fulviques sur la goethite a augmenté son affinité pour ces ETM et/ou que des complexes MOD-Cd et MOD-Zn ont été adsorbés par la surface de la goethite. Par contre la MOD urbaine contenue dans la matrice *Seine-Aval* n'a pas eu le même effet d'augmenter l'affinité de la goethite pour ces ETM.

Mais parmi les cas où la MOD a eu une influence sur l'adsorption des ETM par les particules, les cas les plus nombreux sont ceux pour lesquels nous avons observé une diminution de l'adsorption des ETM. Pour tous ces cas, la MOD a favorisé le maintien en solution des métaux par complexation en solution et/ou par compétition avec ces métaux pour les sites fixateurs des particules. Il apparaît que dans certains cas, en présence de MOD, le pourcentage de la fraction inerte des ETM par rapport à la concentration totale dissoute augmente fortement. Par exemple, la fraction inerte augmente en présence de MOD pour le nickel (avec la goethite en matrice *Seine-Aval*), le cadmium (avec la goethite en matrice *Seine-Aval*), le zinc (avec la MMT en matrice *Seine-Aval*) d'un facteur 3 à 5. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que dans ces cas-là, la diminution de la fraction particulaire est due au moins en partie à un maintien en solution par complexation avec la MOD en matrice *Seine-Aval*. Nous pouvons noter également que, hormis pour le cuivre, ce maintien en solution des ETM n'a été observé que dans le cas de la matrice *Seine-Aval*.

Dans le cas de l'As(V), il apparaît qu'avec la goethite, son adsorption diminue en présence de MOD surtout en matrice *Seine-Aval*. Cette diminution d'adsorption peut être due au maintien en solution par complexation avec la MOD en solution et/ou à une compétition avec la MOD pour les sites fixateurs de la goethite. Dans notre étude, nous avons observé une diminution de la fraction particulaire de l'As(V) en matrice *Seine-Aval* plus importante que celle observée en matrice *acides fulviques*. Nous pensons que c'est plutôt un maintien de l'As(V) en solution qui diminue son adsorption en présence de MOD.

La détermination des fractions labiles et inertes des métaux dissous restant en solution après équilibre avec la goethite, la MMT et le quartz, en l'absence ou en présence de MOD, a été effectuée. Concernant l'influence de la MOD et de sa nature sur la fraction labile des ETM, nous avons pu observer des résultats qui dépendent de la nature de la MOD, du métal considéré et du type de particule. Dans certains cas, en présence de MOD, la fraction labile diminue par rapport à ce qui est observé en matrice *eau synthétique*. C'est le cas notamment du Cd et du Zn avec la goethite en présence des deux types de MOD et aussi du Ni et du Cd avec la MMT principalement en matrice *Seine-Aval*. Dans le cas du cuivre, nous avons observé une forte augmentation de la fraction labile et ce pour les trois types de particules. Par exemple avec la MMT, la fraction labile passe de 6% du total en matrice *eau synthétique* à environ 47% du total en matrice *acides fulviques* et 40% en matrice *Seine-Aval*. En présence de goethite, nous observons également une nette augmentation de la fraction labile mais cette fois en présence de MOD urbaine uniquement. Elle passe de moins de 10% en matrices *eau synthétique* et *acides*

fulviques à plus de 30% en matrice *Seine-Aval*. Cette augmentation est là aussi principalement due à l'augmentation de la fraction dissoute et donc à la moindre adsorption du cuivre.

Il apparaît donc que la MOD a une influence sur la répartition dissous/particulaire des ETM mais dans certains cas elle joue également un rôle important sur la spéciation des ETM qui restent en solution. Le rôle joué par la MOD urbaine et par les acides fulviques peut varier suivant les particules et les ETM avec, comme dans le cas de la goethite, une très forte augmentation de la fraction labile en matrice *Seine-Aval* comparé aux matrices *acides fulviques* et *eau synthétique*. Cela démontre l'influence importante de la nature de la MOD non seulement sur la répartition dissous/particulaire des ETM mais aussi sur leur spéciation en phase dissoute et donc sur leur toxicité à court-terme.

Dans le cas de la goethite, pour laquelle la nature de la MOD semble jouer un rôle sur la répartition dissous/particulaire des ETM, les isothermes d'adsorption complètes ont été réalisées pour les deux matrices d'interaction organiques (*acides fulviques* et *Seine-Aval*). En matrice *acides fulviques* et *Seine-Aval*, pour tous les ETM, les isothermes d'adsorption semblent être de type « L » signifiant donc une affinité élevée du soluté pour le solide et une adsorption en monocouche. Dans tous les cas, hormis l'As(V), l'adsorption est moins importante en matrice *Seine-Aval*, particulièrement dans le cas du Cd, du Cu et du Ni.

- ***Influence de la nature de la MOD sur l'adsorption des HAP par les particules du milieu récepteur***

L'influence de la MOD sur l'adsorption des micropolluants organiques par les particules a été étudiée pour les HAP, composés hydrophobes. Les particules ont globalement présenté une capacité d'adsorption importante pour les HAP, capacité qui s'est montrée très dépendante de la MOD avec une influence différente en fonction des particules.

En matrice minérale, la MMT (>90%) et la goethite (60-70%) ont plus fortement adsorbé les HAP étudiés que le quartz (10-40%). Pour la goethite et la MMT, l'adsorption a diminué en présence de MOD (jusqu'à un facteur 4), alors que pour le quartz elle a augmenté d'un facteur 2 à 6. La nature de la MOD a peu influencé l'adsorption des HAP sur le quartz. Par contre l'adsorption des HAP légers sur la goethite est plus élevée en matrice *Seine-Aval* qu'en matrice *acides fulviques* alors que c'est l'inverse pour les HAP les plus lourds. L'adsorption de tous les HAP sur la montmorillonite a été plus élevée en matrice *Seine-Aval*. Ces différences d'adsorption des HAP sur les particules du milieu récepteur selon la présence ou l'absence de MOD et selon même la nature de la MOD sont d'un intérêt environnemental majeur dans la mesure où cela peut considérablement influencer le devenir des HAP dans les milieux récepteurs.

Plusieurs mécanismes entrant en compétition pourraient expliquer ces résultats. Il pourrait y avoir une compétition entre les HAP et les acides fulviques pour les sites d'adsorption des particules, en particulier dans le cas de la montmorillonite, en lien avec la forte adsorption du COD en matrice *acides fulviques*. La MOD pourrait également maintenir les HAP en solution. Dans le cas de la MMT des tests d'adsorption des HAP ont été réalisés à deux niveaux de concentration en HAP. En matrice *Seine-Aval*, dans la quasi-totalité des cas, l'adsorption des HAP est similaire aux deux concentrations en HAP et elle est assez proche de l'adsorption observée en matrice *eau synthétique*. En matrice *acides fulviques*, au contraire, à concentration forte en HAP, l'adsorption augmente fortement, pour tous les HAP, en moyenne d'un facteur 2. Selon nous, ces résultats privilégient l'hypothèse du maintien en solution des HAP par la MOD non adsorbée. En effet, l'augmentation de la concentration en HAP rend plus difficile

leur maintien en solution par la MOD non adsorbée en raison d'une possible saturation des sites d'interactions avec la MOD défavorisant les associations MOD-HAP. Les HAP libres peuvent alors s'adsorber plus facilement sur la MMT.

Dans le cas du quartz qui adsorbe très peu de MOD il est difficile d'expliquer pourquoi l'adsorption des HAP augmente en présence de MOD alors que ça n'est pas le cas pour les autres particules. Il est possible que la faible quantité de MOD adsorbée par le quartz soit suffisante pour adsorber 50% des HAP, étant donné qu'il y n'a pas d'adsorption en absence de MOD.

- ***Adsorption du SMX par les particules du milieu récepteur***

L'adsorption du sulfaméthoxazole a été étudiée pour les trois types de particules avec ou sans MOD et à deux pH, 4 et 8. Les résultats ont montré que ce composé hydrophile a été adsorbé à moins de 25% à pH 8 et à moins de 5% à pH4 quelles que soient les particules et les matrices. Dans les conditions expérimentales choisies, les différences observées en fonction des matrices n'étaient pas significatives et aucune influence de la présence ou de la qualité de la MOD sur l'adsorption du sulfaméthoxazole n'a pu être mise en évidence. Ces résultats ne peuvent pas être expliqués par les seules interactions électrostatiques. À pH 8, la forme majoritaire du SMX est la forme anionique, ce qui explique sa faible adsorption sur le quartz, la MMT et la goethite en matrice organique, qui sont également de charge négative. Cela n'explique pas la faible adsorption du SMX sur la goethite en matrice minérale qui est chargée positivement.

Chapitre III : Étude de l'influence de la nature de la matière organique dissoute sur les processus d'adsorption des micropolluants par le charbon actif

1 Introduction

Le chapitre III s'intéresse à l'influence de la nature de la MOD sur les processus d'adsorption des micropolluants par le charbon actif. Le charbon actif en poudre est utilisé pour éliminer les micropolluants par adsorption en potabilisation mais aussi en épuration des eaux usées. Dans les deux cas, la présence de MOD peut influencer l'efficacité du traitement. Dans le cas de la potabilisation des eaux, la MOD a souvent une composition proche de celle des acides fulviques tandis que dans le traitement des eaux usées, c'est une MOD moins aromatique et plus hydrophile qui peut influencer les processus d'adsorption sur le charbon actif. C'est pour cette raison que dans ce chapitre nous avons étudié l'adsorption des micropolluants sur le CAP en absence de MOD et aussi en présence de MOD d'origine urbaine et d'acides fulviques. Comme dans les chapitres I et II, nous avons utilisé les acides fulviques de la rivière Suwannee. Par contre, pour représenter la MOD d'origine urbaine, tandis qu'au chapitre précédent nous avons utilisé les rejets de la STEP Seine-Aval, contributeur majoritaire en Île-de-France à la MOD d'origine urbaine dans le milieu récepteur (Matar, 2012), dans ce chapitre nous avons choisi la MOD provenant des rejets de la STEP Seine-Centre. Ce choix vient du fait que nous avons travaillé dans le cadre du suivi par le SIAAP et le Leesu du pilote de traitement tertiaire appelé CarboPlus® et installé sur la STEP Seine-Centre (Chapitre I :3.2.3). Les polluants étudiés sont les mêmes que ceux du chapitre 2 et nous avons également travaillé en plus avec un cocktail de produits pharmaceutiques présents en concentrations importantes dans les rejets urbains et avec des propriétés physico-chimiques différentes.

L'objectif de ce volet est de déterminer, par des manipulations en conditions contrôlées en laboratoire, les isothermes d'adsorption des micropolluants par le charbon actif et surtout de souligner l'influence de la nature de la MOD sur ces processus. Les résultats de cette étude seront comparés aux données d'abattement obtenus à une échelle industrielle par (Mailler *et al.*, 2015).

2 Synthèse bibliographique

L'utilisation du charbon dans le domaine du traitement de l'eau est très ancienne. En 4000 av. J.-C. déjà, en Inde, le charbon et le sable étaient utilisés dans des filtres pour la purification de l'eau destinée à la consommation. Depuis les années 60, le charbon actif est utilisé comme traitement de potabilisation de l'eau (Delgado *et al.*, 2012; Ternes *et al.*, 2002). Son efficacité pour éliminer par adsorption les micropolluants dans l'eau potable a été prouvée (Delgado *et al.*, 2012). Depuis peu, le charbon actif est aussi utilisé dans le domaine de l'épuration au niveau du traitement tertiaire des STEP. La première implantation de ce traitement date des années 60 dans l'usine de traitement des eaux usées du lac Tahoe en Californie. L'objectif de l'utilisation du charbon actif en STEP est de limiter les rejets des micropolluants dans le milieu récepteur aquatique (Çeçen and Aktas, 2011).

Les exigences sur la qualité des eaux rejetées par les stations d'épuration augmentant, en particulier grâce aux réglementations comme la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE), les gestionnaires de stations d'épuration cherchent à améliorer l'efficacité de leurs traitements. Le transfert des technologies venant de l'eau potable est envisagé, en particulier le traitement par charbon actif. Dans la littérature scientifique, quelques résultats ont été publiés sur l'efficacité du charbon actif en poudre (CAP) ou en grains (CAG) pour éliminer les micropolluants des eaux usées en sortie de station d'épuration (Mailler *et al.*, 2015). Ces résultats sont peu nombreux mais permettent déjà d'évaluer la technique. La plupart des micropolluants

organiques sont éliminés à plus de 80% avec des doses de CAP et des temps de séjour compatibles avec les contraintes opérationnelles (Altmann *et al.*, 2014; Mailler *et al.*, 2015; Margot *et al.*, 2013). Ces auteurs ont également montré que l'augmentation de la dose de CAP et du temps de contact améliore l'efficacité du traitement. Du côté opérationnel, plusieurs pilotes ont été mis en œuvre comme le pilote Carboplus® au SIAAP (Mailler *et al.*, 2015) en France et dans le cadre du programme « Stratégie Micropoll » en Suisse (Margot *et al.*, 2013; Margot and Magnet, 2011). Cette technique est appelée à se développer dans les prochaines années. Par exemple en Suisse, les pouvoirs publics ont décidé d'investir beaucoup de moyens dans la mise en place de traitements tertiaires en stations d'épuration du fait de l'entrée en vigueur en 2015 d'une modification de l'ordonnance sur la protection des eaux (OEaux) visant à éliminer au moins 80% des micropolluants en sortie de station d'épuration (Décision du Conseil Fédéral du 4 novembre 2015 modifiant l'ordonnance du 28 octobre 1998).

Notre objectif dans cette partie bibliographique est de synthétiser les connaissances sur les mécanismes d'élimination des micropolluants par le charbon actif et l'influence de la MOD et de sa nature sur ces mécanismes.

2.1 Abattement des micropolluants par le charbon actif en STEP

2.1.1 Abattement des éléments traces métalliques

Peu de publications ont été trouvées concernant l'abattement des métaux par charbon actif en STEP. Martin Ruel *et al.* (2011) ont évalué un abattement des ETM par le CAG en STEP supérieur à 70% pour le Cr, Fe, Zn et Pb et inférieur à 30% pour le Cd et le Cu.

La majorité des publications s'intéresse à l'adsorption en laboratoire des métaux sur le charbon actif (Corapcioglu and Huang, 1987; Faur-Brasquet *et al.*, 2002; Karnib *et al.*, 2014; Moreno-Piraján *et al.*, 2011). D'après ces auteurs, les métaux sont très bien abattus (>75%) par le charbon actif, l'abattement dépendant de la concentration en métal et de la dose de charbon actif. D'après Karnib *et al.* (2014), plus la concentration initiale en métal est élevée, moins l'adsorption est efficace, les métaux étant adsorbés sur des sites spécifiques qui peuvent être saturés lorsque la concentration en métal augmente diminuant l'efficacité d'adsorption. D'après ces études, le Ni est le mieux abattu puis viennent le Cd, le Zn, le Pb et le Cr (Faur-Brasquet *et al.*, 2002; Karnib *et al.*, 2014). Ces résultats ont été reliés au rayon ionique des métaux. Plus leur rayon ionique est élevé, plus la surface nécessaire à l'adsorption est élevée et l'abattement faible. Le pH est également un paramètre important, les métaux étant plus adsorbés lorsque le pH augmente. En effet, l'augmentation de pH entraîne une déprotonation des sites d'adsorption du charbon et donc une diminution en charges positives ce qui diminue les interactions répulsives entre le charbon et les ions métalliques (Corapcioglu and Huang, 1987).

2.1.2 Abattement des micropolluants organiques

La revue de la littérature de Delgado *et al.* (2012) a montré que dans la majorité des cas, les produits pharmaceutiques en eau potable étaient très bien éliminés (90%). De la même façon en STEP, Margot *et al.* (2015) ont trouvé des abattements supérieurs à 90% pour nombreux pharmaceutiques (l'aténolol, le benzotriazole, la carbamazépine, le métoprolol, l'oestrone, le propranolol et le triméthoprim) et des abattements plus faibles pour d'autres (la ciprofloxacine, la gabapentine, le mécoprop, la primidone et le sulfaméthoxazole). Les travaux de Mailler *et al.* (2015) sur le pilote Carboplus ont montré que la plupart des pharmaceutiques, alkylphénols, édulcorants, pesticides et parabènes étudiés sont abattus efficacement (> 80%) par le charbon

actif en lit fluidisé, à des doses de charbon entre 10 et 20 g.m⁻³. La dose de charbon influence fortement les performances : Westerhoff *et al.* (2005) ont montré qu'une dose de 20 mgCAP.L⁻¹ permettait un abattement supérieur à 80% pour les 62 substances étudiées

2.2 Paramètres influençant l'adsorption des micropolluants par le charbon actif

La présence et la qualité de la matière organique, ainsi que les propriétés physico-chimiques des micropolluants, le pH, la température et la force ionique dans l'eau à traiter, sont les principaux paramètres influençant l'efficacité du traitement des micropolluants par le charbon actif (Chen and Wang, 2000; De Ridder *et al.*, 2011; Delgado *et al.*, 2012; Mailler *et al.*, 2015; Ternes *et al.*, 2002; Zietzschmann *et al.*, 2014b). Les recherches concernant l'influence de la MOD sur l'adsorption des micropolluants par le charbon actif se sont principalement intéressées à des eaux de surface et à de la MOD d'origine naturelle souvent humique, qui, comme cela a été montré dans la synthèse bibliographique du chapitre 1, est sensiblement différente de la MOD d'origine urbaine.

2.2.1 Phénomènes de compétition avec la MOD

Comme cela a été présenté au chapitre I, la MOD a des propriétés physico-chimiques différentes selon son origine et cela a une influence dans l'adsorption de la MOD par le charbon actif. Les interactions entre la MOD et le charbon actif pourraient par conséquent influencer les processus d'adsorption des micropolluants par le charbon actif en fonction des propriétés physico-chimiques des MOD. Dans la littérature il a été montré que la compétition augmente à mesure que les fractions de MOD sont plus petites. Le mécanisme serait une compétition pour les sites de surface interne plutôt qu'un blocage des accès par la MOD.

Il existe un fractionnement de la MOD lors de l'adsorption par le charbon actif en grain, avec une préférence pour l'adsorption de la MOD de faible poids moléculaire (Velten *et al.*, 2011; Zoschke *et al.*, 2011). Différents mécanismes de compétition entre la MOD et les micropolluants existent en fonction de la porosité du charbon actif et de la nature de la MOD. Pour le charbon actif microporeux, il y aura une plus forte compétition entre la MOD de faible poids moléculaire et les micropolluants ainsi qu'un blocage des pores plus important que pour le charbon actif macroporeux (Newcombe *et al.*, 2002b), les pores de plus grosse taille étant moins facilement bloqués par la MOD (Li *et al.*, 2003). Un exemple de l'influence de la taille de pores et de la taille moléculaire de la MOD est représenté Figure 82.

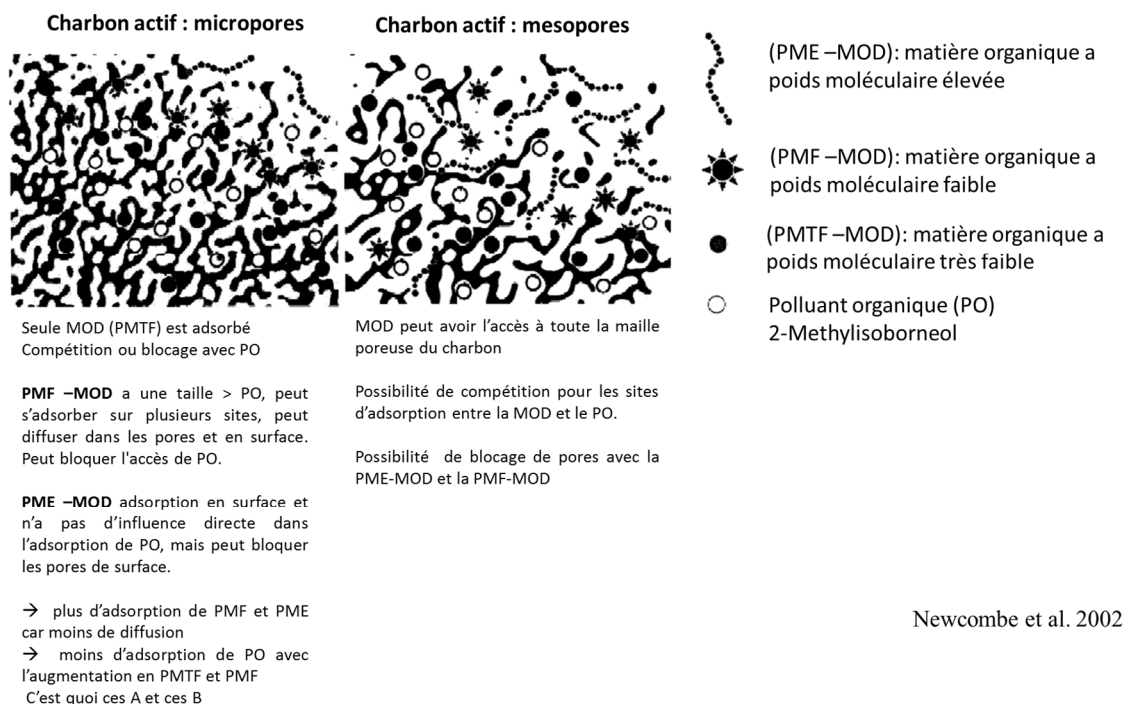


Figure 82 : Schéma d'interaction entre la matière organique dissoute, le charbon actif et un polluant organique (2-méthylisobornéol) avec deux types de charbon (microporeux et mésoporeux) (Newcombe et al., 2002b)

2.2.1.1 Influence de la MOD sur le devenir des micropolluants lors de la potabilisation de l'eau par charbon actif

Dans un cadre de potabilisation des eaux, il a été montré que la qualité des eaux de surface influence la qualité du traitement de potabilisation (Richardson and Postigo, 2015; Ternes *et al.*, 2002; Westerhoff *et al.*, 2005). La MO contenue dans l'eau de surface peut rentrer en compétition avec les éléments traces métalliques (Chen and Wang, 2000; Chen and Wu, 2004; Sountharajah *et al.*, 2015) et les micropolluants organiques (Delgado *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2002, 2003) lors de l'adsorption sur le charbon actif, diminuant donc sa capacité d'adsorption. La compétition peut se faire soit au niveau des sites d'adsorption, soit au niveau de l'accès aux sites d'adsorption par blocage des pores (Li et al., 2003). Sountharajah *et al.* (2015) ont montré par exemple que l'ajout d'acides humiques réduisait fortement la sorption du Cu et du Pb par le charbon actif, cette réduction étant moins forte pour d'autres métaux. Pour les molécules organiques, Zietzschmann *et al.* (2014b) ont montré l'effet de la MOD sur l'adsorption des pharmaceutiques et en particulier l'influence de la qualité de la MOD. Les différentes fractions de la MOD n'ont pas le même pouvoir de compétition vis-à-vis des pharmaceutiques en fonction de leur taille. Les fractions grossières seraient plus lentes à s'adsorber alors que les fractions plus petites seraient plus compétitives (Zietzschmann *et al.*, 2014b). Le mécanisme de compétition dépend donc de la qualité de la matière organique mais également de la distribution des pores (Ebie *et al.*, 2001).

2.2.1.2 Influence de la MOD sur le devenir des micropolluants lors de l'épuration des eaux usées par charbon actif

Dans le cas du traitement des eaux usées, peu d'études ont évalué l'effet de la matière organique d'origine urbaine sur l'efficacité de la sorption des micropolluants par le charbon actif. Boehler *et al.* (2012) ont montré que l'efficacité du charbon actif diminuait avec l'augmentation du COD, nécessitant l'augmentation de la charge de CAP pour atteindre la même efficacité. Dans le cadre de la thèse de Romain Mailler (Mailler *et al.*, 2015), nous avons démontré qu'à l'échelle du pilote, l'abattement de la plupart des micropolluants était diminué en configuration dégradée (par temps de pluie, pour gérer le surplus de volume, des traitements moins poussés sont appliqués aux effluents). Cette diminution de l'abattement des micropolluants a été expliquée d'une part par l'augmentation de la concentration en micropolluants dans les eaux entrants dans le pilote, et d'autre part par la concentration plus forte en MOD due à la configuration dégradée. Cela rejoint les conclusions d'Altmann *et al.* (2014) et Margot *et al.* (2013) sur les phénomènes de compétition entre MOD et micropolluants lors de leur adsorption sur le charbon actif en poudre.

2.2.2 Influence des propriétés physico-chimique des micropolluants sur les processus d'adsorption

Les propriétés physico-chimiques des micropolluants qui influencent leur adsorption sont l'hydrophobicité, la polarité et la charge (Çeçen and Aktas, 2011; De Ridder *et al.*, 2011; Delgado *et al.*, 2012).

Pour les micropolluants organiques, les molécules hydrophobes et de fort poids moléculaire pouvant créer des liaisons hydrogène sont préférentiellement adsorbées. Pour les substances pouvant se protoner ou se déprotoner en fonction du pH, les mécanismes d'interactions électrostatiques ou de liaisons non spécifiques priment (Delgado *et al.*, 2012).

Pour les métaux, selon Netzer and Hughes (1984) l'adsorption du Cu est peu influencée par la présence d'autres cations, par contre l'adsorption du Co est fortement influencée par la présence du Cu. En présence de matière organique, la présence d'autres ETM (Co et Zn) n'influence pas l'adsorption du Cu par le charbon actif (Chen and Wu, 2004). La compétition entre les ions métalliques pour les sites de surface du charbon actif peut être liée à leurs propriétés physico-chimiques comme la taille de leur rayon ionique ou leur électronégativité. En effet, l'adsorption peut être plus élevée pour un ETM plus électronégatif et avec un rayon ionique plus petit, car il y a moins de saturation des sites d'adsorption (Faur-Brasquet *et al.*, 2002). Différents mécanismes peuvent être mis en jeu dans l'adsorption du Cu par le charbon actif. Ces interactions peuvent être dues à des interactions électrostatiques car le charbon actif est chargé négativement, mais il peut aussi y avoir une adsorption par des groupements fonctionnels du charbon comme les groupements carboxyliques et hydroxyles (Chen and Lin, 2001). Les interactions dépendent également de la concentration en ETM. En effet aux faibles concentrations, les sites à plus forte affinité sont disponibles et à une concentration plus élevée les sites à forte affinité sont occupés et l'adsorption diminue. L'adsorption du Cu et du Ni par le charbon actif a été étudiée par Moreno-Piraján *et al.* (2011) qui ont démontré que la sorption du Cu est plus importante que celle du Ni. Ils ont proposé que le mécanisme d'adsorption des ETM par le charbon actif soit dû à des échanges ioniques ou à des complexes de surface.

2.2.3 Effet des paramètres environnementaux

L'influence de la quantité et de la qualité de la matière organique a déjà été discuté (Altmann *et al.*, 2014; Ebie *et al.*, 2001; Mailler *et al.*, 2015; Zietzschmann *et al.*, 2014b), de même que l'influence des propriétés physico-chimiques des micropolluants (Çeçen and Aktas, 2011; Delgado *et al.*, 2012).

Le pH, étant donné qu'il influence les propriétés physico-chimiques des micropolluants et de la MOD, joue également sur les processus d'échange. Par exemple, dans l'étude de Westerhoff *et al.* (2005) à pH environ 7, l'efficacité d'élimination de composés possédant des groupements carboxyliques (Ibuprofène, Diclofénac) dont le pK_A est compris entre 4 et 5 a été plus faible que pour les autres composés. En effet, dans cette gamme de pH, ces substances sont chargées négativement ce qui induit une répulsion électrostatique avec le charbon actif chargé également négativement. Dans cette même logique, De Ridder *et al.* (2010) expliquent que les acides sont mieux adsorbés à pH acide tandis que les bases le sont plus à pH basique.

La force ionique de la matrice est également un paramètre qui peut influencer l'adsorption des substances sur le charbon actif (De Ridder *et al.*, 2011). Chen et Wang (2000) ont montré qu'il y a une réduction de la taille de la double couche en présence de sels qui favorise l'adsorption du Cu par le charbon actif.

2.3 Conclusion

La conclusion de cette recherche bibliographique est que la présence et la qualité de la MOD présente dans l'effluent à traiter par charbon actif sont des paramètres importants pour l'adsorption des micropolluants. La plupart des articles se concentrent sur l'efficacité du traitement, sans s'intéresser aux mécanismes de compétition avec la MOD. D'autres, au contraire, s'intéressent à ces mécanismes mais uniquement avec de la MOD d'origine naturelle.

Dans les trois articles de Zietzschmann et collaborateurs le rôle de la MOD urbaine a été étudié et divers processus ont pu être mis en évidence (Zietzschmann *et al.*, 2015, 2014a, 2014b). Il est toutefois important de continuer à étudier en laboratoire l'adsorption des produits pharmaceutiques en présence des différents types de MOD afin de pouvoir définir les processus d'adsorption mis en jeux.

3 Matériel et méthodes

La méthodologie employée dans ce chapitre se base sur celle développée dans le Chapitre II. Les isothermes d'adsorption, simplifiées pour toutes les conditions et complètes dans les cas intéressants, des micropolluants sur le charbon actif en présence ou non de différents types de matières organiques ont été réalisées selon les protocoles en batch développés au Chapitre II.

Les isothermes ont été réalisées pour les éléments traces métalliques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les produits pharmaceutiques (PP). Pour les PP, en plus du SMX étudié au chapitre II, des expérimentations sur un mélange de 13 PP ont été réalisées en collaboration avec la thèse de Romain Mailler (Mailler, 2015).

3.1 Préparation des matrices d'interaction et des particules

3.1.1 Échantillonnage, préparation et conservation des matrices d'interaction

L'étude de l'adsorption des micropolluants par le charbon actif a été réalisée dans différentes matrices d'interaction : deux matrices d'interaction organiques (*acides fulviques* et *Seine-Centre*) et deux matrices minérales (*eau ultra-pure* et *eau synthétique*). Ces matrices ont subi le même protocole d'échantillonnage, de préparation et de caractérisation que dans le Chapitre I :3.2.1.

L'objectif de ce chapitre III est de caractériser l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption des contaminants par le charbon actif en poudre. En effet si l'influence des substances humiques sur l'adsorption des polluants par le CAP a déjà été étudiée dans un contexte de potabilisation des eaux, l'influence de la MOD urbaine a été beaucoup moins étudiée. En particulier, la comparaison des processus d'adsorption en présence de substances humiques et en présence de MOD urbaine n'a pas été très bien documentée. C'est pourquoi nous avons décidé dans ce chapitre de travailler avec deux types de MOD. Les acides fulviques de la rivière Suwannee sont utilisés comme référence de substances humiques naturelles tandis que la MOD présente dans les rejets de la STEP Seine-Centre est utilisée ici pour représenter la MOD de STEP.

La MOD présente en sortie de traitement secondaire de la STEP *Seine-Centre* a été choisie comme MOD urbaine dans ce chapitre car les processus étudiés concernent le charbon actif en poudre. Comme nous l'avons dit, la STEP Seine-Centre est équipée d'un pilote de traitement tertiaire par charbon actif appelé CarboPlus® et les expérimentations qui seront réalisées en laboratoire seront comparées aux données d'abattement obtenus à une échelle industrielle (Mailler *et al.*, 2015).

Les expérimentations ont été réalisées à différentes périodes au cours de ce travail, les matières organiques d'origines urbaine et naturelle nécessaires à la réalisation des matrices organiques ont donc été échantillonnées ou préparées à des périodes différentes afin de travailler avec des matrices « fraîches ».

Le Tableau 39 donne les caractéristiques et l'utilisation des différentes matrices *acides fulviques* préparées dans de l'eau synthétique afin d'avoir une concentration en COD comprise entre 5 et 10 mgC.L⁻¹. La matrice préparée en novembre 2014 a été utilisée pour les isothermes des ETM, des HAP et du SMX. L'échantillon de février 2015 a été utilisé pour les isothermes du cocktail de PP. Pour les isothermes des micropolluants organiques, la matrice a été ajustée à un pH d'environ 8 et pour celles des micropolluants inorganiques à pH proche de 7.

Tableau 39 : Caractéristiques et utilisation des matrices *acides fulviques* pour l'étude de l'adsorption des micropolluants par le charbon actif

Nom de l'échantillon	Date de préparation	Matrice de préparation	COD (mgC.L ⁻¹)	pH ajusté	Utilisation
Matrice <i>acides fulviques</i>	Novembre 2014	eau synthétique	8,6	pH \approx 8	Isothermes HAP, SMX
				pH \approx 7	Isothermes ETM
	Février 2015	eau synthétique	4,1	pH \approx 8	Isothermes cocktail produits pharmaceutiques

Le Tableau 40 donne les caractéristiques et l'utilisation des différentes matrices *Seine-Centre*. Les matrices *Seine-Centre* ont été préparées à partir des prélèvements effectués (moyen 24 heures) en sortie de traitement secondaire de la STEP *Seine-Centre*. L'échantillon de novembre 2014 a été utilisé afin de réaliser les isothermes d'adsorption simplifiées (ETM, HAP et SMX) tandis que l'échantillon de février 2015 a été utilisé pour les isothermes d'adsorption complètes (ETM et cocktail PP).

Tableau 40 : Caractéristiques et utilisation des matrices *Seine-Centre* pour l'étude de l'adsorption des micropolluants par le charbon actif.

Données d'échantillonnage			Caractérisation des échantillons				Utilisation
Nom d'échantillons	Date	Type de prélèvement	pH ajusté (P.O)	pH ajusté (ETM)	COD (mgC.L ⁻¹)	SUVA (m ⁻¹ .L.mgC ⁻¹)	
Matrice <i>Seine-Centre</i>	Novembre 2014	prélèvement moyen 24 heures en période de temps sec	7,8	6,8	4,4	2,5	Isothermes simplifiées ETM, HAP, SMX
	Février 2015		8,0	6,8	5,1	2,5	Isothermes complètes ETM Isothermes cocktail pharmaceutiques

3.1.2 Préparation des particules

Comme cela a été décrit au Chapitre I, le charbon actif peut être fabriqué à partir de différents matériaux et subir différents processus d'activation ce qui engendre des particules avec différents paramètres morphologiques tels que la surface spécifique (m².g⁻¹), le volume poreux (ml.g⁻¹), la répartition de la porosité et la masse volumique apparente (g.cm⁻³).

Deux types de charbons actifs ont été étudiés dans ce travail. Il s'agit de ceux qui ont été testés dans le pilote CarboPlus[®] : le charbon actif en poudre (CAP) de référence PB170[®] de la marque DaCarb et le charbon actif en grains (CAG) de référence WP305[®] de la marque Chemviron. Les propriétés physico-chimiques de ces charbons actifs sont présentées dans le Tableau 41.

Tableau 41 : Caractérisation des deux charbons actifs testés, caractérisations réalisées au cours de cette thèse et de la thèse de Romain Mailler (Mailler, 2015).

Paramètres	CAP-PB 170®	CAG-WP 305®
Fournisseur	DaCarb	Chemviron
Matériaux	Bois	Charbon actif recyclé
Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	0,30	0,53
Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)	919 ± 28	860 ± 20
Répartition surface par taille de pores	mésoporeux (taille moyenne de pores 2,4nm)	microporeux
Volume micro et mésoporeux (mL.g ⁻¹)	0,51	0,48
Granulométrie (µm)		
d10 - d50 - d90	3,40 - 16,2 - 58,9	222 - 423 - 597

* Micropores < 1 nm, mésopores 1 - 25 nm et macropores > 25 nm selon définition IUPAC (Worch, 2012)

3.2 Protocole de mise en œuvre des isothermes

Les isothermes ont été réalisées en batch selon des méthodes adaptées de celles développées au Chapitre II. En particulier, par rapport aux méthodes utilisées au Chapitre II, et selon le type de micropolluants, la mise en contact des particules avec la MOD et les micropolluants a suivi trois procédures :

- En matrice minérale, le système a été enrichi en charbon actif et micropolluants en même temps sans mise en contact préliminaire avec le charbon actif ou avec les micropolluants.
- Dans les matrices organiques selon les cas :
 - une mise en contact préliminaire a été réalisée entre la matrice et le charbon actif
 - une mise en contact préliminaire a été réalisée entre la matrice et les micropolluants

Cette mise en contact préliminaire entre la matrice et le charbon actif ou entre la matrice et les micropolluants a été choisie en fonction du milieu d'étude qu'il a été décidé de simuler. Les isothermes réalisées en présence de MOD naturelle (acides fulviques) ont pour objectif d'être représentatives du traitement de potabilisation de l'eau par le charbon actif. Dans ces systèmes, l'adsorbant est sous forme de filtre en colonne fixe dans laquelle passe en continu une eau riche en MOD qui s'adsorbe sur le charbon actif. Dans ce cas de figure, les micropolluants vont être adsorbés par un complexe MOD-charbon actif. C'est pour cette raison qu'il a été choisi de réaliser les interactions en système ternaire avec une mise en contact préliminaire entre la MOD de la matrice *acides fulviques* et le charbon actif pendant trois jours. Cette durée de 3 jours a été choisie après les tests préliminaires de cinétique d'adsorption entre la MOD et le charbon actif réalisés dans le Chapitre I qui ont montré que l'équilibre d'adsorption est atteint en trois jours d'interaction.

Les isothermes réalisées en matrice *Seine-Centre* représentent les processus d'adsorption entre le charbon actif et les micropolluants dans un système de traitement tertiaire de STEP. Dans ce cas de figure, le charbon actif injecté neuf régulièrement, est en contact avec une eau riche en MOD et en micropolluants, c'est pour cette raison qu'il a été choisi de faire une mise en contact préliminaire de 24h entre la matrice *Seine-Centre* et les micropolluants avant l'ajout du charbon actif. Pour choisir la durée de contact préliminaire, la configuration de la station d'épuration a été prise en compte. Elle a été définie en fonction du temps de parcours

de l'eau dans le réseau d'assainissement et du temps de résidence dans la STEP avant l'entrée dans le pilote CarboPlus®.

L'étude de l'adsorption des micropolluants par le charbon actif a été réalisée en deux étapes. Dans un premier temps des interactions dites simplifiées ont été réalisées afin de connaître le pourcentage d'adsorption des micropolluants en fonction de la présence et du type de MOD, de la dose en charbon actif, du pH et de la granulométrie du charbon actif. Les isothermes d'adsorption complètes ont été ensuite réalisées pour les matrices organiques.

3.3 Caractérisation de l'adsorption des éléments traces métalliques par le charbon actif en matrices d'interaction minérale et organiques

3.3.1 Préparation des échantillons et dosage des ETM

La préparation du matériel ainsi que le protocole d'analyse des ETM (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) sont décrits dans Chapitre II :3.2.1.1 et la préparation des solutions de dopage est décrite au Chapitre II :3.2.2.

3.3.2 Isothermes d'adsorption des ETM sur le charbon actif

L'étude de l'adsorption des ETM par le charbon actif a été réalisée pour les matrices organiques et minérales au moyen d'isothermes simplifiées et complètes selon la démarche développée au Chapitre II :3.2.3. Un récapitulatif des isothermes réalisées est donné dans le Tableau 42. En plus de l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption des ETM par le charbon actif, l'influence des sels, du temps de pré-interaction charbon actif / MOD et de la granulométrie a été évaluée.

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées en système de « batch ». Un volume de matrice de 50ml a été enrichi avec les ETM et le charbon actif dans des flacons en téflon de la marque Thermo Scientific Nalgene. Après agitation sur une table d'agitation à 150 rpm.min⁻¹ (orbital Heidolph Rotamax 120 ou IKA Labortechnik KS 501) dans une salle climatisée à 19°C, les phases inerte, dissoute et particulaire ont été séparées et analysées selon le protocole présenté dans le Chapitre II :3.2.1.

Tableau 42 : Récapitulatif des isothermes d'adsorption des ETM sur le charbon actif

Matrice	Type de charbon	Conc. charbon actif (mg.L⁻¹)	Mise en contact préliminaire	Niveaux de conc. ETM
<i>Eau synthétique</i>	CAP	30 et 100	sans	2
<i>Acides fulviques</i>	CAP	30 et 100	MOD-CAP 72 h	2
	CAP	30	MOD-CAP 72 h	8
<i>Seine-Centre</i>	CAP	30 et 100	MOD-ETM 24 h	2
	CAP	100	MOD-CAP 72 h	2
	CAP et CAG	30	MOD-ETM 24 h	2
	CAP	30	MOD-ETM 24 h	8

Des témoins sans particules ont été réalisés afin de définir expérimentalement la concentration initiale en micropolluants pour toutes les concentrations dans les différentes matrices constituant les isothermes simplifiées et complètes. Ces échantillons ont servi de

référence pour calculer le pourcentage d'adsorption et la quantité adsorbée dans les isothermes complètes.

3.3.2.1 Isothermes d'adsorption simplifiées des ETM sur le charbon actif

Comme au Chapitre II, les isothermes d'adsorption simplifiées ont été réalisées à deux niveaux de concentrations en métaux : « faible » et « élevée », qui sont données dans Tableau 29. La matrice minérale (*eau synthétique*) ainsi que les deux matrices organiques (*acides fulviques* et *Seine-Centre*) ont été enrichies en ETM et avec deux concentrations en CAP (30 et 100 mg.L⁻¹).

Pour les isothermes en matrice *eau synthétique*, le CAP et les métaux ont été mis en contact au même moment. Les batch d'isothermes d'adsorption riches en MOD ont subi un protocole différent. Pour la matrice *acides fulviques*, une mise en contact de 72 heures entre la matrice et le charbon actif a été réalisée avant l'ajout des micropolluants. Pour la matrice *Seine-Centre*, une mise en contact de 24 heures entre la MOD et les micropolluants a été réalisée avant l'ajout du charbon actif. Ensuite 72 heures supplémentaires d'interaction ont été réalisées.

Afin de caractériser la possible influence de la granulométrie du charbon actif sur l'adsorption des ETM, l'isotherme d'adsorption des ETM sur le CAP avec la matrice *Seine-Centre* a été réalisée avec les deux types de charbon actif : le charbon actif en poudre (PB 170®-Dacarb) et le charbon actif en grain (WP 305®-Cyclecarb de Chemviron).

Afin de pouvoir comparer les résultats entre les matrices *acides fulviques* et *Seine-Centre*, l'influence de la chronologie de mise en contact entre la MOD et le CAP a été étudiée sur la matrice *Seine-Centre*. Un test avec et sans mise en interaction entre la matrice *Seine-Centre* et le CAP avant l'ajout des ETM a été réalisé pour une dose en CAP de 100 mg.L⁻¹.

3.3.2.2 Isothermes d'adsorption complètes des ETM sur le charbon actif

Les isothermes d'adsorption complètes ont été réalisées à une concentration en charbon actif en poudre de 30 mg.L⁻¹. Les 8 concentrations en ETM utilisées sont présentées dans le Tableau 30. Pour les isothermes en matrice *acides fulviques*, une mise en contact de 72 heures entre le CAP et la MOD a été effectuée avant l'ajout des ETM. Pour *Seine-Centre*, une mise en contact de 24 heures entre la MOD et les ETM a été effectuée avant ajout du CAP. Ensuite, pour toutes les matrices, 72 heures supplémentaires d'interaction ont été réalisées.

3.4 Caractérisation de l'adsorption des HAP par le charbon actif en matrices d'interaction minérales et organiques

3.4.1 Préparation des échantillons et dosage des HAP

La préparation du matériel, ainsi que le protocole d'analyse des HAP sont décrits dans Chapitre II :3.3.1, la préparation des solutions de dopage est décrite au Chapitre II :3.3.2.

3.4.2 Isothermes d'adsorption des HAP sur le charbon actif

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées dans quatre matrices d'interactions différentes (*eau ultra-pure*, *eau synthétique*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*). Les échantillons

constituant les isothermes contiennent différentes concentrations en CAP (10-100 mg.L⁻¹) et HAP (250 à 750 ng.L⁻¹).

Les batchs d'isotherme d'adsorption riches en MOD ont subi un protocole différent. Pour la matrice *acides fulviques*, une mise en contact de 72 heures entre la matrice *acides fulviques* et le charbon actif a été réalisée avant l'ajout des HAP. Pour la matrice *Seine-Centre*, une mise en contact de 24 heures entre la matrice et les HAP a été réalisée avant l'ajout du charbon actif. Ensuite 72 heures supplémentaires d'interaction ont été réalisées.

Tous les batchs ont été mis sous agitation sur une table d'agitation à 150 rpm.min⁻¹ (orbital Heidolph Rotamax 120 ou IKA Labortechnik KS 501) dans une salle climatisée à 19°C. Une fois atteints les trois jours d'interaction, les échantillons ont été filtrés (0,7 µm GF/F – Whatman) et le filtrat analysé pour évaluer la quantité de HAP restant en solution après interaction. Deux types de tests d'adsorption ont été réalisés :

- Des isothermes d'adsorption simplifiées dans différentes matrices minérales et organiques à une concentration fixe en CAP (100 mg.L⁻¹) et à deux concentrations en HAP (250 et 500 ng.L⁻¹).
- Afin de définir, l'influence de la concentration en HAP dans l'adsorption des HAP par le charbon actif une isotherme d'adsorption a été réalisée en matrice *eau ultra-pure* à une concentration fixe en CAP (100 mg.L⁻¹) à trois concentrations en HAP (250, 500 et 5000 ng.L⁻¹).

La quantification de l'adsorption des HAP par le charbon actif en poudre dans les différentes matrices a été mesurée par le calcul du pourcentage d'adsorption selon Équation 13 du Chapitre I. Les incertitudes sur l'adsorption ont été évaluées de la même manière qu'au Chapitre II :3.3.1.4.

3.5 Caractérisation de l'adsorption des produits pharmaceutiques par le charbon actif en matrices d'interaction minérales et organiques

La caractérisation de l'adsorption des produits pharmaceutiques a été réalisée pour un mélange de 13 molécules. Ces molécules ont été choisies en fonction de leur occurrence dans les rejets des stations d'épuration sur la base des résultats obtenus par Romain Mailler (Mailler *et al.* 2015) dans les rejets de la STEP Seine-Centre. Dans le cadre de sa thèse, Romain Mailler a étudié la concentration en PP dans les rejets de la STEP Seine-Centre et leur abattement par un traitement au charbon actif dans le pilote CarboPlus®. Afin de respecter la même configuration que dans le pilote CarboPlus®, les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec la même concentration en charbon actif et le même temps de résidence que dans le pilote (10 mg.L⁻¹ en CAP et 30 minutes d'interaction). Un test supplémentaire a été réalisé pour 72 heures d'interaction. Ces expérimentations ont été réalisées en collaboration avec Romain Mailler.


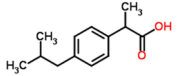

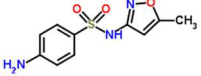
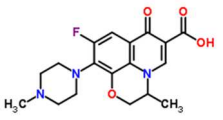
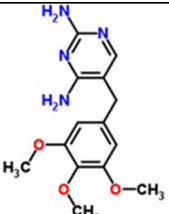
3.5.1 Choix et préparation des solutions de dopage

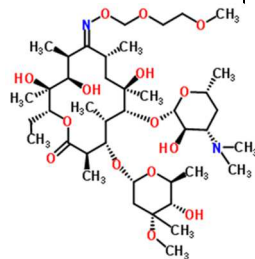
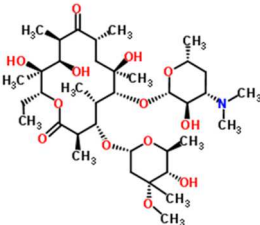
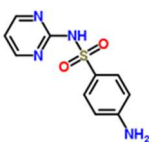
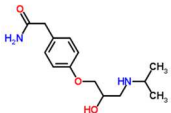

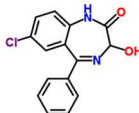

13 produits pharmaceutiques ont été choisis pour cette étude, la liste est donnée dans le Tableau 43. Ces PP sont d'un grand intérêt environnemental car ils sont utilisés en très grande quantité et peuvent entrer dans l'environnement via les rejets d'eaux usées (Margot *et al.*, 2015).

Tous ces PP ont été mesurés dans les rejets de la STEP Seine-Centre et après traitement tertiaire (pilote CarboPlus®) (Mailler *et al.*, 2015).

Ces PP ont également été choisis avec une large gamme de propriétés physico-chimiques (voir Tableau 43). L'objectif est d'estimer l'efficacité du charbon actif selon les propriétés physico-chimiques des molécules. D'autre part, caractériser la sorption de ces PP par le charbon actif en fonction de leurs propriétés physico-chimiques peut nous renseigner sur la nature des interactions mises en jeu.

Tableau 43 : Propriétés physico-chimiques des produits pharmaceutiques étudiés. Paramètres extraits des bases de données chemicalize et ChemSpider ainsi que de (De Ridder *et al.*, 2011; Margot *et al.*, 2013; Şanlı *et al.*, 2010). Log D est la valeur du LogK_{ow} à un pH donné (ici 7,4).

Famille de composés	Composés	Formules	M (g.mol ⁻¹)	pKa	Charge à pH 7-8	Log D * pH 7.4
Analgésiques	Paracétamol		151,2	9,4	0	0,34
	Ibuprofène		206,3	4,9	N-	0,80
	Diclofénac		296,2	4,1	N-	0,95
Antibiotique	Sulfaméthoxazole		253,3	1,8 / 5,8	N-	-0,32
	Ofloxacin		361,4	5,7 / 7,1	N-	-1,41
	Triméthoprime		290,3	1,3 / 7,2	P- ; 0	0,67

	Roxithromycin		837,0	12,5 /9,1	P+	2,98
	Erythromycine		733,5	8,2	P+ ; 0	2,08
	Sulfadiazine		250,3	6,36	N- ; 0	-0,84
Bêtabloquant	Atenolol		266,3	9,6	P+	-1,99
Anxiolytiques	Carbamazépine		236,3	13,9	0	2,67
	Oxazepam		286,1	10,3	0	2,31
	Lorazepam		321,2	13,0	0	2,47

* pour molécules acides: $\log D = \log Kow - \log (1+10^{(pH-pKa)})$ et bases: $\log D = \log Kow - \log (1+10^{(pKa-pH)})$

Les concentrations utilisées dans les isothermes ont été choisies à partir des concentrations moyennes et maximales des 13 PP mesurées dans les rejets de *Seine-Centre* en temps sec par Romain Mailer (Mailler *et al.*, 2015). Pour chaque molécule pharmaceutique, la concentration la plus faible (C_1) est la concentration moyenne mesurée. La seconde concentration (C_2) correspond à la concentration maximale mesurée pour chaque substance. Ensuite les concentrations C_3 à C_8 ont été déterminées en multipliant respectivement la concentration maximale par 2, 3, 4, 6, 8 et 10.

Pour chaque produit pharmaceutique (PP), les valeurs des concentrations moyennes et maximales mesurées dans le rejet de *Seine-Centre* ainsi que les concentrations (C_1 à C_8) des échantillons constituant les isothermes d'adsorption complètes sont présentées dans le Tableau 44.

Tableau 44 : Concentrations moyennes et maximales des 13 produits pharmaceutiques mesurés dans les rejets de *Seine-Centre* (Mailler *et al.*, 2015) et concentrations utilisées pour les isothermes d'adsorption complètes

Produits Pharmaceutiques	Sigles	Seine Centre*		Concentrations utilisées pour les isothermes complètes							
		C_{moy} ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	C_{max} ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Paracétamol	PCM	1,0	3,0	1,0	3,0	6,0	9,0	12	18	24	30
Aténolol	ATEN	0,6	1,8	0,6	1,8	3,6	5,4	7,2	11	14	18
Diclofénac	DIC	1,7	5,1	1,7	5,1	10	15	20	31	41	51
Ibuprofène	IBU	0,2	0,7	0,2	0,7	1,4	2,2	2,9	4,3	5,8	7,2
Sulfadiazine	SDZ	0,1	0,3	0,1	0,3	0,6	0,9	1,2	1,8	2,4	3,0
Triméthoprim	TMP	0,2	0,7	0,2	0,7	1,4	2,2	2,9	4,3	5,8	7,2
Sulfaméthoxazole	SMX	2,0	6,0	2,0	6,0	12	18	24	36	48	60
Ofloxacin	OFLOX	0,9	2,6	0,9	2,6	5,1	7,7	10	15	21	26
Carbamazépine	CAR	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,9	1,2
Erythromycine	ERY	0,2	0,5	0,2	0,5	1,1	1,6	2,2	3,2	4,3	5,4
Roxithromycine	RMX	0,7	1,9	0,7	1,9	3,9	5,9	7,9	12	16	20
Lorazépam	LZP	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	0,7	0,9	1,2
Oxazépam	OX	0,2	0,7	0,2	0,7	1,4	2,2	2,9	4,3	5,8	7,2

*Concentrations issues de Mailler *et al.* (2015)

3.5.2 Préparation des échantillons et dosage des produits pharmaceutiques

Le protocole de dosage des produits pharmaceutiques est réalisé à partir des échantillons dissous, après filtration sur filtres en fibres de verre à $0,7 \mu\text{m}$ (GFF – Whatman). Les échantillons ont été extraits, purifiés et analysés par l'*Institut des Sciences Analytiques* (ISA). Les extractions ont été réalisées le lendemain de la filtration, par extraction sur phase solide (SPE) à l'aide de 2 modules automatiques : l'autotrace 280 Dionex (Thermo Scientific) et l'autotrace (Caliper LifeSciences). Les cartouches Waters® Oasis HLB ont été utilisées pour les extractions et les échantillons ont été analysés en LC/MSMS. Les analyses sont effectuées sur une chaîne LC Agilent® (1100 ou 1200) couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle 3200QT (ABSciex®). Les limites de détection et quantification du laboratoire partenaire Institut des Sciences Analytiques (ISA) pour les composés étudiés sont présentées dans le Tableau 45.

Tableau 45 : Composés analysés avec leurs limites de détection et quantification instrumentales (données fournies par l'ISA)

Composés	LOD (ng.L ⁻¹)	LOQ (ng.L ⁻¹)
Atenolol	7,00	23,0
Carbamazépine	0,03	0,10
Diclofénac	130	171
Erythromycine	1,20	3,70
Ibuprofène	4,80	9,80
lorazepam	0,10	0,50
Ofloxacin	1,50	4,60
Oxazepam	3,20	9,60
Paracétamol	75,9	130
Roxithromycine	9,40	10,6
Sulfadiazine	7,20	14,9
Sulfaméthoxazole	0,40	1,00
Triméthoprim	6,80	8,10

3.5.3 Isothermes d'adsorption des produits pharmaceutiques sur le charbon actif

Les isothermes ont été étudiées en matrice minérale *eau ultra-pure* et en matrices organiques *acides fulviques* et *Seine-Centre* dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 39 et Tableau 40. Les isothermes ont été réalisées à différentes concentrations en produits pharmaceutiques. Deux durées d'interactions ont été testées : 30 minutes (temps de résidence de l'eau dans le pilote CarboPlus®) et 72 heures. Tous les tests ont été réalisés dans un volume de 0,5 L et à une concentration en charbon actif en poudre (DACARB) de 10 mg.L⁻¹. Chaque échantillon a été enrichi d'un mélange de 13 produits pharmaceutiques.

Trois témoins ont été réalisés avec les trois matrices enrichies à une concentration en produits pharmaceutiques (C₅) sans CAP. Ces témoins ont servi à vérifier l'effet de matrice dans l'analyse de produits pharmaceutiques et à calculer le pourcentage d'adsorption à 30 minutes et 72 heures. Au total 42 échantillons ont été analysés.

3.5.3.1 Isothermes d'adsorption simplifiées des produits pharmaceutiques sur le charbon actif

Pour les isothermes simplifiées réalisées avec 30 minutes et 72 heures de mise en contact à une concentration (C₅) (Tableau 44). Les résultats obtenus ont été comparés afin de mettre en évidence l'influence du temps sur l'adsorption des PP par le CAP.

3.5.3.2 Isothermes d'adsorption complètes des produits pharmaceutiques sur le charbon actif

Les isothermes complètes ont été réalisées avec 30 minutes de mise en contact et huit concentrations différentes en PP (Tableau 44), pour les matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*.

3.5.3.3 Traitement des données

L'adsorption des PP sur le charbon actif a été quantifiée, comme dans les chapitres et paragraphes précédents, selon les Équations 13 et 14 du Chapitre I. Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes pour les concentrations (C5). Les analyses ayant été sous-traitées, il a été difficile d'évaluer les incertitudes d'analyse. Une incertitude arbitraire de 10 % a été appliquée sur les concentrations en PP. À cette incertitude analytique a été ajoutée l'incertitude sur le protocole d'adsorption selon la même méthode qu'au Chapitre I :3.3.5.2.

L'ajustement des isothermes complètes aux modèles d'adsorption présentés au Chapitre I :2.4.2 a été fait selon le même protocole que précédemment à l'aide du logiciel CurveExpert (Chapitre I :3.3.5.3). Le coefficient de corrélation (R^2) ainsi que le test MRPE nous ont permis de sélectionner les modèles d'isothermes les plus pertinents pour décrire l'adsorption. Pour chaque isotherme d'adsorption expérimentale, le modèle permettant le meilleur ajustement aux données expérimentales a été sélectionné et les constantes obtenues ont été présentées.

3.6 Caractérisation de l'adsorption du sulfaméthoxazole par le charbon actif en matrices d'interactions minérale et organiques

3.6.1 Préparation des échantillons et dosage du SMX

La préparation du matériel, ainsi que le protocole d'analyse du SMX sont décrits dans Chapitre II :3.4.

3.6.2 Isothermes d'adsorption du sulfaméthoxazole sur le charbon actif

Les isothermes d'adsorption du SMX par le CAP ont été réalisées dans 3 matrices : *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*.

Comme décrit précédemment, l'ajout de micropolluants a respecté l'ordre d'ajout suivant : pour la matrice *eau ultra-pure*, ajout de CAP et SMX en même temps ; pour la matrice *acides fulviques*, mise en contact entre MOD et CAP pendant 72 heures avant ajout du SMX ; et en matrice *Seine-Centre*, mise en contact préliminaire entre MOD et SMX pendant 24 heures avant ajout du CAP. Les expériences ont été réalisées en système de batch. Les échantillons ont été mis sous agitation sur tables d'agitation à 150rpm.min⁻¹ (orbital Heidolph Rotamax 120 ou IKA Labortechnik KS 501) dans une salle climatisée à 19°C. À la fin de cette interaction les échantillons ont subi le même traitement que celui présenté dans le chapitre II.

3.6.2.1 Isothermes d'adsorption simplifiées du SMX sur le charbon actif

Deux protocoles d'isotherme ont été réalisés. La première isotherme a été réalisée en matrices *eau ultra-pure* et *Seine-Centre* pour une concentration en CAP de 100 mg.L⁻¹, avec une durée d'interaction de 72 heures après que le système a été enrichi en SMX et CAP. La deuxième série d'isothermes a été réalisée en matrice *eau ultra-pure* pour une concentration en

CAP de 10 mg.L^{-1} , avec une durée d'interaction de 72 et 168 heures après que le système a été enrichi en SMX et CAP. Chaque échantillon a été réalisé en duplicata pour deux concentrations en SMX (1 et $10 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$).

3.6.2.2 Isothermes d'adsorption complètes du SMX sur le charbon actif

Les isothermes d'adsorption complètes ont été réalisées pour une concentration fixe en SMX ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$) et à différentes concentrations en CAP ($10, 20, 50, 75 \text{ mg.L}^{-1}$). Les batchs d'interaction ont été mis sous agitation pendant 72 heures. Ces interactions ont été réalisées en duplicata pour les matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Les interactions en matrices organiques ont été réalisées à pH 8. La même procédure d'interaction a été appliquée pour la matrice *acides fulviques* à pH 4.

3.6.2.3 Quantification de l'adsorption du SMX sur le charbon actif

L'adsorption du SMX par le charbon actif en poudre dans les différentes matrices a été mesurée par le calcul du pourcentage d'adsorption selon l'Équation 13 du Chapitre I. L'incertitude sur ce pourcentage d'adsorption a été évaluée comme précédemment (Chapitre I :3.3.5.2) à $8,1 \%$.

4 Résultats et discussion

4.1 Caractérisation des matrices d'interaction organiques utilisées pour l'étude de la sorption des micropolluants par le charbon actif

4.1.1 Matrice *acides fulviques*

La matrice *acides fulviques* a été préparée dans de l'eau synthétique comme mentionné précédemment (Chapitre III :3.1). La matrice utilisée pour l'étude des interactions entre le charbon actif et les micropolluants inorganiques, les HAP et le SMX a été préparée en novembre 2014, tandis que la matrice utilisée pour l'étude des interactions avec les produits pharmaceutiques en cocktail a été préparée en février 2015. Les deux préparations ont été caractérisées par l'analyse du pH, COD et SUVA donnés dans le Tableau 46.

Tableau 46 : Caractérisation des matrices *acides fulviques* pour l'étude de l'adsorption des micropolluants par le charbon actif

Date de préparation	Utilisation de la matrice	pH ajusté (PO)	pH ajusté (ETM)	COD (mgC.L ⁻¹)	SUVA (m ⁻¹ .L.mgC ⁻¹)
novembre-14	isothermes simplifiées et complètes - HAP, SMX et ETM	8,0/4,0	7,0	8,6	5,1
février-15	isothermes simplifiées et complètes - cocktail pharmaceutique	7,7	X	4,1	5,3

4.1.2 Matrice *Seine-Centre*

4.1.2.1 Mesure des paramètres globaux dans l'échantillon de Seine-Centre

La matrice d'interaction *Seine-Centre* a été préparée à deux reprises avec deux échantillons prélevés en sortie de la STEP Seine-Centre après traitement secondaire (en amont du pilote CarboPlus®). Les prélèvements ont été réalisés en novembre 2014 et en février 2015. D'après les résultats de caractérisation, les échantillons de novembre 2014 et de février 2015 présentent des concentrations en COD et des SUVA proches (Tableau 47).

Tableau 47 : Caractérisation des matrices *Seine-Centre* pour l'étude de l'adsorption des micropolluants par le charbon actif

Date d'échantillonnage	Utilisation de matrice	pH ajusté (PO)	pH ajusté (ETM)	COD (mgC.L ⁻¹)	SUVA (m ⁻¹ .L.mgC ⁻¹)	% HPO	% TPI	% HPI
nov-14	Isothermes simplifiées (ETM, HAP et SMX)	7,8	6,7	4,4	2,5	x	x	x
févr-15	Isothermes simplifiées et complètes (ETM, HAP et SMX)	8,0	6,8	5,1	2,5	32	26	41

La répartition du COD selon les fractions hydrophobe (HPO), hydrophile (HPI) et transphilique (TPI) pour l'échantillon de Seine-Centre (février 2015), révèle une forte présence de substances non humiques (non hydrophobes) pour les rejets de STEP. Ceci est tout à fait

concordant avec la littérature et les études menées précédemment au laboratoire (Imai *et al.*, 2002; Pernet-Coudrier *et al.*, 2011b; Matar, 2012). Ces résultats sont aussi en accord avec les mesures réalisées dans les Chapitre I et Chapitre II.

4.1.2.2 Quantification des micropolluants dans l'échantillon de Seine-Centre

Les concentrations en ETM et en micropolluants organiques ont été déterminées dans l'échantillon de *Seine-Centre* (novembre 2014). Les concentrations en ETM sont inférieures à la limite de quantification (ICP-AES) pour la plupart des éléments (As, Cd, Co et Ni). Seuls le Cu et le Zn ont pu être quantifiés (voir Tableau 48).

Tableau 48 : Valeurs de limite de quantification (LQ) exprimées en $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'appareil ICP-AES Varian Vista MPX et concentrations en ETM dans les échantillons de *Seine-Centre* prélevés en novembre 2014 et en février 2015.

Métaux trace ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	As	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
LQ	30	0,75	3	2,5	4	10	1
nov-2014	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	43
fev-2015	<LQ	<LQ	<LQ	2,9	<LQ	<LQ	50

Les micropolluants organiques ont aussi été quantifiés dans un échantillon de rejet de *Seine-Centre* (novembre 2014). La concentration en HAP est de l'ordre de la dizaine de ng.L^{-1} (voir Figure 83 - A et B) tandis que les produits pharmaceutiques sont mesurés à des concentrations plus importantes et peuvent atteindre des valeurs de l'ordre du microgramme par litre comme c'est le cas pour le DIC (voir Figure 83 - C et D).

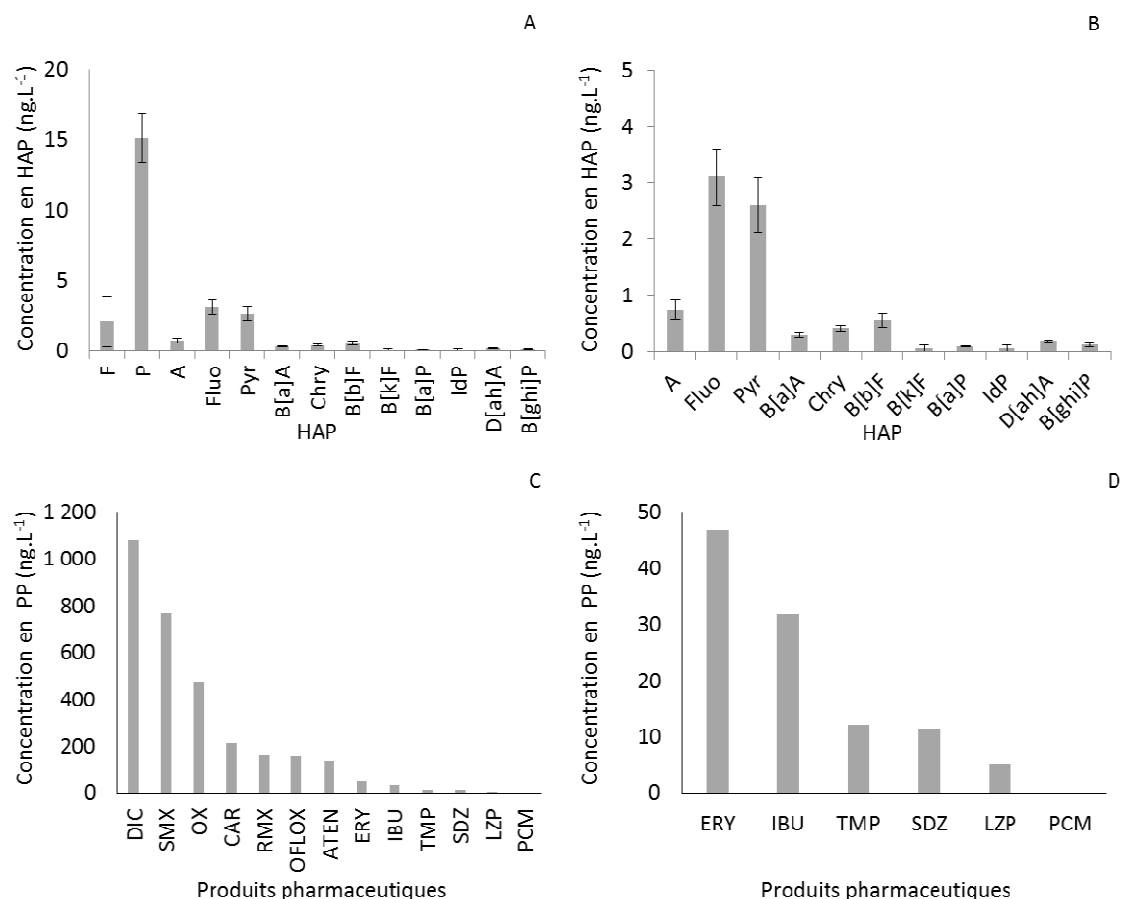


Figure 83 : Concentrations en HAP (A et B) et en produits pharmaceutiques (PP) (C et D) dans la matrice Seine-Centre.

4.2 Caractérisation de l'adsorption des éléments traces métalliques par le charbon actif en matrices d'interaction minérale et organiques

Dans cette partie sont présentés les résultats des isothermes d'adsorption simplifiées et complètes des ETM par le charbon actif en poudre en présence et absence de MOD. Les isothermes simplifiées ont été réalisées en matrices d'interactions minérale et organiques pour différentes concentrations en charbon actif. Les résultats sont présentés au paragraphe 4.2.1.

Les résultats d'adsorption sont présentés pour l'As (V), le Cd, le Co, le Cu, le Ni et le Zn. Pour les cas les plus intéressants et dans un but de modélisation, les isothermes complètes d'adsorption (paragraphe 4.2.2) ont été effectuées afin de compléter les informations apportées par les isothermes simplifiées.

4.2.1 Les isothermes d'adsorption simplifiées

Les isothermes d'adsorption simplifiées des ETM par le charbon actif en poudre dans les matrices d'interaction minérale (*eau synthétique*) et organiques (*acides fulviques* et *Seine-Centre*) sont présentées en quatre parties. La première partie (paragraphe 4.2.1.1) compare l'adsorption des ETM par le CAP dans les différentes matrices minérale et organiques à deux

doses en CAP (30 et 100 mg.L⁻¹). La deuxième partie (paragraphe 4.2.1.2) évalue l'influence du temps de pré-interaction entre la MOD et le CAP sur la capacité d'adsorption du charbon actif. Nous présentons ensuite les résultats d'interaction avec deux types de charbon actif en matrice *Seine-Centre* (paragraphe 4.2.1.3). Enfin, les résultats de spéciation des ETM dans la fraction dissoute après interaction avec le CAP (30 mg.L⁻¹) sont présentés au paragraphe 4.2.1.4.

Deux niveaux de concentrations en métaux (Tableau 29) ont été étudiés. Pour l'As (V), le Co et le Cu, le niveau de concentration le plus faible est trop proche des limites de quantification et par conséquent le pourcentage d'adsorption n'a pas pu être évalué. Dans chaque cas, les fractions de métaux adsorbés (%) par les particules sont présentées. Les manipulations ont été réalisées en duplicata et les 2 mesures sont représentées sur les histogrammes avec leur incertitude calculée selon la méthode du Chapitre II :3.2.3.3.

4.2.1.1 Influence de la dose de CAP et de la nature de la MOD sur l'adsorption des ETM

Les isothermes simplifiées ont été réalisées à deux doses en CAP (30 et 100 mg.L⁻¹) dans le cas des matrices *eau synthétique*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 84 à Figure 89.

En matrice *eau synthétique*, les ETM (As, Cd, Co, Ni et Zn) ont été faiblement adsorbés (<20%) et la dose en CAP influence faiblement leur adsorption. Les variations observées selon les différentes doses de CAP restent dans l'incertitude de mesure.

Dans le cas du Cu l'adsorption est beaucoup plus importante. Au niveau de concentration le plus élevé, l'adsorption est plus faible (58-60%) à faible dose de CAP qu'à dose élevée (93% d'adsorption). Ces résultats montrent d'une part la forte affinité du Cu pour le charbon actif en poudre et l'effet positif de la dose en particules sur l'adsorption du Cu.

En matrice *acides fulviques*, l'As (V) est adsorbé à moins de 15% par le charbon actif à dose élevée. L'adsorption du Cd au niveau faible de concentration augmente de 20% à 40% avec l'augmentation de la dose en CAP. Au niveau de concentration élevé en Cd, le pourcentage d'adsorption est de 33% pour la dose élevée de CAP et presque nul à faible dose en CAP. L'adsorption du Co est nulle à faible dose de CAP et d'environ 24% à la dose plus élevée. Le pourcentage d'adsorption du Ni à un faible niveau de concentration est de 17% à une dose faible de CAP et de 39% pour une dose élevée. À un niveau de concentration élevée, le pourcentage d'adsorption augmente de 8% à 26% avec l'augmentation de la dose en CAP. Pour l'adsorption du Zn au niveau faible de concentration, son pourcentage d'adsorption est de 54% pour la faible dose de CAP et de 44% pour la forte dose de CAP. Pour le niveau de concentration de Zn le plus élevé, l'adsorption passe de 12% à 28% lorsqu'on augmente la dose de CAP. L'adsorption du Cu a été meilleure que pour les autres ETM avec un pourcentage d'adsorption de 65% à faible dose de CAP et de 93% à dose élevée.

En matrice *Seine-Centre*, l'As (V), le cadmium et le Co n'ont pas été adsorbés par le CAP quelle que soit la dose de charbon actif. Le Ni et le Zn sont adsorbés à moins de 20% avec une très faible différence d'adsorption selon la dose en CAP. L'adsorption du Cu est presque totale (96%) pour les deux doses de CAP. Il n'est pas possible de déterminer si la dose en CAP a une influence sur l'adsorption du Cu aux concentrations en ETM étudiées. Le charbon actif

en poudre en matrice *Seine-Centre* a une affinité d'adsorption très importante pour le Cu, même à une dose en CAP de 30 mg.L⁻¹.

En matrice organique, la plupart des ETM (Cd, Co, Ni et Zn) ont été adsorbés de manière beaucoup plus importante dans la matrice *acides fulviques* que dans la matrice *Seine-Centre* (au moins d'un facteur 2 et souvent plus).

Au contraire, dans le cas du Cu, l'adsorption est meilleure dans la matrice *Seine-Centre* (96%) tandis que dans la matrice *acides fulviques*, l'adsorption du Cu est du même ordre de grandeur que celle observée en matrice *eau synthétique* (60-65%). L'adsorption du Cu, à faible dose en CAP, dans la matrice *Seine-Centre* est nettement plus élevée que dans les matrices *acides fulviques* ($\approx +39\%$) et que dans la matrice *eau synthétique* ($+69\%$). Notons que, à forte dose de CAP, l'adsorption est quasi complète dans les trois matrices et donc identique d'une matrice à l'autre.

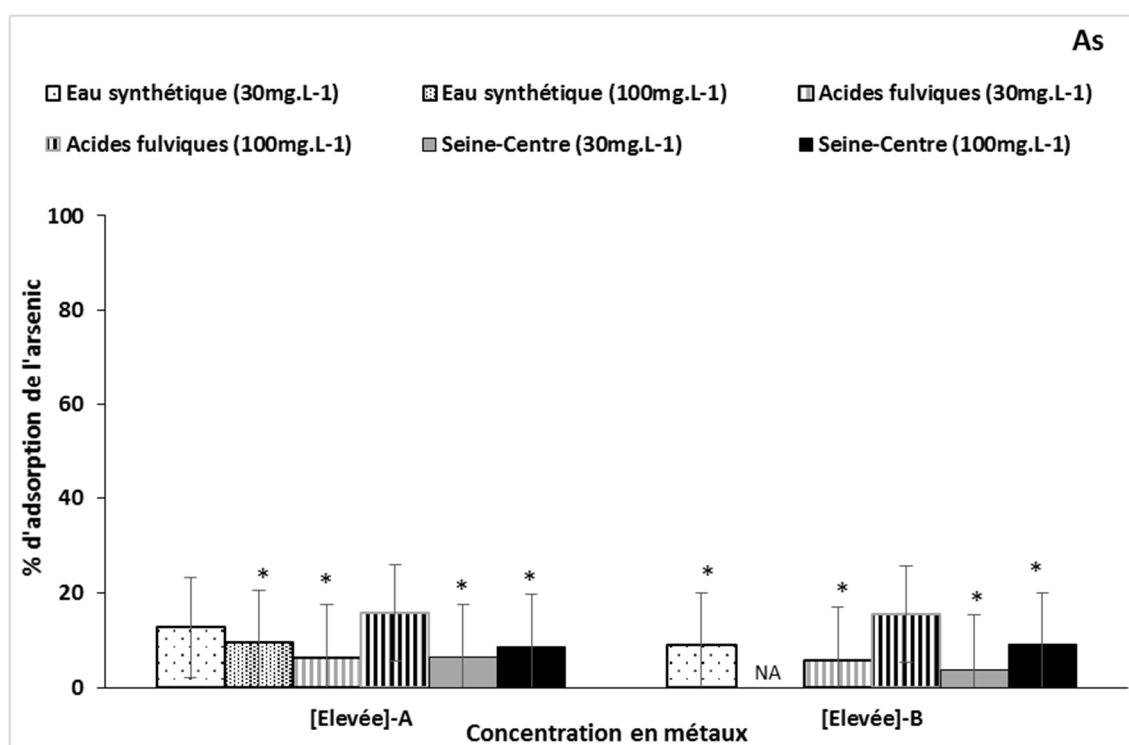


Figure 84 : Pourcentage d'adsorption de l'As(V) par le charbon actif à 30 mg.L⁻¹ et 100 mg.L⁻¹ en matrices *eau synthétique*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Les deux valeurs (A) et (B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes. Le symbole (*) correspond à un pourcentage d'adsorption nul, l'acronyme (N.A) à un échantillon non analysé.

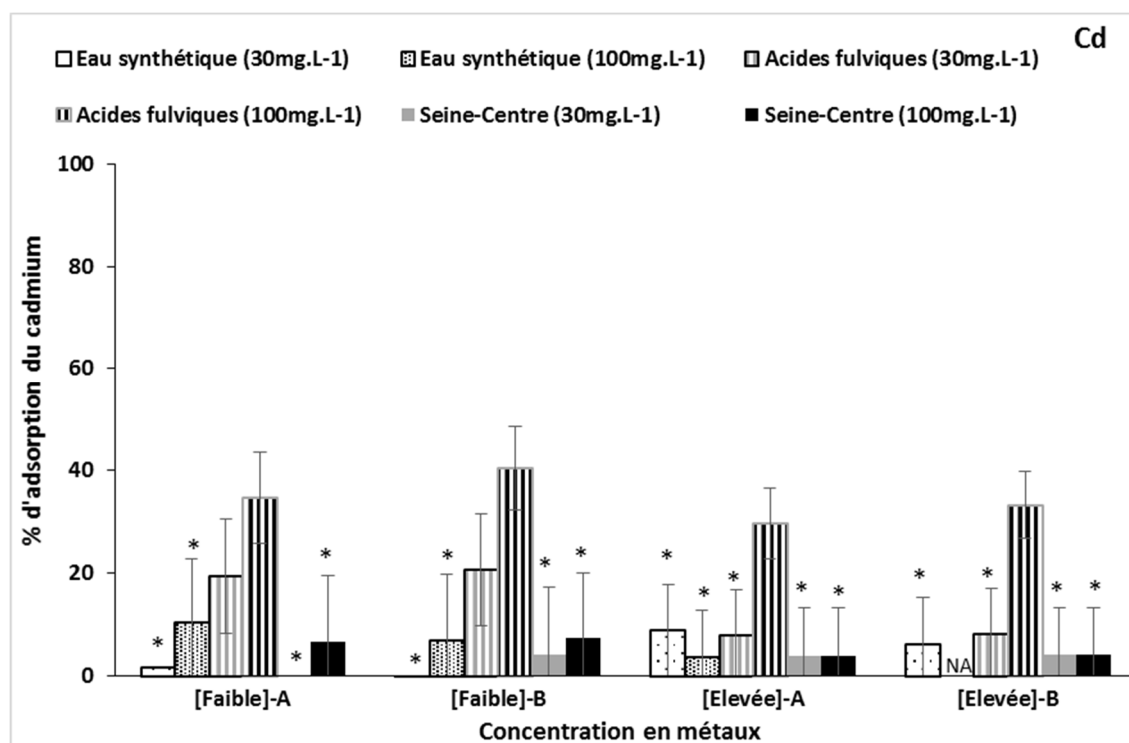


Figure 85 : Pourcentage d'adsorption du cadmium par le charbon actif à 30 mg.L⁻¹ et 100 mg.L⁻¹ en matrice *eau synthétique*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Les deux valeurs (A) et (B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes. Le symbole (*) correspond à un pourcentage d'adsorption nul, l'acronyme (N.A) à un échantillon non analysé.

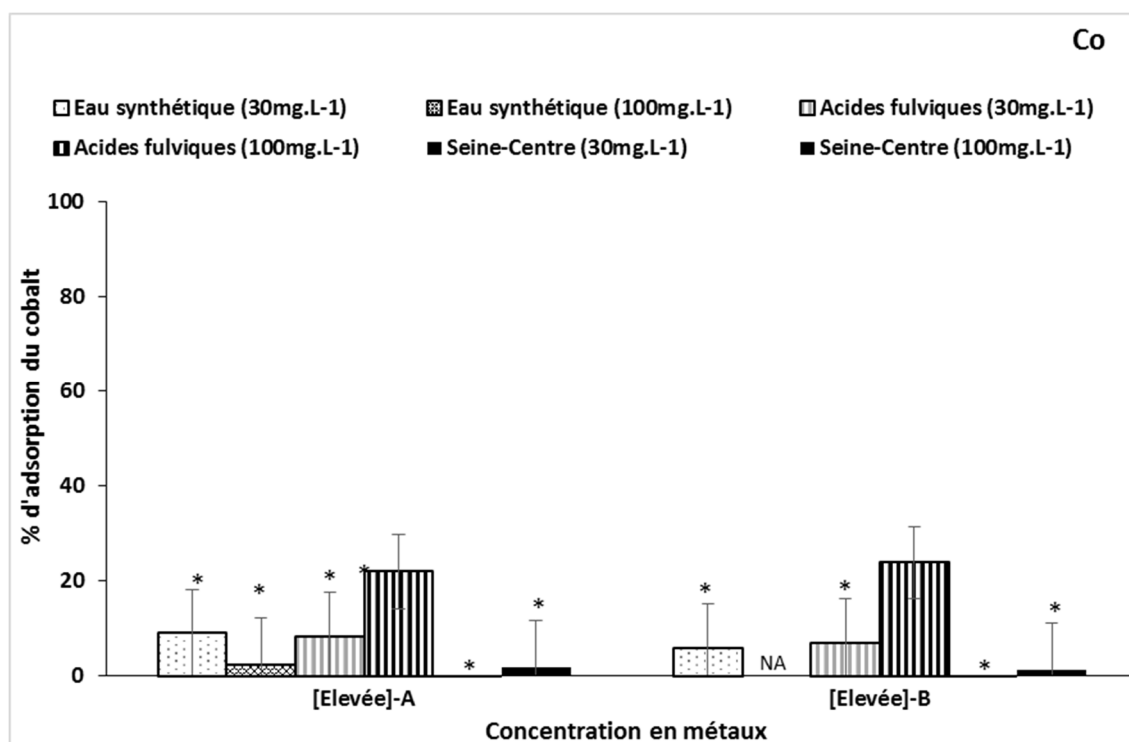


Figure 86 : Pourcentage d'adsorption du Co par le charbon actif à 30 mg.L⁻¹ et 100 mg.L⁻¹ en matrice *eau synthétique*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Les deux valeurs (A) et (B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes. Le symbole (*) correspond à un pourcentage d'adsorption nul, l'acronyme (N.A) à un échantillon non analysé.

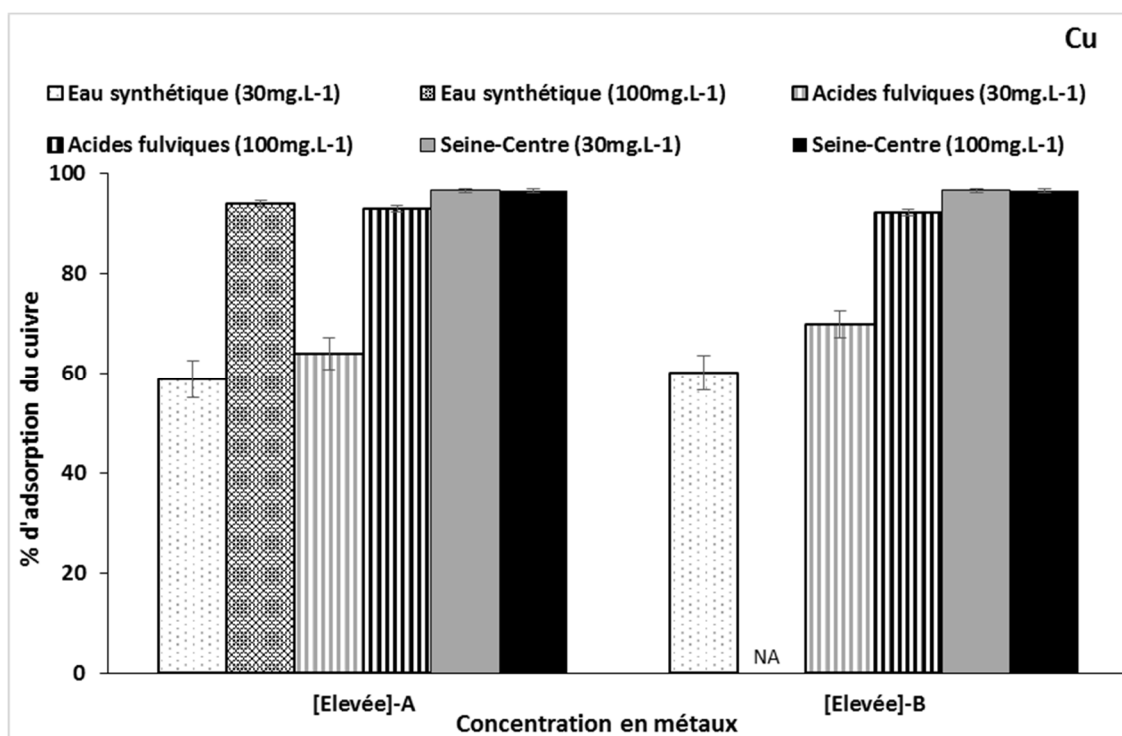


Figure 87 : Pourcentage d'adsorption du Cu par le charbon actif à 30 mg.L⁻¹ et 100 mg.L⁻¹ en matrice *eau synthétique*, *acides fulviques* et *Seine-Centre* et à 30 mg.L⁻¹ en matrice *eau ultra-pure*. Les deux valeurs (A) et (B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes. L'acronyme (N.A) correspond à un échantillon non analysé.

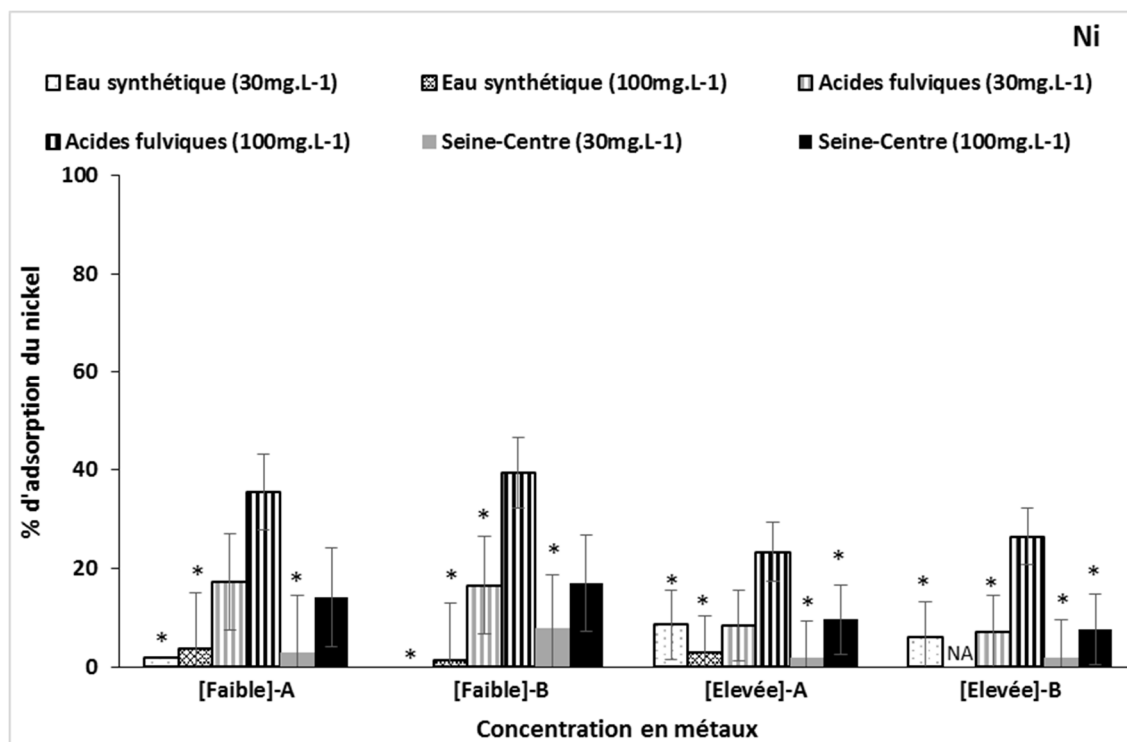


Figure 88 : Pourcentage d'adsorption du Ni par le charbon actif à 30 mg.L⁻¹ et 100 mg.L⁻¹ en matrice *eau synthétique*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Les deux valeurs (A) et (B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes. Le symbole (*) correspond à un pourcentage d'adsorption nul, l'acronyme (N.A) à un échantillon non analysé.

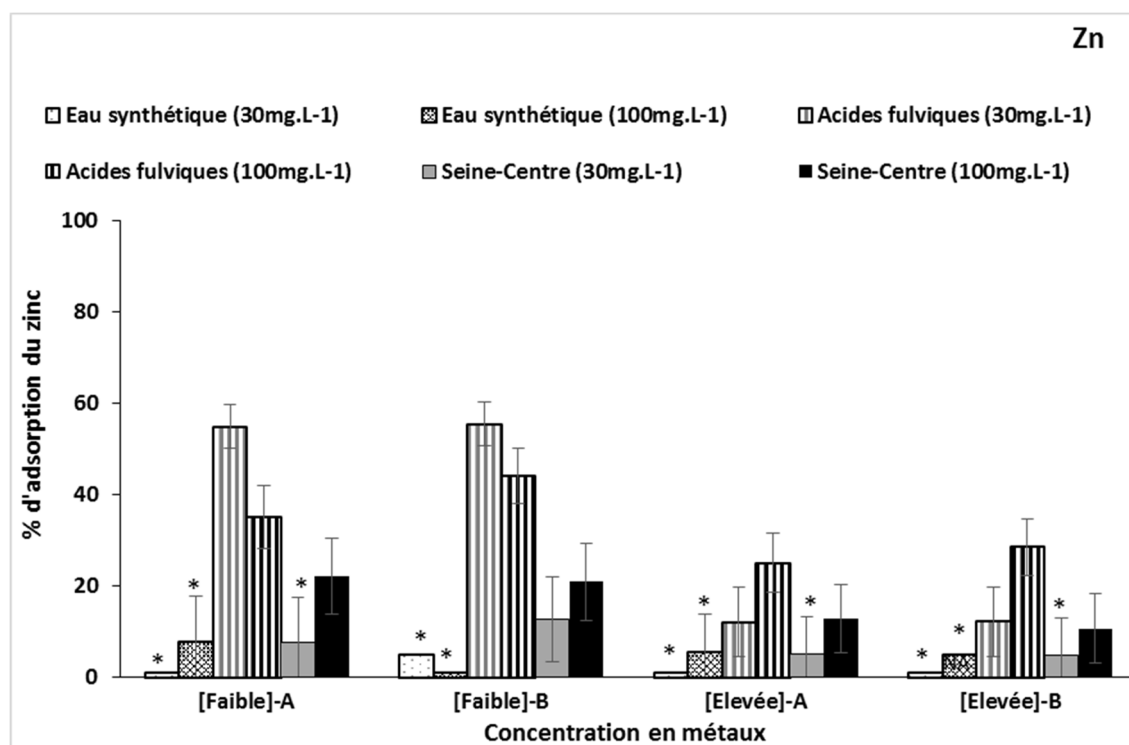


Figure 89 : Pourcentage d'adsorption du Zn par le charbon actif à 30 mg.L⁻¹ et 100 mg.L⁻¹ en matrice *eau synthétique*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Les deux valeurs (A) et (B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes. Le symbole (*) correspond à un pourcentage d'adsorption nul, l'acronyme (N.A) à un échantillon non analysé.

La faible affinité de l'As(V) pour le charbon actif peut être due à une répulsion électrostatique étant donné que le charbon actif et l'As(V) sont chargés négativement aux pH étudiés. L'As V est sous forme H_2AsO_4^- ou HAsO_4^{2-} ($\text{pK}_a = 6,97$).

L'adsorption des cations métalliques présents en solution multi-élémentaire peut entraîner des processus de compétition entre ETM pour les sites de surface du charbon actif. Comme nous l'avons observé précédemment, le Cu est l'ETM donc l'adsorption est ici la plus importante. Selon Netzer and Hughes, (1984) l'adsorption du Cu est peu influencée par la présence d'autres cations, par contre l'adsorption du Co est fortement influencée par la présence du Cu. En présence de matière organique la présence d'autres ETM (Co et Zn) n'influence pas l'adsorption du Cu par le charbon actif (Chen and Wu, 2004). La compétition entre les ions métalliques pour les sites de surface du charbon actif peut être liée à leurs propriétés physico-chimiques comme la taille de leur rayon ionique ou leur électronégativité. En effet, l'adsorption peut être plus élevée pour un ETM plus électronégatif et avec un rayon ionique plus petit, car il y a moins de saturation des sites d'adsorption (Faur-Brasquet *et al.*, 2002).

Différents mécanismes peuvent être mis en jeu dans l'adsorption du Cu par le charbon actif. Ces interactions peuvent être de type électrostatique car le charbon actif est chargé négativement, mais il peut aussi y avoir une adsorption spécifique par des groupements fonctionnels du charbon comme les groupements carboxyliques et hydroxyles (Chen and Lin, 2001). Les interactions dépendent également de la concentration en ETM. En effet aux faibles concentrations, les sites à plus forte affinité sont disponibles tandis qu'à une concentration plus élevée en ETM les sites à forte affinité sont occupés et l'adsorption diminue. L'adsorption du Cu et du Ni par le charbon actif a été étudiée par Moreno-Piraján *et al.* (2011) qui ont démontré que la sorption du Cu est plus importante que celle du Ni.

La présence de MOD a sensiblement augmenté l'adsorption du Cu par le charbon actif en poudre. Ceci est en accord avec les données de la littérature. En effet il a été démontré que les acides humiques et fulviques peuvent être adsorbés en surface des particules et que cette adsorption change l'activité de surface et augmente l'affinité du CAP pour le Cu. La présence des acides humiques et fulviques favorise l'adsorption des ETM à un pH <7,5 (Sheng *et al.*, 2010). Dans cette même étude, il a été montré que l'adsorption du Cu est similaire en présence des deux types de MOD. Au contraire, dans notre étude, il y a une forte influence de la nature de la MOD sur l'adsorption du Cu. L'adsorption du Cu a été plus importante en matrice *Seine-Centre* qu'en matrice *acides fulviques*.

Ceci ne peut pas être expliqué par une différence d'adsorption du COD en matrice *Seine-centre* et en matrice *acides fulviques*. En effet pour ces isothermes simplifiées, les quantités adsorbées de COD par le CAP (à une dose de 30 mg.L⁻¹) sont identiques, 48-65 mgC.g⁻¹ pour la matrice *Seine-Centre* et 50-61 mgC.g⁻¹ pour la matrice *acides fulviques*.

Le SUVA de la matrice *acides fulviques*, déterminé avant et après interactions avec les ETM, reste constant à environ 5 m⁻¹.L.mgC⁻¹. À l'opposé, le SUVA de la matrice *Seine-Centre* est passé de 2,5 à 1,7 m⁻¹.L.mgC⁻¹ après interactions avec les ETM en présence de 30 mg.L⁻¹ de CAP. Le SUVA atteint même 1,35 m⁻¹.L.mgC⁻¹ pour des tests d'interactions menés à une dose de 100 mg.L⁻¹ en CAP. Il apparaît donc qu'en matrice *Seine-Centre*, le CAP adsorbe préférentiellement la fraction la plus aromatique de la MOD.

4.2.1.2 Influence de la chronologie de mise en contact MOD/charbon actif en poudre/ETM sur l'adsorption des ETM

L'influence de la chronologie de mise en contact MOD/ charbon actif en poudre/ETM sur l'adsorption des ETM par le CAP a été caractérisée dans la matrice *Seine-Centre* (Figure 90). Nous avons notamment voulu déterminer si une mise en contact de 72 heures entre la MOD et le CAP préalable à l'ajout des ETM avait une influence sur l'adsorption des ETM. L'adsorption de l'As et du Co n'est pas significativement différente de zéro tandis que celle du Cd, du Ni et du Zn (moins de 20%) est très faible, quelle que soit la chronologie de la mise en contact. Le Cu a par contre été fortement adsorbé (95%) par le CAP mais là aussi sans influence de la séquence de mise en contact. Nous pouvons donc observer que dans ces conditions, la chronologie de mise en contact n'influence pas l'adsorption des ETM par le CAP en matrice *Seine-Centre*. Nous pourrions donc comparer les résultats obtenus en matrice *Seine-Centre* et *acides fulviques* donc les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec des séquences de mise en contact différentes.

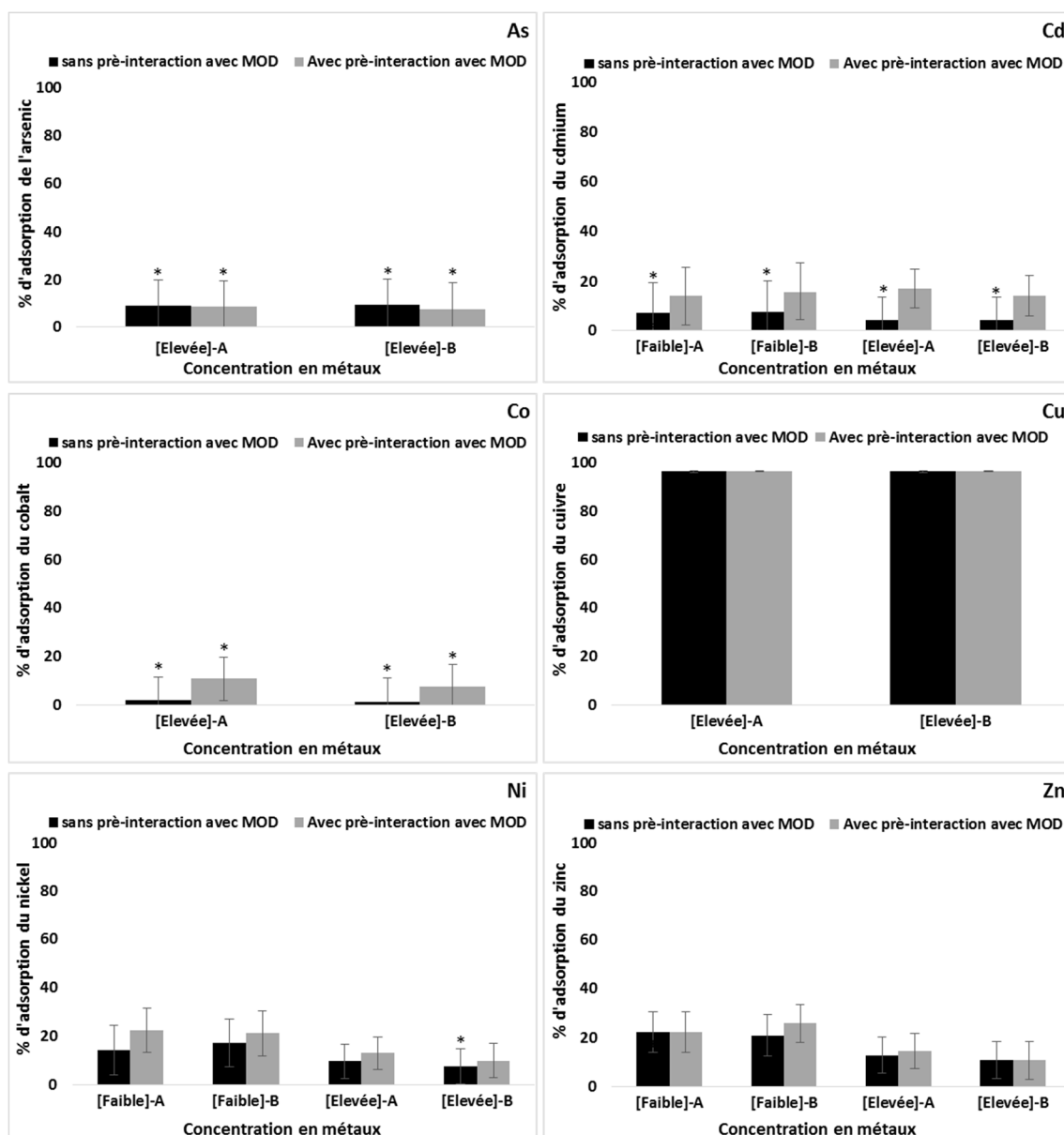


Figure 90 : Pourcentage d'adsorption des ETM par le charbon actif en poudre à 100 mg.L⁻¹ en matrice Seine-Centre avec et sans mise en interaction préliminaire MOD-CAP (72h). Les deux valeurs (A) et (B) des duplicatas sont représentées avec leurs incertitudes. Le symbole (*) correspond à un pourcentage d'adsorption nul.

4.2.1.3 Influence des propriétés du charbon actif sur l'adsorption des ETM en matrice Seine-Centre

L'adsorption des ETM par deux types des charbons actifs (en poudre et en grain) a été étudiée en matrice Seine-Centre. Les résultats sont présentés en Figure 91.

L'As, le Cd, le Co, le Ni et le Zn n'ont pas été adsorbés et ce, quel que soit le charbon actif utilisé. Le Cu a été adsorbé avec un pourcentage d'adsorption de 31% par le charbon actif en grain et de 96% par le charbon actif en poudre.

La granulométrie du charbon actif joue donc un rôle important sur l'adsorption du Cu. Cette différence importante confirme l'influence des propriétés de surface du charbon actif sur

la capacité d'adsorption du Cu. Le CAP et le CAG présentent des granulométries différentes mais avec des surfaces spécifiques qui sont très proches, respectivement $919 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $860 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Par contre la taille des pores est sensiblement différente avec principalement des mésopores pour le CAP et des micropores pour le CAG (Tableau 41). Il est donc possible que dans le cas du CAG qui contient des pores plus petits, la MOD de la matrice *Seine-Centre* ait bouché l'accès à ces pores diminuant ainsi l'accès pour les ETM. Par contre, la MOD ne bouche pas (ou peu) les pores du CAP qui contient des pores plus gros (mésopores), l'adsorption du Cu est donc plus forte avec du CAP.

L'adsorption du COD a été également mesurée au cours de cette expérience, le CAP à adsorbé 35% du COD initial tandis que le CAG n'en a adsorbé que 5%. Il apparaît donc qu'une faible adsorption du COD pourrait suffire à bloquer les pores du CAG tandis que le CAP avec ses mésopores semble plus efficace pour adsorber le COD sans blocage de pores et les ETM.

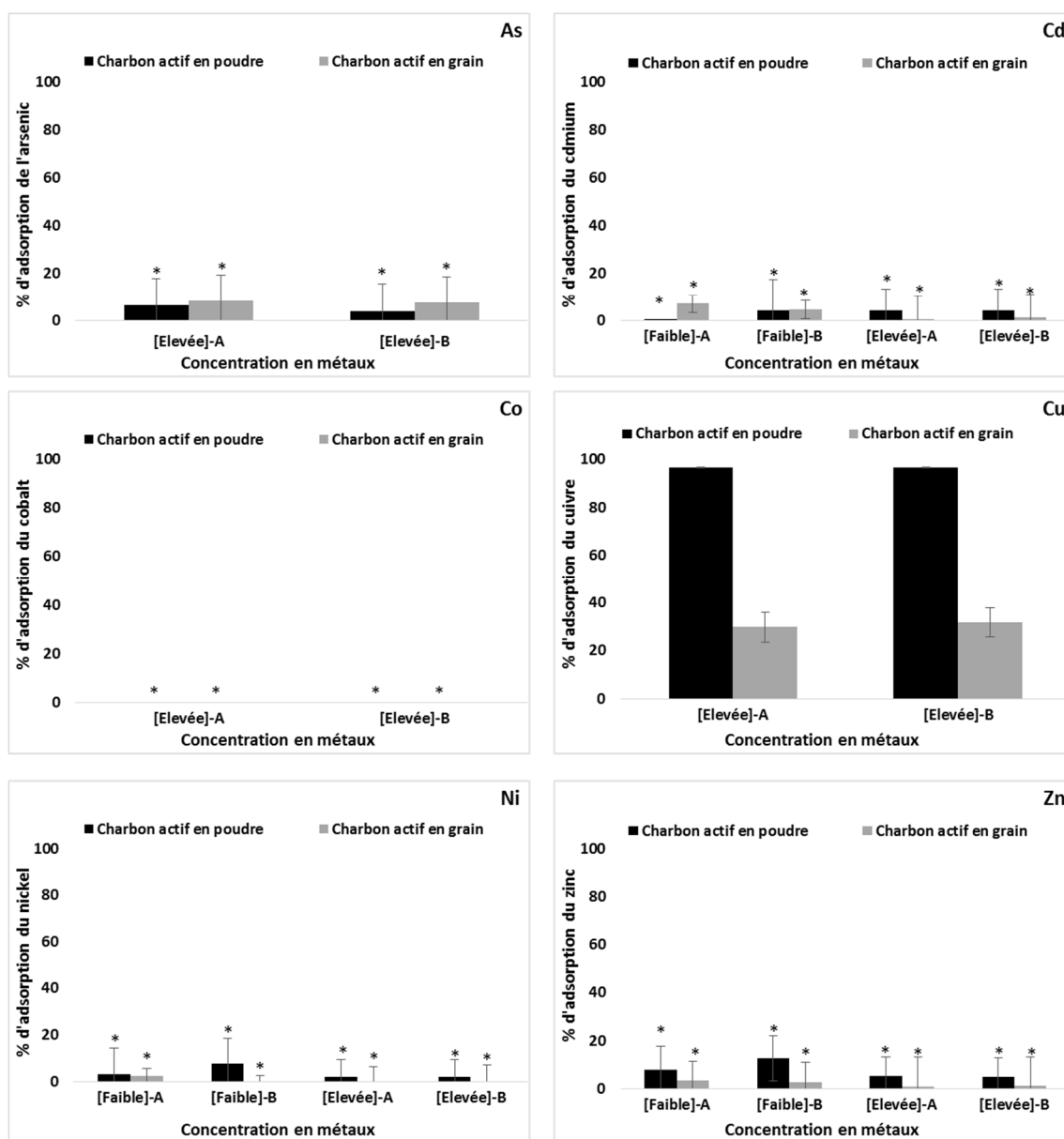


Figure 91 : Pourcentage d'adsorption des ETM par le charbon actif en poudre et en grains (30 mg.L^{-1}) en matrice *Seine-Centre* à pH 7. Les deux valeurs (A et B) des duplicatas sont représentées avec leur incertitude. Le symbole (*) correspondent à un pourcentage d'adsorption nul.

4.2.1.4 Influence de la MOD sur la spéciation des ETM non adsorbés par le charbon actif en poudre

La répartition des ETM selon les fractions labile, inerte et particulaire après adsorption par le charbon actif en poudre a été déterminée en matrices *eau synthétique*, *acides fulviques* et *Seine-Centre* pour le Cd, Ni et Zn au niveau de concentration faible et au niveau de concentration élevé pour le Cd, Co, Cu, Ni et Zn. Les résultats sont présentés en Figure 92.

En matrice minérale, aux deux niveaux de concentration en Cd, Ni et Zn, comme nous l'avons déjà observé au paragraphe 4.2.1.1, la fraction adsorbée est très faible. Concernant ces ETM qui demeurent dans la fraction dissoute, nous pouvons observer ici que la quasi-totalité est sous forme labile. Seul le Cu présente une fraction adsorbée significative de 60% dans la matrice *eau synthétique*. Dans cette matrice, comme pour les autres ETM, le Cu non adsorbé est quasiment intégralement sous forme labile. La proportion très faible de métaux inertes en solution est tout à fait logique étant donné que les complexes entre les ETM et les ligands inorganiques présents dans la matrice *eau synthétique* sont des complexes labiles selon la technique de spéciation utilisée dans cette étude.

Dans les matrices organiques, il apparaît que pour tous les ETM hormis le Co, surtout au niveau de concentration faible, la fraction labile (par rapport à la concentration totale en métal) est plus faible que dans les matrices minérales. Dans certains cas, cette diminution de la fraction labile est uniquement due à une meilleure adsorption sur le CAP en présence de MOD, c'est notamment le cas du :

- Cd dans la matrice *acides fulviques* au niveau de concentration faible,
- Zn dans la matrice *acides fulviques* au niveau de concentration faible,
- Cu dans les matrices *Seine-Centre* et *acides fulviques* au niveau de concentration élevée (le seul pour le Cu).

Dans d'autres cas, la diminution de la fraction labile est due à la complexation en solution par la MOD :

- Zn dans la matrice *Seine-Centre* au niveau de concentration faible,
- Ni dans les matrices *Seine-Centre* et *acides fulviques* au niveau de concentration faible.

Cette diminution de la fraction labile en matrice organique n'est pas observée de manière significative aux concentrations élevées en ETM hormis pour le Cu dont c'est le seul niveau de concentration testé. Nous n'avons pas observé d'influence de la MOD sur la fraction labile du Co, mais pour ce métal, seul le niveau de concentration élevé a été testé. Au niveau de concentration faible en ETM, la diminution de la fraction labile par rapport à la matrice *eau synthétique* est relativement faible pour le cadmium (17-25 %) mais elle est plus importante pour le Ni et le Zn (33-51%) et devient très importante pour le Cu surtout dans la matrice *Seine-Centre* pour laquelle la diminution de la fraction labile atteint 84% contre 29% dans la matrice *acides fulviques*. L'influence de la nature de la MOD sur la fraction labile est ici relativement faible mis à part le cas du Cu.

Ces résultats sont très importants d'un point de vue environnemental. Il apparaît en effet que la MOD a une influence sur la répartition dissous/particulaire des ETM (et donc sur leur

abattement) mais elle va aussi influencer la spéciation en phase dissoute des ETM non abattus et donc rejetés dans le milieu récepteur. C'est particulièrement le cas du Cu pour lequel la diminution de la fraction labile est très importante en présence de MOD et dépend de la nature de la MOD avec une diminution de la fraction labile nettement plus importante dans la matrice *Seine-Centre* par rapport à la matrice acides *fulviques*.

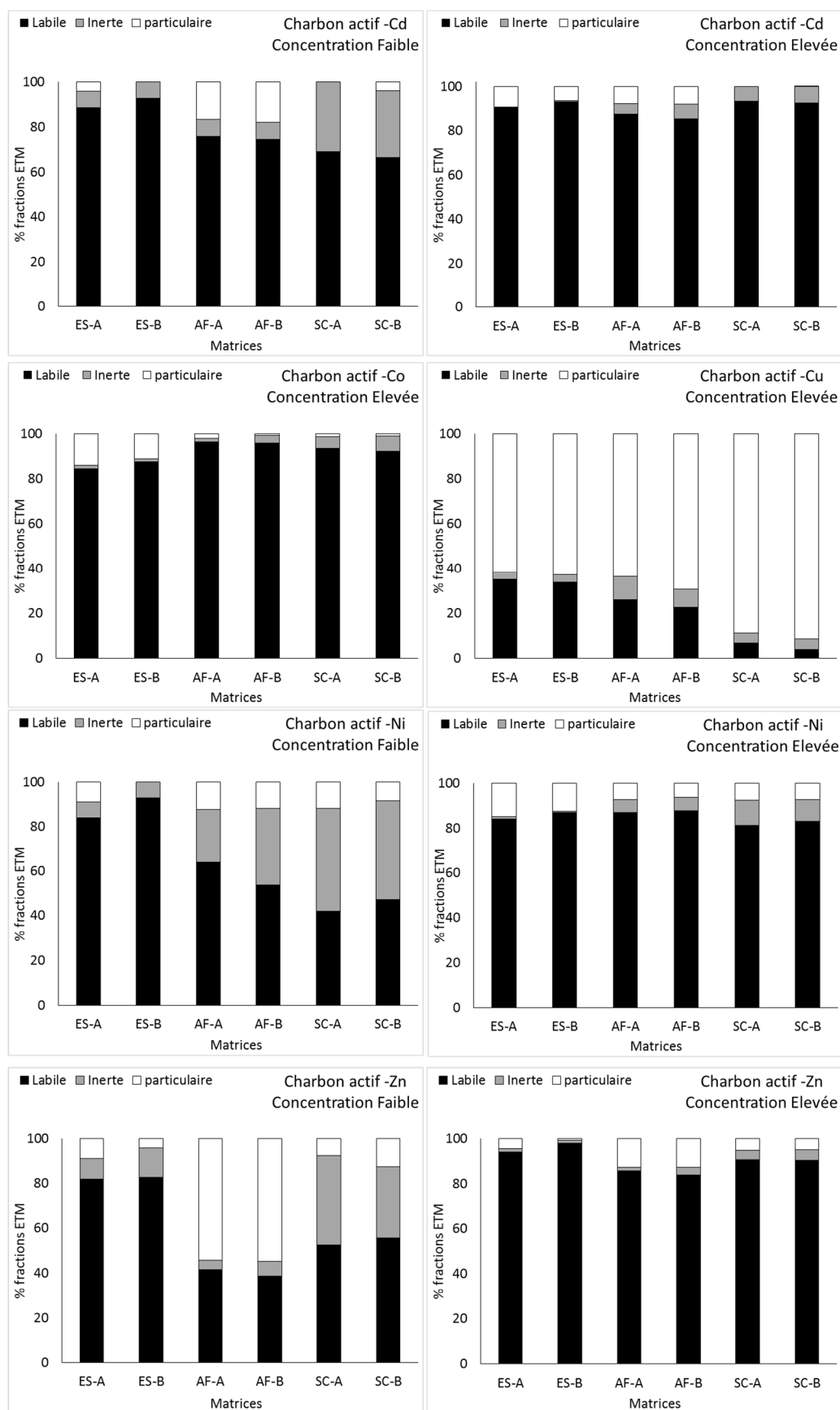


Figure 92 : Pourcentage des ETM en fraction labile, inerte et particulaire après interaction avec le charbon actif en poudre (30 mg.L^{-1}), en matrices eau synthétique (ES)) et en matrices organiques (acides fulviques (AF) et Seine-Centre (SC)). A et B correspondent aux duplicatas de mesure réalisés pour chaque niveau de concentration en ETM, dans les différentes matrices.

4.2.2 Isothermes d'adsorption complètes des métaux (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) par le charbon actif en poudre en matrices d'interactions organiques

4.2.2.1 Résultats et modélisation des isothermes d'adsorption complètes des ETM par le charbon actif en poudre

Les isothermes d'adsorption complètes ont été réalisées pour les deux matrices *acides fulviques* et *Seine-Centre* à pH 7 pour As, Co, Cd, Cu, Ni et Zn. Les résultats sont présentés sous forme de quantités adsorbées (Q_{ads}) exprimées en μmol d'ETM par gramme de CAP, en fonction de la concentration en ETM en phase dissoute (C_e) exprimée en $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Des ajustement non linéaires ont été réalisés à partir des valeurs expérimentales, au total 5 modèles ont été testés. Les valeurs des constantes pour chaque modèle sont présentées dans le Tableau 49, ainsi que les paramètres des tests statistiques réalisés (R^2 , MRPE). Le modèle qui a permis le meilleurs ajustement des valeurs expérimentales dans les deux matrices a été choisi afin de représenter graphiquement les valeurs modélisées et expérimentales. Les résultats sont présentés dans la Figure 93.

En matrice *acides fulviques* l'isotherme d'adsorption expérimentale de l'As(V) a été bien ajustée par la majorité des modèles testés hormis Sips pour lequel la valeur de R^2 est faible (0,4). La valeur la plus faible de MRPE a été évaluée pour le modèle de Koble-Corrigan (1,49). Malgré son R^2 élevé, le modèle de Freundlich n'est pas favorable dans la mesure où la valeur de $1/n$ est supérieure à 1. Le modèle de Koble-corrigan a mieux ajusté les concentrations élevées par rapport au modèle de Langmuir. Le modèle de Koble-Corrigan a par conséquent été choisi pour être représenté graphiquement avec les données expérimentales. En matrice *Seine-Centre*, les ajustements par les modèles de Langmuir, Sips et Freundlich ne sont pas satisfaisants. Afin de comparer l'adsorption de l'As dans les deux matrices organiques, le modèle de Koble-Corrigan a donc été choisi. Les valeurs de la constante de Koble-Corrigan (K_k) sont de 0,63 pour l'adsorption en matrice *acides fulviques* et de 0,01 en matrice *Seine-Centre*. Cela confirme les résultats précédents des isothermes simplifiées pour lesquelles il n'y avait quasiment pas d'adsorption de l'As(V) dans la matrice *Seine-Centre*. Concernant le type d'isotherme, il est assez difficile de trancher étant donnée la dispersion des points expérimentaux (surtout pour les premiers points), ces isothermes expérimentales d'adsorption de l'As (V) pourraient être de type L en matrice *acides fulviques* et de type L ou S en matrice *Seine-Centre*.

L'isotherme d'adsorption expérimentale du Cd en matrice *acides fulviques* a été bien ajustée par les modèles de Koble-Corrigan et Sips. En matrice *Seine-Centre* l'isotherme d'adsorption a été bien ajustée par les modèles de Freundlich, Langmuir et Sips. Le modèle de Sips a été choisi pour représenter graphiquement les valeurs modélisées. Les valeurs des constantes de Sips sont de 16,9 en matrice *acides fulviques* et de 1,43 en matrice *Seine-Centre*. La quantité maximale de Cd adsorbée est supérieure d'un facteur 4 en matrice *acides fulviques* par rapport à l'adsorption en matrice *Seine-Centre*. L'allure de l'isotherme d'adsorption du Cd en matrice *acides fulviques* est du type C tandis qu'il est difficile d'attribuer un type d'isotherme à l'isotherme d'adsorption expérimentale *Seine-Centre* étant données les faibles quantités adsorbées et la dispersion des points.

L'isotherme d'adsorption expérimentale du Co en matrice *acides fulviques*, a été correctement ajustée par les modèles de Koble-Corrigan et Sips. En matrice *Seine-Centre* l'adsorption du Co est quasiment nulle et n'a été correctement modélisée par aucun modèle. La quantité maximale d'adsorption mesurée en matrice *acides fulviques* est de $6,17 \mu\text{mol.g}^{-1}$ et en

matrice *Seine-Centre* $0,12 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Le Co est faiblement adsorbé par le charbon actif en matrice *acides fulviques* et n'est quasiment pas adsorbé en matrice *Seine-Centre*. Etant donnée la dispersion assez importante des premiers points de l'isotherme d'adsorption expérimentale du Co en matrice *acides fulviques*, il est difficile de lui attribuer un type d'isotherme. Le cas est similaire pour l'isotherme d'adsorption en matrice *Seine-Centre*.

L'isotherme d'adsorption du Cu en matrice *acides fulviques* a été bien ajustée par les modèles de Freundlich et Langmuir. La plus faible valeur de MRPE est obtenue pour le modèle de Freundlich. La valeur de la constante k_F est de 59,4 en matrice *acides fulviques*. En matrice *Seine-Centre* l'isotherme du Cu a été ajustée de manière satisfaisante uniquement par le modèle de Koble-Corrigan. La valeur de la constante (kk) en matrice *Seine-Centre* est de 80,5. Comme il y n'a aucun modèle commun ayant modélisé correctement l'adsorption du Cu dans les deux matrices, seules les valeurs de quantité maximale adsorbée (Q_{ads}) ont pu être comparées. Dans la matrice *Seine-Centre*, il y a 36% d'adsorption supplémentaire par rapport à la matrice *acides fulviques*. Non seulement la quantité d'adsorption est différente mais l'allure des courbes d'adsorption est distincte entre les deux matrices. L'isotherme d'adsorption du Cu en matrice *acides fulviques* à une allure proche du type C. Nous obtenons d'ailleurs une valeur de $1/n$ du modèle Freundlich de 0,91 qui est très proche de 1 confirmant une forte proximité avec le modèle linéaire. Pour l'adsorption du Cu en matrice *Seine-Centre* l'allure de la courbe n'est pas linéaire. La pente de l'isotherme d'adsorption semble augmenter aux concentrations plus élevées en Cu ce qui correspondrait à une isotherme de type S. Cependant, il convient de noter que cette tendance dépend très fortement du dernier point, si l'on ne tient pas compte de ce dernier point, l'isotherme d'adsorption pourrait alors être de type L.

L'isotherme d'adsorption du Ni en matrice *acides fulviques* a été ajustée de manière satisfaisante par les modèles de Freundlich, Koble-Corrigan et Langmuir. Le modèle de Koble-Corrigan présente la valeur de MRPE la plus faible (-0,32). En matrice *Seine-Centre* l'isotherme d'adsorption a été ajustée par les modèles de Freundlich et Langmuir avec la plus faible valeur de MRPE (0,07) pour le modèle de Freundlich. Les modèles de Freundlich et Langmuir ont bien ajusté l'isotherme adsorption du Ni dans les deux matrices mais le modèle de Langmuir a été choisi afin de comparer l'adsorption dans les deux matrices dans la mesure où les constantes de Freundlich sont plus difficilement comparables car elles dépendent aussi de la valeur de n . Les valeurs de la constante de Langmuir sont respectivement de 0,03 et 0,01 pour les matrices *acides fulviques* et *Seine-Centre*. L'allure des deux isothermes d'adsorption semble être de type L.

L'isotherme d'adsorption du Zn en matrice *acides fulviques* a été correctement modélisée par les modèles de Freundlich, Koble-Corrigan et Langmuir avec un R^2 de 0,99. Les valeurs de MRPE sont faibles, 0,01 pour les modèles de Langmuir et Freundlich et 0,04 pour le modèle de Koble-Corrigan. En matrice *Seine-Centre* l'adsorption est plus faible et il y a une dispersion importante des points. Cela entraîne un ajustement très médiocre de cette isotherme d'adsorption par les différents modèles testés ($R^2 < 0,5$). Nous avons donc comparé la quantité maximale expérimentale de Zn adsorbée pour les deux matrices. Cette valeur est de $42,9 \mu\text{mol.g}^{-1}$ dans la matrice *acides fulviques* et de $11,9 \mu\text{mol.g}^{-1}$ dans la matrice *Seine-Centre*. La quantité maximale adsorbée de Zn est presque quatre fois supérieure dans la matrice *acides fulviques* comparée à la matrice *Seine-Centre*. L'allure de l'isotherme d'adsorption du Zn en matrice *acides fulviques* est du type C tandis que pour la matrice *Seine-Centre*, elle n'a pas pu être déterminée en raison de la dispersion des points expérimentaux.

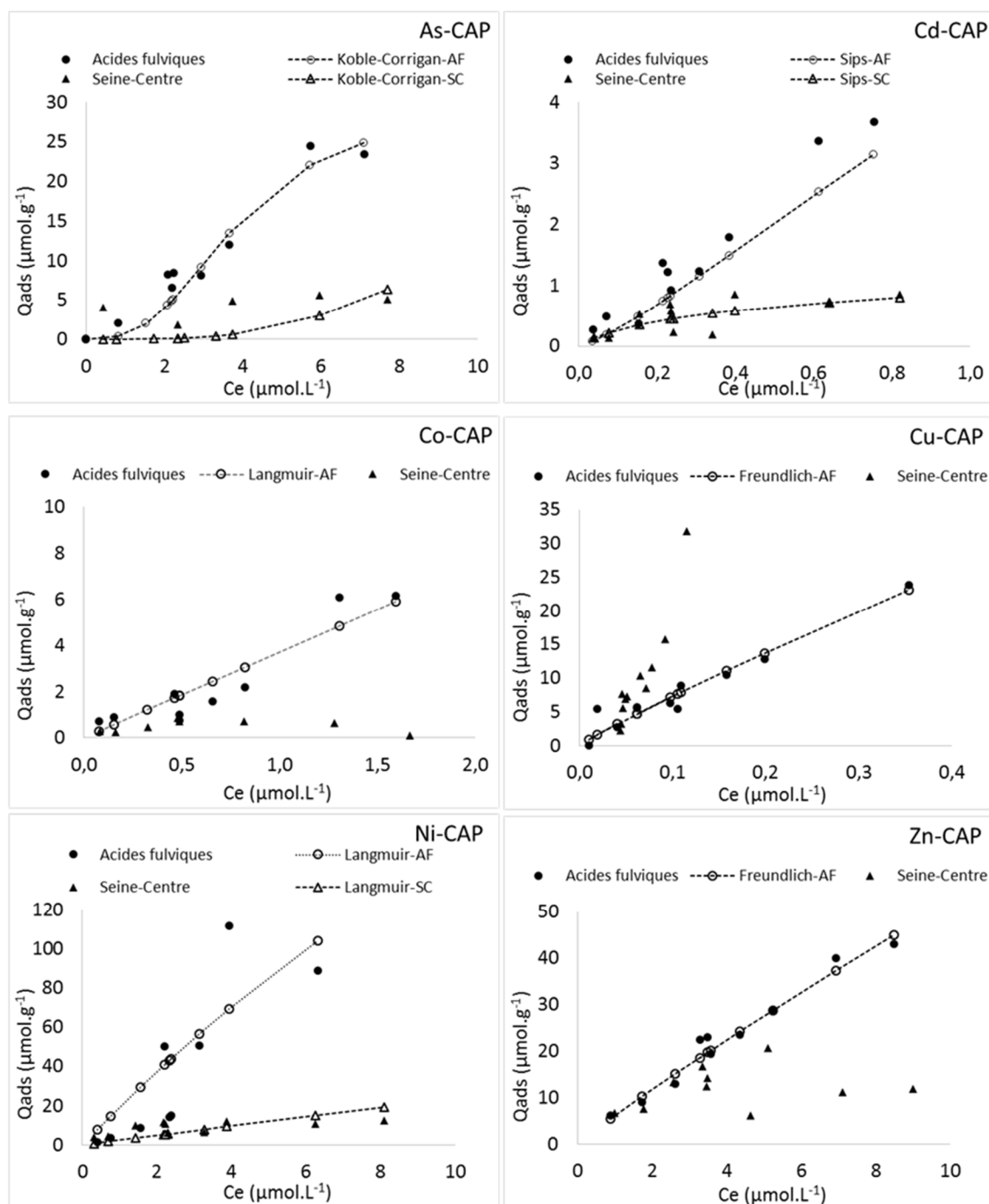


Figure 93 : Isothermes d'adsorption des micropolluants (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) par le charbon actif en poudre (30 mg.L^{-1}) à pH 7 en matrice *acides fulviques* et *Seine-Centre* avec les valeurs expérimentales (Q_{ads} mesurées) et valeurs modélisées par les modèles choisis.

Tableau 49 : Paramètres de modélisation des isothermes d'adsorption des ETM (As, Cd, Co, Cu, Ni et Zn) par le charbon actif en poudre dans les matrices *acides fulviques* (AF) et *Seine-Centre* (SC).

Modèles	As-AF	As-SC	Cd-AF	Cd-SC	Co-AF	Co-SC	Cu-AF	Cu-SC	Ni-AF	Ni-SC	Zn-AF	Zn-SC
Freundlich	R ²			0,73			0,94		0,86	0,86	0,99	
	Kf			0,95			59,4		17,41	3,80	6,16	
	n			1,98			1,10		1,01	1,28	1,08	
	1/n			0,50			0,91		0,99	0,78	0,93	
	MRPE			-0,34			0,04		-1,29	0,07	0,01	
Koble-Corrigan	R ²	0,98	0,85	0,99		0,97		0,98	0,94		0,99	
	Kk	0,63	0,01	7,07		8,10		80,5	2,10		5,33	
	α	2,82	3,51	1,28		3,58		1,03	4,28		1,20	
	ak	0,02	0,00	0,42		1,06		-6,67	0,02		0,04	
	MRPE	1,49	0,82	0,08		0,40		-0,04	-0,32		0,04	
Langmuir 1 site	R ²	0,95			0,73		0,98		0,87	0,87	0,99	
	C ₀	7611			1,12		270,2		598	276	337	
	K _L	0,00			3,18		0,27		0,03	0,01	0,02	
	RL	0,22			0,22		0,01		0,05	0,28	0,14	
	MRPE	3,25			-0,29		0,08		-1,48	0,25	0,01	
Sips	R ²			0,99	0,73	0,97						
	Kk			16,9	1,43	7,62						
	α			0,42	1,62	1,06						
	ak			1,28	0,82	3,58						
	MRPE			0,27	-0,23	0,46						

Le K_D a été calculé pour les quatre premiers points des isothermes d'adsorption expérimentales. Les valeurs moyennes du $\log K_D$ sont représentées en Figure 97. Le $\log K_D$ le plus important est obtenu avec le Cu qui présente des valeurs de $4,48 \pm 0,01$ en matrice *Seine-Centre* et de $4,30 \pm 0,09$ en matrice *acides fulviques*. Les valeurs de $\log K_D$ pour le niveau de concentration faible en ETM sont différentes entre les deux matrices organiques, avec des valeurs de $\log K_D$ plus importantes en matrice *acides fulviques* pour l'As(V) ($3,47 \pm 0,07$ (AF) et $2,87$ (SC)), Cd ($3,60 \pm 0,18$ (AF) et $3,29 \pm 0,20$ (SC)), Co ($3,45 \pm 0,26$ (AF) et $3,13 \pm 0,04$ (SC)) et Zn ($3,68 \pm 0,05$ (AF) et $3,57 \pm 0,06$ (SC)). En matrice *acides fulviques* l'écart-type est important et si on prend en compte cette variabilité, l'écart des valeurs de $\log K_D$ entre les deux matrices est faible voire non significatif pour le Cd, Co, Cu, Ni et Zn. L'As(V) est l'unique élément pour lequel la valeur de $\log K_D$ est significativement inférieure en matrice *Seine-Centre*. Les différents ETM présentent des valeurs de $\log K_D$ très proches mis à part le Cu pour lequel la valeur de $\log K_D$ est significativement supérieure à celles des autres ETM.

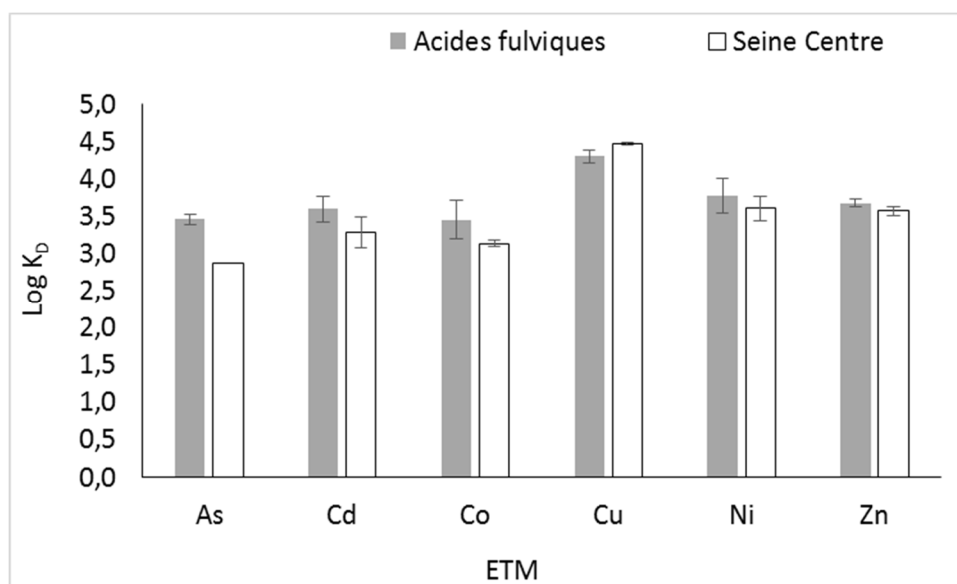


Figure 94 : Valeur de log K_D des ETM lors de l'adsorption par le charbon actif en poudre en matrice *Seine-Centre*, *acides fulviques*.

4.2.2.2 Influence de la concentration en ETM sur l'adsorption de la MOD par le CAP

Afin de vérifier l'influence des ETM sur l'adsorption du COD par le CAP, la concentration en COD, l'absorbance UV (254 nm) et les valeurs de SUVA qui en découlent ont été mesurées avant et à la fin de la mise en contact MOD/CAP/ETM et ce pour toutes les concentrations en ETM utilisées pour les isothermes d'adsorption complètes. Les résultats sont présentés Figure 95.

La fraction du COD adsorbée par le CAP est de $42,2 \pm 5,3\%$ en matrice *Seine-centre* et de $22,3 \pm 2,1\%$ en matrice *acides fulviques*. Il y n'a pas d'influence significative de l'augmentation de la concentration en ETM sur l'adsorption du COD par le CAP. La quantité adsorbée de COD moyenne pour tous les échantillons en présence de ETM est de $50 \pm 6 \text{ mgC.g}^{-1}$ en matrice *acides fulviques* et de $56 \pm 11 \text{ mgC.g}^{-1}$ en matrice *Seine-Centre*.

Nous pouvons constater toutefois qu'il y a une diminution du SUVA après adsorption du COD par le CAP comparé au SUVA de la MOD contenue dans la matrice avant adsorption sur le CAP. La valeur du SUVA a diminué de $2,15 \text{ m}^{-1}.\text{L.mgC}^{-1}$ initialement à une moyenne de $1,3 \pm 0,1$ pour la matrice *Seine-Centre*. En matrice *acides fulviques* la valeur du SUVA initiale avant interaction était de $4,9 \text{ m}^{-1}.\text{L.mgC}^{-1}$ et après adsorption de $4,2 \pm 0,2 \text{ m}^{-1}.\text{L.mgC}^{-1}$. Ces valeurs correspondent à une diminution d'environ 40% pour les interactions en matrice *Seine-Centre* et de 15% en *acides fulviques*. Il y a un fractionnement de la MOD plus important en matrice de *Seine-Centre*, cela est dû à une adsorption plus importante de la fraction aromatique de la MOD. Comme pour la fraction adsorbée de COD, le SUVA n'est pas influencé par la concentration en en ETM.

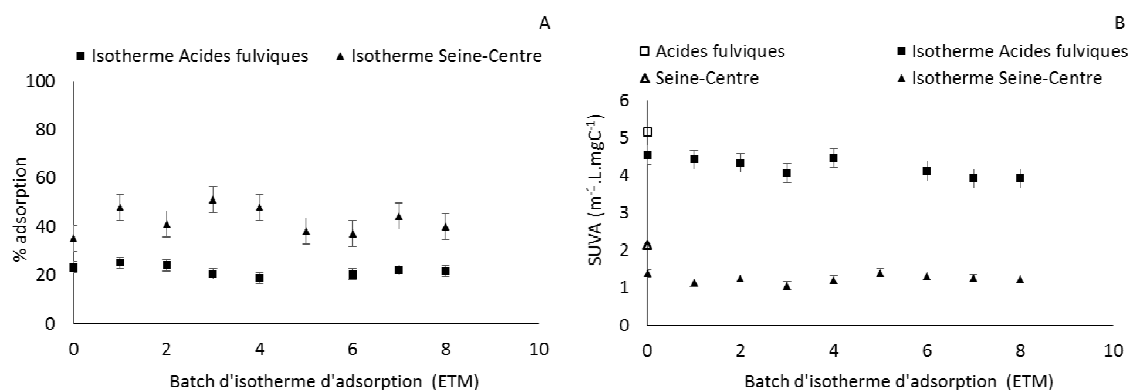


Figure 95 : Pourcentage d'adsorption du COD (A) par le CAP (30 mg.L⁻¹) et SUVA (B) de la MOD dans les matrices *acides fulviques* et *Seine-Centre* dans les différents batchs utilisés pour les isothermes d'adsorption complètes (concentrations croissantes dans les batchs numérotées 1 à 8). Le batch 0 est avant l'ajout d'ETM

Nous pouvons toutefois constater d'après les résultats de fluorescence 3D (Tableau 50) que si l'abattement des bandes α et α' liées aux substances humiques est très important (-70%), il y a également un abattement important de la bande γ liée aux structures protéiniques (-40%), cela signifie donc qu'il y a également une adsorption de la MOD peu aromatique sur la CAP. L'influence des ETM sur le fractionnement observé en fluorescence est assez faible, les abattements des bandes après adsorption de la MOD varient très peu selon la présence ou non de métaux.

Tableau 50 : Valeurs des pics de fluorescence 3D de la matrice *acides fulviques* et *Seine-Centre* avec métaux avant et après interaction avec CAP (30 mg.L⁻¹). Les ETM sont au niveau de concentration élevée.

Intensités des bandes (A.U)	Seine Centre			
	Sans ETM		ETM concentration élevée	
	Avant	après interaction	Avant	après interaction
α	196	59,8	189	54,7
α'	193	60,1	180	58,1
β	182	59,3	174	54,2
γ	115	55,5	129	74,6

4.2.3 Discussion sur l'influence de la MOD sur l'adsorption des ETM par le CAP

Dans le cas de l'As(V), Cd, Co, Ni, Zn, l'adsorption est plus importante en matrice *acides fulviques* qu'en matrice *Seine-Centre* et qu'en matrice *eau synthétique*. Plusieurs hypothèses peuvent être faites pour expliquer cela. Il est possible que les complexes ETM-acides fulviques s'adsorbent plus facilement sur le CAP que les complexes MOD urbaine-ETM. Il est possible également que les acides fulviques adsorbés à la surface du CAP changent les propriétés de surface du solide et augmentent le nombre de sites fixateurs d'ETM à la surface du CAP. Il est possible que l'adsorption plus faible des ETM observée en matrice *Seine-Centre* soit dû à un maintien en solution des ETM sous forme complexée avec la MOD urbaine.

Dans le cas du Cu, contrairement aux autres ETM, l'adsorption est plus forte en matrice *Seine-Centre* qu'en matrice *acides fulviques*.

Pour compléter les explications, il est important de s'intéresser aux fractions de la MOD de Seine-Centre qui sont préférentiellement adsorbées par le charbon actif. Nous avons montré (Chapitre I :4.4.2.2 et Chapitre III :3.3.2.2) qu'il existe un fractionnement de la MOD avec une adsorption plus importante de la fraction plus aromatique ce qui explique la diminution du SUVA. Or la fraction plus aromatique est composée des fractions de la MOD plus hydrophobes. Comme mentionné précédemment les sites à forte affinité pour le Cu se trouvent principalement dans la fraction plus hydrophile à caractère plus protéinique et riche en azote et en soufre. Il est possible que ce soit aussi cette fraction plus hydrophile qui soit moins adsorbée par le CAP vu la diminution du SUVA.

4.3 Caractérisation de l'adsorption des HAP par le charbon actif en poudre en matrices d'interaction minérales et organiques

Les isothermes d'adsorption des HAP par le charbon actif en poudre dans les matrices minérales (*ultra-pure, eau synthétique*) et organiques (*acides fulviques* et *Seine-Centre*) ont été réalisées à une concentration en CAP de 100 mg.L⁻¹ avec un temps d'interaction de 72 heures. Les résultats d'adsorption du pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène et benzo[a]pyrène sont présentés et commentés. Dans le cas des autres HAP (indéno[1,2,3]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène et benzo[g,h,i]pérylène), nous avons considéré que les rendements d'extraction étaient trop faibles (30%) entraînant des doutes sur la qualité des analyses. Nous avons donc choisi de ne pas présenter les résultats obtenus pour ces HAP. Pour les HAP, seules les isothermes d'adsorption simplifiées ont été réalisées. Les résultats sont présentés en pourcentage d'adsorption des HAP pour les interactions avec 100 mg.L⁻¹ de CAP en Figure 96.

4.3.1 Les isothermes d'adsorption simplifiées

Pour ces isothermes simplifiées, deux concentrations en HAP ont été choisies : 250 et 500 ng.L⁻¹. Dans le cas des interactions réalisées en matrice minérale à une concentration en CAP de 100 mg.L⁻¹, l'adsorption des HAP est supérieure à 85% aux deux concentrations étudiées.

En matrice *acides fulviques* l'adsorption à une faible concentration en HAP est d'environ 80% pour le pyrène, benzo[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène et benzo[k]fluoranthène et elle est supérieure à 90% pour le chrysène et le benzo[a]pyrène. À la concentration la plus élevée en HAP, l'adsorption est plus élevée à plus de 90% pour tous les HAP.

En matrice *Seine-Centre*, l'adsorption à une faible concentration en HAP est d'environ 60% pour le pyrène et le benzo[a]pyrène, de 70% pour le chrysène et le benzo[b]fluoranthène et de 80% pour le benzo[k]fluoranthène et le benzo[a]anthracène. À la concentration la plus élevée en HAP, comme dans le cas de la matrice *acides fulviques*, l'adsorption est plus importante et les HAP sont adsorbés à plus de 85% par le CAP.

À une faible concentration en HAP il y a plus d'adsorption en matrice minérale qu'en matrice organique. En matrices organiques, l'adsorption est plus importante en matrice *acides fulviques* pour les HAP (pyrène, chrysène, benzo[b]fluoranthène et benzo[a]pyrène) qu'en matrice *Seine-Centre*. Il y a environ 20% d'adsorption en plus en matrice *acides fulviques* qu'en matrice *Seine-Centre*.

À la concentration la plus élevée en HAP (500ng.L⁻¹), le pourcentage d'adsorption est très élevé et quasiment équivalent dans toutes les matrices testées.

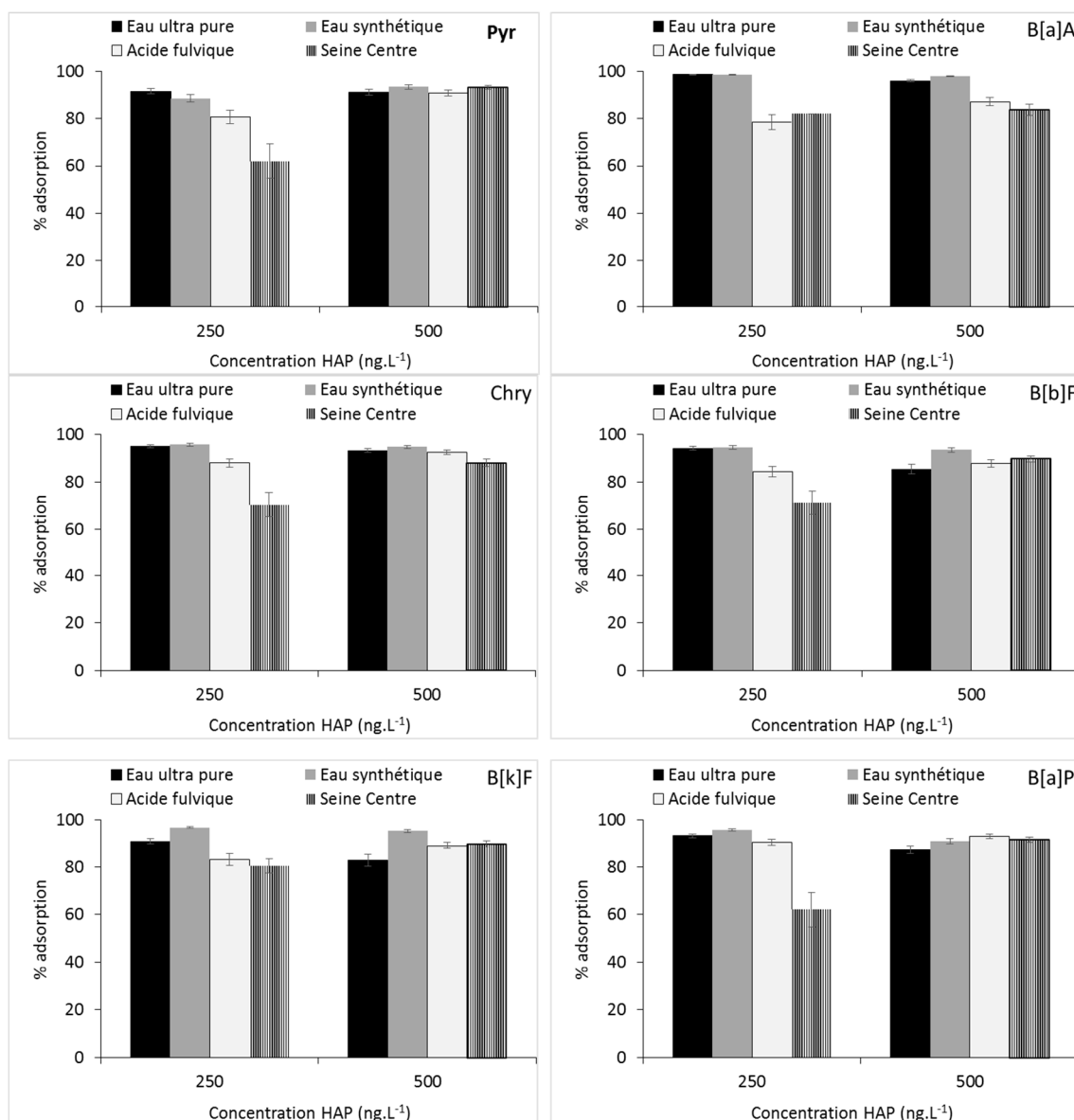


Figure 96 : Pourcentage d'adsorption des HAP (250ng.L⁻¹ et 500ng.L⁻¹) par le charbon actif en poudre (100 mg.L⁻¹) en matrices *Seine-Centre*, *acides fulviques*, *eau ultra-pure* et *eau synthétique*.

Il apparaît que dans le cas des matrices organiques et surtout dans le cas de la matrice *Seine-Centre*, l'adsorption des HAP est un peu moins importante qu'en matrices minérales. Cela pourrait être dû à un maintien en solution des HAP en matrice *Seine-Centre* mais il est étonnant que cela se produise plus en matrice *Seine-Centre* qu'en matrice *acides fulviques* alors que les associations HAP-acides fulviques sont sans doute plus importantes que les associations HAP-MOD urbaine. Pour mieux comprendre ces processus, il serait très intéressant de vérifier si, comme nous le supposons, les associations entre les HAP et les acides fulviques sont plus fortes que les associations entre les HAP et la MOD urbaine. Cela pourrait être effectué prochainement grâce à l'utilisation de la SPME couplée à la GC/MSMS (De Perre et al., 2009), en effet la méthodologie a été développée au LEESU et est prête à l'emploi.

Le K_D a été calculé pour tous les tests d'adsorption réalisés ci-dessus. Les valeurs de $\log K_D$ en fonction du $\log K_{OW}$ des HAP sont représentées en Figure 97. Les valeurs de $\log K_D$ sont plus importantes en matrices minérales qu'en matrices organiques. A une concentration plus élevée en HAP, les différences de valeurs de $\log K_D$ sont plus faibles entre les matrices minérales et organiques. En matrices organiques, les valeurs de K_D pour le niveau de concentration faible en HAP sont différentes entre les deux matrices, avec des valeurs de $\log K_D$ plus importantes en matrice *acides fulviques* pour les HAP dont le $\log K_{OW}$ est compris entre 5,3 à 6. À une concentration plus élevée en HAP, les valeurs de $\log K_D$ sont similaires pour les deux matrices organiques.

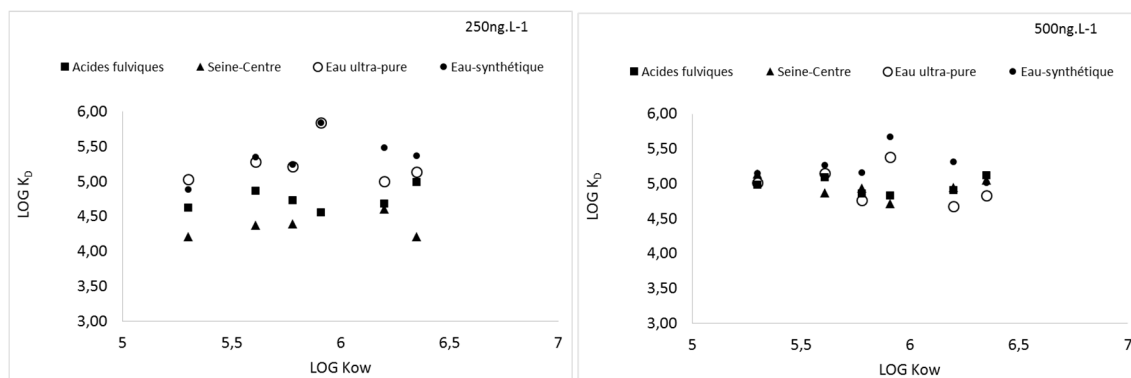


Figure 97 : Distribution du $\log K_D$ des HAP après adsorption par le charbon actif en poudre en matrice *Seine-Centre*, *acides fulviques*, *eau ultra-pure* et *eau synthétique*.

4.3.2 Discussion à propos de l'influence de la MOD sur l'adsorption des HAP par le CAP

Il apparaît que dans le cas des matrices organiques et surtout dans le cas de la matrice *Seine-Centre*, l'adsorption des HAP est un peu moins importante qu'en matrices minérales. Il apparaît également que cette adsorption plus faible est observée à faible concentration en HAP. A concentration plus élevée en HAP, l'adsorption est similaire dans toutes les matrices. Les mécanismes à l'origine de cette plus faible adsorption en matrices *Seine-Centre* à faible concentration en HAP sont potentiellement multiples. Il pourrait s'agir d'un phénomène de maintien en solution par la formation d'associations MOD-HAP. En effet, l'augmentation de la concentration en HAP rend plus difficile leur maintien en solution par la MOD non adsorbée en raison d'une possible saturation des sites d'interactions avec la MOD défavorisant les associations MOD-HAP. Les HAP libres en solution peuvent dès lors s'adsorber plus facilement sur le CAP. Toutefois, ce phénomène devrait être plutôt observé en matrice *acides fulviques* dans la mesure où cette MOD est plus susceptible de former des associations avec les HAP. C'est d'ailleurs ce que nous avons observé dans le cas de l'adsorption des HAP sur la MMT (Figure 73). Dans le cas de la goethite, nous avons observé une situation similaire (en plus marquée) à celle observée ici dans le cas du CAP (Figure 70).

Au contraire, l'hypothèse de la compétition entre la MOD et les HAP pour l'adsorption sur le CAP devrait conduire à un pourcentage d'adsorption plus faible des HAP à forte concentration. En effet les HAP en surplus (à forte concentration par rapport à la faible concentration) auront plus de difficultés à s'adsorber en raison de la plus grande rareté des sites d'adsorption possible sur le CAP.

Afin de valider l'une ou l'autre des ces hypothèses, il aurait été intéressant de réaliser des isothermes d'adsorption à des conditions favorisant une adsorption plus faible des HAP. En effet, dans les conditions choisies ici l'adsorption est proche de 100%. Il a été décidé de réaliser des tests supplémentaires afin d'adapter la concentration en HAP et en CAP dans le but d'obtenir une adsorption plus faible ce qui permettra d'étudier de manière plus satisfaisante la possible influence de la nature de la MOD dans l'adsorption des HAP par le CAP. Des études supplémentaires de spéciation en phase dissoute ont aussi été réalisées afin de définir si les HAP s'associent plus fortement avec la MOD urbaine ou avec les acides fulviques. Ces tests ont été réalisés dans trois matrices organiques (*acides fulviques*, *Seine-Centre* et *Seine-Aval*) et deux matrices minérales (*eau ultra-pure* et *eau synthétique*). La technique de microextraction sur phase solide (SPME) a été choisie, les résultats sont en cours d'analyse et seront valorisés ultérieurement.

4.4 Caractérisation de l'adsorption des produits pharmaceutiques par le charbon actif en poudre en matrices d'interactions minérale et organiques

4.4.1 Les isothermes d'adsorption simplifiées

Les interactions entre les produits pharmaceutiques (PP) et le charbon actif en poudre ont été étudiées à deux durées de mise en contact (30 minutes et 72 heures) à différentes concentrations en PP (paragraphe 3.5.1) et à une concentration de 10 mg.L⁻¹ en CAP dans les matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*.

Au cours de l'analyse, dans le cas de la matrice *eau ultra-pure*, il y a eu une perte importante de l'étalon interne utilisé pour corriger l'aire de l'OFLOX entraînant un doute sur la qualité des résultats obtenus pour cette molécule. Les résultats relatifs à l'OFLOX en matrice *eau ultra-pure* ne seront donc pas présentés. Les résultats relatifs au SMX ont aussi été éliminés dans la mesure où la plupart des valeurs mesurées sont en dessous de la limite de quantification.

4.4.1.1 Tests d'adsorption réalisés à 30 minutes d'interaction

Les pourcentages d'adsorption obtenus à 30 minutes d'interaction sont présentés dans la Figure 98. Les PP ont été séparées en trois groupes de molécules en fonction de l'influence de la MOD sur le pourcentage d'adsorption. Le groupe (A) pour la carbamazépine (CAR), le triméthoprim (TMP), l'atenolol (ATEN) et l'ofloxacine (OFLOX) ; le groupe (B) composé du paracétamol (PCM), de l'oxazepam (OX) et du lorazepam (LZP) ; et le groupe (C) composé par le roxithromycine (RMX), l'érythromycine (ERY), la sulfadiazine (SDZ), le diclofénac (DIC) et l'ibuprofène (IBU).

En matrice *eau ultra-pure*, il y a plus de 85% d'adsorption pour toutes les molécules pharmaceutiques listées dans les groupes A, B et C.

En matrice *acides fulviques* l'adsorption est comprise entre 81-91% pour les molécules du groupe A. Le maximum d'adsorption est pour le triméthoprim avec 91% d'adsorption. L'adsorption des molécules du groupe B est plus faible avec des valeurs qui se situent entre 30 et 45%. Pour les molécules du groupe C, l'adsorption est quasi nulle hormis pour le roxithromycine qui a été adsorbé à 23%.

En matrice *Seine-Centre*, la fraction adsorbée des molécules varie entre 44 et 52% pour le groupe A, et entre 14 et 29% pour les molécules du groupe B. Pour les molécules du groupe C, l'adsorption est très faible et varie entre 10 et 24%.

Pour les molécules du groupe A, l'adsorption en matrice *eau ultra-pure* et en matrice *acides fulviques* est quasiment identique avec un écart de moins de 10%. Par contre l'adsorption en matrice *Seine-Centre* est nettement plus faible. Par rapport à la matrice *acides fulviques*, l'adsorption en matrice *Seine-Centre* diminue de -44%. Par exemple, dans le cas du triméthoprime, l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption est très importante avec 107% d'adsorption en moins en matrice *Seine-Centre* par rapport à la matrice *acides fulviques*.

Pour les molécules du groupe B, il y a plus d'adsorption en matrice minérale qu'en matrice *acides fulviques* et *Seine-Centre*. L'adsorption est quasiment totale en matrice minérale alors qu'elle est nettement plus faible en matrices *acides fulviques* (44 à 68%) et en matrice *Seine-Centre* (66 à 84%). Contrairement aux molécules du groupe A, la MOD, quelle que soit sa nature, entraîne une diminution de l'adsorption même si la MOD de la matrice *Seine-Centre* présente l'effet le plus important.

Cet effet de la MOD est accentué pour les molécules du groupe C avec une adsorption très forte en matrice minérale et une adsorption faible à quasi-nulle dans les deux matrices organiques.

Il apparaît donc un effet très fort de la matière organique qui tend à diminuer l'adsorption des PP par rapport à la matrice *eau ultra-pure*. L'effet de la MO n'est cependant pas identique pour toutes les molécules et dépend de la nature la MO.

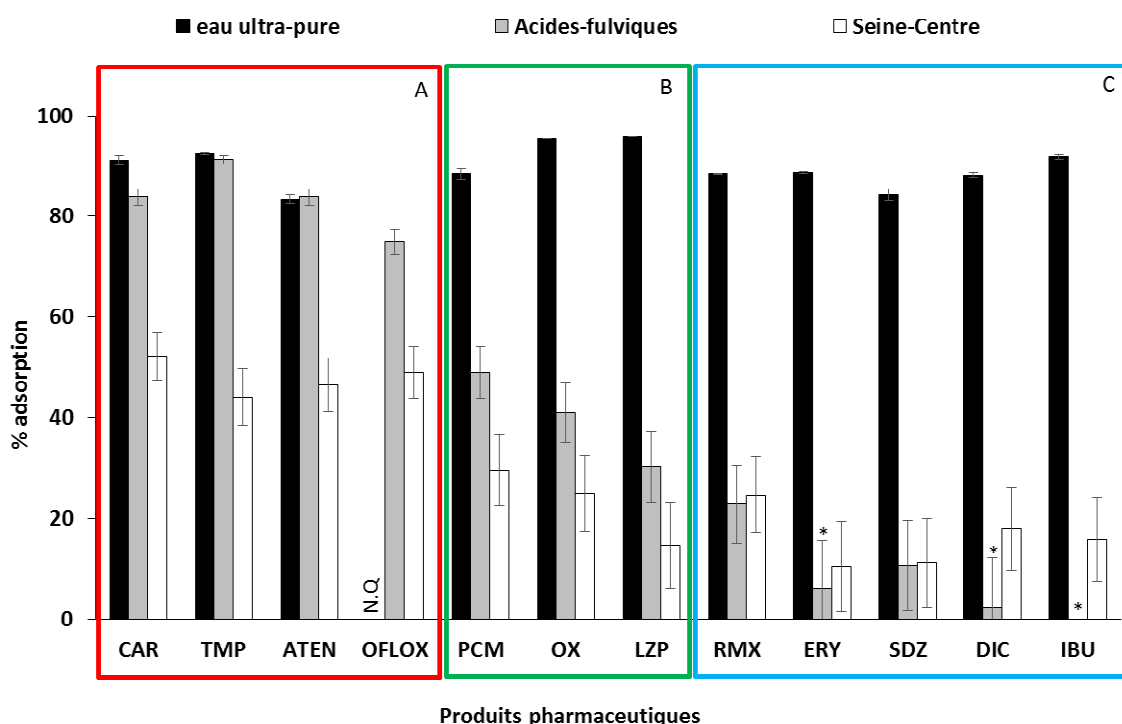


Figure 98 : Adsorption des produits pharmaceutiques par le charbon actif en poudre à 30 minutes d'interaction dans trois types de matrice (*eau ultra-pure*, *Seine-Centre* et *acides fulviques*)

Les résultats obtenus ici pour la matrice *Seine-Centre* et les résultats d'abattement obtenus à l'échelle du pilote CarboPlus dans le cadre de la thèse de Romain Mailler montrent des résultats tout à fait comparables en ce qui concerne l'adsorption des différentes molécules. Le PCM et l'IBU sont faiblement abattus (<30%) par le pilote, comme dans l'étude en laboratoire. Les substances qui ont été le mieux abattues dans le pilote sont l'ATEN (86-92%), le TMP (84-98%), la CAR (86-97%), l'OX (82-91%), l'OFLOX (63-89%) tandis que le PCM et l'IBU sont faiblement abattus (<30%), ce qui est en accord avec nos résultats obtenus en laboratoire. Par contre le DIC (72-85%) est l'une des molécules les mieux abattues à l'échelle du pilote ce qui n'est pas le cas dans notre étude.

Ce qui diffère entre notre étude et l'étude réalisée en pilote, ce sont les pourcentages d'adsorption nettement plus élevés dans le pilote. Cela peut être dû aux concentrations en PP un peu plus élevées utilisées dans notre étude. Par exemple la concentration en DIC en rejet de STEP était de $(184 \pm 91 \text{ ng.L}^{-1})$ dans l'étude de Romain Mailler et de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans notre étude. Une autre différence est la présence dans le pilote CarboPlus d'un lit de CAP usagé (10-20 g.m³) en plus de l'ajout en continu d'une dose de 10 mg.L⁻¹ de CAP neuf. Ce CAP usagé peut contribuer à l'adsorption des micropolluants.

4.4.1.2 Influence du temps d'interaction sur l'adsorption des produits pharmaceutiques sur le CAP

Les pourcentages d'adsorption des tests réalisés à 72 heures sont présentés en Figure 99 et sont à comparer à ceux obtenus pour des interactions de 30 min présentés en Figure 98. Les résultats sont, comme au paragraphe précédent, présentés par groupe de molécules.

En matrice *eau ultra-pure*, l'adsorption est supérieure à 98% pour toutes les molécules. En matrice *acides fulviques*, l'adsorption est supérieure à 85% pour toutes les molécules qu'il a été possible de quantifier. Le DIC n'a pas été quantifié en raison d'un problème d'étalonnage interne.

En matrice *Seine-Centre*, pour les molécules du groupe A, il y a plus de 80% d'adsorption. L'adsorption des molécules du groupe B est de l'ordre de 60 à 70%. Pour les molécules du groupe C, l'adsorption est presque totale pour le RMX et l'érythromycine, elle nettement plus faible pour le DIC (46%), l'IBU (32%) et la SDZ (23%).

D'une manière générale, l'augmentation de la durée d'interaction a augmenté la sorption des molécules pharmaceutiques en matrice organique (elle était déjà très élevée en matrice *eau ultra-pure*). Cela a eu pour effet de réduire les différences d'adsorption entre les deux matrices organiques pour les molécules du groupe A. Par exemple, pour le triméthoprime à 30 minutes d'interaction, l'écart d'adsorption entre les deux matrices organiques était d'environ 45% et il devient inférieur à 10% à 72 heures d'interaction. L'adsorption du triméthoprime en matrice minérale selon (Kim *et al.*, 2010) atteint son équilibre à 30 minutes d'interaction ce qui est en accord avec nos résultats. Par contre, en présence de MOD, la cinétique d'adsorption est différente et il est possible de constater l'influence du temps d'interaction dans la capacité d'adsorption des micropolluants en présence de MOD.

Pour les molécules du groupe B, le pourcentage d'adsorption en matrice *acides fulviques* augmente fortement avec une durée d'interaction plus longue pour devenir quasi-totale. L'adsorption augmente aussi en matrice *Seine-Centre* ce qui réduit sensiblement la différence d'adsorption des molécules du groupe B entre les deux matrices organiques.

Pour toutes les molécules du groupe C, en matrice *acides fulviques*, la sorption est devenue quasi-totale alors qu'elle était très faible à 30 minutes d'interaction. Dans le cas de la matrice *Seine-Centre*, la situation est plus contrastée dans la mesure où la sorption est devenue quasi-totale pour le RMX et l'ERY alors qu'elle est restée faible pour le DIC voire très faible pour le SDZ et l'IBU.

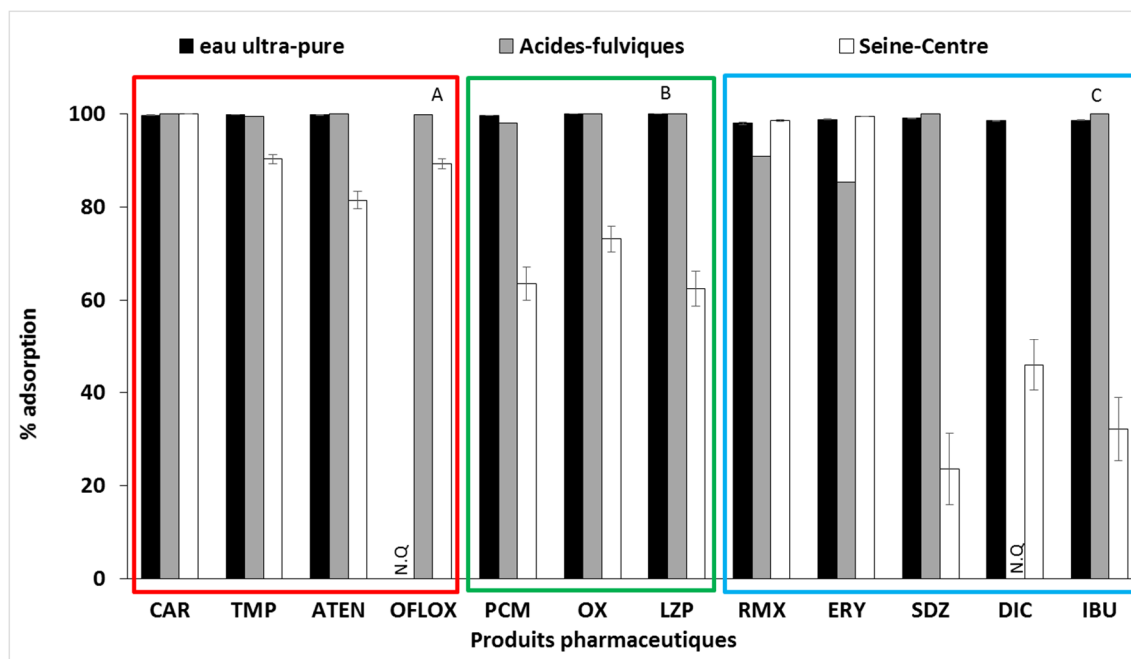


Figure 99 : Adsorption des produits pharmaceutiques par le charbon actif en poudre à (72 heures d'interaction) dans les matrices *eau ultra-pure*, *Seine-Centre* et *acides fulviques*

En présence de MOD, nous observons une amélioration de l'adsorption des PP à 72 heures d'interactions par rapport à un temps d'équilibre de 30 minutes. Il est possible que cela soit dû à un blocage des pores par la MOD qui empêche dans un premier temps les PP de migrer vers les pores du CAP. Avec l'augmentation du temps d'interactions, les PP vont pouvoir migrer vers des sites d'accès plus difficile.

Une autre possibilité est que les PP peuvent aussi s'associer avec la MOD. Un temps plus long d'équilibre peut favoriser l'adsorption de ces associations MOD-PP sur le CAP. En effet nous l'avons vu au premier chapitre, l'équilibre d'adsorption de la MOD (naturelle ou urbaine) sur le CAP est atteint en environ 72 heures.

Le fait qu'il y ait moins d'adsorption en matrice *Seine-Centre* est probablement dû aux propriétés physico-chimiques de la MOD et notamment à son poids moléculaire. La MOD urbaine est globalement de poids moléculaire faible (Pernet-Coudrier 2008), elle peut donc rentrer plus en compétition avec les PP pour les sites de surface du CAP.

4.4.2 Isothermes d'adsorption complètes des produits pharmaceutiques par le charbon actif en matrices d'interaction minérale et organiques

Les isothermes d'adsorption complètes ont été réalisées à huit concentrations en produits pharmaceutiques. Les résultats sont présentés en nmol.g^{-1} de PP adsorbé par nmol.L^{-1} de PP dans la phase dissoute pour les trois matrices étudiées (*eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*). Les concentrations adsorbées ont été calculées à partir de la concentration mesurée à l'équilibre et de la concentration théorique ajoutée. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les Figure 100 à Figure 108 avec également les valeurs modélisées. Les isothermes du DIC, IBU, LZP, OX, RMX et SDZ sont présentées dans la Figure 100. Pour les autres produits pharmaceutiques les résultats sont commentés et présentés molécule par molécule. Les valeurs obtenues des paramètres relatifs aux différents modèles utilisés sont présentées dans les Chapitre I :2.4.2. Les valeurs de K_D (Figure 101) ainsi que les quantités maximales adsorbées (Figure 102) sont également présentées pour tous les PP.

Les isothermes du DIC, IBU, LZP, OX, RMX et SDZ sont présentées dans la Figure 100. D'une manière générale, les isothermes expérimentales obtenues pour ces molécules semblent montrer une allure erratique et dans la plupart des cas ces isothermes n'ont pas pu être modélisées correctement. Nous pouvons toutefois dégager une allure générale pour ces isothermes. L'adsorption de ces molécules est beaucoup plus importante en matrice *eau ultra-pure* par rapport à l'adsorption en matrices organiques et cela est totalement confirmé par les valeurs de K_D et de quantités maximales adsorbées. Par contre, pour toutes ces molécules, nous n'observons pas de différences significatives d'adsorption selon le type de matrice organique (*acides fulviques* ou *Seine-Centre*), sauf pour l'OX qui a présenté une adsorption quasiment nulle en matrice *Seine-Centre*.

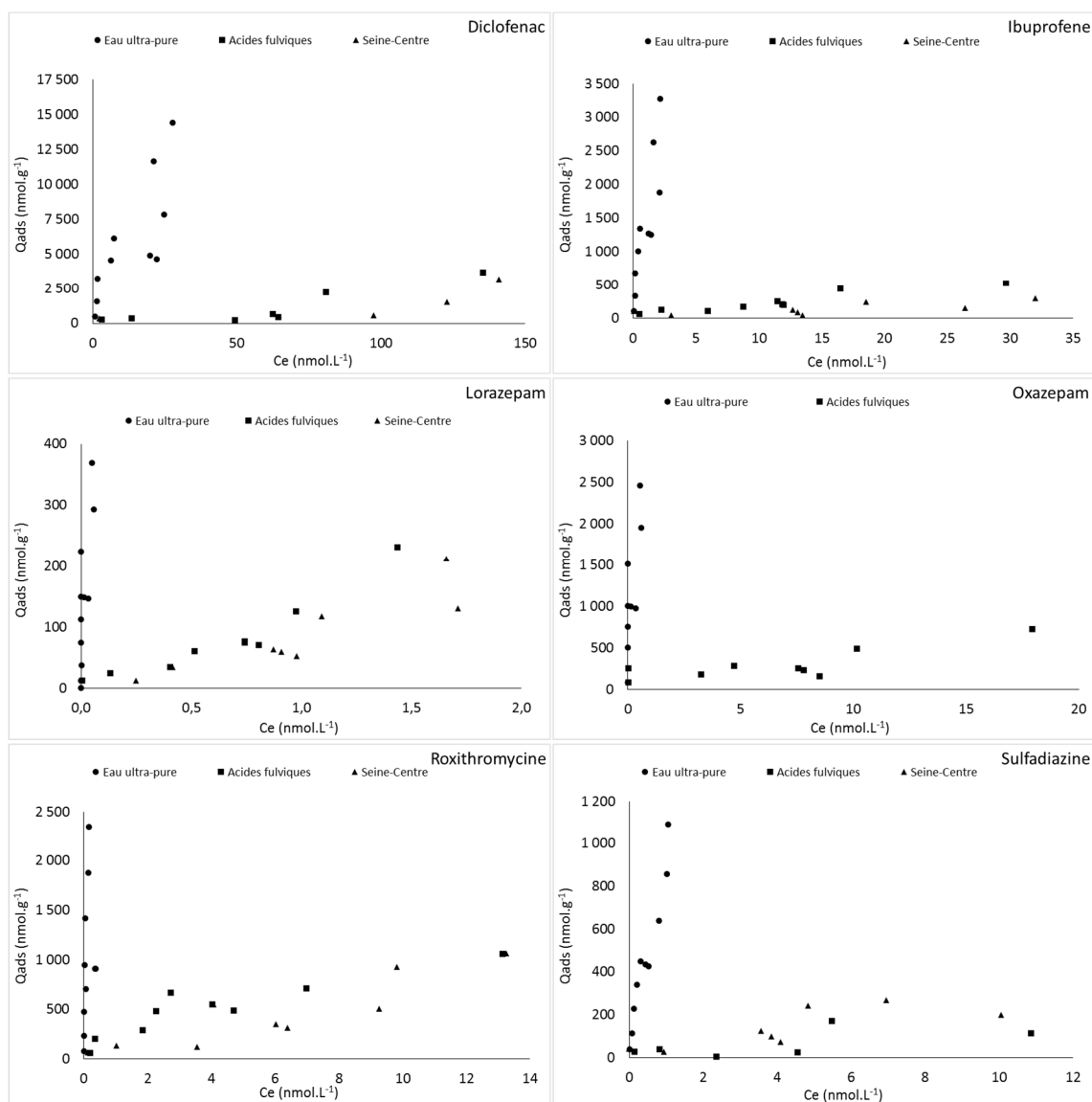


Figure 100 : Isotherme d'adsorption du diclofénac, ibuprofène, lorazepam, oxazepam, roxithromycine et sulfadiazine par le charbon actif en poudre dans les matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*.

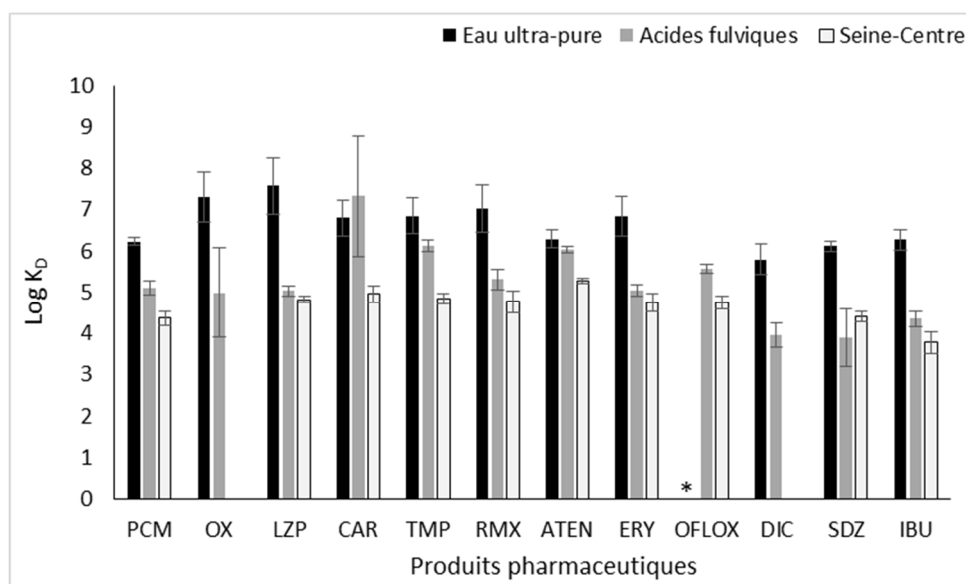


Figure 101 : Valeurs de $\log K_D$ calculées à partir de la valeur moyenne des 4 premiers points de l'isotherme d'adsorption des produits pharmaceutiques par le CAP en matrice *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*. * PP non quantifié.

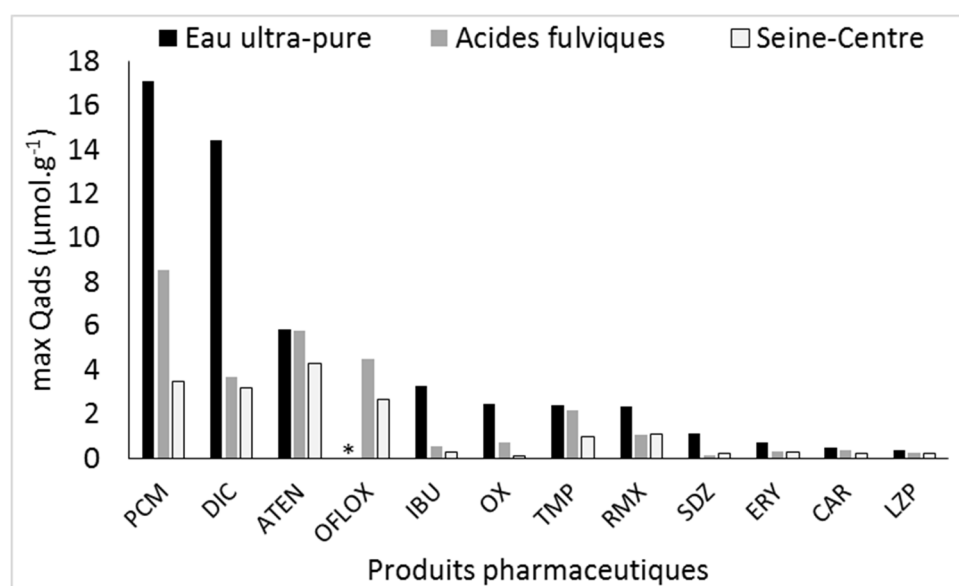


Figure 102 : Valeurs de max de la Q_{ads} (μmol.L⁻¹) des isothermes d'adsorption des produits pharmaceutiques par le CAP en matrice *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*. * PP non quantifié.

Carbamazépine

Les isothermes d'adsorption de la CAR par le CAP dans les trois matrices étudiées ainsi que les ajustements obtenus selon le modèle Freundlich sont présentés dans la Figure 103. Les valeurs des constantes du modèle de Freundlich figurent dans le Tableau 51.

L'adsorption de la CAR est nettement plus importante en matrice *eau ultra-pure* qu'en présence de matière organique. Les isothermes d'adsorption expérimentales en matrice *eau ultra-pure* et *acides fulviques* sont de type L alors que l'isotherme d'adsorption expérimentale en matrice *Seine-Centre* est plus linéaire proche d'une allure du type C. L'isotherme d'adsorption de la CAR a été bien modélisée par le modèle de Freundlich pour les trois matrices étudiées. Les valeurs des constantes K_F sont de 1438 en matrice *eau ultra pure*, 253 en matrice *acides fulviques* et de 97 en matrice *Seine-Centre* (Figure 103). Toutefois, étant donné que la valeur du coefficient de Freundlich K_F dépend de la valeur de n et que le paramètre n varie ici d'une manière importante d'une matrice à l'autre, la comparaison des coefficients K_F est assez délicate (Maoz and Chefetz, 2010).

Les valeurs de $\log K_D$ sont respectivement $6,79 \pm 0,43$, $7,32 \pm 1,46$ et $4,96 \pm 0,20$ en matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Les valeurs de Q_{ads} sont respectivement de 493,5, 336,9 et 235,6 nmol.g^{-1} en matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Ces résultats sont en accord avec les isothermes simplifiées présentées précédemment et montrent une adsorption moins élevée présence de MOD, notamment dans le cas de la matrice *Seine-Centre*. La quantité adsorbée de CAR est en effet plus importante (+42%) dans la matrice *acides fulviques* que dans la matrice *Seine-centre*.

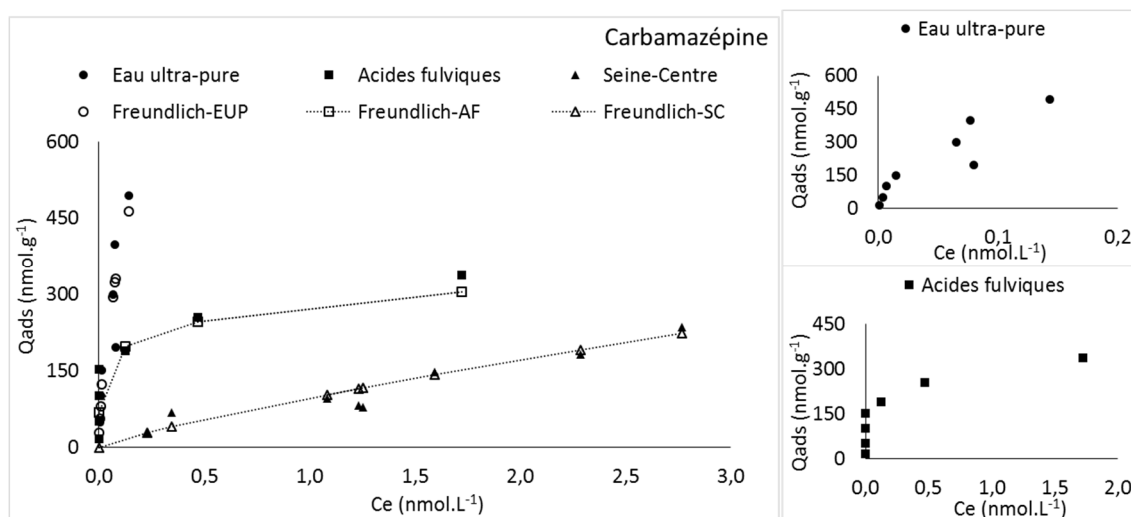


Figure 103 : Isothermes d'adsorption de la CAR par le charbon actif en poudre dans les matrices *eau ultra-pure* (EUP), *acides fulviques* (AF) et *Seine-Centre* (SC) avec les valeurs modélisées par le modèle de Freundlich.

Tableau 51 : Valeurs des paramètres modélisés le modèle de Freundlich pour les isothermes d'adsorption de la CAR par le charbon actif en poudre dans les matrices *eau ultra-pure* (EUP), *acides fulviques* (AF) et *Seine-Centre* (SC)

Modèles		Carbamazépine-EUP	Carbamazépine-AF	Carbamazépine-SC
Freundlich	R ²	0,93	0,85	0,97
	Kf	1439	253	96,7
	n	1,71	7,44	1,22
	1/n	0,58	0,13	0,82
	MRPE	-0,96	-9,73	1,12

Atenolol

Les isothermes d'adsorption de l'ATEN par le CAP dans les trois matrices étudiées ainsi que les valeurs modélisées (modèle de Koble-Corrigan) sont présentées dans la Figure 104 et les valeurs des constantes modélisées dans le Tableau 52. Contrairement au cas de la CAR, l'adsorption varie assez peu entre la matrice *eau ultra-pure* et la matrice *acides fulviques*. Par contre, comme dans le cas précédent, l'adsorption en présence de la matrice *Seine-Centre* est nettement plus faible. La MOD d'origine urbaine joue encore un rôle très important en diminuant l'adsorption de l'ATEN. Les résultats obtenus pour l'isotherme complète sont en accord avec ceux obtenus pour l'isotherme simplifiée. Les isothermes d'adsorption expérimentales dans les matrices *eau ultra-pure* et *acides fulviques* sont du type L tandis que celle obtenue en matrice *Seine-Centre* est quasi linéaire proche donc du type C.

Pour les trois matrices, les isothermes d'adsorption ont été bien modélisées par le modèle de Koble-corrigan. Les valeurs des constantes sont respectivement de 3466, 1241 et 219 pour les matrices *eau ultra pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*. La constante A obtenue en matrice *eau ultra-pure* est près de trois fois plus élevée qu'en matrice *acides fulviques* et 15 fois plus élevée que la valeur de constante en matrice *Seine-Centre*.

Les valeurs de Q_{ads} sont respectivement de 5843, 5742 et 4284 nmol.g⁻¹ en matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre* et les valeurs de logK_D sont respectivement de 6,29±0,22, 6,04 ±0,08 et 5,28±0,07 en matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*

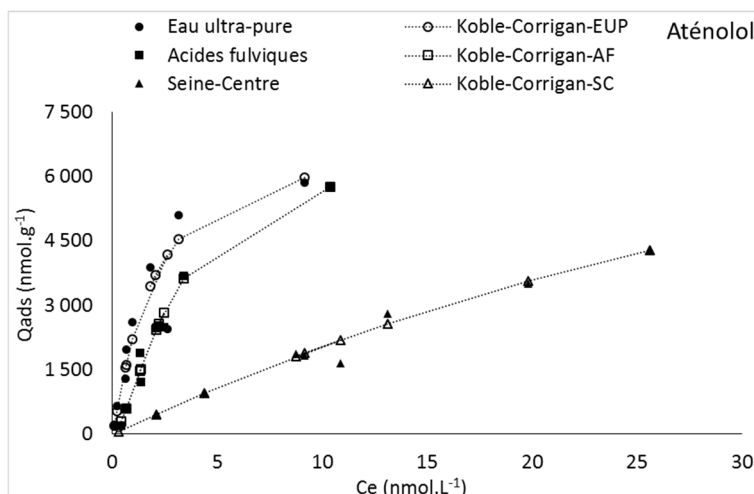


Figure 104 : Isothermes d'adsorptions de l'ATEN par le charbon actif en poudre dans les matrices eau ultra-pure (EUP), acides fulviques (AF) et Seine-Centre (SC) avec les valeurs modélisées par le modèle de koble-Corrigan.

Tableau 52 : Valeurs des paramètres modélisées le modèle de Koble-Corrigan pour les isothermes d'adsorption de la ATEN par le charbon actif en poudre dans les matrices eau ultra-pure (EUP), acides fulviques (AF) et Seine-Centre (SC).

Modèles		Aténolol-EUP	Aténolol-AF	Aténolol-SC
Koble-Coble	R ²	0,97	0,99	0,99
	A	3466	1241	219
	n	1,16	1,53	1,05
	B	0,50	0,19	0,02
	MRPE	-1,50	-2,09	0,04

Paracétamol

Les isothermes d'adsorption du PCM par le CAP dans les trois matrices étudiées, sont présentées dans la Figure 105. Ces isothermes d'adsorption ont ajustées de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich pour les matrices eau ultra-pure et acides fulviques. Les valeurs des constantes modélisées sont présentées dans le Tableau 53.

Les isothermes d'adsorption expérimentales dans les matrices eau ultra-pure et acides fulviques sont de type L tandis que obtenue en matrice Seine-Centre est quasi-linéaire proche d'une allure de type C. Comme mentionnée précédemment le modèle de Freundlich a bien modélisée les isothermes en matrice eau ultra-pure et acides fulviques. Les valeurs des constantes K_F sont de 428 en matrice eau ultra pure et de 81,8 en matrice acides fulviques. Cela est cohérent avec la tendance observée dans l'isotherme simplifiée.

Les valeurs de Q_{ads} sont respectivement de 17116, 8533 et 3476 nmol.g⁻¹ en matrices eau ultra-pure, acides fulviques et Seine-Centre et les valeurs de $\log K_D$ sont respectivement de 6,23±0,09, 5,10±0,16 et 4,36±0,16 en matrices eau ultra-pure, acides fulviques et Seine-Centre.

Nous pouvons observer que l'adsorption du paracétamol sur le CAP est nettement plus importante en matrice eau ultra pure comparée à l'adsorption en matrices organiques. C'est encore en matrice Seine-Centre que l'adsorption est la plus faible.

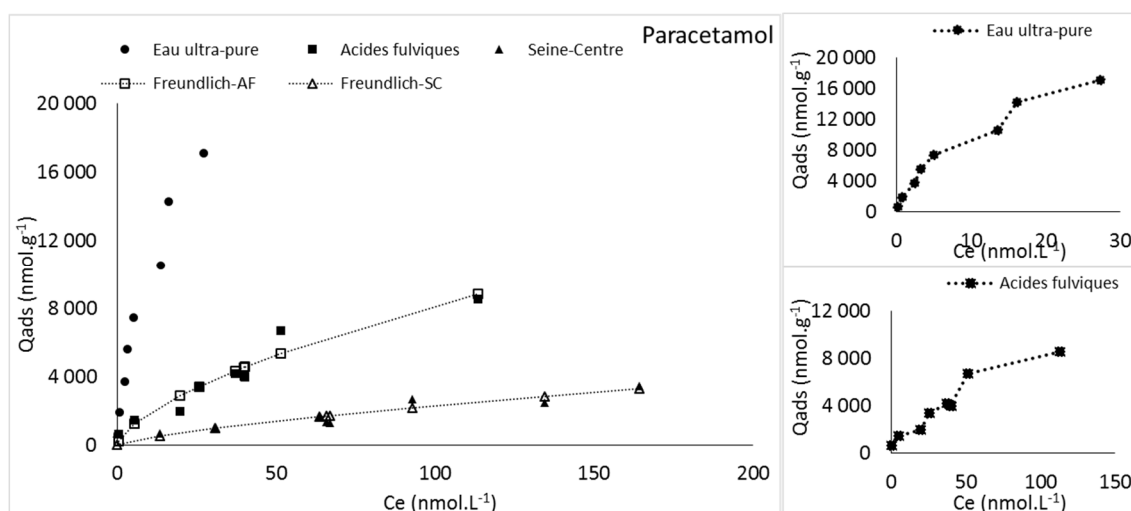


Figure 105 : Isotherme d'adsorption du PCM par le charbon actif en poudre dans les matrices *eau ultra-pure* (EUP), *acides fulviques* (AF) et *Seine-Centre* (SC) avec les valeurs modélisée par le modèle de Freundlich.

Tableau 53 : Valeurs des paramètres modélisées le modèle de Freundlich pour les isothermes d'adsorption du Paracétamol (PCM) par le charbon actif en poudre dans les matrices *acides fulviques* (AF) et *Seine-Centre* (SC).

Modèles		PCM-AF	PCM-SC
Freundlich	R ²	0,97	0,93
	Kf	428	81,8
	n	1,56	1,38
	1/n	0,64	0,73
	MRPE	0,36	0,99

Ofloxacine

Les isothermes d'adsorption de l'OFLOX par le CAP dans les matrices étudiées sont présentées dans la Figure 106. Pour rappel, les résultats obtenus en matrice *eau ultra-pure* ne sont pas présentés en raison d'un problème analytique. Ces isothermes d'adsorption expérimentales ont été ajustées de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich pour les matrices *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Les valeurs des constantes modélisées sont présentées dans le Tableau 54. Les isothermes d'adsorption sont de type L dans les deux matrices. Les valeurs des constantes du modèle de Freundlich sont respectivement de 682 et 90 dans les matrices *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus pour l'isotherme simplifiée.

Les valeurs de Qads sont respectivement de 4488 et 2682 ng.g⁻¹ en matrices *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Les valeurs de logK_D sont respectivement de 5,57±0,10 et 4,74±0,15 en matrice *acides fulviques* et *Seine-Centre*.

Comme dans les cas précédents, la nature de la MOD joue un rôle important sur l'adsorption de l'ofloxacin par le CAP avec une forte diminution de l'adsorption en présence en matrice *Seine-Centre*.

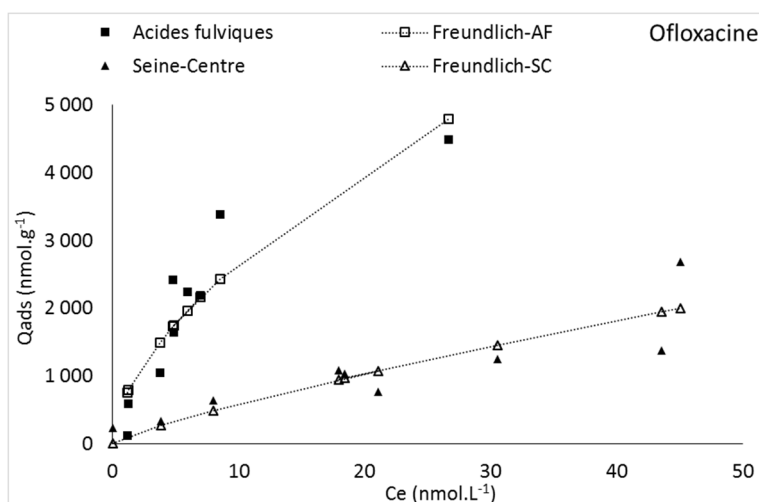


Figure 106 : Isotherme d'adsorption de l' Ofloxacin par le charbon actif en poudre dans les matrices *acides fulviques* (AF) et *Seine-Centre* (SC) avec les valeurs modélisées par le modèle de Freundlich réalisée

Tableau 54 : Valeurs des paramètres modélisées le modèle de Freundlich pour les isothermes d'adsorption de l' Ofloxacin (OFLOX) par le charbon actif en poudre dans les matrices *acides fulviques* (AF) et *Seine-Centr* (SC).

Modèles		OFLOX-AF	OFLOX-SC
Freundlich	R ²	0,94	0,88
	Kf	682	90,1
	n	1,68	1,23
	1/n	0,59	0,81
	MRPE	-5,86	1,04

Erythromycine

Les isothermes d'adsorption de l'ERY par le CAP dans les trois matrices étudiées ainsi que les valeurs modélisées à partir de modélisation réalisée par le modèle de Freundlich, sont présentées dans la Figure 107 et les valeurs des constantes modélisées dans les Tableau 55. Les isothermes d'adsorption expérimentales sont de type L en matrice *eau ultra-pure* et quasi-linéaire, donc de type C, dans les deux matrices organiques

Les isothermes d'adsorption de l'ERY ont été ajustées de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich pour les trois matrices étudiées. Les valeurs des constantes sont respectivement de 1509, 116 et 57 dans les matrices *eau ultra pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*.

Les valeurs de Qads sont respectivement de 716,8, 329,9 et 244,8 nmol.g⁻¹ dans les matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Les valeurs de logK_D sont respectivement de 6,83±0,48, 5,04±0,14 et 4,75±0,20 dans les matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*

La présence de MOD diminue fortement l'adsorption de l'Erythromycine par le CAP et ici encore c'est dans la matrice *Seine-Centre* que l'adsorption diminue de la manière la plus importante même si dans le cas de l'Erythromycine la différence d'adsorption dans les deux matrices organiques est assez peu importante (facteur de 2 de différence pour les K^F et 25% pour les Q_{ads}). Notons que dans le cas des interactions simplifiées (Figure 98) il n'avait pas été identifié de différence d'adsorption entre les deux matrices *acides fulviques* et *Seine-Centre*.

Toutefois, les concentrations en ERY sont nettement plus élevées (facteur 2,5) dans le cas de l'isotherme complète ce qui pourrait avoir entraîné cette différence d'adsorption.

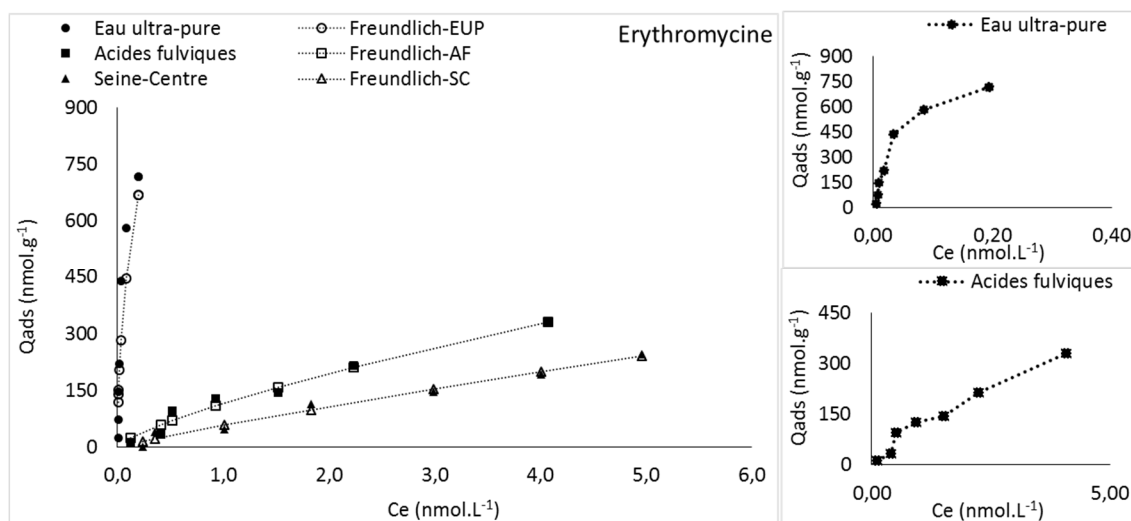


Figure 107 : Isotherme d'adsorption de l'Erythromycine par le charbon actif en poudre dans les matrices eau ultra-pure (EUP), acides fulviques (AF) et Seine-Centre (SC) avec les valeurs modélisées par le modèle de Freundlich.

Tableau 55 : Valeurs des paramètres modélisées le modèle de Freundlich pour les isothermes d'adsorption de l' Erythromycine (ERY) par le charbon actif en poudre dans les matrices eau ultra-pure (EUP), acides fulviques (AF) et Seine-Centre (SC).

Modèles		ERY-EUP	ERY-AF	ERY-SC
Freundlich	R ²	0,86	0,99	0,99
	Kf	1509	116	57,3
	N	2,01	1,34	1,12
	1/n	0,50	0,75	0,89
	MRPE	-5,02	-1,46	0,27

Triméthoprim

Les isothermes d'adsorption du TMP par le CAP dans les trois matrices étudiées, sont présentées dans la Figure 108. Les isothermes d'adsorption expérimentales ont été ajustées de manière satisfaisante par le modèle de Sips pour les matrices eau ultra-pure et acides fulviques. Les valeurs des constantes modélisées sont présentées dans le Tableau 56.

Les isothermes d'adsorption expérimentales sont de type L dans les matrices eau ultra-pure et acides fulviques tandis pour la matrice Seine-Centre, l'isotherme semble linéaire et donc de type C.

Les constantes du modèle Sips obtenues en matrices eau ultra-pure et acides fulviques peuvent être comparées. Elles sont respectivement de 1,29 et 1,36 dans les matrices eau ultra pure et acides fulviques et les maxima d'adsorption sont respectivement de 3969 et 2439 nmol.g⁻¹. Les valeurs des constantes de Sips sont très proches par contre la valeur de maximum d'adsorption est plus importante en matrice eau ultra-pure.

Les valeurs de Q_{ads} sont respectivement de 2 365,1, 2 183,4 et 987,7 nmol.g^{-1} dans les matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Les valeurs de K_D sont respectivement de $6,85 \pm 0,43$, $6,12 \pm 0,15$ et $4,83 \pm 0,12$ dans les matrices *eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*.

Nous pouvons constater que la présence de MOD diminue l'adsorption du triméthoprim par le CAP mais cette diminution est faible en matrice *acides fulviques* alors qu'elle très importante en matrice *Seine-Centre* pour laquelle la Q_{ads} est inférieure d'un facteur 2 à 2,5 alors que le K_D lui d'un facteur de 1,5 à compléter

Ces résultats sont légèrement différents par rapport aux isothermes simplifiées pour lesquelles l'adsorption du TMP par le CAP était quasiment similaire dans les matrices *eau ultra-pure* et *acides fulviques*. Par contre, comme dans le cas des isothermes simplifiées, la MOD d'origine urbaine diminue très sensiblement l'adsorption par rapport aux matrices *eau ultra-pure* et *acides fulviques*.

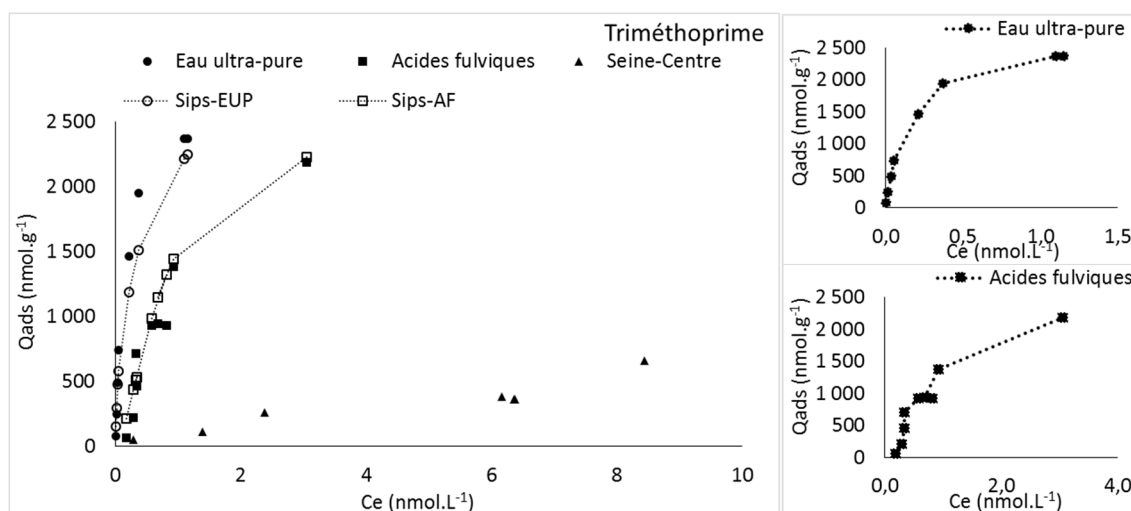


Figure 108 : Isotherme d'adsorption du Triméthoprim par le charbon actif en poudre dans les matrices *eau ultra-pure* (EUP), *acides fulviques* (AF) et *Seine-Centre* (SC) avec les valeurs modélisées par le modèle de Sips.

Tableau 56 : Valeurs des paramètres modélisées le modèle de Sips ou Langmuir-Freundlich pour les isothermes d'adsorption de la Triméthoprim (TMP) par le charbon actif en poudre dans les matrices *eau ultra-pure* (EUP), *acides fulviques* (AF).

Modèles		TMP-EUP	TMP-AF
Sips ou Langmuir-Freundlich	R^2	0,93	0,98
	Qm	3968	2439
	K	1,30	1,36
	n	0,66	1,64
	MRPE	-0,92	-3,44

4.4.3 Discussion sur l'influence de la nature de matière organique dissoute sur l'adsorption des produits pharmaceutiques par le CAP

Le $\log K_{ow}$ du TMP est de 0,9 (Adams *et al.*, 2002) ce qui correspond à un composé plutôt hydrophile. Selon l'étude de Adams *et al.* (2002) l'adsorption du TMP, à une dose similaire en CAP à celles utilisées ici (10-20 mg.L⁻¹), est plus importante (environ 20%) en matrice minérale que dans une matrice riche en MOD naturelle (eau de rivière).

Le $\log K_{ow}$ peut être un indicateur de l'adsorption sur charbon actif, en effet le caractère hydrophobe du composé est un facteur déterminant pour l'adsorption (Westerhoff *et al.*, 2005). Selon le modèle développé par (De Ridder *et al.*, 2010) l'élimination des solutés avec $\log K_{ow} > 3,7$ est dû aux interactions hydrophobes. Mais Lladó *et al.* (2015) qui a étudié le PCM qui a un plus faible $\log K_{ow}$ que l'atrazine montre que le $\log K_{ow}$ n'est pas toujours un facteur déterminant de l'adsorption. D'ailleurs, nous n'observons pas non plus ici de tendance reliant l'adsorption des PP sur le CAP et leur $\log K_{ow}$.

La charge des molécules pharmaceutiques peut aussi influencer leur adsorption par le CAP. D'après De Ridder *et al.* (2011), les molécules chargées positivement sont davantage adsorbées que les molécules neutres et les moins adsorbées sont les molécules négativement chargées. L'effet de la charge des molécules est plus important à faible dose en charbon actif en poudre. Cet effet est par contre moins important lorsque le CAP a été mis en contact préliminaire avec l'eau de surface ou l'eau de STEP. Dans le cas d'utilisation d'un charbon neuf dans l'eau ultra pure, il y a plus de 80% d'adsorption des toutes les molécules étudiées (De Ridder *et al.*, 2011). Un effet important de la MOD a été également noté dans cette étude. D'après les auteurs, la diminution de l'adsorption des PP observées en présence de MOD ne serait pas dû à un blocage de pores mais plutôt à une compétition des produits pharmaceutiques avec la MOD. Toujours dans cette étude, la compétition serait plus importante avec la MOD urbaine qu'avec MOD de l'eau de surface. Dans notre étude nous avons également observé que l'adsorption en présence de MOD urbaine (matrice *Seine-Centre*) est plus faible. Nous avons démontré dans le chapitre I qu'il existe un fractionnement de la MOD urbaine lors de l'adsorption sur le CAP et que le CAP adsorbe préférentiellement la fraction plus hydrophobe en matrice *Seine-Centre*. Il est possible que cette fraction plus hydrophobe entre en compétition avec les produits pharmaceutiques pour les sites de surface du CAP. Il est également possible que la fraction hydrophile de la MOD moins adsorbée par le CAP retienne les PP les moins hydrophobes en solution.

Dans notre étude, pour tous les produits pharmaceutiques l'adsorption a été nettement plus élevée en l'absence de MOD. En présence de MOD, l'adsorption est supérieure en matrice *acides fulviques* par rapport à l'adsorption en matrice *Seine-Centre*. Nos résultats sont en accord avec la littérature avec une adsorption plus importante en matrice minérale. Par contre l'influence de la nature de la MOD (origine naturelle ou urbaine) n'a à notre connaissance pas encore été étudiée. La plupart des études (Hu *et al.*, 2014; Zietzschmann *et al.*, 2014a) utilisant une MOD urbaine visent à étudier l'abattement de micropolluants, l'efficacité du procédé mais pas forcément l'influence des propriétés de la MOD.

Les isothermes d'adsorption expérimentale sont plutôt de type L en matrice *eau ultra pure* et *acides fulviques* alors qu'en matrice *Seine-Centre*, les isothermes sont plutôt de type C. Ces isothermes de types différentes pourraient signifier que les mécanismes d'adsorption des PP par le CAP dans ces matrices ne sont pas les mêmes.

Cette différence de processus d'adsorption selon le type de MOD pourrait être due à la taille de la MOD. En effet, la MOD urbaine est composée de molécules de plus faible poids moléculaire (Pernet-Coudrier, 2008) qui pourraient rentrer en compétition avec les molécules pharmaceutiques plus activement que la MOD composée de molécules de taille plus importante comme par exemple les acides fulviques.

En plus de rentrer en compétition avec les produits pharmaceutiques pour les sites de surface du charbon actif, la MOD peut aussi se lier avec les produits pharmaceutiques et ainsi les retenir en solution et limitant par la même leur adsorption sur le charbon actif en poudre. Toutefois le complexe MOD-MP peut aussi être adsorbé par l'adsorbant. Par exemple la CAR peut se complexer avec la MOD (Maoz and Chefetz, 2010). Dans cette étude il a été montré que l'affinité de la CAR est élevée pour la MOD issue de boues de STEP qui comportent une fraction hydrophile importante (68%).

4.5 Caractérisation de l'adsorption du sulfaméthoxazole par le charbon actif en matrices d'interaction minérales et organiques

L'étude de l'adsorption du SMX par le charbon actif en poudre a été réalisée en premier lieu par une isotherme simplifiée afin de quantifier le pourcentage d'adsorption du SMX en matrice minérales et organique, les résultats sont présentés en Figure 109 aux niveaux faible et élevé en SMX. Dans un second temps, nous avons vérifié l'influence de la durée d'interaction (Figure 110), de la dose de CAP (Figure 111) et du pH (Figure 112) sur l'adsorption du SMX.

4.5.1 Influence de la MOD d'origine urbaine sur l'adsorption du sulfaméthoxazole par le CAP

Les isothermes d'adsorption simplifiées du SMX en matrices minérales et organique présentée Figure 109 montrent que le SMX est fortement adsorbé par le CAP avec plus de 80% d'adsorption en matrices minérales ou organique et pour les deux concentrations en SMX. Dans les conditions de cette expérimentation, il n'est pas possible de conclure sur l'influence de la MOD d'origine urbaine sur l'adsorption du SMX par le CAP.

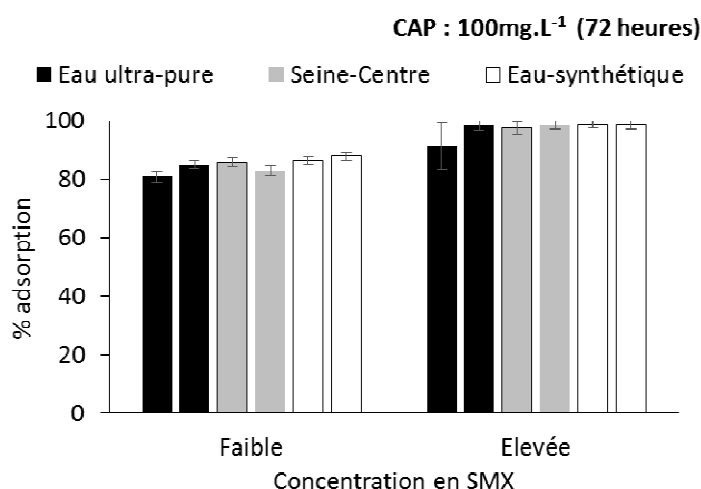


Figure 109 : Adsorption du SMX aux niveaux de concentration faible et élevé par le CAP (100 mg.L⁻¹) de CAP à 72h d'interaction en matrice minérale (eau ultra-pure et eau synthétique) et matrice Seine-Centre

4.5.2 Influence de la durée d'interaction sur l'adsorption du sulfaméthoxazole par le CAP

L'isotherme d'adsorption simplifiée du SMX en matrice minérale à différentes durées d'interaction (72 et 168 heures) est présentée en Figure 110. Le SMX est adsorbé à environ 40% à 72 heures d'interaction (adsorption légèrement plus forte au niveau de concentration élevé). L'adsorption augmente à plus de 80% à 168 heures d'interaction quel que soit le niveau de concentration en SMX.

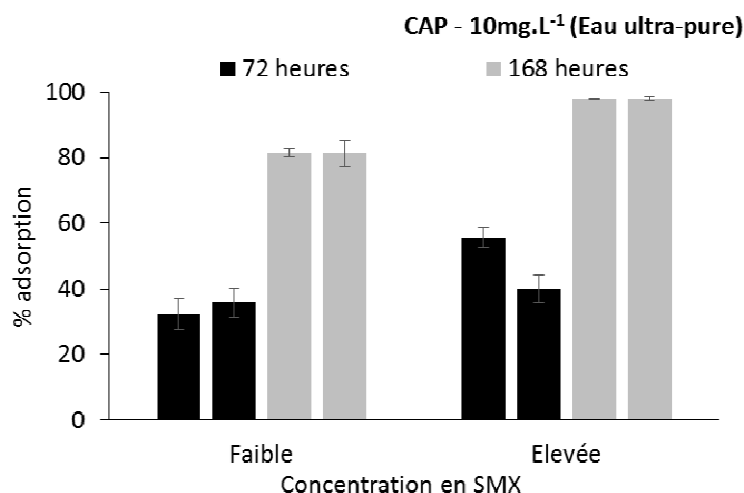


Figure 110 : Adsorption du SMX aux niveaux faible et élevé de concentrations par le CAP (10 mg.L⁻¹) de CAP à 72h et 168 heures en matrice *eau ultra-pure*

4.5.3 Influence de la concentration en CAP sur l'adsorption du sulfaméthoxazole par le CAP

Des tests d'adsorption à différentes concentrations en CAP ont été réalisés en matrices minérale et organiques (*acides fulviques* et *Seine-Centre*). Les résultats sont présentés Figure 111. L'augmentation en concentration du CAP a une influence sur l'adsorption du SMX. L'adsorption augmente de 20 à plus de 80% lorsque la dose en CAP passe de 10 à 75 mg.L⁻¹ quelle que soit la matrice. Aux conditions étudiées (pH 8 ; 72 h d'interaction) il y n'a pas d'influence quantitativement significative de la présence ou de la qualité de la MOD sur l'adsorption du SMX

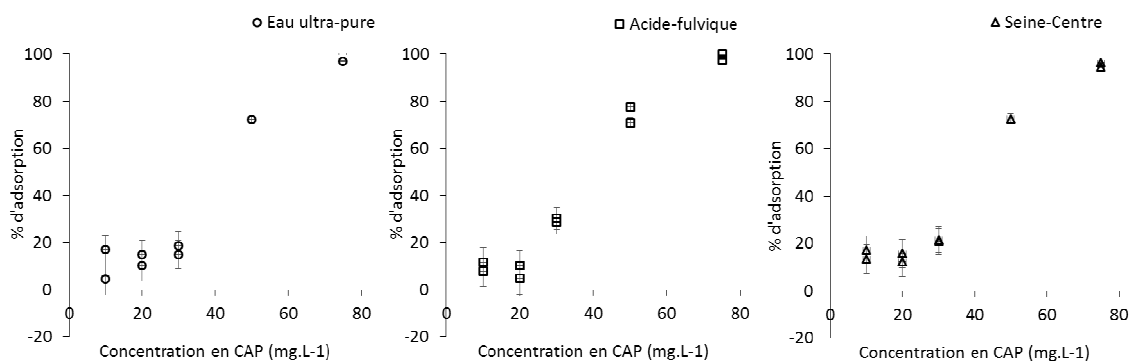


Figure 111 : Adsorption du SMX par le CAP en fonction de la concentration en CAP (10-75 mg.L⁻¹) avec différentes matrices (*eau ultra-pure*, *acides fulviques* et *Seine-Centre*)

4.5.4 Influence du pH sur l'adsorption du sulfaméthoxazole par le CAP

Des isothermes d'adsorption complètes ont été réalisées à différents pH (4 et 8) en matrice *acides fulviques*. Les résultats sont présentés Figure 112. À faible concentration en CAP, jusqu'à 50 mg.L⁻¹, une importante différence d'adsorption est observée selon le pH. Le SMX est adsorbé à plus de 80% indépendamment de la concentration en CAP à pH 4 tandis qu'à pH 8, il y a moins de 20% d'adsorption du SMX à une dose faible en CAP (10 mg.L⁻¹). Le pH influence donc très fortement l'adsorption du SMX par le charbon actif en poudre lorsque ce dernier est faiblement concentré, ce qui correspond aux résultats de Nam *et al.* (2014).

À un pH inférieur au pKa2 (5,7) et supérieur au pKa1 (1,6), le SMX est sous forme neutre et le CAP est chargé négativement cela explique la forte adsorption du SMX à pH acide. À un pH supérieur au pKa 2 (5,7) le SMX va être sous forme d'anion monovalent ce qui va créer des répulsions électrostatiques entre la charge de surface du SMX et celle du charbon actif en poudre qui est lui aussi chargé négativement. Cela explique la diminution de l'adsorption du SMX sur le CAP lorsque le pH augmente. Ces résultats sont en accord avec la littérature (Nam *et al.*, 2014; Pan *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2010). Cependant ces répulsions électrostatiques n'expliquent pas la forte adsorption du SMX sur le CAP à forte concentration en CAP (plus de 80%). D'autres interactions entrent donc en jeu comme des liaisons spécifiques avec les groupements fonctionnels. Par exemple le charbon actif a des groupements riches en oxygène, cette surface d'oxyde peut avoir des caractéristiques acides et basiques. La nature de ces groupement acides (carboxylique, lactone, lactol, phénolique) est assez bien connue, la nature des groupements basiques l'est moins mais ils peuvent être par exemple de type pyrone (Worch, 2012). Les molécules hydrophiles riches en hétérocycles azotés, comme le SMX, ont une affinité pour les groupements de surface du charbon actif via des interactions électrostatiques, des ponts d'hydrogène (Nam *et al.*, 2014) ou des interactions pi-pi (Ji *et al.*, 2010).

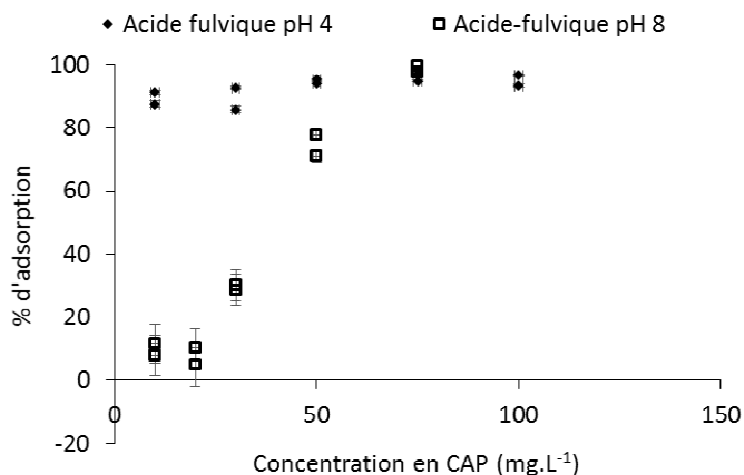


Figure 112 : Adsorption du SMX par le CAP en fonction du pH (4 ou 8) pour une concentration en CAP variant entre 10 et 100 mg.L⁻¹

Dans la littérature il a déjà été démontré que la compétition entre les PP et la MOD pour les sites de surface du CAP est plus importante lorsque la taille moléculaire de la MOD diminue. Des molécules étudiées par les auteurs, le SMX est une des molécules qui a été la plus fortement influencée par ce processus. Cela serait dû à une compétition des molécules petites (205Å) et polaires du SMX avec les fractions les plus petites de la MOD pour les sites de surface interne

du charbon actif en poudre (Zietzschmann *et al.*, 2014b). Dans une autre étude (Zietzschmann *et al.*, 2015) ont étudié l'influence de l'ozonation dans l'abattement des micropolluants dont le SMX. Selon cette étude l'ozonation change les propriétés de la MOD en la rendant moins aromatique, plus polaire et de plus petite taille. Cela entraîne une diminution de l'adsorption de la MOD par le charbon actif. Il a été constaté qu'avec l'ozonation, il y a une augmentation de l'adsorption des plusieurs molécules dont le SMX et qu'avec l'ozonation une dose moins importante de charbon actif est nécessaire pour avoir le même abattement. Selon les auteurs, l'ozonation peut diminuer l'influence de la MOD dans l'adsorption du SMX par le charbon actif car il y a moins de compétition entre la MOD et les micropolluants après ozonation en raison des changements de nature de la MOD contenue dans les eaux à traiter.

4.5.5 Discussion sur l'influence de la MOD sur l'adsorption du sulfaméthoxazole par le CAP

L'objectif était de vérifier l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption du SMX par le CAP. Les résultats présentés ici n'ont pas mis en évidence de différence quantitative significative entre les matrices *acides fulviques* et *Seine-Centre*. Nous avons par contre montré l'influence de la durée d'interaction, de la concentration en CAP et du pH sur l'adsorption du SMX par le CAP.

Nos résultats ne peuvent donc pas confirmer les résultats de Nam *et al.* (2014) qui ont observé une diminution de l'adsorption du SMX en présence de MOD d'origine naturelle avec une adsorption plus faible pour les interactions réalisées en présence de MOD. Toutefois, selon ces auteurs, l'influence de la MOD est surtout visible à faible concentration en CAP (inférieure à 30 mg.L⁻¹), à une dose plus élevée, il y a plus de 90% d'adsorption des micropolluants avec ou sans MOD. Dans le cadre de notre travail, la dose choisie de CAP est plus forte (dose choisie en fonction de critères opérationnels dans le cadre du traitement tertiaire par CAP en STEP) et la durée d'équilibre a été plus longue (72 heures) ce qui explique sans doute pourquoi nous n'avons pas observé cette influence de la MOD sur l'adsorption du SMP par le CAP.

Afin de vérifier la possible influence de la MOD urbaine, il serait envisageable de réajuster les conditions d'expérience avec une concentration plus faible en CAP et une durée d'interaction plus courte.

5 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de caractériser l'influence de la MOD et de sa nature sur l'adsorption des micropolluants par le CAP. En effet, le CAP était initialement très utilisé en potabilisation des eaux. Dans ce contexte, l'effet de la MOD sur l'adsorption des micropolluants par le CAP a été étudié mais principalement avec de la MOD de type fulvique. L'utilisation du CAP se développe depuis quelques années en traitement des eaux usées avec, dans ce cadre, la présence d'une MOD urbaine de nature différente qui peut avoir un effet sur l'adsorption des contaminants par le CAP. Notre objectif était ici de comparer l'influence de ces deux types de MOD sur l'adsorption par le CAP de certains contaminants de propriétés physico-chimiques très différentes avec des ETM, un métalloïde, des HAP ainsi que des produits pharmaceutiques.

- **Adsorption des ETM par le charbon actif et influence de la présence et de la qualité de la MOD**

D'une manière générale, l'adsorption des ETM par le CAP est augmentée en présence de MOD par rapport à l'adsorption en matrice minérale. Toutefois, en matrice organique, pour la plupart des ETM (Cd, Co, Ni et Zn), l'adsorption est nettement plus forte dans la matrice *acides fulviques* que dans la matrice *Seine-Centre* (au moins d'un facteur 2 et souvent plus). Le cas du Cu est différent puisque l'adsorption est meilleure dans la matrice *Seine-Centre*. Dans le cas de l'As(V), l'adsorption par le CAP est faible quelle que soit la matrice, organique ou minérale.

La présence de MOD a sensiblement augmenté l'adsorption des ETM en général et du Cu en particulier. Ceci est en accord avec les données de la littérature. En effet il a été démontré que les substances humiques peuvent être adsorbées en surface du CAP et que cette adsorption change l'activité de surface et augmente l'affinité du CAP pour le Cu (Sheng et al., 2010). Dans notre étude, il y a une forte influence de la nature de la MOD sur l'adsorption du Cu. L'adsorption du Cu a été plus importante en matrice *Seine-Centre* qu'en matrice *acides fulviques*. La tendance opposée a été observée pour les autres ETM (meilleure adsorption en matrice *acides fulviques*) sans que nous puissions expliquer ces différences entre le cuivre et les autres ETM.

Quoi qu'il en soit, nous avons démontré que selon le type de MOD, l'adsorption des ETM par le CAP et donc leur abattement variaient considérablement. Ceci est d'un intérêt opérationnel et environnemental majeur. Il apparaît en effet que la nature de la MOD a une influence sur la répartition dissous/particulaire des ETM (et donc sur leur abattement) mais elle va aussi influencer la spéciation en phase dissoute des ETM non abattus et donc rejetés dans le milieu récepteur. C'est particulièrement le cas du Cu pour lequel la diminution de la fraction labile est très importante en présence de MOD et dépend de la nature de la MOD avec une diminution de la fraction labile nettement plus importante dans la matrice *Seine-Centre* par rapport à la matrice *acides fulviques*.

- **Adsorption des HAP par le charbon actif et influence de la présence et de la qualité de la MOD**

Au niveau de concentration faible en HAP il y a plus d'adsorption en matrice minérale qu'en matrices organiques. En matrices organiques, l'adsorption est plus importante en matrice *acides fulviques* pour les HAP (pyrène, chrysène, benzo[b]fluoranthène et benzo[a]pyrène) qu'en matrice *Seine-Centre*. Il apparaît donc que dans le cas des matrices organiques et surtout dans le cas de la matrice *Seine-Centre*, l'adsorption des HAP est un peu moins importante qu'en matrices minérales. Cela pourrait être dû à un maintien en solution des HAP en matrice *Seine-Centre* mais il est étonnant que cela se produise en matrice *Seine-Centre* plutôt qu'en matrice *acides fulviques* alors que les associations HAP-acides fulviques devraient sans doute être plus importantes que les associations HAP-MOD urbaine ce qui devrait favoriser le maintien en solution en matrice *acides fulviques*. Pour mieux comprendre ces processus, il serait très intéressant de vérifier si, comme nous le supposons, les associations entre les HAP et les acides fulviques sont plus fortes que les associations entre les HAP et la MOD urbaine. Cela pourrait être effectué prochainement grâce à l'utilisation de la SPME couplée à la GC/MSMS.

Quoi qu'il en soit, comme pour les ETM, il s'avère que la nature de la MOD influence l'adsorption des HAP par le CAP avec cette fois une diminution de l'adsorption et donc de l'abattement des HAP en matrices organiques, surtout en matrice Seine-Centre.

- ***Adsorption des composés pharmaceutiques par le charbon actif et influence de la présence et de la qualité de la MOD***

Dans cette partie, l'adsorption de plusieurs produits pharmaceutiques sur le charbon actif a été étudiée en fonction de la nature de la MOD en présence. Il s'agit de la carbamazépine (CAR), du triméthoprim (TMP), de l'atenolol (ATEN), de l'ofloxacine (OFLOX), du paracétamol (PCM), de l'oxazepam (OX), du lorazepam (LZP), du roxithromycine (RMX), l'érythromycine (ERY), de la sulfadiazine (SDZ), du diclofénac (DIC) et de l'ibuprofène (IBU).

Pour certaines molécules (carbamazépine, triméthoprim, atenolol, ofloxacine), l'adsorption sans MOD et avec de la MOD fulvique est proche et diminue en présence de MOD urbaine (de 26 à 47%). Pour d'autres (paracétamol, oxazepam et lorazepam), l'adsorption diminue en présence de MOD, cette diminution étant accentuée en présence de MOD urbaine. Pour les dernières molécules étudiées (roxithromycine, érythromycine, sulfadiazine, diclofénac et ibuprofène) l'adsorption est très forte en absence de MOD et devient faible à quasi-nulle en présence des MOD fulviques et urbaines.

Nous avons donc observé que l'adsorption des produits pharmaceutiques sur le CAP en présence de MOD urbaine est globalement beaucoup plus faible qu'en matrice minérale et aussi plus faible qu'en matrice *acides fulviques*. L'abattement de ces contaminants sera donc plus faible en présence de MOD urbaine. Cela peut être relié au fractionnement de la MOD urbaine lors de son adsorption sur le CAP (mis en évidence au Chapitre I). Il est possible que la fraction plus hydrophobe de la MOD urbaine adsorbée sur le CAP entre en compétition avec les produits pharmaceutiques pour les sites de surface du CAP. Il est également possible que la fraction hydrophile de la MOD moins adsorbée par le CAP retienne les pharmaceutiques les moins hydrophobes en solution.

Les isothermes d'adsorption expérimentales sont plutôt de type L en absence de MOD et avec de la MOD naturelle, tandis qu'en présence de MOD urbaine, ils sont plutôt de type C. Ces isothermes de types différents pourraient signifier que les mécanismes d'adsorption des produits pharmaceutiques par le CAP ne sont pas les mêmes en fonction du type de MOD en présence.

Nous avons également pu constater que l'équilibre d'adsorption des produits pharmaceutiques par le CAP était atteint rapidement en matrice minérale (30 minutes) mais que cet équilibre était atteint beaucoup moins rapidement en matrices organiques (au moins 72 heures). Cela pourrait être dû à un blocage des pores du CAP par la MOD et donc la nécessité pour les produits pharmaceutiques d'atteindre des pores plus difficiles d'accès pour se fixer sur le CAP.

- ***Adsorption du sulfaméthoxazole par le charbon actif et influence de la présence et de la qualité de la MOD***

Le SMX a été fortement adsorbé par le CAP à une dose de 100mg.L⁻¹ avec plus de 80% d'adsorption pour toutes les conditions de MOD, de concentration en SMX ou de pH étudiées.

Le SMX est donc beaucoup plus fortement adsorbé sur le charbon actif en poudre que sur les particules du milieu récepteur qui présentaient moins de 25% d'adsorption (Chapitre II).

L'influence de l'origine de la MOD n'a pas pu être mise en évidence. Nous avons cependant pu montrer que l'adsorption augmentait quand le temps d'interaction augmentait et quand la concentration du CAP augmentait. Le pH a influencé fortement l'adsorption du SMX à faible concentration en charbon actif en poudre (de 20% d'adsorption à pH 8 à 80% d'adsorption à pH 4).

Conclusion générale et perspectives

Les micropolluants, qu'ils soient organiques ou métalliques, sont émis en grande quantité par les activités industrielles, agricoles et domestiques. Ils contaminent et dégradent les milieux aquatiques via les retombées atmosphériques, les rejets d'eaux usées et pluviales, et les ruissellements. En aval des grandes agglomérations qui concentrent une grande partie des activités anthropiques, les milieux aquatiques présentent en particulier de fortes concentrations en micropolluants (Cladiere et al., 2010; Tusseau-Vuillemin et al., 2007).

Le devenir et la toxicité de ces micropolluants dans les systèmes aquatiques, mais aussi dans les stations d'épuration, dépendent essentiellement de leur spéciation en phase dissoute et de leur répartition entre les fractions particulaire et dissoute. Pour certains micropolluants, la spéciation en phase dissoute est très fortement contrôlée par leur complexation ou association avec la matière organique dissoute (MOD).

La majorité des travaux étudiant l'impact de la MOD sur la spéciation des micropolluants a été menée avec de la MOD plutôt d'origine naturelle. Or la MOD naturelle est essentiellement humique : entre 40 et 60 % du carbone organique dissous des eaux naturelles de surface peu anthropisées est constitué par des substances humiques qui constituent la fraction hydrophobe acide de la matière organique dissoute. Dans des travaux précédents du Leesu, menés dans le cadre des programmes Piren-Seine et OPUR, il a été montré que la MOD d'origine urbaine provenant des rejets traités de station d'épuration représente une fraction importante voire majoritaire de la MOD de la Seine à l'aval de Paris (Matar, 2012b). Cette MOD urbaine présente un fort caractère hydrophile avec une aromaticité faible, une faible masse moléculaire et une forte hétérogénéité. Il a été également démontré que ce type de MOD présentait une forte composante protéinique avec une teneur élevée en groupements azotés (Pernet-Coudrier et al., 2011-b), contrairement à la MOD naturelle d'origine terrigène plus hydrophobe, d'aromaticité et de poids moléculaire plus élevés et avec une forte densité de groupements fonctionnels oxygénés et peu de groupements azotés. Les MOD d'origine naturelle et urbaine sont donc très différentes et peuvent avoir une influence différente sur le devenir des micropolluants. Il a été montré que malgré sa faible aromaticité, la MOD d'origine urbaine présentait une très forte affinité pour le plomb, le cuivre, le zinc et le mercure (Pernet-Coudrier *et al.*, 2011-a; Muresan *et al.*, 2011; Louis *et al.*, 2014 ; Matar *et al.*, 2015). Ces travaux ont notamment mis en évidence le rôle particulier des groupements azotés dans la complexation des ETM. En outre d'autres travaux ont mis en évidence le rôle de la MOD d'origine urbaine sur la biodisponibilité des ETM. En complexant le cuivre, elle provoque une diminution importante de sa biodisponibilité (Pernet-Coudrier *et al.*, 2008 ; Matar *et al.*, 2015), supérieure à la diminution observée en présence d'acides fulviques. Par contre très peu de travaux existent sur l'influence de la qualité de la MOD sur la répartition dissous/particulaire des contaminants dans les milieux récepteurs.

L'objectif principal de cette thèse était de mettre en évidence et de comprendre l'impact de la présence et de la qualité de la matière organique dissoute sur la répartition particulaire/dissous des micropolluants dans les systèmes aquatiques, de la station d'épuration au milieu récepteur. Pour répondre à cette question principale, nous avons d'abord étudié l'influence de la présence et de la qualité de la MOD sur les propriétés de surface des particules du milieu récepteur et utilisées dans le traitement des eaux (Chapitre I). Ensuite, nous avons développé et appliqué des méthodes pour caractériser l'adsorption des micropolluants sur les particules du milieu récepteur en présence ou non de différents types de MOD (Chapitre II). Ces méthodes ont ensuite été appliquées pour étudier l'influence de la nature de la MOD sur

l'adsorption des micropolluants lors du traitement tertiaire en STEP par charbon actif en poudre (Chapitre III).

Nous nous sommes intéressés aux éléments traces métalliques (ETM), aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), et aux produits pharmaceutiques. Ces substances sont des traceurs de l'activité humaine qui sont présents en fortes concentrations dans les eaux urbaines et qui présentent une toxicité élevée pour les écosystèmes voire pour l'Homme via la contamination de l'eau potable ou de la chaîne alimentaire. Les HAP et les éléments traces métalliques (Cd, Pb, Hg, Ni) figurent sur la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (Directive 2000/60/CE). Ce choix a également été un choix méthodologique : ces diverses substances présentent une large gamme de propriétés physico-chimiques, que ce soit la masse moléculaire, l'hydrophobicité ou la charge de surface. Étudier un large panel de propriétés avait pour but de mettre en lumière les processus physico-chimiques pouvant influencer le devenir des substances en fonction de la quantité et du type de MOD, des conditions de pH ou de force ionique. Nous avons choisi de comparer une MOD naturelle, représentée par les acides fulviques de la rivière Suwannee avec de la MOD urbaine provenant de rejets de STEP parisiennes. Les particules étudiées sont représentatives du milieu récepteur du bassin de la Seine (goethite, calcite, montmorillonite et quartz) et utilisées dans le traitement des eaux (charbon actif en poudre).

Dans ce travail de thèse, un très important volet expérimental a été réalisé. Un grand nombre de méthodes expérimentales originales ont dû être développées, dont certaines, en particulier l'analyse du SMX par scintillation liquide, n'avaient jamais été utilisées au Leesu. Un des intérêts méthodologiques forts de notre travail, en plus d'avoir étudié des MOD d'origine urbaine, est d'avoir travaillé à des concentrations en particules, en MOD et en micropolluants pas trop éloignées de celles du milieu récepteur ou des rejets traités de STEP. Ces concentrations de travail ont donc été choisies faibles, en particulier très inférieures à celles utilisées dans la grande majorité des publications. Ce choix, très pertinent d'un point de vue scientifique, a entraîné des difficultés méthodologiques, en particulier pour les expérimentations sur les micropolluants organiques à l'état de traces. Il a également entraîné une augmentation des incertitudes analytiques ce qui n'a pas permis d'exploiter tous les résultats produits.

Les résultats du Chapitre I ont permis de caractériser l'adsorption du COD sur les différentes particules en fonction de la qualité de la MOD et des conditions de pH et de force ionique. Grâce à sa surface spécifique très importante, le charbon actif a montré une capacité d'adsorption supérieure à celle des autres particules pour toutes les conditions de MOD, de pH et de force ionique. La goethite a montré une adsorption plus faible, comprise entre 5 et 79 % du COD en fonction du pH, de la force ionique, du niveau de concentration en goethite et du type de MOD. La montmorillonite, le quartz et la calcite ont présenté une adsorption faible voire nulle de la MOD pour toutes les conditions de nature de la MOD, de pH ou de force ionique.

L'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption du COD par les particules a été mise en évidence pour la goethite et le CAP. L'adsorption par la goethite a été plus importante pour la MOD naturelle et fulvique que pour la MOD urbaine tandis que c'est l'inverse pour le CAP pour lequel l'adsorption a été plus importante pour les MOD urbaines. Nous avons également montré qu'augmenter la quantité de particules augmentait l'adsorption du COD et qu'un pH acide favorisait l'adsorption du COD pour toutes les conditions étudiées sauf pour la goethite dans le cas de la MOD urbaine et à une faible concentration en particules. En présence de MOD naturelle, l'adsorption du COD augmente à force ionique élevée.

Un autre résultat intéressant du Chapitre I est qu'il se produit un fractionnement de la MOD lors de son adsorption sur la goethite avec une adsorption préférentielle des fractions les plus aromatiques. Dans le cas du charbon actif, la fraction la moins aromatique des acides fulviques et la fraction la plus aromatique des MOD urbaines ont été préférentiellement adsorbées en lien avec leur faible poids moléculaire leur permettant un accès privilégié aux micropores du charbon actif.

De plus, à partir des isothermes d'adsorption de la MOD sur les particules, les processus d'adsorption ont pu en partie être élucidés. Les acides fulviques s'adsorbent sur la goethite par une adsorption en monocouche conduisant à la saturation des sites d'adsorption. Dans le cas de la MOD urbaine, il pourrait y avoir une adsorption collaborative en multicouches. Pour le charbon actif, les allures des isothermes étaient similaires pour les MOD naturelle et urbaine avec une saturation des sites de fixation de surface.

De plus, ces résultats ont montré des modifications de surface des particules en présence de matière organique. Pour le quartz, la montmorillonite et la calcite, l'influence de la MOD sur la charge des particules est faible tandis que la charge de surface de la goethite et du charbon actif en poudre est maintenue négative en présence de MOD. Le rôle de la nature de la MOD n'a cependant pas été mis en évidence.

Les résultats du Chapitre II ont permis d'évaluer l'influence de l'origine de la MOD sur l'adsorption des micropolluants métalliques et organiques par les particules du milieu récepteur.

Concernant les ETM, les résultats obtenus montrent une diversité importante de situations selon les ETM et les particules considérées. Pour la goethite, il apparaît que, dans de rares cas, l'adsorption des ETM a augmenté en matrice *acides fulviques* par rapport à la matrice *eau synthétique*. Il est probable que l'adsorption des acides fulviques sur la goethite a augmenté son affinité pour ces ETM et/ou que des complexes MOD-ETM ont été adsorbés par la surface de la goethite. Par contre la MOD urbaine contenue dans la matrice *Seine-Aval* n'a pas eu le même effet d'augmenter l'affinité de la goethite pour ces ETM.

Mais parmi les cas où la MOD a eu une influence sur l'adsorption des ETM par les particules, les cas les plus nombreux sont ceux pour lesquels nous avons observé une diminution de l'adsorption des ETM. Pour tous ces cas, la MOD a favorisé le maintien en solution des métaux par complexation en solution et/ou par compétition avec ces métaux pour les sites fixateurs des particules. Nous faisons l'hypothèse que dans certains cas (précisés dans le chapitre 2) la diminution de l'adsorption est due au moins en partie à un maintien en solution par complexation des ETM avec la MOD en matrice *Seine-Aval*.

La détermination des fractions labiles et inertes des métaux dissous restant en solution après équilibre avec la goethite, la MMT et le quartz, en l'absence ou en présence de MOD, a été effectuée. Dans certains cas, en présence de MOD, la fraction labile diminue par rapport à ce qui est observé en matrice *eau synthétique*. C'est le cas notamment du Cd et du Zn avec la goethite en présence des deux types de MOD et aussi du Ni et du Cd avec la MMT principalement en matrice *Seine-Aval*. Dans le cas du cuivre, nous avons observé une très forte augmentation de la fraction labile et ce pour les trois types de particules.

Il apparaît donc que la MOD a une influence sur la répartition dissous/particulaire des ETM mais dans certains cas elle joue également un rôle important sur la spéciation des ETM qui restent en solution. Le rôle joué par la MOD urbaine et par les acides fulviques peut varier suivant les particules et les ETM avec, comme dans le cas de la goethite, une très forte augmentation de la fraction labile en matrice *Seine-Aval* comparé aux matrices *acides fulviques* et *eau synthétique*. Cela démontre l'influence importante de la nature de la MOD non seulement sur la répartition dissous/particulaire des ETM mais aussi sur leur spéciation en phase dissoute et donc sur leur toxicité à court-terme.

Les particules ont globalement présenté une capacité d'adsorption importante pour les HAP qui sont des molécules hydrophobes, capacité qui s'est montrée très dépendante de la MOD avec une influence différente en fonction des particules. En matrice minérale, la MMT (>90%) et la goethite (60-70%) ont beaucoup plus fortement adsorbé les HAP étudiés que le quartz (10-40%). Pour la goethite et la montmorillonite, l'adsorption a diminué en présence de MOD d'un facteur 1 à 4, alors que pour le quartz elle a augmenté d'un facteur 2 à 6. La nature de la MOD n'a pas influencé l'adsorption des HAP sur le quartz. Cependant, la présence de MOD d'origine urbaine a augmenté l'adsorption des HAP légers sur la goethite et l'adsorption de tous les HAP sur la montmorillonite. Elle a par contre diminué l'adsorption des HAP plus lourds sur la goethite.

Plusieurs mécanismes entrant en compétition pourraient expliquer ces résultats. Il pourrait y avoir une compétition entre les HAP et les acides fulviques pour les sites d'adsorption des particules, en particulier dans le cas de la montmorillonite, en lien avec la forte adsorption du COD en matrice *acides fulviques*. La MOD pourrait également maintenir les HAP en solution. Dans le cas de la MMT des tests d'adsorption des HAP ont été réalisés à deux niveaux de concentration en HAP. En matrice *Seine-Aval*, dans la quasi-totalité des cas, l'adsorption des HAP est similaire aux deux concentrations en HAP et elle est assez proche de l'adsorption observée en matrice *eau synthétique*. En matrice *acides fulviques*, au contraire, à concentration forte en HAP, l'adsorption augmente fortement, pour tous les HAP, en moyenne d'un facteur 2. Selon nous, ces résultats privilégient l'hypothèse du maintien en solution des HAP par la MOD non adsorbée. En effet, l'augmentation de la concentration en HAP rend plus difficile leur maintien en solution par la MOD non adsorbée en raison d'une possible saturation des sites d'interactions avec la MOD défavorisant les associations MOD-HAP. Les HAP libres peuvent alors s'adsorber plus facilement sur la MMT.

Dans le cas du quartz qui adsorbe très peu de MOD il est difficile d'expliquer pourquoi l'adsorption des HAP augmente en présence de MOD alors que ça n'est pas le cas pour les autres particules. Il est possible que la faible quantité de MOD adsorbée par le quartz soit suffisante pour adsorber 50% des HAP, étant donné qu'il y n'a pas d'adsorption en absence de MOD.

Pour conclure sur cette étude de l'adsorption des HAP en fonction de la présence et de la qualité de la MOD, il serait nécessaire de mener des tests complémentaires en adaptant la méthode analytique pour la simplifier et pouvoir réaliser des isothermes d'adsorption complètes dans toutes les conditions de MOD afin d'évaluer plus finement les K_{OC} et K_D .

Les expérimentations menées avec le sulfaméthoxazole n'ont pas permis de mettre en évidence une influence de l'origine de la MOD sur l'adsorption de cette substance. Le sulfaméthoxazole, substance très hydrophile, a été très peu adsorbé par les particules, à moins de 25% à pH 8 et à moins de 5% à pH4 quelles que soient les particules et les matrices : aucune

influence de la présence ou de la qualité de la MOD sur l'adsorption du sulfaméthoxazole n'a pu être mise en évidence. Les résultats mettent cependant en lumière que les processus mis en jeu ne sont pas seulement électrostatiques, les charges de surface du SMX et des particules en présence de MOD ne suffisant pas à expliquer les phénomènes observés.

Les résultats du Chapitre III sont particulièrement intéressants pour les opérationnels du traitement de l'eau.

D'une manière générale, l'adsorption des ETM par le CAP est augmentée en présence de MOD par rapport à l'adsorption en matrice minérale. Toutefois, en matrice organique, pour la plupart des ETM (Cd, Co, Ni et Zn), l'adsorption est nettement plus forte dans la matrice *acides fulviques* que dans la matrice *Seine-Centre* (au moins d'un facteur 2 et souvent plus). Le cas du Cu est différent puisque l'adsorption est meilleure dans la matrice *Seine-Centre*. Dans le cas de l'As(V), l'adsorption par le CAP est faible quelle que soit la matrice, organique ou minérale. La présence de MOD a sensiblement augmenté l'adsorption des ETM. Il est probable que la MOD adsorbée en surface du CAP augmente l'affinité du CAP pour les ETM. Il a donc été démontré que selon le type de MOD, l'adsorption des ETM par le CAP et donc leur abattement variaient considérablement. Ceci est d'un intérêt opérationnel et environnemental majeur. Il apparaît en effet que la nature de la MOD a une influence sur la répartition dissous/particulaire des ETM (et donc sur leur abattement) mais elle va aussi influencer la spéciation en phase dissoute des ETM non abattus et donc rejetés dans le milieu récepteur. C'est particulièrement le cas du Cu pour lequel la diminution de la fraction labile est très importante en présence de MOD et dépend de la nature de la MOD avec une diminution de la fraction labile nettement plus importante dans la matrice *Seine-Centre* par rapport à la matrice *acides fulviques*.

Concernant l'adsorption des HAP par le CAP, nous avons observé plus d'adsorption en matrice minérale qu'en matrices organiques. En matrices organiques, l'adsorption est plus importante en matrice *acides fulviques* pour les HAP (pyrène, chrysène, benzo[b]fluoranthène et benzo[a]pyrène) qu'en matrice *Seine-Centre*. Il apparaît donc que dans le cas des matrices organiques et surtout dans le cas de la matrice *Seine-Centre*, l'adsorption des HAP est un peu moins importante qu'en matrice minérale. Cela pourrait être dû à un maintien en solution des HAP en matrices organiques. Pour mieux comprendre ces processus, il serait très intéressant de vérifier si, comme nous le supposons, les associations entre les HAP et les acides fulviques sont plus fortes que les associations entre les HAP et la MOD urbaine. Cela pourrait être effectué prochainement grâce à l'utilisation de la SPME couplée à la GC/MSMS. Quoi qu'il en soit, comme pour les ETM, il s'avère que la nature de la MOD influence l'adsorption des HAP par le CAP avec cette fois une diminution de l'adsorption et donc de l'abattement des HAP en matrice organique, surtout en matrice *Seine-Centre*.

Concernant l'adsorption des produits pharmaceutiques par le CAP, nous avons observé que l'adsorption des produits pharmaceutiques sur le CAP en présence de MOD urbaine est globalement beaucoup plus faible qu'en matrice minérale et aussi plus faible qu'en matrice *acides fulviques*. L'abattement de ces contaminants sera donc plus faible en présence de MOD urbaine. Cela peut être relié au fractionnement de la MOD urbaine lors de son adsorption sur le CAP (mis en évidence au Chapitre I). Il est possible que la fraction plus hydrophobe de la MOD urbaine adsorbée sur le CAP entre en compétition avec les produits pharmaceutiques pour les sites de surface du CAP. Il est également possible que la fraction hydrophile de la MOD moins adsorbée par le CAP retienne les pharmaceutiques les moins hydrophobes en solution.

Ce travail de thèse a permis de monter le rôle potentiellement important joué par la MOD sur l'adsorption des micropolluants par les particules du milieu récepteur et par le CAP. Ce travail a surtout mis en évidence l'influence de la nature de la MOD sur la répartition dissous/particulaire des contaminants. En effet, cette répartition dissous/particulaire des contaminants peut varier considérablement selon le type de MOD présent en solution. Il s'avère donc indispensable de tenir compte du rôle de la MOD urbaine dans les milieux récepteurs anthropisés (où elle peut être majoritaire en basses-eaux) et bien entendu en épuration des eaux usées.

Les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux, notamment ceux issus de la modélisation des isothermes d'adsorption complètes, pourraient être intégrés dans des modèles de transport des micropolluants dans les milieux récepteurs. Par ailleurs l'utilisation de la SPME couplée à la GC-MSMS pourrait nous permettre d'évaluer la force des associations MOD-HAP et ainsi de valider ou pas l'hypothèse du maintien en solution évoquée pour expliquer la diminution de l'adsorption des HAP par le CAP en présence de MOD.

Références bibliographiques

- Abbt-Braun, G., Lankes, U., Frimmel, F.H., 2004. Structural characterization of aquatic humic substances–The need for a multiple method approach. *Aquat. Sci.* 66, 151–170.
- Abdel Wahab, O., 2007. Kinetic and isotherm studies of copper (II) removal from wastewater using various adsorbents.
- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Res.* 37, 1619–1627.
- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M., 2002. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.* 128, 253–260.
- Aiken, G., Leenheer, J., 1993. Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter. *Chem. Ecol.* 8, 135–151.
- Aiken, G.R., 1992. Chloride interference in the analysis of dissolved organic carbon by the wet oxidation method. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2435–2439.
- Aiken, G.R., Thurman, E.M., Malcolm, R.L., Walton, H.F., 1979. Comparison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution. *Anal. Chem.* 51, 1799–1803.
- Akbour, R.A., Amal, H., Ait-Addi, A., Douch, J., Jada, A., Hamdani, M., 2013. Transport and retention of humic acid through natural quartz sand: Influence of the ionic strength and the nature of divalent cation. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 436, 589–598.
- Akkanen, J., Kukkonen, J.V., 2003. Measuring the bioavailability of two hydrophobic organic compounds in the presence of dissolved organic matter. *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 518–524.
- Akkanen, J., Slootweg, T., Mäenpää, K., Leppänen, M.T., Agbo, S., Gallampois, C., Kukkonen, J.V., 2012. Bioavailability of organic contaminants in freshwater environments, in: *Emerging and Priority Pollutants in Rivers*. Springer, pp. 25–53.
- Aksu, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* 40, 997–1026.
- Alcacio, T.E., Hesterberg, D., Chou, J.W., Martin, J.D., Beauchemin, S., Sayers, D.E., 2001. Molecular scale characteristics of Cu (II) bonding in goethite–humate complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1355–1366.
- Altmann, J., Ruhl, A.S., Zietzschmann, F., Jekel, M., 2014. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Res.* 55, 185–193.
- Angove, M.J., Fernandes, M.B., Ikhsan, J., 2002. The sorption of anthracene onto goethite and kaolinite in the presence of some benzene carboxylic acids. *J. Colloid Interface Sci.* 247, 282–289.
- Antony, A., Bassendeh, M., Richardson, D., Aquilina, S., Hodgkinson, A., Law, I., Leslie, G., 2012. Diagnosis of dissolved organic matter removal by GAC treatment in biologically treated papermill effluents using advanced organic characterisation techniques. *Chemosphere* 86, 829–836.
- Aoki, S., Fuse, Y., Yamada, E., 2004. Determinations of humic substances and other dissolved organic matter and their effects on the increase of COD in Lake Biwa. *Anal. Sci.* 20, 159–164.
- Appel, C., Ma, L.Q., Rhue, R.D., Kennelley, E., 2003. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma* 113, 77–93.

- Arnarson, T.S., Keil, R.G., 2000. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. *Mar. Chem.* 71, 309–320.
- Arroyo, L.J., Li, H., Teppen, B.J., Boyd, S.A., 2005. A simple method for partial purification of reference clays. *Clays Clay Miner.* 53, 511–519.
- Aşçı, Y., Nurbaş, M., Açikel, Y.S., 2010. Investigation of sorption/desorption equilibria of heavy metal ions on/from quartz using rhamnolipid biosurfactant. *J. Environ. Manage.* 91, 724–731.
- Avisar, D., Primor, O., Gozlan, I., Mamane, H., 2010. Sorption of sulfonamides and tetracyclines to montmorillonite clay. *Water. Air. Soil Pollut.* 209, 439–450.
- Baalousha, M., Motelica-Heino, M., Le Coustumer, P., 2006. Conformation and size of humic substances: Effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 272, 48–55.
- Bäckström, M., Dario, M., arten, Karlsson, S., Allard, B., 2003. Effects of a fulvic acid on the adsorption of mercury and cadmium on goethite. *Sci. Total Environ.* 304, 257–268.
- Baker, A., 2001. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environ. Sci. Technol.* 35, 948–953.
- Barber, L.B., Leenheer J.A., Noyes T.I., Stiles E.A., 2001. Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4805–4816. doi:10.1021/es010518i
- Bauer, M.F., 2008. Influence of natural organic matter on the mobility of arsenic in aquatic systems, soils and sediments.
- BCR information, 1985. Reference materials of defined particle size. Quartz BCR no. 130, 131 (Commission of the European Communities No. Report EUR 9769). Luxembourg.
- Beckett, R., Le, N.P., 1990. The role of organic matter and ionic composition in determining the surface charge of suspended particles in natural waters. *Colloids Surf.* 44, 35–49.
- Bibby, R.L., Webster-Brown, J.G., 2006. Trace metal adsorption onto urban stream suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand). *Appl. Geochem.* 21, 1135–1151.
- Biber, M.V., Gülaçar, F.O., Buffle, J., 1996. Seasonal variations in principal groups of organic matter in a eutrophic lake using pyrolysis/GC/MS. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3501–3507.
- Biniak, S., Szymański, G., Siedlewski, J., Świątkowski, A., 1997. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* 35, 1799–1810.
- Bjelopavlic, M., Newcombe, G., Hayes, R., 1999. Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ionic strength, and pore volume distribution. *J. Colloid Interface Sci.* 210, 271–280.
- Boehler, M., Zwicklenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A., Siegrist, H., 2012. Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Sci. Technol.* 66, 2115–2121. doi:10.2166/wst.2012.353
- Boehm, H.P., 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32, 759–769.
- Bonnot, C., 2015. L'origine des métaux et la dynamique du zinc dans le bassin de la Seine. Université Paris-Diderot.
- Boreen, A.L., Arnold, W.A., McNeill, K., 2004. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3933–3940.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 1–18.
- Bressy, A., Gromaire, M.C., Lorgeoux, C., Saad, M., Leroy, F., Chebbo, G., 2012. Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants

- in a small residential catchment. *Water Res.* 46, 6799–6810. doi:10.1016/j.watres.2011.12.017
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Brunk, B.K., Jirka, G.H., Lion, L.W., 1996. Effects of salinity changes and the formation of dissolved organic matter coatings on the sorption of phenanthrene: Implications for pollutant trapping in estuaries. *Environ. Sci. Technol.* 31, 119–125.
- Buffle, J., 1988. Complexation reactions in aquatic systems. An analytical approach.
- Buffle, J., 1988. *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach.*, Ellis Horwood. ed. New York.
- Buffle, J., Leppard, G.G., 1995. Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. Structure and behavior of colloidal material. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2169–2175.
- Buffle, J., Wilkinson, K.J., Stoll, S., Filella, M., Zhang, J., 1998. A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2887–2899.
- Calvet, R., 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspect.* 83, 145.
- Campbell, P.G., 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critic of the free ion model, in: *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, Buffle J. and Van Leeuwen. John Wiley & sons, pp. 45–102.
- Caracciolo, A.B., Topp, E., Grenni, P., 2015. Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 106, 25–36.
- Carlet, J., Shlemmer, B., 2015. Consommation d'antibiotiques et résistance aux antibiotiques en France: nécessité d'une mobilisation déterminée et durable.
- Carrado, K.A., 2000. Synthetic organo-and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications. *Appl. Clay Sci.* 17, 1–23.
- Carstea, E.M., 2012. Fluorescence spectroscopy as a potential tool for in-situ monitoring of dissolved organic matter in surface water systems. INTECH Open Access Publisher.
- Çeçen, F., Aktas, Ö., 2011. Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment. John Wiley & Sons.
- Chefetz, B., Deshmukh, A.P., Hatcher, P.G., Guthrie, E.A., 2000. Pyrene sorption by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2925–2930.
- Chen, J.P., Lin, M., 2001. Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: experimental and modeling studies. *Water Res.* 35, 2385–2394.
- Chen, J.P., Wang, X., 2000. Removing copper, zinc, and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns. *Sep. Purif. Technol.* 19, 157–167.
- Chen, J.P., Wu, S., 2004. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 280, 334–342.
- Cheshire, M.V., Russell, J.D., Fraser, A.R., Bracewell, J.M., Robertsons, G.W., BENZING-PURDIE, L., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., Goodman, B.A., 1992. Nature of soil carbohydrate and its association with soil humic substances. *J. Soil Sci.* 43, 359–373.
- Chi, F.-H., Amy, G.L., 2004. Kinetic study on the sorption of dissolved natural organic matter onto different aquifer materials: the effects of hydrophobicity and functional groups. *J. Colloid Interface Sci.* 274, 380–391.
- Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R.J., 2005. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon* 43, 3132–3143.
- Christophi, C.A., Axe, L., 2000. Competition of Cd, Cu, and Pb adsorption on goethite. *J. Environ. Eng.* 126, 66–74.

- Churchill, H., Teng, H., Hazen, R.M., 2004. Correlation of pH-dependent surface interaction forces to amino acid adsorption: Implications for the origin of life. *Am. Mineral.* 89, 1048–1055.
- Cladiere, M., Gasperi, J., Gilbert, S., Lorgeoux, C., Tassin, B., 2010. Alkylphenol ethoxylates and bisphenol A in surface water within a heavily urbanized area, such as Paris, in: Marinov, A.M., Brebbia, C.A. (Eds.), *Water Pollution X, WIT Transactions on Ecology and the Environment*. Wit Press, Southampton, pp. 131–142.
- Claire, T.A., Sayer, B.G., Kramer, J.R., Eaton, D.R., 1996. Seasonal variation in the composition of aquatic organic matter in some Nova Scotian brownwaters: a nuclear magnetic resonance approach. *Hydrobiologia* 317, 141–150.
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51, 325–346.
- Conte, P., Piccolo, A., 1999. Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1682–1690.
- Corapcioglu, M.O., Huang, C.P., 1987. The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon. *Water Res.* 21, 1031–1044. doi:10.1016/0043-1354(87)90024-8
- Crini, G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30, 38–70.
- Croué, J.-P., 2004. Isolation of humic and non-humic NOM fractions: structural characterization. *Environ. Monit. Assess.* 92, 193–207.
- Curti, E., 1999. Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. *Appl. Geochem.* 14, 433–445.
- Curti, E., 1997. Coprecipitation of radionuclides: basic concepts, literature review and first applications. Paul Scherrer Institut Villigen.
- Dąbrowski, A., 2001. Adsorption—from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* 93, 135–224.
- Davis, W.M., Erickson, C.L., Johnston, C.T., Delfino, J.J., Porter, J.E., 1999. Quantitative Fourier Transform Infrared spectroscopic investigation humic substance functional group composition. *Chemosphere* 38, 2913–2928.
- Day, G.M., Hart, B.T., McKelvie, I.D., Beckett, R., 1994. Adsorption of natural organic matter onto goethite. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 89, 1–13.
- De Perre, C., 2009. Etude des interactions matière organique dissoute: contaminants organiques dans l'environnement aquatique. Bordeaux 1.
- De Ridder, D.J., Verliefde, A.R.D., Heijman, S.G.J., Verberk, J., Rietveld, L.C., Van Der Aa, L.T.J., Amy, G.L., Van Dijk, J.C., 2011. Influence of natural organic matter on equilibrium adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon. *Water Sci Technol* 63, 416–423.
- De Ridder, D.J., Villacorte, L., Verliefde, A.R.D., Verberk, J., Heijman, S.G.J., Amy, G.L., Van Dijk, J.C., 2010. Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. *Water Res.* 44, 3077–3086.
- De Schamphelaere, K.A., Vasconcelos, F.M., Tack, F.M., Allen, H.E., Janssen, C.R., 2004. Effect of dissolved organic matter source on acute copper toxicity to *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1248–1255.
- Delgado, L.F., Charles, P., Glucina, K., Morlay, C., 2012. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. *Sci. Total Environ.* 435–436, 509–525. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.07.046

- Delle Site, A., 2001. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 30, 187–439.
- Di Toro, D.M., Allen, H.E., Bergman, H.L., Meyer, J.S., Paquin, P.R., Santore, R.C., 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 2383–2396.
- Dignac, M.-F., 1998. Caractérisation chimique de la matière organique au cours du traitement des eaux usées par boues activées.
- Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l’eau, 2000.
- dos Anjos, V.E., Rohwedder, J.R., Cadore, S., Abate, G., Grassi, M.T., 2014. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. *Appl. Clay Sci.* 99, 289–296.
- Drewes, J.E., Heberer, T., Rauch, T., Reddersen, K., 2003. Fate of pharmaceuticals during ground water recharge. *Groundw. Monit. Remediat.* 23, 64–72.
- Drillia, P., Stamatelatos, K., Lyberatos, G., 2005. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere* 60, 1034–1044.
- Droppo, I.G., Leppard, G.G., Flannigan, D.T., Liss, S.N., 1997. The freshwater floc: a functional relationship of water and organic and inorganic floc constituents affecting suspended sediment properties. *Water. Air. Soil Pollut.* 99, 43–54.
- Dubinin, M., 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chem. Rev.* 60, 235–241.
- Dunkel, R., Rüttinger, H.-H., Peisker, K., 1997. Comparative study for the separation of aquatic humic substances by electrophoresis. *J. Chromatogr. A* 777, 355–362.
- Ebie, K., Li, F., Azuma, Y., Yuasa, A., Hagishita, T., 2001. Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. *Water Res.* 35, 167–179. doi:10.1016/S0043-1354(00)00257-8
- Edzwald, J.K., 1993. Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants. *Water Sci. Technol.* 27, 21–35.
- Eisma, D., Bernard, P., Cadée, G.C., Ittekkot, V., Kalf, J., Laane, R., Martin, J.M., Mook, W.G., Van Put, A., Schuhmacher, T., 1991. Suspended-matter particle size in some west-European estuaries; Part II: A review on floc formation and break-up. *Neth. J. Sea Res.* 28, 215–220.
- Evans, K.M., Gill, R.A., Robotham, P.W.J., 1990. The PAH and organic content of sediment particle size fractions. *Water. Air. Soil Pollut.* 51, 13–31.
- Farías, T., De Menorval, L.C., Zajac, J., Rivera, A., 2011. Benzalkonium chloride and sulfamethoxazole adsorption onto natural clinoptilolite: Effect of time, ionic strength, pH and temperature. *J. Colloid Interface Sci.* 363, 465–475.
- Fatta-Kassinos, D., Meric, S., Nikolaou, A., 2011. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 251–275.
- Faur-Brasquet, C., Kadirvelu, K., Le Cloirec, P., 2002. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter. *Carbon* 40, 2387–2392.
- Feng, X., Simpson, A.J., Simpson, M.J., 2006. Investigating the Role of Mineral-Bound Humic Acid in Phenanthrene Sorption. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3260–3266. doi:10.1021/es0521472
- Feng, X., Simpson, A.J., Simpson, M.J., 2005. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Org. Geochem.* 36, 1553–1566.

- Fernandes, M.B., Sicre, M.-A., Boireau, A., Tronczynski, J., 1997. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 34, 857–867.
- Figueiredo, J.L., Moulijn, J.A., 2012. Carbon and coal gasification: science and technology. Springer Science & Business Media.
- Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Orfao, J.J.M., 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *carbon* 37, 1379–1389.
- Filius, J.D., Lumsdon, D.G., Meeussen, J.C., Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., 2000. Adsorption of fulvic acid on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 51–60.
- Foo, [5 5] KY, Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2–10.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Über die adsorption in lasugen. *J Phys Chem* 57, 385–470.
- Galapate, R.P., Baes, A.U., Ito, K., Mukai, T., Shoto, E., Okada, M., 1998. Detection of domestic wastes in Kurose River using synchronous fluorescence spectroscopy. *Water Res.* 32, 2232–2239.
- Gao, J., Pedersen, J.A., 2005. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9509–9516.
- Gao, Y., Deshusses, M.A., 2011. Adsorption of clofibric acid and ketoprofen onto powdered activated carbon: effect of natural organic matter. *Environ. Technol.* 32, 1719–1727.
- Gasperi, J., Geara, D., Lorgeoux, C., Bressy, A., Zedek, S., Rocher, V., El Samrani, A., Chebbo, G., Moilleron, R., 2014. First assessment of triclosan, triclocarban and paraben mass loads at a very large regional scale: Case of Paris conurbation (France). *Sci. Total Environ.* 493, 854–861. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.079
- Ghosh, S., Zhen-Yu, W., Kang, S., Bhowmik, P.C., Xing, B.S., 2009. Sorption and fractionation of a peat derived humic acid by kaolinite, montmorillonite, and goethite. *Pedosphere* 19, 21–30.
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc. Resumed* 3973–3993.
- Goldberg, S., Johnston, C.T., 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 234, 204–216.
- Gourlay-Francé, C., Bressy, A., Uher, E., Lorgeoux, C., 2011. Labile, dissolved and particulate PAHs and trace metals in wastewater: Passive sampling, occurrence, partitioning in treatment plants. *Water Sci. Technol.* 63, 1327–1333.
- Grover, V.A., Hu, J., Engates, K.E., Shipley, H.J., 2012. Adsorption and desorption of bivalent metals to hematite nanoparticles. *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 86–92.
- Gschwend, P.M., Wu, S., 1985. On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 19, 90–96.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J.F., 1995. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 219–229.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J.F., 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.* 28, 38–46.
- Gu, C., Karthikeyan, K.G., 2008. Sorption of the antibiotic tetracycline to humic-mineral complexes. *J. Environ. Qual.* 37, 704–711.
- Guéguen, C., Guo, L., Wang, D., Tanaka, N., Hung, C.-C., 2006. Chemical characteristics and origin of dissolved organic matter in the Yukon River. *Biogeochemistry* 77, 139–155.

- Guha, S., Jaffé, P.R., 1996. Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1382–1391.
- Guo, W., He, M., Yang, Z., Lin, C., Quan, X., Wang, H., 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. *Chemosphere* 68, 93–104.
- Gur-Reznik, S., Katz, I., Dosoretz, C.G., 2008. Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents. *Water Res.* 42, 1595–1605.
- Haghseresht, F., Lu, G.Q., 1998. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy Fuels* 12, 1100–1107.
- Haitzer, M., Höss, S., Traunspurger, W., Steinberg, C., 1998. Effects of dissolved organic matter (DOM) on the bioconcentration of organic chemicals in aquatic organisms—a review—. *Chemosphere* 37, 1335–1362.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966. Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5, 212–223.
- Haritash, A.K., Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *J. Hazard. Mater.* 169, 1–15.
- Hatcher, P.G., Dria, K.J., Kim, S., Frazier, S.W., 2001. Modern analytical studies of humic substances. *Soil Sci.* 166, 770–794.
- Heberling, F., Trainor, T.P., Lützenkirchen, J., Eng, P., Denecke, M.A., Bosbach, D., 2011. Structure and reactivity of the calcite–water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 354, 843–857.
- Hejzlar, J., Szpakowska, B., Wershaw, R.L., 1994. Comparison of humic substances isolated from peatbog water by sorption on DEAE-cellulose and Amberlite XAD-2. *Water Res.* 28, 1961–1970.
- Her, N., Amy, G., McKnight, D., Sohn, J., Yoon, Y., 2003. Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection. *Water Res.* 37, 4295–4303.
- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., Bolt, G.H., 1989. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr) oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *J. Colloid Interface Sci.* 133, 91–104.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K.-L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 225, 109–118.
- Ho, Y.-S., Chiu, W.-T., Wang, C.-C., 2005. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresour. Technol.* 96, 1285–1291.
- Holford, I.C.R., Wedderburn, R.W.M., Mattingly, G.E.G., 1974. A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *J. Soil Sci.* 25, 242.
- Höltge, S., Kreuzig, R., 2007. Laboratory Testing of Sulfamethoxazole and its Metabolite Acetyl-Sulfamethoxazole in Soil. *CLEAN–Soil Air Water* 35, 104–110.
- Horowitz, A.J., Meybeck, M., Idlafkih, Z., Biger, E., 1999. Variations in trace element geochemistry in the Seine River Basin based on floodplain deposits and bed sediments. *Hydrol. Process.* 13, 1329–1340.
- Horsfall, M., Spiff, A.I., 2005. Equilibrium sorption study of Al³⁺, Co²⁺ and Ag⁺ in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK f) waste biomass. *Acta Chim. Slov.* 52, 174–181.
- Hou, J., Pan, B., Niu, X., Chen, J., Xing, B., 2010. Sulfamethoxazole sorption by sediment fractions in comparison to pyrene and bisphenol A. *Environ. Pollut.* 158, 2826–2832.

- Hu, J., Martin, A., Shang, R., Siegers, W., Cornelissen, E., Heijman, B., Rietveld, L., 2014. Anionic exchange for NOM removal and the effects on micropollutant adsorption competition on activated carbon. *Sep. Purif. Technol.* 129, 25–31.
- Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Res. Appl.* 23, 631–649.
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J.-M., Parlanti, E., 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Org. Geochem.* 40, 706–719.
- Hundal, L.S., Thompson, M.L., Laird, D.A., Carmo, A.M., 2001. Sorption of phenanthrene by reference smectites. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3456–3461.
- Hyams, D.G., 1997. Curve Expert: A comprehensive curve fitting system for windows.
- Idlafkih, Z., Meybeck, M., Chiffolleau, J.F., Cossa, D., Ficht, A., 1997. Comportement des métaux particuliers (Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn) dans la Seine a Poses en période de hautes eaux (1990-1995). *IAHS Publ.-Ser. Proc. Rep.-Intern Assoc Hydrol. Sci.* 243, 45–58.
- Iglesias, A., López, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F., 2010. Adsorption of MCPA on goethite and humic acid-coated goethite. *Chemosphere* 78, 1403–1408.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.H., 2001. Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. *Water Res.* 35, 4019–4028.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.-H., Choi, K., 2002. Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Res.* 36, 859–870.
- Ishiwatari, R., Yamamoto, S., Handa, N., 1995. Characterization of sinking particles in the ocean by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 32, 75–89.
- Janoš, P., 2003. Separation methods in the chemistry of humic substances. *J. Chromatogr. A* 983, 1–18.
- Jeppu, G.P., Clement, T.P., 2012. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *J. Contam. Hydrol.* 129, 46–53.
- Ji, L., Liu, F., Xu, Z., Zheng, S., Zhu, D., 2010. Adsorption of pharmaceutical antibiotics on template-synthesized ordered micro-and mesoporous carbons. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3116–3122.
- Jin, J., Zimmerman, A.R., 2010. Abiotic interactions of natural dissolved organic matter and carbonate aquifer rock. *Appl. Geochem.* 25, 472–484.
- Jönsson, J., Sjöberg, S., Lövgren, L., 2006. Adsorption of Cu (II) to schwertmannite and goethite in presence of dissolved organic matter. *Water Res.* 40, 969–974.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B., 2005. Halloysite clay minerals—a review. *Clay Miner.* 40, 383–426.
- Kahn, H.L., 1972. The use of atomic absorption in analysis of the environment. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 199, 145–161.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., 2000. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Org. Geochem.* 31, 711–725.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., Haumaier, L., Zech, W., 2002. The composition of dissolved organic matter in forest soil solutions: changes induced by seasons and passage through the mineral soil. *Org. Geochem.* 33, 307–318.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13, 241–248.
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., Olama, Z., 2014. Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. *Technol. Mater. Renew. Energy*

- Environ. Sustain. TMREES14 – EUMISD 50, 113–120.
doi:10.1016/j.egypro.2014.06.014
- Kilduff, J.E., Mattaraj, S., Belfort, G., 2004. Flux decline during nanofiltration of naturally-occurring dissolved organic matter: effects of osmotic pressure, membrane permeability, and cake formation. *J. Membr. Sci.* 239, 39–53.
- Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A., 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.* 41, 1013–1021.
- Kim, S.H., Shon, H.K., Ngo, H.H., 2010. Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon. *J. Ind. Eng. Chem.* 16, 344–349.
- Koble, R.A., Corrigan, T.E., 1952. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem.* 44, 383–387.
- Koelmans, A.A., Gillissen, F., Makatita, W., Van Den Berg, M., 1997. Organic carbon normalisation of PCB, PAH and pesticide concentrations in suspended solids. *Water Res.* 31, 461–470.
- Konert, M., Vandenberghe, J.E.F., 1997. Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction. *Sedimentology* 44, 523–535.
- Koresh, J., Soffer, A., 1983. Application of the two-site Langmuir isotherm to microporous adsorbents. *J. Colloid Interface Sci.* 92, 517–524.
- Kosmulski, M., Dahlsten, P., 2006. High ionic strength electrokinetics of clay minerals. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 291, 212–218.
- Kracht, O., 2001. Origin and genesis of dissolved organic matter: A study by Py-GC/MS-IRMS. *Jena Univ Diss.*
- Kukkonen, J., McCarthy, J.F., Oikari, A., 1990. Effects of XAD-8 fractions of dissolved organic carbon on the sorption and bioavailability of organic micropollutants. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 19, 551–557.
- Kukkonen, J., Oikari, A., 1991. Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varying levels of dissolved organic material. *Water Res.* 25, 455–463.
- Labanowski, J., 2004. Matière organique naturelle et anthropique: vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. *Limoges.*
- Landrum, P.F., Nihart, S.R., Eadie, B.J., Herche, L.R., 1987. Reduction in bioavailability of organic contaminants to the amphipod *Pontoporeia hoyi* by dissolved organic matter of sediment interstitial waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 6, 11–20.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.
- Lee, Y.J., Elzinga, E.J., Reeder, R.J., 2005. Cu (II) adsorption at the calcite–water interface in the presence of natural organic matter: kinetic studies and molecular-scale characterization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 49–61.
- Leenheer, J.A., 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 15, 578–587.
- Leenheer, J.A., Croué, J.-P., 2003. Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 18A–26A.
- Lestel, L., Meybeck, M., Thevenot, D.R., others, 2007. Metal contamination budget at the river basin scale: an original Flux-Flow Analysis (F2A) for the Seine River. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.* 11, 1771–1781.
- Li, F., Yuasa, A., Matsui, Y., Cheong, E.-J., 2005. Polydisperse adsorption characteristics of aqueous organic matrices in water and wastewater sources. *Adsorption* 11, 691–696.

- Li, J., Werth, C.J., 2001. Evaluating competitive sorption mechanisms of volatile organic compounds in soils and sediments using polymers and zeolites. *Environ. Sci. Technol.* 35, 568–574.
- Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U., 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon* 40, 2085–2100. doi:10.1016/S0008-6223(02)00069-6
- Li, Q., Snoeyink, V.L., Mariñas, B.J., Campos, C., 2003. Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight. *Water Res.* 37, 4863–4872.
- Lladó, J., Lao-Luque, C., Ruiz, B., Fuente, E., Solé-Sardans, M., Dorado, A.D., 2015. Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. *Process Saf. Environ. Prot.* 95, 51–59.
- Löffler, D., Römbke, J., Meller, M., Ternes, T.A., 2005. Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5209–5218.
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., others, 2010. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.* 44, 4115–4126.
- Louis, Y., Pernet-Coudrier, B., Varrault, G., 2014. Implications of effluent organic matter and its hydrophilic fraction on zinc (II) complexation in rivers under strong urban pressure: Aromaticity as an inaccurate indicator of DOM–metal binding. *Sci. Total Environ.* 490, 830–837.
- Ma, H., Allen, H.E., Yin, Y., 2001. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Res.* 35, 985–996.
- MacCarthy, P., Malcolm, R.L., 1989. The nature of commercial humic acids, in: *Acs Symposium Series*. p. 219, 55–63.
- Mader, B.T., Uwe-Goss, K., Eisenreich, S.J., 1997. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1079–1086.
- Mailler, R., 2015. Devenir des micropolluants prioritaires et émergents dans les filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines des grosses collectivités (files eau et boues), et au cours du traitement tertiaire au charbon actif. Université Paris-Est.
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., others, 2015. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 72, 315–330.
- Mailler, R., Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert-Pawlik, S., Geara-Matta, D., Moilleron, R., Chebbo, G., 2014. Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 5379–5390. doi:10.1007/s11356-013-2388-0
- Majzik, A., Tombácz, E., 2007. Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions I. Interfacial and aqueous phase equilibria: Adsorption and complexation. *Org. Geochem.* 38, 1319–1329.
- Malcolm, R.L., MacCarthy, P., 1992. Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water. *Environ. Int.* 18, 597–607.
- Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., 2002. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Rev. Mineral. Geochem.* 49, 341–428.
- Manoli, E., Samara, C., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.* 18, 417–428.
- Maoz, A., Chefetz, B., 2010. Sorption of the pharmaceuticals carbamazepine and naproxen to dissolved organic matter: role of structural fractions. *Water Res.* 44, 981–989.

- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., De Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., others, 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Sci. Total Environ.* 461, 480–498.
- Margot, J., Magnet, A., 2011. Elimination des micropolluants dans les eaux usées-Essais pilotes à la station d'épuration de Lausanne. *gwa* 7, 487–493.
- Margot, J., Rossi, L., Barry, D.A., Holliger, C., 2015. A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *Wiley Interdiscip. Rev. Water* 2, 457–487.
- Martin Ruel S., Choubert J.M., Esperanza M., Miège C., Navalón Madrigal P., Budzinski H., Le Ménach K., Lazarova V., Coquery M., 2011. On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. *Water Sci. Technol.* 63, 2486–2497. doi:10.2166/wst.2011.470
- Martin-Mousset, B., Croué, J.P., Lefebvre, E., Legube, B., 1997. Distribution et caractérisation de la matière organique dissoute d'eaux naturelles de surface. *Water Res.* 31, 541–553.
- Matar, Z., 2012a. Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés. Citeseer.
- Matar, Z., 2012b. Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés. Université Paris-Est, Leesu, Créteil.
- Matar, Z., Soares Pereira, C., Chebbo, G., Uher, E., Troupel, M., Boudahmane, L., Saad, M., Gourlay-France, C., Rocher, V., Varrault, G., 2015. Influence of effluent organic matter on copper speciation and bioavailability in rivers under strong urban pressure. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 19461–19472. doi:10.1007/s11356-015-5110-6
- McCarthy, J.F., Jimenez, B.D., 1985. Reduction in bioavailability to bluegills of polycyclic aromatic hydrocarbons bound to dissolved humic material. *Environ. Toxicol. Chem.* 4, 511–521.
- McDonald, S., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., Robards, K., 2004. Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Anal. Chim. Acta* 527, 105–124.
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46, 38–48.
- Meybeck, M., Horowitz, A.J., Grosbois, C., 2004. The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index. *Sci. Total Environ.* 328, 219–236.
- Meybeck, M., Idlafkih, Z., Fauchon, N., Andreassian, V., 1999. Spatial and temporal variability of total suspended solids in the Seine basin. *Hydrobiologia* 410, 295–306.
- Meybeck, M., Laroche, L., Dürr, H.H., Syvitski, J.P.M., 2003. Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers. *Glob. Planet. Change* 39, 65–93.
- Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Hervé, D., De Ponteves, C., Grosbois, C., Thévenot, D.R., 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). *Sci. Total Environ.* 375, 204–231.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., de Wit, J.C., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1995. Analysis of metal-ion binding by a peat humic acid using a simple electrostatic model. *J. Colloid Interface Sci.* 175, 448–460.
- Minor, E.C., Simjouw, J.-P., Mulholland, M.R., 2006. Seasonal variations in dissolved organic carbon concentrations and characteristics in a shallow coastal bay. *Mar. Chem.* 101, 166–179.

- Mitsunobu, S., Takahashi, Y., 2006. Study of the water solubility and sorption on particulate matters of phthalate in the presence of humic acid using ¹⁴C labelled di-(2-ethylhexyl) phthalate. *Water. Air. Soil Pollut.* 175, 99–115.
- Monteiro, S.C., Boxall, A.B., 2010. Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment, in: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, pp. 53–154.
- Moon, J.-W., Goltz, M.N., Ahn, K.-H., Park, J.-W., 2003. Dissolved organic matter effects on the performance of a barrier to polycyclic aromatic hydrocarbon transport by groundwater. *J. Contam. Hydrol.* 60, 307–326.
- Moreno-Castilla, C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42, 83–94.
- Moreno-Piraján, J.C., Garcia-Cuello, V.S., Giraldo, L., 2011. The removal and kinetic study of Mn, Fe, Ni and Cu ions from wastewater onto activated carbon from coconut shells. *Adsorption* 17, 505–514.
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Teil, M.J., Blanchard, M., Chevreuil, M., 2004. Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France. *Chemosphere* 55, 555–565.
- Müller, S., Totsche, K.U., Kögel-Knabner, I., 2007. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *Eur. J. Soil Sci.* 58, 918–931. doi:10.1111/j.1365-2389.2007.00930.x
- Muresan, B., Pernet-Coudrier, B., Cossa, D., Varrault, G., 2011. Measurement and modeling of mercury complexation by dissolved organic matter isolates from freshwater and effluents of a major wastewater treatment plant. *Appl. Geochem.* 26, 2057–2063.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., 1995. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma* 67, 103–124.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., 1990. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1507–1516.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., Phillips, J.L., 1992. The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding. *Sci. Total Environ.* 117, 413–423.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., Phillips, J.L., Wietsma, T.W., 1994. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1291–1299.
- Murphy, K.R., Butler, K.D., Spencer, R.G., Stedmon, C.A., Boehme, J.R., Aiken, G.R., 2010. Measurement of dissolved organic matter fluorescence in aquatic environments: an interlaboratory comparison. *Environ. Sci. Technol.* 44, 9405–9412.
- Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., Takada, H., 2006. Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Res.* 40, 3297–3303.
- Nam, S.-W., Choi, D.-J., Kim, S.-K., Her, N., Zoh, K.-D., 2014. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 270, 144–152.
- Nam, S.-W., Jung, C., Li, H., Yu, M., Flora, J.R., Boateng, L.K., Her, N., Zoh, K.-D., Yoon, Y., 2015. Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution. *Chemosphere* 136, 20–26.
- Namour, P., Müller, M.C., 1998. Fractionation of organic matter from wastewater treatment plants before and after a 21-day biodegradability test: a physical-chemical method for measurement of the refractory part of effluents. *Water Res.* 32, 2224–2231.

- Nayak, P.S., Singh, B.K., 2007. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. *Bull. Mater. Sci.* 30, 235–238.
- Ncibi, M.C., 2008. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *J. Hazard. Mater.* 153, 207–212.
- Netzer, A., Hughes, D.E., 1984. Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon. *Water Res.* 18, 927–933.
- Newcombe, G., 1999. Charge vs. porosity—some influences on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon. *Water Sci. Technol.* 40, 191–198.
- Newcombe, G., Drikas, M., 1997a. Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* 35, 1239–1250.
- Newcombe, G., Drikas, M., 1997b. Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* 35, 1239–1250.
- Newcombe, G., Drikas, M., Hayes, R., 1997. Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. *Water Res.* 31, 1065–1073.
- Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C., 2002a. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterisation of the system and NOM adsorption. *Carbon* 40, 2135–2146.
- Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C., Knappe, D.R.U., 2002b. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects. *Carbon* 40, 2147–2156.
- Nie, M., Yan, C., Dong, W., Liu, M., Zhou, J., Yang, Y., 2015. Occurrence, distribution and risk assessment of estrogens in surface water, suspended particulate matter, and sediments of the Yangtze Estuary. *Chemosphere* 127, 109–116.
- Nisbet, I.C., LaGoy, P.K., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 16, 290–300.
- Ohno, T., 2002. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 36, 742–746.
- Pan, B., Ghosh, S., Xing, B., 2008. Dissolved organic matter conformation and its interaction with pyrene as affected by water chemistry and concentration. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1594–1599.
- Pan, B., Ghosh, S., Xing, B., 2007. Nonideal binding between dissolved humic acids and polyaromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6472–6478.
- Pan, B., Zhang, D., Li, H., Wu, M., Wang, Z., Xing, B., 2013. Increased adsorption of sulfamethoxazole on suspended carbon nanotubes by dissolved humic acid. *Environ. Sci. Technol.* 47, 7722–7728.
- Parlanti, E., Morin, B., Vacher, L., 2002. Combined 3D-spectrofluorometry, high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for the characterization of dissolved organic matter in natural waters. *Org. Geochem.* 33, 221–236.
- Parlanti, E., Würz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Org. Geochem.* 31, 1765–1781.
- Patrolecco, L., Ademollo, N., Capri, S., Pagnotta, R., Polesello, S., 2010. Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particulate matter, sediment and common eels (*Anguilla anguilla*) in the urban stretch of the River Tiber (Italy). *Chemosphere* 81, 1386–1392.
- Perdue, E.M., 2013. Standard and Reference Samples of Humic Acids, Fulvic Acids, and Natural Organic Matter from the Suwannee River, Georgia: Thirty Years of Isolation

- and Characterization, in: *Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment*. Springer, pp. 85–88.
- Pérez, S., Eichhorn, P., Aga, D.S., 2005. Evaluating the biodegradability of sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole, and trimethoprim at different stages of sewage treatment. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 1361–1367.
- Perminova, I.V., Frimmel, F.H., Kovalevskii, D.V., Abbt-Braun, G., Kudryavtsev, A.V., Hesse, S., 1998. Development of a predictive model for calculation of molecular weight of humic substances. *Water Res.* 32, 872–881.
- Perminova, I.V., Grechishcheva, N.Y., Petrosyan, V.S., 1999. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3781–3787.
- Pernet-Coudrier, B., 2010. Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux: cas de la Seine, un milieu sous forte pression urbaine. Citeseer.
- Pernet-Coudrier, B., 2008. Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux : cas de la Seine, un milieu sous forte pression urbaine. Université Paris-Est.
- Pernet-Coudrier, B., Clouzot, L., Varrault, G., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Verger, A., Mouchel, J.-M., 2008. Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere* 73, 593–599.
- Pernet-Coudrier, B., Companys, E., Galceran, J., Morey, M., Mouchel, J.-M., Puy, J., Ruiz, N., Varrault, G., 2011a. Pb-binding to various dissolved organic matter in urban aquatic systems: Key role of the most hydrophilic fraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 4005–4019. doi:10.1016/j.gca.2011.04.030
- Pernet-Coudrier, B., Varrault, G., Saad, M., Croué, J.-P., Dignac, M.-F., Mouchel, J.-M., 2011b. Characterisation of dissolved organic matter in Parisian urban aquatic systems: predominance of hydrophilic and proteinaceous structures. *Biogeochemistry* 106, 89–106.
- Petrović, M., Kaštelan-Macan, M., Horvat, A.J., 1999. Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles. *Water. Air. Soil Pollut.* 111, 41–56.
- Peuravuori, J., Ingman, P., Pihlaja, K., Koivikko, R., 2001. Comparisons of sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins from solid-state ¹³ C NMR spectroscopy's point of view. *Talanta* 55, 733–742.
- Peuravuori, J., Koivikko, R., Pihlaja, K., 2002. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Res.* 36, 4552–4562.
- Peuravuori, J., Monteiro, A., Eglite, L., Pihlaja, K., 2005. Comparative study for separation of aquatic humic-type organic constituents by DAX-8, PVP and DEAE sorbing solids and tangential ultrafiltration: elemental composition, size-exclusion chromatography, UV–vis and FT-IR. *Talanta* 65, 408–422.
- Peuravuori, J., Pihlaja, K., 1997. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Anal. Chim. Acta* 337, 133–149.
- Philippe, A., Schaumann, G.E., 2014. Interactions of dissolved organic matter with natural and engineered inorganic colloids: a review. *Environ. Sci. Technol.* 48, 8946–8962.
- Piccolo, A., 2001. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* 166, 810–832.
- Pignatello, J.J., Xing, B., 1995. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1–11.

- Ping, L., Luo, Y., Wu, L., Qian, W., Song, J., Christie, P., 2006. Phenanthrene adsorption by soils treated with humic substances under different pH and temperature conditions. *Environ. Geochem. Health* 28, 189–195.
- Pitois, A., Abrahamsen, L.G., Ivanov, P.I., Bryan, N.D., 2008. Humic acid sorption onto a quartz sand surface: A kinetic study and insight into fractionation. *J. Colloid Interface Sci.* 325, 93–100.
- Priadi, C., Bourgeault, A., Ayrault, S., Gourlay-Francé, C., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Bonté, P., Mouchel, J.-M., 2011. Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: passive vs. discrete sampling evaluation in river metal monitoring. *J. Environ. Monit.* 13, 1470–1479.
- Priadi, C., Le Pape, P., Morin, G., Ayrault, S., Maillot, F., Juillot, F., Hochreutener, R., Llorens, I., Testemale, D., Proux, O., others, 2012. X-ray absorption fine structure evidence for amorphous zinc sulfide as a major zinc species in suspended matter from the Seine River downstream of Paris, Ile-de-France, France. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3712–3720.
- Purdue, L.J., Enrione, R.E., Thompson, R.J., Bonfield, B.A., 1973. Determination of organic and total lead in the atmosphere by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 45, 527–530.
- Ra, J.S., Oh, S.-Y., Lee, B.C., Kim, S.D., 2008. The effect of suspended particles coated by humic acid on the toxicity of pharmaceuticals, estrogens, and phenolic compounds. *Environ. Int.* 34, 184–192.
- Rabodonirina, S., Net, S., Ouddane, B., Merhaby, D., Dumoulin, D., Popescu, T., Ravelonandro, P., 2015. Distribution of persistent organic pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater systems. *Environ. Pollut.* 206, 38–48.
- Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., 2001. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chem. Phys. Carbon* 227–406.
- Reemtsma, T., 2001. The use of liquid chromatography-atmospheric pressure ionization-mass spectrometry in water analysis—Part I: Achievements. *TrAC Trends Anal. Chem.* 20, 500–517.
- Rey, A., Quinones, D.H., Álvarez, P.M., Beltrán, F.J., Plucinski, P.K., 2012. Simulated solar-light assisted photocatalytic ozonation of metoprolol over titania-coated magnetic activated carbon. *Appl. Catal. B Environ.* 111, 246–253.
- Richardson, M.L., Bowron, J.M., 1985. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *J. Pharm. Pharmacol.* 37, 1–12.
- Richardson, S.D., Postigo, C., 2015. Safe Drinking Water? Effect of Wastewater Inputs and Source Water Impairment and Implications for Water Reuse.
- Ritchie, J.D., Perdue, E.M., 2003. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 85–96. doi:10.1016/S0016-7037(02)01044-X
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Alvarez, P.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Dias, J.M., 2011. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *J. Hazard. Mater.* 187, 1–23.
- Rocher, V., Azimi, S., Moilleron, R., Chebbo, G., 2004. Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the “Le Marais” catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. *Sci. Total Environ.* 323, 107–122.
- Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., 1998. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv. Colloid Interface Sci.* 76, 271–294.
- Roy, S., Gaillardet, J., Allegre, C.J., 1999. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1277–1292.

- Saada, A., Breeze, D., Crouzet, C., Cornu, S., Baranger, P., 2003. Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite–humic acid complexes: role of humic acid nitrogen groups. *Chemosphere* 51, 757–763.
- Sabau, A., 2015. Mécanismes d'interaction du nickel et de l'europium avec la calcite. Nice.
- Sanchez, A.G., Ayuso, E.A., De Blas, O.J., 1999. Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clay Miner.* 34, 469–477.
- Şanlı, N., Şanlı, S., Özkan, G., Denizlic, A., 2010. Determination of pKa values of some sulfonamides by LC and LC-PDA methods in acetonitrile-water binary mixtures. *J. Braz. Chem. Soc.* 21, 1952–1960.
- Santos, L.H., Araújo, A.N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., Montenegro, M., 2010. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *J. Hazard. Mater.* 175, 45–95.
- Schindl, G., Studnicka, M., Eckelhart, A., Summer, W., 2005. Hydrological and instrumentation aspects of monitoring and analysing suspended sediment transport crossing international borders, in: *Sediment Budgets: Proceedings of the International Symposium on Sediment Budgets: Held during the Seventh Scientific Assembly of the International Association of Hydrological Sciences (IAHS) at Foz Do Iguaço, Brazil, 3-9 April, 2005*. IAHS Press, p. 227.
- Shahbeig, H., Bagheri, N., Ghorbanian, S.A., Hallajisani, A., Poorkarimi, S., 2013. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. *World J Modell Simul* 9, 243–254.
- Sheng, G., Li, J., Shao, D., Hu, J., Chen, C., Chen, Y., Wang, X., 2010. Adsorption of copper (II) on multiwalled carbon nanotubes in the absence and presence of humic or fulvic acids. *J. Hazard. Mater.* 178, 333–340.
- Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M., Nourbakhsh, F., Najafi, B., 2006. Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: equilibria and organic ligand affected kinetics. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 287, 182–190.
- Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2006. *Chimie des milieux aquatiques, chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*, ed. Dunod.
- Sigg, L., Stumm, W., Behra, P., 2000. *Chimie des milieux aquatiques*. Dunod Paris.
- Sips, R., 1948. On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 16, 490–495.
- Smith, K.S., Balistreri, L.S., Todd, A.S., 2015. Using biotic ligand models to predict metal toxicity in mineralized systems. *Appl. Geochem.* 57, 55–72.
- Soares-Pereira, C., 2011. Comportement et stabilité des nanoparticules de zinc sur surface minérales et microbiologique dans l'environnement.
- Sounthararajah, D., Loganathan, P., Kandasamy, J., Vigneswaran, S., 2015. Effects of Humic Acid and Suspended Solids on the Removal of Heavy Metals from Water by Adsorption onto Granular Activated Carbon. *Int. J. Environ. Res. Public. Health* 12, 10475–10489. doi:10.3390/ijerph120910475
- Sposito, G., 1998. On points of zero charge. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2815–2819.
- Sposito, G., 1989. *The chemistry of soils*. Oxford university press.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons.
- Strawn, D.G., Palmer, N.E., Furnare, L.J., Goodell, C., Amonette, J.E., Kukkadapu, R.K., 2004. Copper sorption mechanisms on smectites. *Clays Clay Miner.* 52, 321–333.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 2012. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons.
- Subramaniam, K., Vithayaveroj, V., Yiacoumi, S., Tsouris, C., 2003. Copper uptake by silica and iron oxide under high surface coverage conditions: surface charge and sorption equilibrium modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 268, 12–22.

- Summers, R.S., Roberts, P.V., 1988. Activated carbon adsorption of humic substances: II. Size exclusion and electrostatic interactions. *J. Colloid Interface Sci.* 122, 382–397.
- Sun, L., Perdue, E.M., McCarthy, J.F., 1995. Using reverse osmosis to obtain organic matter from surface and ground waters. *Water Res.* 29, 1471–1477.
- Swift, R.S., 1999. Macromolecular properties of soil humic substances: Fact, fiction, and opinion. *Soil Sci.* 164, 790–802.
- Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Dinh, Q.T., Clément, M., Chevreuil, M., 2008. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Sci. Total Environ.* 393, 84–95.
- Tanaka, T., Nagao, S., Ogawa, H., 2002. Attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy of functional groups of humic acid dissolving in aqueous solution. *Anal. Sci.* 17, i1081–i1084.
- Taylor, K.G., Owens, P.N., 2009. Sediments in urban river basins: a review of sediment–contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities. *J. Soils Sediments* 9, 281–303.
- Terashima, M., Tanaka, S., Fukushima, M., 2003. Distribution behavior of pyrene to adsorbed humic acids on kaolin. *J. Environ. Qual.* 32, 591–598.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3855–3863.
- Tessier, A., Campbell, P.G., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851.
- Tessier, L., 2003. Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine: identification de signatures naturelles et anthropiques. Ecole des Ponts ParisTech.
- Thurman, E.M., Malcolm, R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 15, 463–466.
- Tipping, E., Cooke, D., 1982. The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite (α -FeOOH) in freshwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 75–80.
- Tolls, J., 2001. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3397–3406.
- Tombacz, E., Libor, Z., Illes, E., Majzik, A., Klumpp, E., 2004. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Org. Geochem.* 35, 257–267.
- Toth, J., 1971. State equations of the solid-gas interface layers. *Acta Chim Acad Sci Hung.* 69, 311–328.
- Traina, S.J., Novak, J., Smeck, N.E., 1990. An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. *J. Environ. Qual.* 19, 151–153.
- Tremblay, L., Kohl, S.D., Rice, J.A., Gagné, J.-P., 2005. Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. *Mar. Chem.* 96, 21–34.
- Treybal, R.E., Treybal Robert, E., 1968. Mass-transfer operations. McGraw-Hill New York.
- Trivedi, P., Axe, L., Dyer, J., 2001. Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 191, 107–121.
- Trovó, A.G., Nogueira, R.F., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R., Sirtori, C., Malato, S., 2009. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water Res.* 43, 3922–3931.
- Tunega, D., Gerzabek, M.H., Haberhauer, G., Totsche, K.U., Lischka, H., 2009. Model study on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 330, 244–249. doi:10.1016/j.jcis.2008.10.056

- Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gourlay, C., Lorgeoux, C., Mouchel, J.-M., Buzier, R., Gilbin, R., Seidel, J.-L., Elbaz-Poulichet, F., 2007a. Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Sci. Total Environ.* 375, 244–256.
- Vacher, L., 2004. Étude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens: cas des estuaires de la Gironde et de la Seine. Bordeaux 1.
- Varrault, G., 2011. Les contaminants dans les milieux récepteurs sous forte pression urbaine. Université Paris-Est.
- Varrault, G., Nguyen, P.T., Matar, Z., Soares Pereira, C., Bonnot, C., Parlanti, E., Garnier, J., Derenne, S., Benedetti, M.F., Gelabert, A., Bressy, A., Boudahmane, L., Guo, Y., Parot, J., Mercier, B., Martinez, A., Cordier, M.A., Cordier, L., Anquetil, C., Tharaud, M., Saad, M., 2015. La matière organique dans le bassin de la Seine : variabilité, sources et influence sur la spéciation des micropolluants. Rapport de fin de phase 6 du programme Piren-Seine.
- Varrault, G., Rocher, V., Bracmort, G., Louis, Y., Matar, Z., 2012. Vers une nouvelle méthode de détermination des métaux labiles dans les milieux aquatiques. *Tech. Sci. Méthodes* 56–66.
- Velten, S., Knappe, D.R., Traber, J., Kaiser, H.-P., von Gunten, U., Boller, M., Meylan, S., 2011. Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. *Water Res.* 45, 3951–3959.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: new insights from a new database. *Sci. Total Environ.* 407, 853–868.
- Villalobos, M., Cheney, M.A., Alcaraz-Cienfuegos, J., 2009. Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability. *J. Colloid Interface Sci.* 336, 412–422.
- Vinke, P., Van der Eijk, M., Verbree, M., Voskamp, A.F., Van Bekkum, H., 1994. Modification of the surfaces of a gasactivated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite, and ammonia. *Carbon* 32, 675–686.
- Violleau, D., 1999. Intérêt du fractionnement et de l'extraction des matières organiques naturelles d'eaux de surface pour l'étude de leurs propriétés structurales et de leur pouvoir complexant vis-à-vis du cuivre.
- Voice, T.C., Weber, W.J., 1983. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids—I. Theory and background. *Water Res.* 17, 1433–1441.
- Walling, D.E., Moorehead, P.W., 1989. The particle size characteristics of fluvial suspended sediment: an overview, in: *Sediment/Water Interactions*. Springer, pp. 125–149.
- Walters, R.W., Luthy, R.G., 1984. Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* 18, 395–403.
- Wang, J., Chen, C., 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol. Adv.* 27, 195–226.
- Wang, K., Xing, B., 2005. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals. *J. Environ. Qual.* 34, 342–349.
- Wang, S., Peng, Y., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 156, 11–24.
- Wang, Y., Xu, H., 2001. Prediction of trace metal partitioning between minerals and aqueous solutions: a linear free energy correlation approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1529–1543.
- Warren, L.A., Zimmerman, A.P., 1994. Suspended particulate oxides and organic matter interactions in trace metal sorption reactions in a small urban river. *Biogeochemistry* 24, 21–34.

- Weber, W.J., Huang, W., Yu, H., 1998. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *J. Contam. Hydrol.* 31, 149–165.
- Weber, W.J., McGinley, P.M., Katz, L.E., 1991. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Res.* 25, 499–528.
- Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4702–4708.
- Weng, L., Van Riemsdijk, W.H., Hiemstra, T., 2007. Adsorption of humic acids onto goethite: Effects of molar mass, pH and ionic strength. *J. Colloid Interface Sci.* 314, 107–118.
- Weng, L., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Hiemstra, T., 2006. Adsorption of humic substances on goethite: comparison between humic acids and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7494–7500.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E., 2005. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6649–6663.
- Wild, S.R., Jones, K.C., 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environ. Pollut.* 88, 91–108.
- Wilkinson, K.J., Negre, J.-C., Buffle, J., 1997. Coagulation of colloidal material in surface waters: the role of natural organic matter. *J. Contam. Hydrol.* 26, 229–243.
- Wilson, M.A., 2013. *NMR Techniques & Applications in Geochemistry & Soil Chemistry*. Elsevier.
- Worch, E., 2012. *Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling*. Walter de Gruyter.
- Wu, C.-H., Lin, C.-F., Ma, H.-W., Hsi, T.-Q., 2003. Effect of fulvic acid on the sorption of Cu and Pb onto γ -Al₂O₃. *Water Res.* 37, 743–752.
- Wu, P., Tang, Y., Wang, W., Zhu, N., Li, P., Wu, J., Dang, Z., Wang, X., 2011a. Effect of dissolved organic matter from Guangzhou landfill leachate on sorption of phenanthrene by Montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 361, 618–627.
- Wu, P., Zhang, Q., Dai, Y., Zhu, N., Dang, Z., Li, P., Wu, J., Wang, X., 2011b. Adsorption of Cu (II), Cd (II) and Cr (III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Camontmorillonite. *Geoderma* 164, 215–219.
- Yamada, H., Nakazawa, H., Yoshioka, K., Fujita, T., 1991. Smectites in the montmorillonite-beidellite series. *Clay Miner.* 26, 359–369.
- Yin, C.Y., Aroua, M.K., Daud, W.M.A.W., 2007. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 52, 403–415.
- Yuasa, A., Li, F., Matsui, Y., Ebie, K., 1997. Characteristics of competitive adsorption of aquatic humic substances onto activated carbon. *Water Sci. Technol.* 36, 231–238.
- Zedek, S., 2013. *Interactions entre les particules, la matière organique dissoute et les contaminants organiques et métalliques (Rapport de M2)*. Leesu.
- Zhang, L., Luo, L., Zhang, S., 2012a. Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 406, 84–90.
- Zhang, W., Zheng, J., Zheng, P., Tsang, D.C., Qiu, R., 2015. The roles of humic substances in the interactions of phenanthrene and heavy metals on the bentonite surface. *J. Soils Sediments* 1–10.

- Zhang, X., Pan, B., Yang, K., Zhang, D., Hou, J., 2010. Adsorption of sulfamethoxazole on different types of carbon nanotubes in comparison to other natural adsorbents. *J. Environ. Sci. Health Part A* 45, 1625–1634.
- Zhou, J.L., Rowland, S., Fauzi, R., Mantoura, C., Braven, J., 1994. The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions—a mechanistic study. *Water Res.* 28, 571–579.
- Zhou, J.L., Zhang, Z.L., Banks, E., Grover, D., Jiang, J.Q., 2009. Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water. *J. Hazard. Mater.* 166, 655–661.
- Zhou, Q., Maurice, P.A., Cabaniss, S.E., 2001. Size fractionation upon adsorption of fulvic acid on goethite: Equilibrium and kinetic studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 803–812.
- Zietzschmann, F., Altmann, J., Ruhl, A.S., Dünnbier, U., Dommisch, I., Sperlich, A., Meinel, F., Jekel, M., 2014a. Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics. *Water Res.* 56, 48–55.
- Zietzschmann, F., Mitchell, R.-L., Jekel, M., 2015. Impacts of ozonation on the competition between organic micro-pollutants and effluent organic matter in powdered activated carbon adsorption. *Water Res.* 84, 153–160.
- Zietzschmann, F., Worch, E., Altmann, J., Ruhl, A.S., Sperlich, A., Meinel, F., Jekel, M., 2014b. Impact of EfOM size on competition in activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *Water Res.* 65, 297–306. doi:10.1016/j.watres.2014.07.043
- Zoschke, K., Engel, C., Börnick, H., Worch, E., 2011. Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol onto powdered activated carbon at non-equilibrium conditions: Influence of NOM and process modelling. *Water Res.* 45, 4544–4550.
- Zsolnay, A., 2003. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* 113, 187–209.
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., Saccomandi, F., 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* 38, 45–50.

Annexes

1 Comparaison et propriétés des MOD

Tableau 57 : Caractérisation des MOD d'origine naturelle (acides fulviques) et de rejet de STEP (Seine-Aval et Seine Centre) échantillonnées en 2014-2015.

Echantillon	Date de préparation	Utilisation de matrice	COD	SUVA	HPO %	TPI %	HPI %
Seine-Aval	févr-14	Isotherme simplifié –particule-MOD	12,0	2,16	28,7	23,3	48,0
	juin-14	Isotherme complète–particule-MOD	6,3	2,81	33,1	27,5	39,4
	nov-14	isothermes simplifiées (ETM, HAP et SMX)- particules milieu récepteur	9,7	2,5	x	x	x
	févr-15	isothermes complètes (ETM, HAP et SMX) –particules milieu récepteur	9,9	2,6	33,4	21,5	45,2
Seine-centre	juin-14	simplifié et complet–particule-MOD	3,2	2,7	32,8	25,7	41,5
	nov-14	isothermes simplifiées (ETM, HAP et SMX)- Charbon actif	4,4	2,51	x	x	x
	févr-15	Isothermes simplifiées et complètes (ETM, HAP et SMX et cocktail pharmaceutique)-Charbon actif	5,1	2,48	32,4	26,4	41,2
Acides fulviques	juin-14	Isotherme simplifié /complet (eau synthétique)–particule-MOD	9,6/9,2	4,4/4,5	x		
	Set-14	Isotherme simplifié (eau ultra pure)–particule-MOD	9,7/9,7	5,0/5,3			
	nov-14	Isothermes simplifiées et complètes (eau synthétique) (ETM, HAP et SMX)-Charbon actif et particules milieu récepteur	8,6	5,1			

Tableau 58 : Caractérisation des fractions de MOD de rejet de STEP (Seine-Aval) échantillonnée en 2006 (avril et décembre) et de substance humique de référence (acide fulvique Suwannee) caractérisée par (Pernet-Coudrier, 2010).

Caractérisation des échantillons (2006)		Acide fulvique	Seine Aval		
		HPO	HPO A	TPI A	HPIA a (sans colloïdes)
Quantification	COD (mgC.L ⁻¹)	?	17-38		
Spectroscopie d'absorption UV-visible/COD	SUVA (l.m-1.mgC-1)	4,3	1,8-2,1	1,3-1,4	0,7-0,8
Fractionnement selon hydrophobicité	% fraction	100%	35-37	20-21	42-45
Analyse élémentaire	% C	52,3	53,6-54,1	47,3-48,4	40,1-43,8
	% H	4,4	6,4-6,5	6,1-6,4	5,9-7,1
	% O	43,0	27,9-29,2	28,8-34,1	29,4-34,0
	%N	0,7	4,4-5,7	6,9-8,4	10,6-12,3
	% S	0,5	2,6-2,7	2,1-2,2	2,1-2,7
Chromatographie d'exclusion de taille à haute performance	Taille molécule (Da)	2278-3308	678-1838	400-1454	420-2132
	Ip	1,5	2,6-2,7	2,9-3,6	3,5-4,0
Composition isotopique en 13C et 15N	δ13C (‰)	-28,1	(-24,1 à -24,9)	(-27 à -28,6)	(-26,7 à -38,1)
	δ15N (‰)	0,7	2,1-,2,5	2,2-2,9	saturation de l'appareil
	observation	degré de maturation plus élevée	processus de dégradation biologique plus élevée mais la fraction plus récente est la fraction HPI		
S+H25:N30pectroscopie InfraRouge (IR) à transformée de Fourier (FTIR)	O-H alcools, acides	x	x	x	x
	N-H amides, amines		x	x	x
	C-H chaines aliphatiques	x	x	x	x
	COOH aromatique	x			
	liaisons C-O des acides et phénols	x	x	x	x
	groupements sulfoniques		x	x	x
Nombre de sites carboxyliques et phénoliques	Nombre de sites carboxyliques (meq.gC-1)	16,2	9,1-9,4	8,7-10,2	12,8-15,8
	Nombre de sites phénoliques (meq.gC-1)	5,6	3,4-3,8	4,2-4,3	4,8-17,8

2 Échantillonnage du rejet de STEP Seine-Centre avant et après traitement par adsorption (CAP) dans le pilote CarboPlus® charbon actif en poudre

Deux prélèvements ont été réalisés en septembre 2013 dans le rejet de la STEP Seine-Centre. Un prélèvement moyen 24 heures et un prélèvement ponctuel. Afin de vérifier le possible changement de la MOD au cours des 24 heures que l'échantillon n'est pas filtré. Pour vérifier cette possible évolution de l'échantillon au cours des 24 heures, le prélèvement ponctuel a été filtré tous les (1, 4, 6 et 24 heures). Les deux échantillons ainsi que les différentes sous échantillons du ponctuel ont été caractérisés, les résultats sont présentés dans Tableau 59.

Tableau 59 : Caractérisation des échantillons provenant des rejets traités de la STEP Seine-centre prélevés en septembre 2013 par prélèvement ponctuel et moyen 24 heures.

Echantillonnage et préparation (Seine-Centre)			Caractérisation de l'échantillon					
date d'échantillonnage	type de prélèvement	temps de filtration après prélèvement (heure)	pH	COD	SUVA	HPO %	TPI %	HPI %
sept-13	moyen 24 h	<6	8,0	4,5	2,3	28,4	28,0	43,6
sept-13	ponctuel	1	7,8	5,5	2,2	20,9	24,7	54,4
		4	7,7	5,5	2,3	31,4	17,2	51,5
		6	7,8	6,1	1,8	30,8	14,1	55,1
		24	7,9	5,7	2,0	29,6	14,7	55,7

Le prélèvement ponctuel n'a pas montré une évolution importante dans les 24 heures d'après les caractérisations réalisées. Les résultats présents dans le Tableau 59 montrent les valeurs de SUVA comprises entre 2,3-1,8 et les valeurs de fractionnement de la MOD entre chaque fraction ont varié de moins de 10%. Cela confirme qu'il est possible d'utiliser le prélèvement moyen 24 heures qui est plus représentatif du traitement de la STEP de Seine-Centre et prend en compte les variations de pics de pollution journalière que peut avoir au cours d'une journée.

3 Préparation et caractérisation des particules

Les particules ont subi un protocole de lavage Figure 113 afin d'éliminer des impuretés, carbonates, sélectionner la taille de particules. La concentration en ETM après les 5 cycles de lavage est inférieure à la LQ pour les ETM utilisée dans les isothermes d'interaction en système ternaire. La possible contamination par des carbone organique hors le CO de notre système a aussi été limité avec les lavages et une concentration inférieure à $0,5\text{mgC.L}^{-1}$ a été quantifiée dans le surnageant à la fin du dernier cycle de lavage. Les résultats de concentration en COD et ETM sont représentés dans Figure 113.

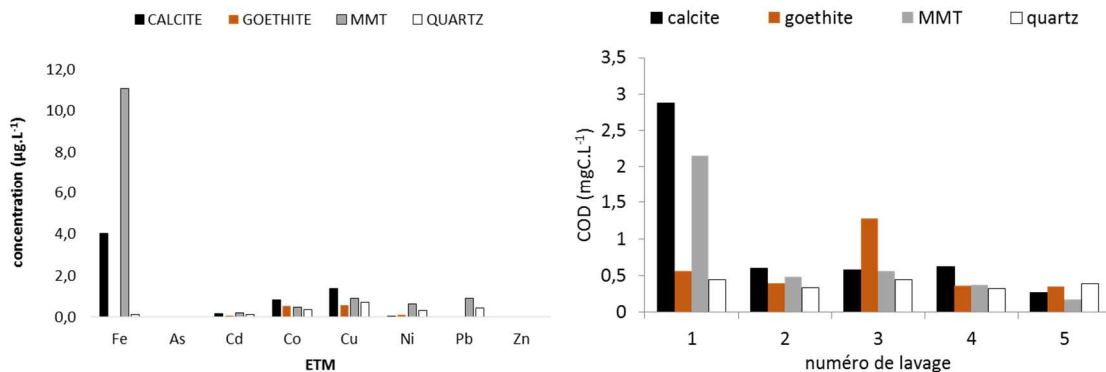


Figure 113 : Relargage de COD (mgC.L^{-1}) et ETM par les particules pendant les cycles de lavage

5.1 Caractérisation des particules après purification sans MOD - microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

La morphologie des cristaux de quartz, goethite, MMT et charbon actif en poudre ont été analysée par microscopie à balayage électronique, il y a été effectué un ensemble de clichés que sont présentée dans la Figure 114 (quartz), Figure 115 (goethite) Figure 116 (MMT) et Figure 117 (charbon actif en poudre).

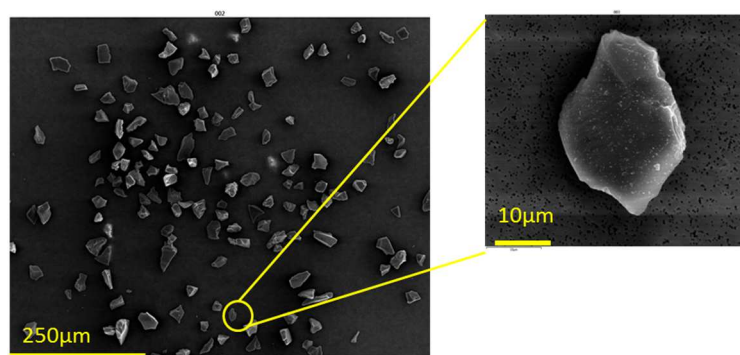


Figure 114 : Caractérisation morphologique du quartz (MEB).

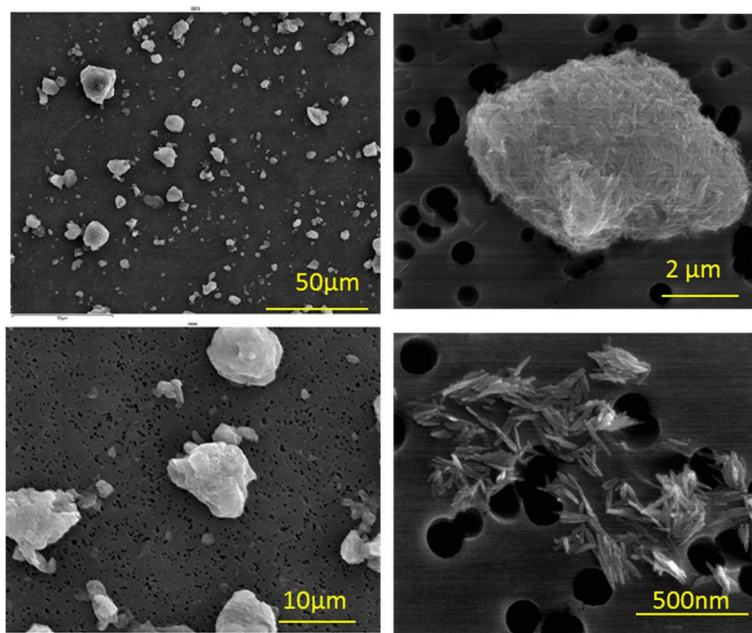


Figure 115 : Caractérisation morphologique de la goethite : (a) aiguilles de goethite (MEB) ; (b) vue complète des aiguilles (MET) et en (c) zoom de pointe d'aiguille α -FeOOH face et rugosité superficielle typiquement observée (MET).

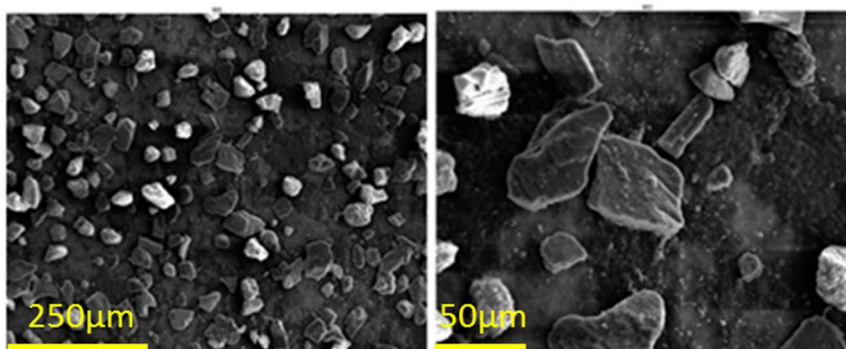


Figure 116 : Caractérisation morphologique de la MMT (MEB)

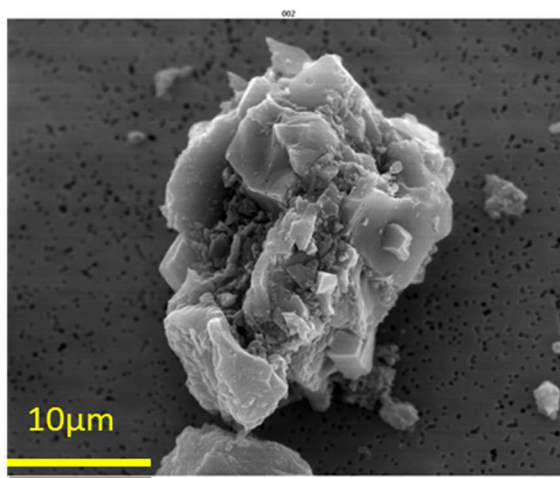


Figure 117 : Caractérisation morphologique du charbon actif en poudre (MEB)

5.2 Caractérisation des particules après trois jours d'interaction avec la MOD

Il y a été vérifié si avec les images MEB était possible de vérifier une formation de « film » organique sur les particules. Ces tests ont été réalisés pour les particules goethite, MMT et quartz après interaction avec MOD urbaine (Seine-Centre) à pH 8. Les clichés sont présentés dans les Figure 118 à Figure 120.

Ces résultats n'ont pas été mis dans les résultats car malgré une agglomération des particules et un changement dans les filtre que pourrait correspondre à un film organique la couverture organique n'a pas pu être confirmée. Par la technique MEB c'est possible d'analyser la composition chimique du cliché sélectionné, mais même s'il y avait la formation d'une fine couche organique sur les particules c'est la composition du minéral qu'était portant sur l'analyse. A mon avis il y a une influence de la MOD dans l'aggrégation de particules, et les résultats du quartz à c'est un bon exemple car normalement le quartz seul a été analysé de forme très dispersée et une fois mis en contact avec la MOD plus aggrégée et la formation de grains plus arrondi. Par contre c'est difficile d'affirmer que cela ne s'agit pas d'un artefact d'image ou que ces agglomérats se sont formés au moment de la filtration. Le matériel d'analyse a été préparé après interaction, l'échantillon a subi la séparation de la phase dissoute / particulaire par filtration, le surnageant a été récupéré par l'aide d'une pipette pour l'analyse du COD et le culot récupéré et filtré dans des filtres de polycarbonate (HTTP04700-Millipore) pour l'analyse des images MEB. Normalement avec cette procédure il y a été récupéré seulement les particules et la MOD non adsorbée a été éliminée.

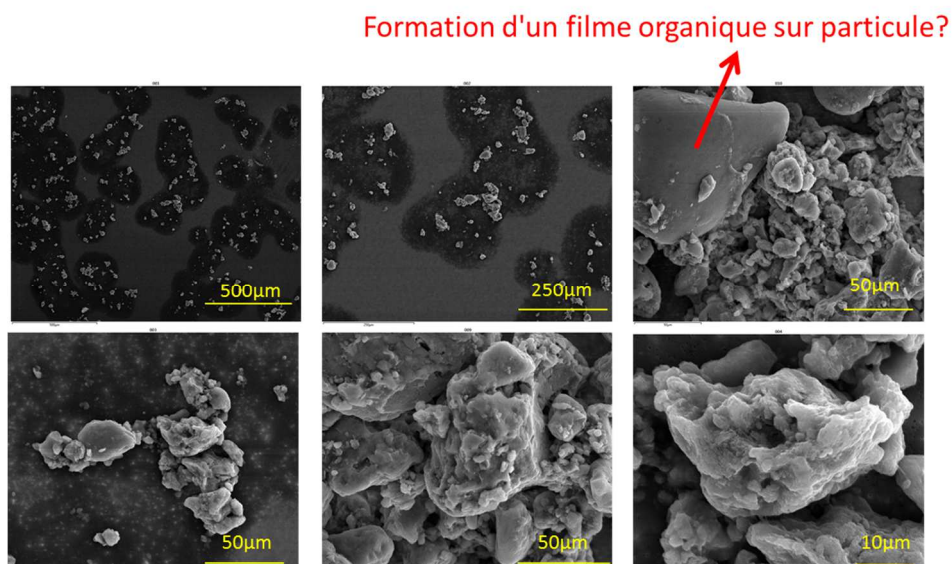


Figure 118 : Caractérisation morphologique d'interaction entre la goethite et la MOD de rejet de STEP.

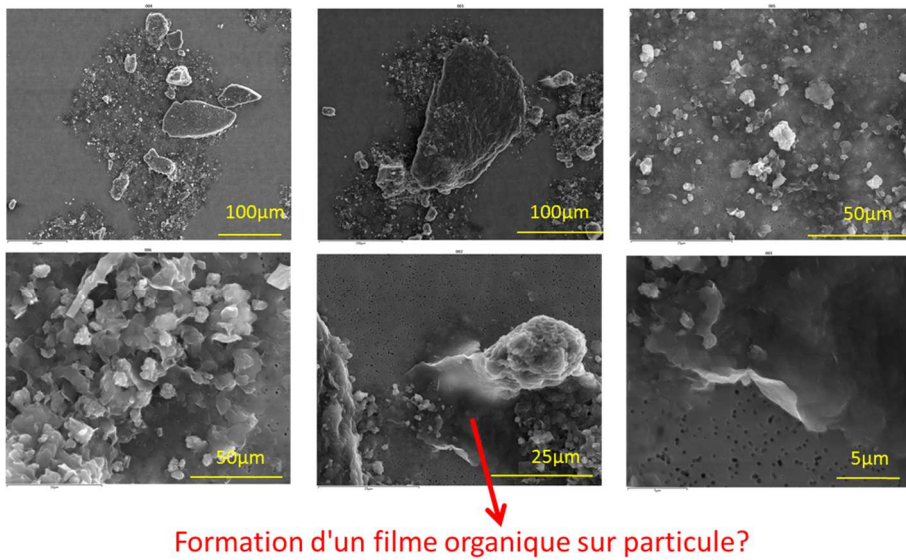


Figure 119 : Caractérisation morphologique d'interaction entre la montmorillonite et la MOD de rejet de STEP.

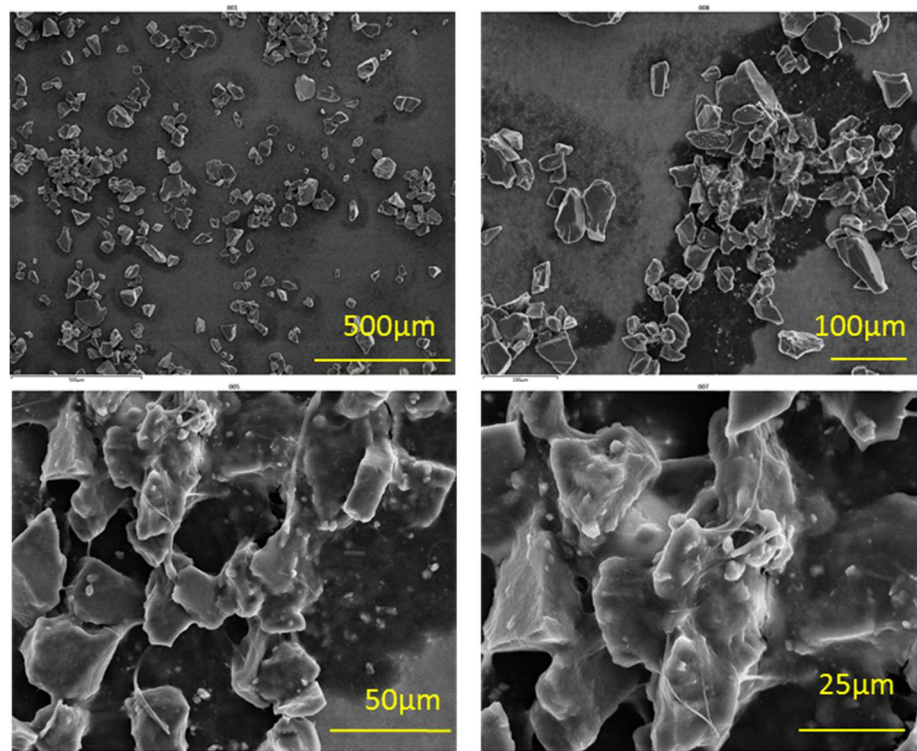


Figure 120 : Caractérisation morphologique d'interaction entre le quartz et la MOD de rejet de STEP.

5.3 Cinétique d'adsorption de MOD naturelle et urbaine par la goethite et le charbon actif en poudre

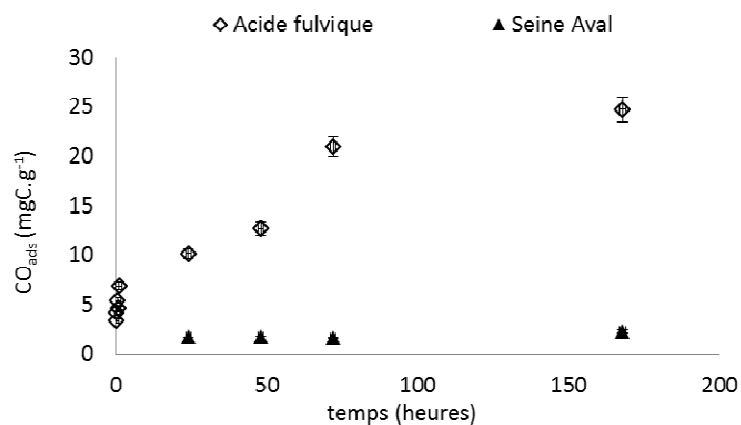


Figure 121 : Cinétique d'adsorption de MOD acide fulvique et Seine-Aval par la goethite.

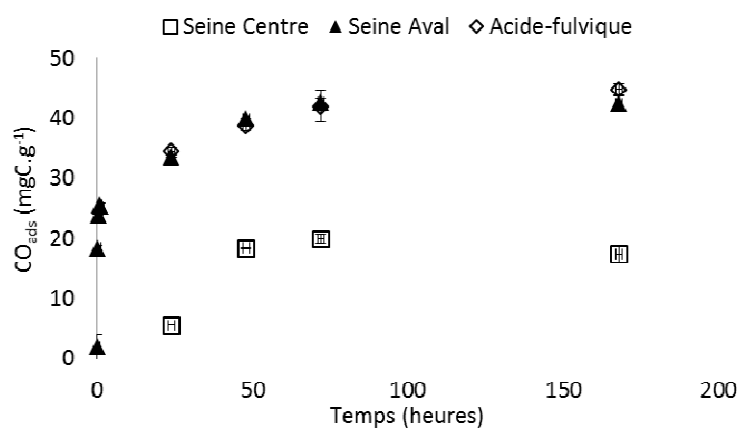


Figure 122 : Cinétique d'adsorption de MOD acide fulvique, Seine-Aval et Seine-Centre par le charbon actif en poudre.

4 Caractérisation de l'évolution de la MOD entre le prélèvement et l'utilisation pour les isothermes d'adsorption

Afin de vérifier l'évolution dans le temps de la matrice d'interaction les échantillons de novembre 2014 ont été caractérisés juste après le prélèvement et deux mois plus tard en janvier 2015.

L'évolution du COD de l'échantillon de Seine-Aval a varié de $9,7 \text{ mgC.L}^{-1}$ à $9,2 \text{ mgC.L}^{-1}$ pour la mesure en janvier 2015. Il a toutefois été observé des formations de flocons dans l'échantillon, ce qui pourrait être dû à la floculation de la MOD. L'échantillon a donc été filtré à nouveau ($0,7 \mu\text{m}$, GF/F) et le COD mesuré après filtration a diminué à $7,8 \text{ mgC.L}^{-1}$, par rapport à la concentration mesurée juste après le prélèvement qu'était de $9,7 \text{ mgC.L}^{-1}$. Les valeurs de SUVA de novembre et de janvier sont identiques (2,5) alors que le SUVA de l'échantillon re-filtré en janvier a très légèrement augmenté (2,6). Les intensités de fluorescence (α , α' , β et γ) ont été mesurées pour les échantillons de novembre 2014 deux jours après échantillonnage et également en janvier 2015 pour l'échantillon re-filtré. Nous pouvons observer (Figure 123) que les intensités de fluorescence de l'échantillon de Seine Aval ont évolué, avec une augmentation de la fluorescence d'environ 10-13%.

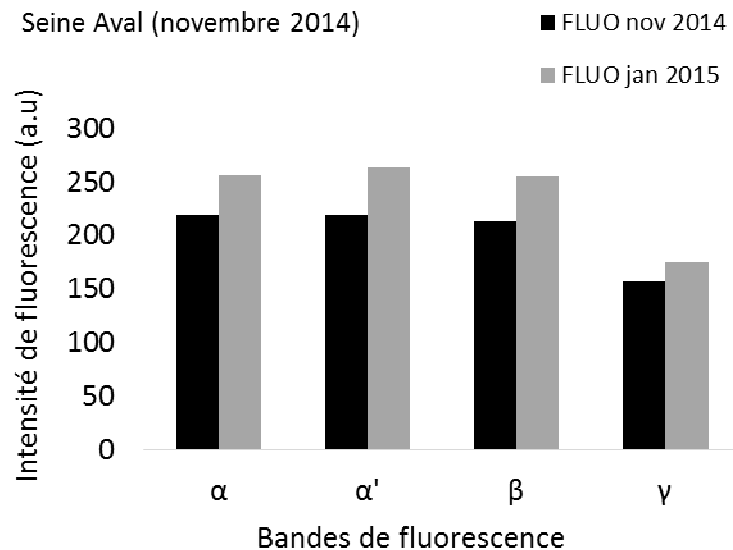


Figure 123 : Évolution de l'intensité de fluorescence (en unité arbitraire) de l'échantillon de rejet de Seine-Aval prélevé en novembre 2014 en fonction du temps de stockage entre novembre 2014 et janvier 2015.

Le COD a été remesurée après une deuxième filtration ($0,7 \mu\text{m}$, GF/F) et le COD a diminué de $4,4 \text{ mgC.L}^{-1}$ à $4,7 \text{ mgC.L}^{-1}$. Les valeurs de SUVA mesurée en novembre et en janvier sont très proches, de $2,5 \text{ L.mg}^{-1}.\text{M}^{-1}$ mesures de novembre et $2,42 \text{ L.mg}^{-1}.\text{M}^{-1}$ en février,

Les échantillons de novembre ont aussi été fractionnés en janvier 2015. Dans le Tableau 57 il y a un récapitulatif de toutes les caractérisations réalisées pour les échantillons en rejet de STEP. En moyenne le HPO (32%), TPI (25%) et HPI (43%). Si on compare ces résultats de caractérisation moyens réalisés après les prélèvements et les échantillons de novembre qu'ont été fractionnée seulement deux mois après prélèvement (Tableau 60) il y a nettement une différence. Il y a une augmentation d'environ 5% de la fraction HPO et une diminution de 13%

la fraction HPI pour les échantillons de Seine-Centre et pour Seine-Aval une augmentation encore plus importante de la fraction HPO 13% et de HPI une diminution de 18%.

Tableau 60 : Fractionnement de l'échantillon de Seine-Centre et Seine-Aval prélevée en novembre 2014 et fractionnée en janvier 2015.

Echantillon de novembre 2014	Date de préparation	COD	% HPO	% TPI	% HPI
SC	nov-14	4,43	x	x	x
	janv-15	3,80	37,6	32,4	30,1
SA	nov-14	9,70	x	x	x
	janv-15	6,80	45,4	28,9	25,8

5 Développement méthodologique pour l'analyse des micropolluants

5.1 Choix du volume d'extraction des HAP

Le protocole utilisé au Leesu pour l'analyse des HAP a été validé pour l'extraction de 2L d'eau de surface et d'effluent de STEP. Malheureusement pour l'étude de l'adsorption des HAP par les particules, vu le nombre d'échantillons prévus (environ 150) et donc vu les volumes nécessaires de matrices d'interaction (plusieurs centaines de litres), il n'est pas possible d'utiliser un volume de 2 L par échantillon. Il a donc fallu adapter la méthode d'extraction à un volume beaucoup plus réduit. Des tests de choix de volume ont été réalisés.

Afin de choisir le protocole plus adaptée aux interactions entre les HAP et les particules la méthode d'extraction utilisée couramment dans le laboratoire sur 2 litres d'échantillon et analysée en CPG-SM a été testée aux volumes classiques de 2 litres mais aussi à 10ml. L'extraction de deux litres a été réalisée en mode automatique et de 10 ml manuellement. Deux matrices ont été testées une matrice d'eau de surface (Rivière Marne) et une matrice de rejet de STEP (Seine Centre). Les échantillons ont été prélevés en novembre 2014 par prélèvement ponctuelle à un volume de 20 L. Les échantillons ont été filtrés à 0,7 μ m (GF/F-Whatman). Ensuite les étalons interne ont été ajoutés et les extractions ont été effectuées jusqu'à 24 heures après l'ajout d'EI. Dans la Figure 124 les résultats d'extraction démontrent qu'est l'extraction à un volume de 10 ml n'est pas adaptée. Il est nécessaire d'un volume plus important afin de limiter les pertes des HAP dans l'étape d'extraction des HAP.

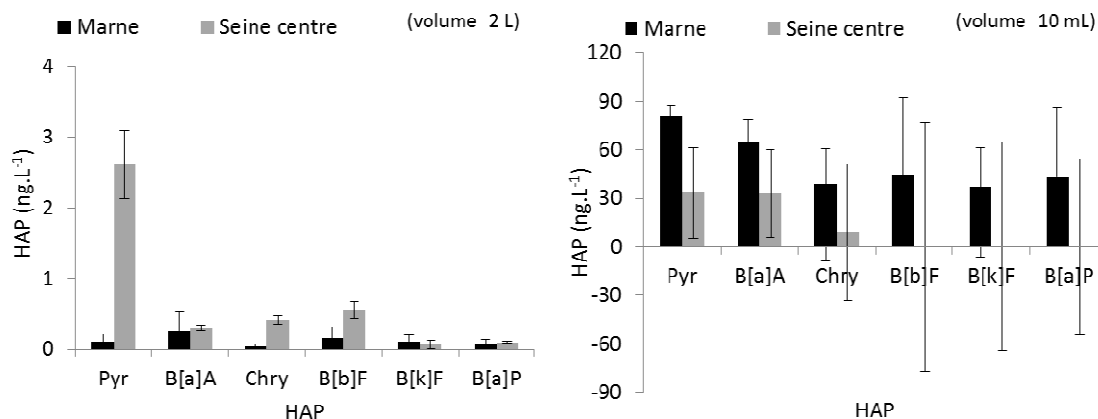


Figure 124 Choix de volume d'extraction des HAP à 2 litres ou 10 ml en fonction des échantillons d'eau de surface (Marne) ou de rejet de STEP (Seine Centre).

L'objectif était de travailler dans le même volume utilisé pour les tests d'interaction réalisés dans le chapitre I mais d'avoir un volume plus important pour l'extraction. Il a été choisi de réaliser les interactions dans 50 ml d'échantillons (comme dans le chapitre 1), puis de diluer les échantillons, après filtration dans 1 L avant extraction. Afin de vérifier si ce protocole était analytiquement possible, différents tests ont été réalisés afin de vérifier les possibles pertes dans le flaconnage et l'influence des sels et de la concentration en HAP dans le rendement d'extraction.

Des échantillons de rejet de Seine Centre ont été dopés en HAP (500 ng.L⁻¹) et extraits le jour même et trois jours après ajout d'HAP. Les expériences ont été réalisées en duplicata à un volume de 50ml d'échantillon. Une fois fini le temps de contact les échantillons ont été filtrés (filtres en fibres de verre 0,7µm, GF/F-Wattman) et 950 ml d'eau ultra-pure ou Evian ont été ajoutés avant ajout des EI. Les échantillons ont subi le protocole d'extraction et purification pour après être analysés par CPG-SM. Les résultats démontrent qu'il y n'a pas de perte par adsorption dans le flaconnage dans le trois jours. Il y n'a pas d'influence de sels dans l'extraction des HAP dans la matrice de Seine Centre (Figure 125).

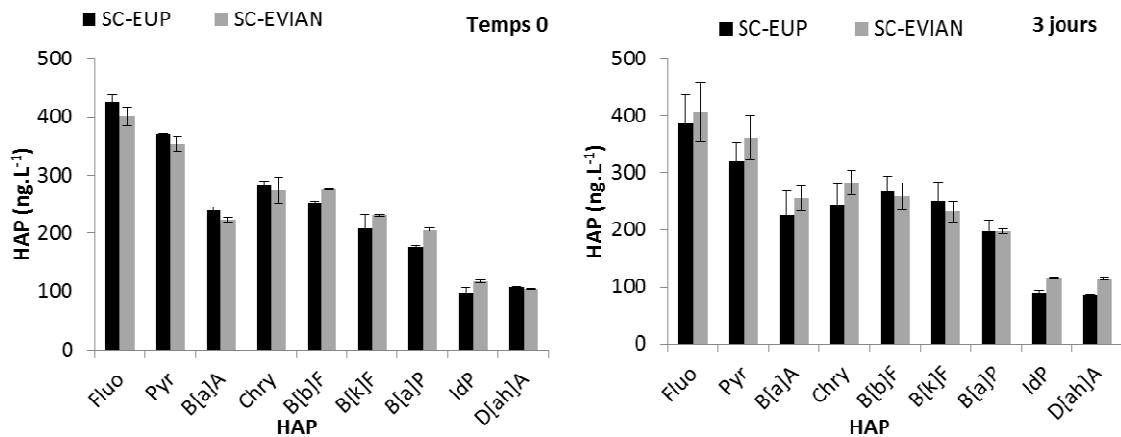


Figure 125 : Influence de la matrice de dilution (eau ultra-pure (EUP) ou Evian) et du temps (0 et trois jours de mise en contact entre matrice et HAP) avant extraction des échantillons de Seine Centre (SC) enrichie à 500 ng.L⁻¹ d'un mélange de HAP

L'eau Evian a été choisie comme la matrice de dilution des échantillons. L'eau minérale de la marque Evian présente moins de 10 ng.L⁻¹ de HAP (Figure 125).

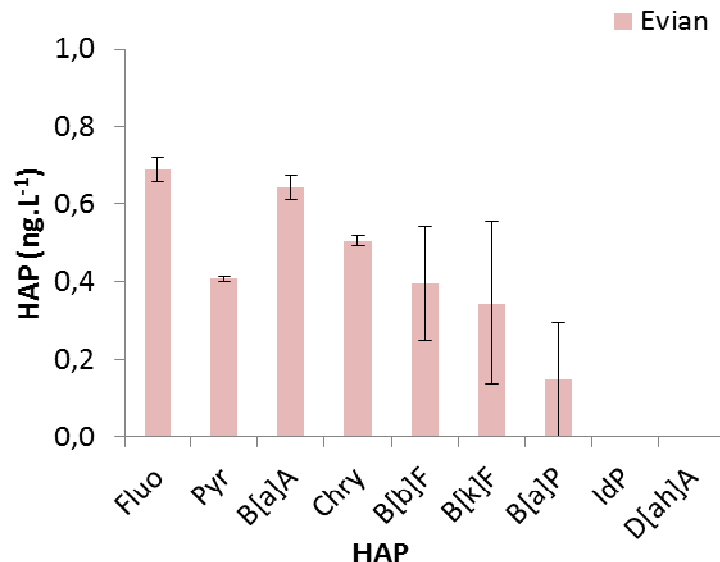


Figure 126 : Concentration des HAP dans l'eau de la marque Evian.

Afin de vérifier si cette méthode de dilution est adaptée à une large gamme de concentrations en HAP deux autres concentrations ont été testées : 25 ng.L⁻¹ et 5µg.L⁻¹, dans un volume de 50 ml. Les échantillons après trois jours ont été filtrés et dilué avec 950 ml d'eau

Evian. Les résultats des analyses des échantillons à 25 ng.L^{-1} et $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ sont représentés dans la Figure 127 et démontre que cette méthode est adaptée à une large gamme de concentrations en HAP.

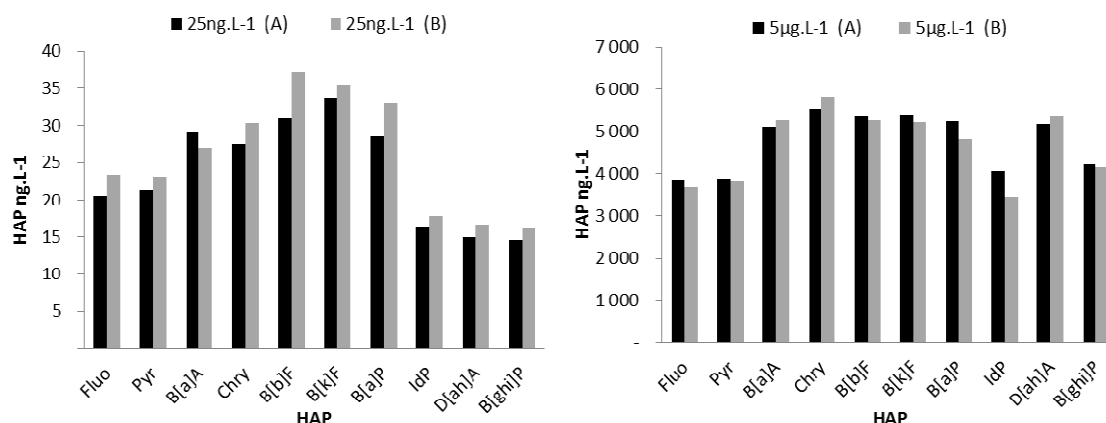


Figure 127 : Analyse des échantillons de Seine Centre (50 ml) enrichis en HAP à deux concentrations 25 ng.L^{-1} et $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ et dilués avec l'eau Evian pour atteindre un volume de 1L avant extraction

5.2 Validation méthodologie de séparation phase dissous particulière pour analyse de SMX

Afin de vérifier les possibles pertes de SMX lors de la filtration et/ou par adsorption sur les parois des flaconnages des tests ont été réalisés. Pour cela deux filtres seringue en polyvinyl Difluoride (PVDF) hydrophobe et polypropylène (PP) à un seuil de coupure de $0,45 \mu\text{m}$ ont été testés avec une eau ultra-pure enrichie à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ en SMX marqué. Ces échantillons ont été préparés dans du flaconnage en verre et filtrés le jour même. Un deuxième test a été réalisé avec les matrices d'interaction organiques (MOD des STEP Seine-Aval et Seine Centre et acides fulviques) et sans MOD (eau ultra-pure et eau synthétique). Les matrices ont été enrichies à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ en SMX marqué et analysés sans filtration le jour de préparation tandis qu'un deuxième lot a été mis sous agitation pendant 3 jours dans du flaconnage en PP. À la fin du troisième jour les échantillons ont été filtrés (PP) et analysés. Tous les échantillons ont été réalisés en duplicata.

La Figure 128 montre les résultats des tests réalisés, à gauche pour la filtration avec deux types de filtre, et à droite pour avec et sans filtration. Il n'y a pas de différence entre les deux types de filtre, et il y n'a pas de perte par filtration puisqu'on récupère les $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ dopés après filtration. Le filtre en PP a donc été choisi. À droite sont présentées les différentes matrices enrichies en SMX sans filtration et avec filtration (PP). Il y n'a pas d'effet matrice dans la filtration ni dans la mesure de SMX. Le SMX n'est pas adsorbé dans le flaconnage en plastique après trois jours.

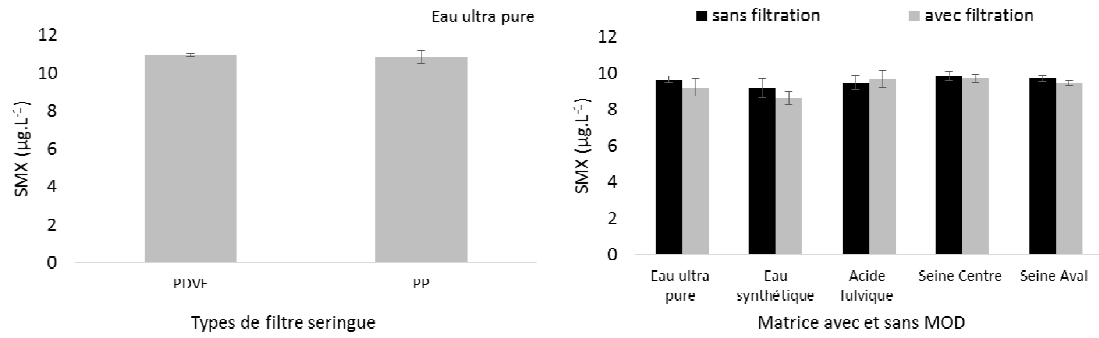


Figure 128 : À gauche filtration d'échantillons d'eau ultra-pure dopés ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$) en SMX marqué. À droite différentes matrices avec et sans MOD dopés ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$) en SMX, avec le témoin sans filtration et filtrés (PP). Les barres d'erreur représentent le maximum et minimum pour deux échantillons.