

# STAGE MISE EN SITUATION PROFESSIONNELLE

Organisme d'accueil :  
**The City College of New York**

Thème du stage :

**Etudes de la cinétique de réaction entre le  
chlore et des produits médicamenteux dans le  
but de la désinfection de l'eau**

**Auteur : Arthur MASSON**  
Promotion 60  
VA : Environnement  
Année 2013/2014

**Jury :**

**Membre technique : Yves PERRODIN**  
**Membre management : Nadia JACQUOT**  
**Date de soutenance : 15 septembre 2014**

# Table des matières

Table les illustrations .....	4
Résumé des travaux menés .....	6
Notice Analytique .....	8
Remerciement .....	9
Avant Propos.....	10
Etude sociologique des organisations.....	11
I. Environnement du stage .....	12
1. Le département de <i>Civil Engineering</i> , une unité de la <i>Grove School of Engineering</i> .....	12
2. <i>La Grove School of Engineering</i> , une des cinq branches du CCNY.....	12
3. Le CCNY, un membre du réseau d'université de New York .....	13
II. Organisation formelle de la <i>Grove School of Engineering</i> .....	14
1. Situation géographique du lieu de stage .....	14
2. Les objectifs de l'école .....	14
3. L'origine des financements .....	17
4. Organigramme du département.....	18
III. Observations.....	19
1. Les règles de laboratoire .....	19
2. Un chercheur fantôme .....	19
3. La place de mon travail au sein du département .....	20
4. Des horaires libres mais une faible efficacité au travail.....	20
IV. Problématique observée .....	21
1. L'équipe de recherche.....	21
2. Report de responsabilité.....	22
3. Sociogramme relatif à l'équipe.....	23
4. Matrice d'analyse stratégique d'acteurs .....	24
5. Propositions de solutions .....	25
6. Conclusion.....	25

Rapport Technique .....	27
I. Recherches documentaires .....	28
1. Le paracétamol dans la nature .....	28
2. La transformation du paracétamol sous l'effet du chlore.....	29
II. Manipulations préliminaires.....	30
1. Le TOC analyser .....	30
2. Créations des solutions de réactifs.....	31
III. Les expériences sur le paracétamol .....	32
1. Le principe de l'expérience .....	32
2. Mise en évidence de la réaction .....	32
3. Modification de l'ordre de la réaction.....	33
IV. Les expériences sur l'aspirine .....	39
1. Le principe de l'expérience .....	39
2. Tentatives de mise en évidence de la réaction .....	39
V. Conclusion .....	41
Bibliographie .....	42
Annexes .....	44
Annexe A : Contrat d'objectif.....	44
.....	45
Annexe B : Appréciation du maître de stage.....	47
Annexe C : Rapport de Recherche .....	48

## Table les illustrations

Figure 1 Organisation du département de <i>civil engineering</i> .....	12
Figure 2 Organisation du CCNY .....	13
Figure 3 Campus du CCNY .....	14
Figure 4 Démarche d'obtention d'une bourse de recherche .....	16
Figure 5 Origines du financement de la grove school of engineering.....	17
Figure 6 Répartition des financements entre écoles.....	17
Figure 7 Organigramme du département de civil engineering.....	18
Figure 8 Organisation de l'équipe du Pr Fillos .....	21
Figure 9 Sociogramme de l'équipe du professeur Fillos .....	23
Figure 10 Formule du paracétamol (source : ref bib 8) .....	27
Figure 11 Carte de prélèvements de l'USGS (source : ref bib 10).....	28
Figure 12 Durabilité du paracétamol dans l'eau et les sédiments (source : ref bib 4) .....	29
Figure 13 1-4-benzoquinone (source : ref bib 8) .....	30
Figure 14 N-acetyl-p-benzoquinone-imine (source : ref bib 8) .....	30
Figure 15 Evolution des concentrations des différents sous-produits du paracétamol dans le temps (source : ref bib 8) .....	30
Figure 16 Evolution des concentration de carbones et de chlore .....	33
Figure 17 [carbone]=20mg/L ; [Cl <sub>2</sub> ]=2mg/L .....	34
Figure 18 [carbone]=20mg/L ; [Cl <sub>2</sub> ]=5 mg/L .....	34
Figure 19 [carbone]=20mg/L ; [Cl <sub>2</sub> ]=10mg/L .....	35
Figure 20 [carbone]=20mg/L ; [Cl <sub>2</sub> ]=20mg/L .....	35
Figure 21 [carbone]=2mg/L ; [Cl <sub>2</sub> ]=5mg/L .....	36
Figure 22 [carbone]=5mg/L ; Cl <sub>2</sub> =5mg/L .....	37
Figure 23 [carbone]=10mg/L ; [Cl <sub>2</sub> ]=5mg/L .....	37
Figure 24 [carbone]=20mg/L ; [Cl <sub>2</sub> ]=5mg/L .....	38
Figure 25 K des réaction selon la concentration initiale en carbone avec une concentration en dichlore de 2mg/L.....	39
Figure 26 tentative de mise en évidence de réaction entre l'aspirine et le dichlore.....	40

Figure 27 Aspirine et dichlore en conditions acides .....	40
Figure 28 Aspirine et dichlore en conditions basiques .....	41

# Etudes de la cinétique de réaction entre le chlore et des produits médicamenteux dans le but de la désinfection de l'eau

Arthur MASSON, promotion 60, VA environnement

**Organisme d'accueil** : The City College of New York

**Maître de stage** : Professeur Vasil Diyamandoglu

## Avant propos :

A l'heure où la politique mondiale tend vers l'efficacité énergétique et l'économie des ressources naturelles, les problématiques de traitements des eaux usées se posent naturellement. Le fait est que maintenant nous utilisons trop d'eau et la salissons tellement que pour vivre dans un monde viable il est absolument nécessaire d'apprendre à traiter correctement les eaux usées pour pouvoir les réutiliser sans danger. Les types de polluants que nous y rejetons ont évolué avec les années, aujourd'hui les médicaments usagés qui se retrouvent dans l'eau posent un véritable problème. Les recherches sur les cinétiques de réaction entre les désinfectants usuels (notamment le chlore) et les médicaments sont encore rares. Mon travail a consisté à débiter une série de recherche sur la problématique de la cinétique de réaction entre le dichlore et le paracétamol.

## Les eaux naturelles polluées

L'USGS<sup>1</sup> a mené plusieurs campagnes d'analyses des eaux de surface et souterraines des Etats Unis et de Porto Rico. Les prélèvements proviennent de plus de 100 sites répartis sur tout le territoire. Dans plus de 80% des sites on retrouve au moins 35 médicaments différentes à des concentrations d'au moins 1 µg/L, ce qui est suffisant pour perturber l'équilibre de certains milieux. Un des médicaments

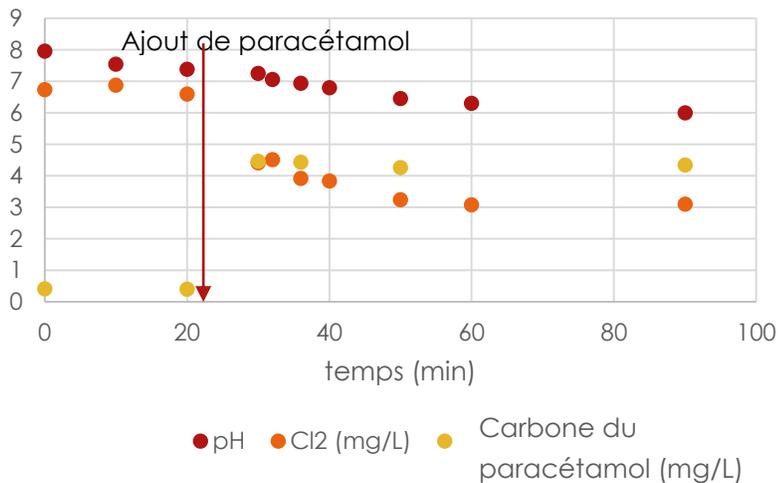
---

<sup>1</sup> United State Geological Survey

retrouvé en plus grande quantité est le paracétamol avec des concentrations allant jusqu'à 10 µg/L. Cela est dû au fait que le paracétamol est un des produits les plus courants du marché (73,3 millions d'unités prescrites en France en 2005) des antidouleurs et est disponible à la vente sans ordonnance. L'élimination de la substance dans les déjections et l'urine ainsi qu'un mauvais recyclage font que la molécule se retrouve dans les eaux usées.

## Le paracétamol, une molécule réactive avec le chlore

D'après plusieurs études, le paracétamol pourrait se transformer en produit toxique, lorsque les usines de traitement des eaux usées utilisent le procédé de javellisation. Le paracétamol se transformerait,

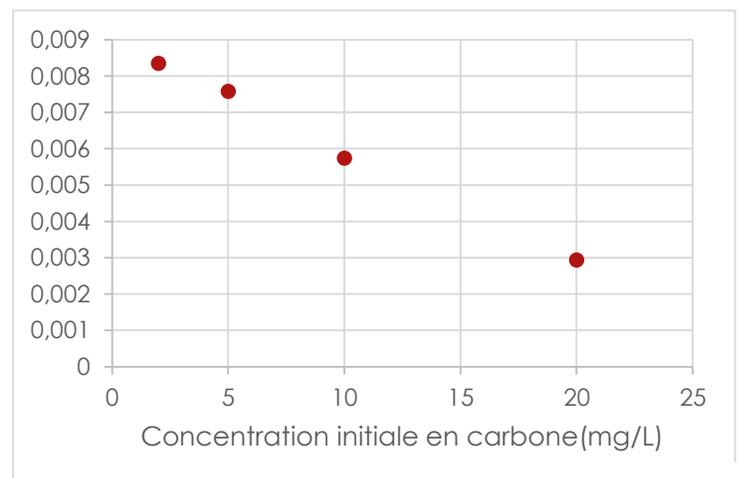


sous l'action de l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$ , en *N*-acétyl-*p*-benzoquinone imine et en 1,4-benzoquinone. La première molécule est toxique pour le foie tandis que la seconde est suspectée d'être génotoxique et mutagène. Des études supplémentaires doivent être effectuées pour savoir quelle est la concentration de ces substances à la sortie des eaux usées et pour connaître la persistance de ces produits dans l'environnement.

### PREUVE DE L'ACTION DU CHLORE SUR LE PARACETAMOL

## Une réaction du premier ordre

Plusieurs séries d'expériences m'ont mené à trouver que l'ordre de la réaction entre le paracétamol et le chlore est du premier ordre et ne dépend que la concentration de carbone présente. C'est l'étude des constantes de vitesses de plusieurs réactions avec des concentrations de chlore et de paracétamol différentes qui m'a permis d'en arriver à ce résultat.



ALIGNEMENT DES CONSTANTES MONTRANT UNE REACTION DU PREMIER ORDRE

# Notice Analytique

	<b>NOM</b>	<b>PRENOM</b>	
<b>AUTEUR</b>	Masson	Arthur	
<b>TITRE DU STAGE</b>	Etudes de la cinétique de réaction entre le chlore et des produits pharmaceutiques dans le but de la désinfection de l'eau		
	<b>ORGANISME D'AFFILIATION ET LOCALISATION</b>	<b>NOM PRENOM</b>	
<b>MAITRE DE STAGE</b>	City College of New York	Vasil Diyamandoglu	
<b>COLLATION</b>	60 pages	Nbre d'annexes : 3 (17 pages)	Nbre de réf. biblio : 14
<b>MOTS CLES</b>	désinfection, eau, paracétamol, chlore, chloration		
<b>TERMES GEOGRAPHIQUES</b>	Etats Unis, New York, The City College of New York		
<b>RESUME</b>	<p>Ce rapport présente le stage de mise en situation professionnelle que j'ai effectué à la Grove School of Engineering au City College of New York en tant qu'assistant de recherche du professeur Diyamandoglu. Ce rapport comporte une partie d'analyse sociologique de cet organisme, elle reprend toutes les observations que j'ai pu faire sur le fonctionnement de cette école ainsi que le détail de son mode de fonctionnement. La seconde partie est technique est la synthèse des travaux que j'ai effectués là-bas sur la désinfection des eaux par le chlore. J'ai commencé par une recherche documentaire sur le sujet ainsi que par l'apprentissage d'utilisation de certaines machines spécifiques avant de commencer mes propres expériences.</p>		
<b>ABSTRACT</b>	<p>This report present the five month internship I made at the Grove School of Engineering at the City College of New York as a research assistant for the professor Diyamandoglu. The report has a sociological part which resumes all the observations I made there about the performance of this school and also a detail of how it works. The second part is technical, this is the synthesis of my works there about the disinfection of water. I began with a documentary research on this subject and a learning of the running of some machine before to begin my own experiments.</p>		

# Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier le Professeur Vasil DIYAMANDOGLU pour m'avoir permis d'effectuer ce stage au City College. Je souhaiterai également remercier le professeur Xin XU, la responsable du laboratoire pour le temps qu'elle a pris pour m'expliquer le fonctionnement du laboratoire et du matériel qu'on y trouve.

Merci également à l'ENTPE qui m'a offert l'opportunité d'effectuer ce stage à l'étranger, cela m'a permis de découvrir une expérience unique. Merci à Mme Geneviève LEVEQUE la responsable des stages à l'ENTPE qui m'a aidé pour les démarches administrative ; également à Mme Nina MAROUSEK, la directrice du département international au City College.

Je tiens à remercier également Kevin, Tarra, Alan et Massa qui m'ont très bien accueilli dans le laboratoire et qui ont fait que mon stage c'est passé dans une ambiance agréable.

# Avant Propos

Dans le cadre du programme de deuxième année à l'Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat j'ai effectué un stage de mise en situation professionnelle au *City College of New York*, à la *Grove school of engineering*.

Durant 20 semaines j'ai donc été l'assistant de recherche du professeur Diyamandoglu. Mon rôle a consisté à mener plusieurs séries d'expériences portant sur la désinfection de l'eau vis-à-vis du paracétamol (ou acétaminophen) et de l'aspirine. Pour cela j'ai dû commencer par des recherches documentaires sur le sujet ainsi que par une mise au point sur les différentes réactions chimiques que j'allais étudier. Bien que ne portant pas exactement sur les domaines étudiés à l'ENTPE j'ai pu me servir des connaissances que j'ai acquise lors de mes deux premières années ; de plus mes deux années de travaux pratiques de classe préparatoire m'ont été utiles pour la partie expérimentale de mon stage.

Ce stage m'a permis de découvrir le monde de la recherche. Grâce aux rencontres que j'ai faites et aux différentes discussions avec les membres du laboratoire j'ai pu comprendre les enjeux des partenariats de l'école avec différentes agences. En outre il m'a aussi permis de découvrir une culture différente et m'a ouvert l'esprit aussi bien à ce niveau que sur mes futures orientations professionnelles.

# Etude sociologique des organisations

Un des aspects important du stage est son cadre. En effet cela permet de mieux comprendre par la suite le travail effectué et son but. De plus l'environnement du CCNY est complètement différent de tous les milieux dans lesquels j'ai pu travailler, d'une part car c'était la première fois que j'ai travaillé en laboratoire de recherche et d'autre part car j'étais dans un pays étranger avec ses lois propres. Il est donc nécessaire de parfaitement appréhender les acteurs présents et comment ils interagissent les uns avec les autres, qu'ils soient membres du laboratoire (chercheurs, assistants...) ou bien extérieurs (partenaires, investisseurs...)

Nous allons d'abord nous intéresser à l'environnement global du stage, c'est-à-dire le département de *Civil Engineering* de la *Grove school of engineering* mais également à ses partenaires. Ensuite nous étudierons plus précisément le fonctionnement interne du département lui-même et plus précisément des personnes avec qui j'ai eu à travailler. Je compléterai cela par des observations sur ces mêmes personnes que j'ai faites au cours des quelques mois de stage puis nous finirons sur l'analyse d'une problématique soulevée par ces dites observations.

## I. Environnement du stage

### 1. Le département de *Civil Engineering*, une unité de la *Grove School of Engineering*

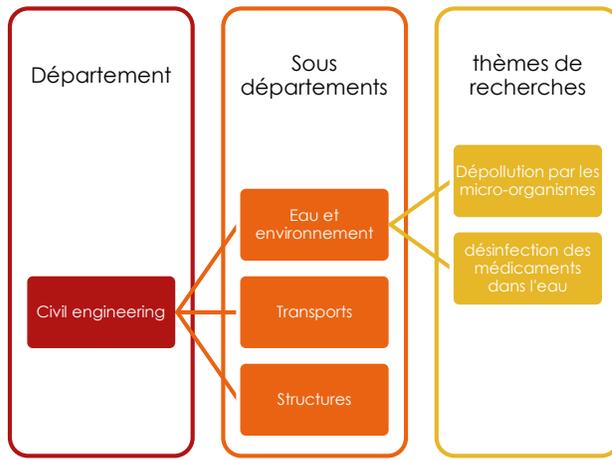


FIGURE 1 ORGANISATION DU DEPARTEMENT DE CIVIL ENGINEERING  
travail dans la partie eau et environnement.

Le département de Civil Engineering où j'ai effectué mon stage appartient à l'ensemble de la Grove School of Engineering du City College of New York. Ce département possède plusieurs équipes travaillant sur les différents domaines que sont l'eau et l'environnement, le transport et l'étude des structures. Pour ma part j'ai intégré une petite équipe de

Ce département compte comme l'un des plus importants de l'école de par son budget qui a récemment augmenté pour atteindre presque 6 millions de dollars. Cela a permis de significativement améliorer les différents laboratoires de recherches par le biais d'achat de plusieurs machines de pointes dans différents domaines. Cela en fait une des écoles de sa catégorie les mieux équipées de l'Etat de New York. Tous ces fonds de recherche ont été obtenus grâce aux différentes agences partenaires de l'école telles que la NASA (Administration nationale de l'air et de l'espace<sup>2</sup>), la NSF (Fondation Nationale des Sciences<sup>3</sup>) ou bien la ville de New York.

### 2. La *Grove School of Engineering*, une des cinq branches du CCNY

La *Grove School of Engineering* propose des formations d'ingénieurs aux niveaux licences, master et doctorat dans les domaines de la chimie, de l'informatique, du biomédical, de l'électricité et du génie civil au sens large, pour un total de 15 spécialités.

---

<sup>2</sup> De l'anglais : National Aeronautical & space administration

<sup>3</sup> De l'anglais : National Science Fondation

Elle appartient à un réseau d'échange d'universités dans le pays et le monde ce qui lui permet d'envoyer régulièrement des étudiants à l'étranger.

Le CCNY propose 5 types de cursus différents. Les différentes « écoles » sont : The College of Liberal Arts and Sciences, The Bernard and Anne Spitzer School of Architecture, The School of Education, The Grove School of Engineering, and The Sophie B. Davis School of Biomedical Education. Toutes ces écoles sont autonomes mais sont tout de même régies par un conseil commun. De ce fait elles ont deux sources de financement : d'une part le CCNY qui partage un budget commun entre elles, et d'autre part leurs partenaires et sponsors respectifs.

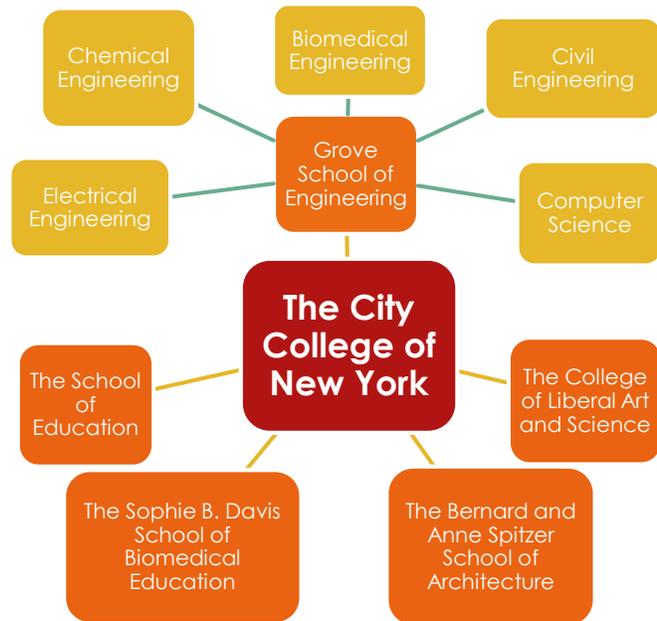


FIGURE 2 ORGANISATION DU CCNY

Cependant la part du financement du CCNY est limitée à la partie administrative et aux cours dispensés. Nous reviendrons plus tard au financement de la recherche.

Lors de sa création en 1847 le CCNY était la première université gratuite des Etats Unis. Aujourd'hui c'est la plus abordable de l'Etat de New York et il est la figure de proue de l'enseignement public du réseau d'université de New York. De plus c'est l'université publique qui compte le plus de prix Nobel parmi ses anciens étudiants avec un total de 11 récompenses.

### 3. Le CCNY, un membre du réseau d'université de New York

Le City University of New York ou CUNY est le plus large réseau d'universités publiques du pays. Il comprend 24 campus réparti sur les 5 arrondissements de New York et regroupe au total plus de 500 000 étudiants (étudiants classiques et professionnels en formation continue). Ce réseau d'universités a été créé en 1847 avec l'ouverture du CCNY dans le but de faire accéder à l'éducation les personnes défavorisées et était plutôt à l'origine destiné aux minorités noire puis hispanique. Aujourd'hui ces populations comptent pour un quart chacune du total des étudiants du réseau. Toutes ces universités sont très liées à la ville de New York qui les finance en grande partie.

## II. Organisation formelle de la Grove School of Engineering

### 1. Situation géographique du lieu de stage



FIGURE 3 CAMPUS DU CCNY

Le campus du City College of New se situe au nord-est de l'île de Manhattan dans le quartier de Harlem. Elle occupe les blocs compris entre la 130 et la 141<sup>ème</sup> rue et entre les avenues St Nicolas et Amsterdam. La Grove School of Engineering se trouve tout au nord du campus (cercle rouge), en dehors des anciennes limites du CCNY, entre la 140 et la 141<sup>ème</sup> rue. Le campus comporte au total 13 bâtiments pour les cours, le loisir, la recherche et l'administration.

### 2. Les objectifs de l'école

« Le futur est conçu ici »<sup>4</sup>, c'est en quelque sorte la devise de la *Grove School of Engineering*. La volonté de l'école est de toujours chercher à avancer en termes de recherche, en effet elle regroupe 15 départements de recherche différents allant de l'énergie, des nanotechnologies à la recherche sur le traitement des eaux usées et l'optimisation des réseaux de transport urbains.

---

<sup>4</sup> De l'anglais : "The future is engineered here"

Pour rester compétitifs vis-à-vis des autres écoles de ce genre, les différents départements de l'école doivent sans cesse renouveler leurs méthodes et tenter de rester à la pointe de la technologie. Les laboratoires sont également attentifs aux changements de comportements de la population et s'adaptent. Par exemple, le laboratoire d'eau et d'environnement a récemment commencé des recherches sur le devenir des médicaments dans les eaux usées. Cette problématique date de cette décennie et pour l'instant peu de personnes s'y sont intéressées.

L'école, au même titre que le CCNY, est très liée à la ville de New York et répond très souvent à des problématiques posées par la ville. Par la suite de nombreux ingénieurs travaillent ensuite pour la ville. Par exemple la recherche sur la nitrification des eaux usées s'accompagne très souvent de sorties sur le terrain dans les nombreuses stations d'épuration de la ville pour tenter d'appliquer des méthodes développées dans les laboratoires.

L'école propose également de nombreux programmes de cours directement reliés à la recherche, du niveau licence jusqu'au doctorat et ce dans tous les domaines représentés par la recherche. Les étudiants de licence ont même la possibilité de participer à des programmes d'assistants chercheurs s'ils le souhaitent.

L'organisation de l'école s'organise donc autour de ces 2 pôles que sont la recherche et la formation de futurs ingénieurs/chercheurs.

### **i. La recherche**

Dans les universités publiques américaines, telles que le CCNY, les financements pour les travaux de recherche proviennent uniquement de partenaires extérieurs. C'est à chaque chercheur que revient la tâche de chercher des sponsors en montant des dossiers de candidatures pour défendre leurs projets.

Il existe 3 principaux types de partenariats : au niveau local avec les villes, au niveau étatique et au niveau fédéral. Les partenariats avec les villes sont très souvent sur des domaines de recherche très appliqués qui concernent un problème de la ville. Par exemple l'UTRC (Centre de Recherche des Universités de Transports<sup>5</sup>) qui se situe à la *Grove School of Engineering* a un partenariat avec la ville de New York sur des projets visant à désengorger certaines rues de la ville. Le niveau étatique concerne surtout les administrations de l'Etat de New York . Pour les chercheurs le type de financement le plus

---

<sup>5</sup> De l'anglais : University Transportation Research Center

prestigieux est le niveau fédéral, c'est-à-dire par des agences du pays ou bien des ministères ; il est également le plus important au sein de la *Grove School of Engineering*.

La démarche pour trouver un financement consiste à présenter un dossier ainsi que quelques travaux préliminaires au sponsor souhaité. Ce dossier passe ensuite par une commission qui décidera d'attribuer ou non un financement au projet.



Il faut savoir que beaucoup de projet au CCNY sont multi-sponsorisés. En effet de nombreux partenaires demandent à ce que leur participation soit complétée que ce soit en argent, matériel ou bien en actions concrètes. Par exemple l'un des anciens

**FIGURE 4 DEMARCHE D'OBTENTION D'UNE BOURSE DE RECHERCHE**

projets du professeur Diyamandoglu portait sur la qualité de l'eau de l'Hudson. Il a obtenu de l'aide du NOAA (Administration Nationale des Océans et de l'atmosphère<sup>6</sup>) également des villes en amont de la rivière ; celles-ci ont participé en prélevant des échantillons et en les envoyant. Actuellement le professeur Diyamandoglu a un partenariat depuis 10 ans avec la ville de New York sur le recyclage et la gestion des déchets, ce partenariat représente 1 millions de dollars par ans.

## ii. La formation académique

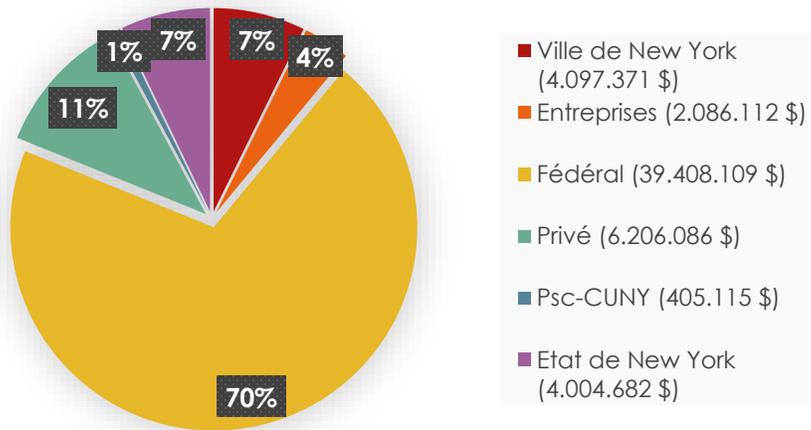
La formation des ingénieurs est très différente aux Etats Unis par rapport à la France. Là-bas le titre d'ingénieur est donné pour qualifier une formation plus axée sur la technique mais qui n'empêche pas pour autant de faire de la recherche.

Grâce à l'embauche de professeurs/chercheurs renommés l'école a augmenté sa cote parmi les écoles de l'Etat de New York.

---

<sup>6</sup> De l'anglais : National Oceanic and Atmospheric Administration

### 3. L'origine des financements



**FIGURE 5 ORIGINES DU FINANCEMENT DE LA GROVE SCHOOL OF ENGINEERING**

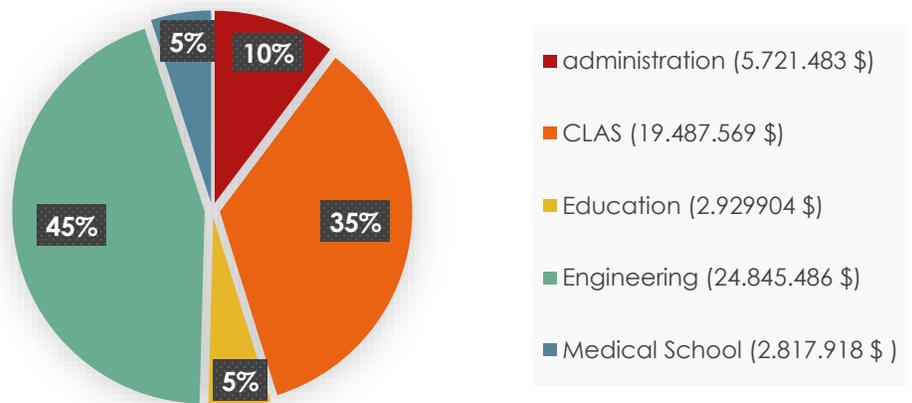
Le financement du CCNY provient de plusieurs sources, la principale est celle au niveau fédéral. C'est-à-dire les différents ministères et agences du gouvernement.

Le Psc-CUNY est un programme qui récompense les meilleurs chercheurs

des différentes Universités publiques de New York en leur allouant des fonds afin qu'ils poursuivent.

Les deux principaux sponsors fédéraux du CCNY sont le NIH (Institut National de la Santé<sup>7</sup>) et la NSF.

La répartition du financement n'est pas égale selon les différentes sections du CCNY. Cela s'explique par le fait que chaque école cherche ses sponsors de son côté pour compléter les aides de l'Etat et de la ville. La part dépend donc de la motivation de leurs sponsors respectifs.

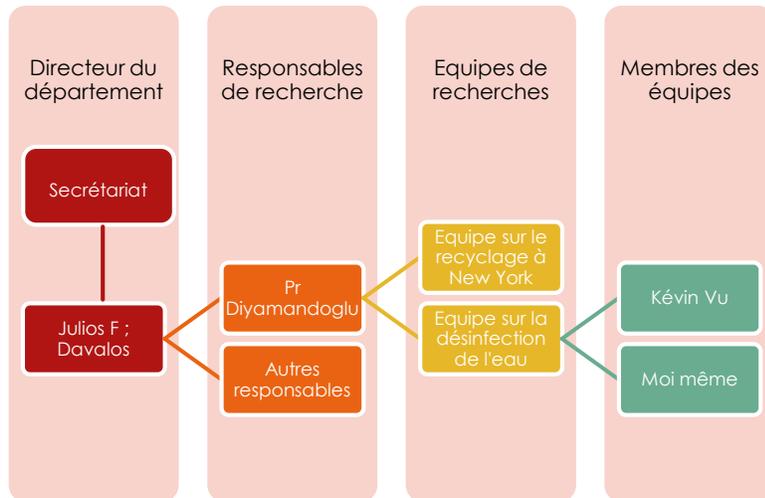


**FIGURE 6 REPARTITION DES FINANCEMENTS ENTRE ECOLES**

<sup>7</sup> De l'anglais : National Institutes of Health

## 4. Organigramme du département

Les différents responsables de recherches ont tous une très grande indépendance dans leur travail. La Grove School of Engineering fonctionne comme un ensemble de cellules qui se côtoient mais n'interagissent pas vraiment entre elles.



**FIGURE 7 ORGANIGRAMME DU DEPARTEMENT DE CIVIL ENGINEERING**

Chaque unité de recherche possède ensuite sa propre hiérarchie plus ou moins complexe en fonction de la taille de l'équipe. Dans mon cas c'est plutôt simple puisque nous étions 3 dont 2 stagiaires. Le professeur Diyamandoglu dirige une autre équipe mais sur un projet complètement différent, nous n'avons donc pas eu d'interactions d'ordre professionnelles.

Un membre du département semble avoir une position plus particulière : le professeur Xin XU. Elle est la responsable des laboratoires de la section eau et environnement mais elle fait également partie de l'équipe de recherche du professeur John Fillos sur le processus de nitrification des eaux.

Chaque responsable de recherche est sous la direction du directeur du département de Civil Engineering, le professeur Julios F ; Davalos. Dans les faits le directeur est également un responsable de recherche et n'est le supérieur que formellement.

### III. Observations

#### 1. Les règles de laboratoire

Il est certaines règles qu'il est impératif de respecter lorsque l'on travaille dans un laboratoire de chimie où se trouvent de nombreux produits toxiques. Le département met régulièrement en place des séances d'informations sur ces règles. C'est d'ailleurs plus une réunion d'information qu'un cours sur la sécurité proprement dit. Personne n'est forcé d'y aller. Malheureusement je me suis rendu compte que cette formation est très peu connue et pas du tout mise en avant. Je n'en ai eu connaissance moi-même qu'une heure avant grâce une autre stagiaire qui m'en a parlé.

Pendant un peu plus d'une heure on nous a présenté les règles de bases du travail en laboratoire, c'est-à-dire l'importance des équipements de sécurité, l'obligation d'étiqueter tout produit que nous créons avec son nom entier, le fait de ne pas boire ni manger dans les laboratoires...

Je me suis cependant rendu compte que ces règles sont souvent oubliées là où j'étais. En effet le laboratoire possède une grande table qui sert aux réunions des équipes de recherches mais également lors de plusieurs occasions comme table de buffet. Bien qu'elle se situe à l'extrémité de la pièce elle se trouve encore dans le laboratoire il donc normalement défendu d'y apporter à manger.

#### 2. Un chercheur fantôme

Pendant les 20 semaines où j'ai été présent au CCNY je me suis aperçu qu'un professeur était très régulièrement absent. En effet il a dû être présent durant un mois et demi en cumulé. Après m'être un peu renseigné j'ai appris que le professeur en question est censé être déjà à la retraite mais qu'il continue tout de même à travailler. Il reste payé à son plein salaire malgré le fait qu'il soit absent environ 1 tiers de l'année.

Cela a posé quelques problèmes à une stagiaire de l'ENTPE dont il était le maître de stage. Il n'était pas présent pour certaines obligations et elle a dû se tourner vers un autre professeur de son équipe pour avoir de l'aide sur certains points.

### 3. La place de mon travail au sein du département

Le professeur Diyamandoglu dirige actuellement une équipe travaillant avec la ville de New York sur les sujets de recyclages et de management des déchets. Ce travail est déjà en cours depuis 10 ans. Cependant le professeur a pour projet de démarrer de nouvelles recherches sur la désinfection des eaux en général et notamment vis-à-vis des médicaments. Ce projet n'est pas encore vraiment lancé puisqu'il ne bénéficie pour l'instant d'aucuns fonds de recherche.

Mes études bien que relativement sommaires font parties du travail préliminaire que le professeur souhaite ajouter à un dossier de demande de bourses sur le sujet. Je me suis donc inscrit en ici en tant que « pionnier » sur ce sujet puisque pour l'instant personne au CCNY n'avait commencé à chercher sur le sujet. Plus largement la recherche dans ce domaine est toute récente et date des 10 dernières années ; il existe donc pour l'instant peu de documents sur le sujet.

### 4. Des horaires libres mais une faible efficacité au travail

L'une des premières choses que j'ai voulu connaître en arrivant sur mon lieu de stage était les horaires de travail. Mon maître de stage m'a répondu que les horaires communs étaient de 9h à 17h. Cependant je me suis très vite rendu compte de la très grande liberté offerte par le CCNY à ce niveau-là. En effet aucun système de contrôle des horaires n'est prévu. Le plus important est que le travail qui est confié à quelqu'un soit exécuté dans les temps voulu et donc il est possible d'adapter ses horaires à son rythme. Tout le monde semble prendre cela au sérieux puisque mis à part le professeur dont je parlais plus haut, tout le monde dans le laboratoire semble faire preuve de sérieux vis-à-vis de ses horaires de travail.

Avec un règles telle que celle-ci je m'attendais à ce que tout le monde fasse preuve d'une grande efficacité au travail pour pouvoir finir sa journée plus tôt. A ma surprise j'ai remarqué que cela ne se passait pas comme ça. J'ai remarqué que mes collègues prenaient souvent de grandes pauses dans l'après-midi puis restaient jusqu'à tard le soir pour travailler. Cela m'a donné l'impression d'un manque d'efficacité. Plusieurs fois il m'est arrivé de surprendre mon maître de stage en lui présentant l'après-midi les résultats de travaux qu'il m'avait demandé le matin même alors qu'il ne les attendait pas avant le lendemain. Cela a, je pense, contribué à la confiance qu'il m'a donné ainsi qu'à l'indépendance que j'avais pour mes travaux.

## IV. Problématique observée

Travaillant la plupart du temps tout seul je n'ai pas pu observer de réels problèmes entre mon maître de stage et Kévin Vu (l'autre membre de mon équipe). Pour trouver une problématique j'ai donc observé les autres équipes de recherches autour de moi.

Les absences répétées du Professeur John Fillos m'ont interpellé car j'ai eu l'impression qu'il abandonne ses responsabilités au détriment de ses professeurs assistants. Ainsi j'ai décidé de m'intéresser à ses absences et'aux conséquences sur son équipe et sur le reste du laboratoire. **En bref comment fonctionne l'équipe malgré que son responsable soit défaillant ?**

### 1. L'équipe de recherche

L'équipe du professeur Fillos est composée de 12 personnes qui travaillent sous sa direction. Il y a 2 professeurs/chercheurs assistants, 3 assistants, 3 doctorants et 3 stagiaires de niveau licence/master.

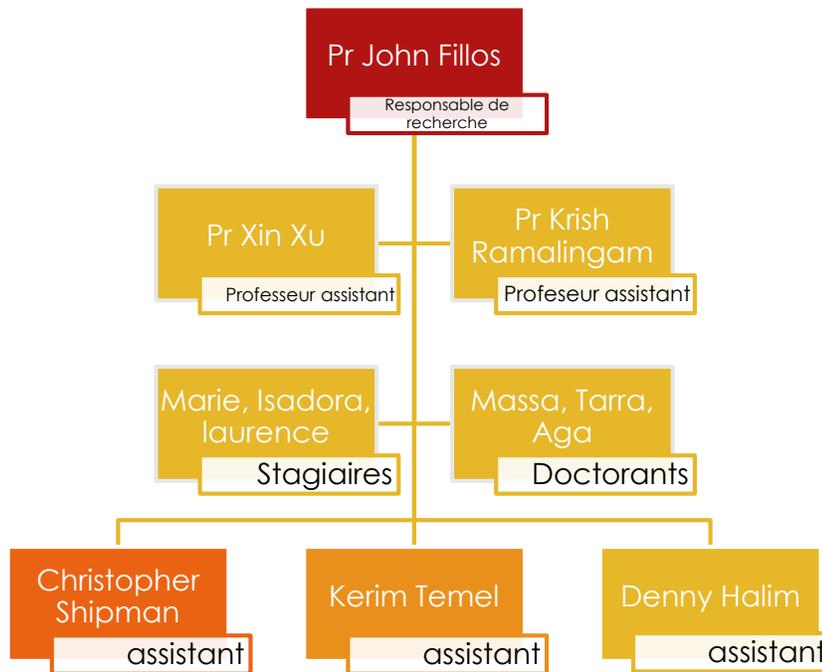


FIGURE 8 ORGANISATION DE L'EQUIPE DU PR FILLOS

Le professeur Fillos dirige l'équipe, mais lorsqu'il est absent c'est le professeur Ramalingam qui le remplace. J'ai remarqué que dans la pratique c'est le professeur Ramalingam qui gère les membres de l'équipe au quotidien pour vérifier que le travail avance bien et qu'il n'y a pas de problème.

## 2. Report de responsabilité

Le fait que le professeur Fillos s'absente reporte les responsabilités administratives sur le professeur Ramalingam. Or celui-ci a déjà le travail de manager l'équipe ce qui a pour effet de le surcharger de travail. Le professeur Xu ne peut accepter plus de travail car elle est déjà responsable du laboratoire et de son bon fonctionnement.

J'ai remarqué que les stagiaires bien que officiellement soient reliés au professeur Fillos n'ont quasiment aucun lien avec lui mis à part pour quelques comptes rendus oraux lors de ses passages au CCNY.

### 3. Sociogramme relatif à l'équipe

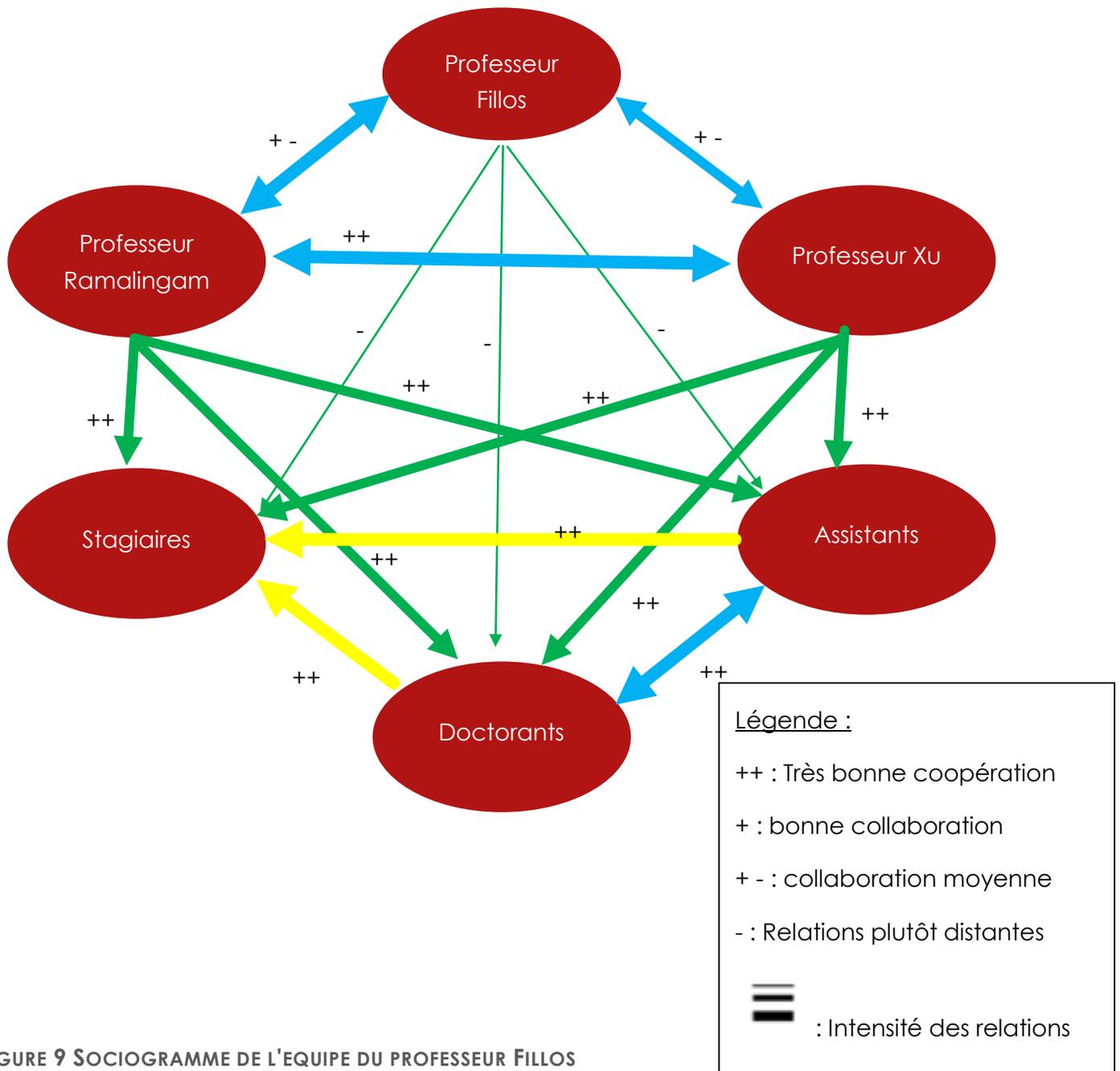


FIGURE 9 SOCIOGRAMME DE L'EQUIPE DU PROFESSEUR FILLOS

On peut voir sur ce sociogramme que les interactions du professeur Fillos sont relativement limitées. Il discute plutôt rarement avec ses stagiaires, doctorants et assistants et s'appuie vraiment sur le professeur Ramalingam. J'ai pu constater que toute

l'équipe est très soudée mis à part le professeur Fillos. En premier lieu j'ai supposé que c'est car il est leur supérieur hiérarchique mais ensuite je me suis rendu compte que les autres professeurs de l'équipe étaient très liés aux autres j'ai donc cherché d'autres explications et c'est à ce moment-là que je me suis rendu compte des absences longue durée à répétition du professeur Fillos.

#### 4. Matrice d'analyse stratégique d'acteurs

Acteurs	Projets, buts ou objectifs	Enjeux positifs perçus	Enjeux négatifs perçus	Ressources, atouts, opportunités	Contraintes handicap	Stratégie et S.A.S
<b>Professeur Fillos</b>	Mener à bien le projet pour continuer à recevoir des financements	Ne semble pas beaucoup travailler	Difficultés à se tenir au courant de l'avancée de tout le monde	-Pr Ramalingam	Doit quand même être présent pour ne pas être renvoyé	Se repose sur le pr Ramalingam
<b>Professeur Ramalingam</b>	Bien manager l'équipe pour continuer le projet	Grande autonomie	Surcharge de travail	Aide de ses assistants	Ne peut pas tout faire à la fois	S'efforce de tout faire
<b>Professeur Xu</b>	Gérer le laboratoire tout en poursuivant ses recherches	Grande autonomie	Doit aider le pr Ramalingam à manager l'équipe	Aide de ses assistants	Déjà beaucoup de travail avec le laboratoire	S'efforce de tout faire
<b>Assistants</b>	Continuer le projet	Plus grandes libertés	Manque de soutien technique de la part du pr Fillos	S'entraident mutuellement et s'appuient sur les doctorants	Manque d'influence	Continuent leur travail et se rapprochent des professeurs assistants
<b>Doctorants</b>	Décrocher leur thèse	Plus grandes libertés	Manque de soutien technique de la part du pr Fillos	Les Pr Xu et Ramalingam	Ne doivent pas se mettre à dos le pr Fillos pour leur thèse	S'assurer la sympathie du pr Ramalingam pour qu'il parle d'eux en de bons

						termes au pr Fillos
<b>Stagiaires</b>	Valider leur stage	Plus grandes libertés	Manque de soutien technique de la part du pr Fillos	Les Pr Xu et Ramalingam, les doctorants et els assistants	Trop peu d'ancienneté	S'assurer la sympathie du pr Ramalingam pour qu'il parle d'eux en de bons termes au pr Fillos

On constate que le problème semble surtout liés aux professeurs Xu et Ramalingam qui se retrouvent à faire le travail du professeur Fillos à sa place.

## 5. Propositions de solutions

Etant donné que je ne suis pas un membre de l'équipe mes solutions vont sembler triviales mais je pense que je manque de compréhension sur la situation. Je n'ai qu'un point de vue global.

Une des solutions serait que le professeur Ramalingam et le professeur Xu qui sont les mieux placés pour cela fasse remarquer leur situation au professeur Fillos pour que celui prenne conscience de la difficulté dans laquelle il met ses collègues et prenne des mesures adaptées, telle que venir plus souvent ou trouver un nouveau collaborateur.

Comme le professeur Fillos a atteint l'âge de la retraite, à mon sens la meilleure solution serait qu'il quitte son poste pour prendre sa retraite. Avec un nouveau chef de projet les choses pourraient revenir à la normale.

## 6. Conclusion

Ce stage de mise en situation professionnelle de quatre mois et demi fut une expérience enrichissante notamment grâce à la découverte du monde de la recherche. Il m'a permis d'appréhender le fonctionnement d'un laboratoire de recherche et ses interactions avec les entités qui l'entourent. Observer ce fonctionnement de l'intérieur constitue un enrichissement permanent. La question de la recherche de financement était particulièrement intéressante pour moi. De plus chercher à répondre à la

problématique m'a permis d'appréhender les contraintes liées à des dysfonctionnement d'équipe, que j'avais pour l'instant seulement pu observer à un niveau beaucoup plus académique. Ainsi, chercher à comprendre la sociologie de l'organisation dont j'ai fait partie a complété la partie technique de mon travail.

Après avoir dressé une esquisse de sociologie de cette organisation, il est temps à présent de s'intéresser à la partie technique du stage

# Rapport Technique

Il y a peu de temps la problématique à propos de l'eau potable a changée. Le premier problème a été d'arriver à trouver de l'eau puis de l'acheminer là où se trouvait la population et donc de réussir à approvisionner les villes en eau. Mais face à la très forte croissance urbaine des dernières décennies la ressource en eau potable naturelle n'a plus suffi, il a donc fallu mettre au point des techniques de traitement afin de pouvoir renouveler les eaux usées.

Une étape importante de ce processus de traitement est la désinfection de l'eau. Cette étape permet d'éliminer la plupart des germes et de dégrader les autres polluants. Le désinfectant le plus utilisé est le chlore soit sous en forme libre : le dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) soit en forme combinée : les chloramines (mono :  $\text{NH}_2\text{Cl}$ , di :  $\text{NHCl}_2$ , tri :  $\text{NCl}_3$ ). Pour cette raison les expériences que j'ai menées lors de mon stage incluaient l'usage de chlore sous forme libre : le dichlore. D'une part par ce qu'il est plus facile à trouver et d'autre part car les expériences utilisant les chloramines sont plus lourdes à exécuter.

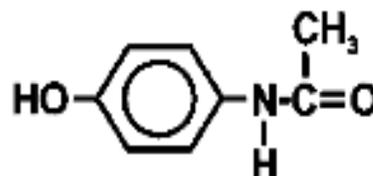


FIGURE 10 FORMULE DU PARACETAMOL (SOURCE : REF BIB 8)

Durant la durée de mon stage je me suis intéressé à l'action du chlore sur des produits médicamenteux. Principalement le paracétamol et en moindre importance l'aspirine. Pourquoi ces deux produits ? Car on les retrouve aujourd'hui en grande quantité dans les eaux usagées. En effet on peut les acheter sans ordonnance dans les pharmacies. Ces produits sont conçus pour être stables dans l'organisme humain et son donc expulsés naturellement après leur effet sur le corps. Une autre grosse source de médicaments dans les eaux usées vient du fait que beaucoup d'américains jettent leurs médicaments usagés dans leur toilette au lieu de les ramener en pharmacie.

Etant donné que ce thème de recherche débute au CCNY, mon travail était un préliminaire à des recherches futures dans ce domaine. Je me suis principalement intéressé à la cinétique de réaction entre le chlore et les produits. Pour mener à bien ce travail j'ai commencé par des recherches documentaires sur le sujet afin de me mettre à jour. Dans le même temps j'ai effectué quelques manipulations simples pour comprendre le fonctionnement du *TOC analyzer* ou « analyseur du carbone organique

total<sup>8</sup> ». Tout cela m'a permis par la suite de mener plusieurs séries d'expériences sur le paracétamol puis sur l'aspirine.

Etant donné que mes recherches constituaient le commencement dans ce domaine le rapport que j'ai eu à fournir demandait juste quelques simples conclusions quant aux vitesses de réaction observées.

## I. Recherches documentaires

### 1. Le paracétamol dans la nature

L'USGS (Institut d'études géologiques des Etats Unis<sup>9</sup>) a mené une série de prélèvements sur l'ensemble du territoire américain et à Porto Rico avec pour but de rechercher de produits pharmaceutiques ou d'autres polluants organiques dans l'eau.

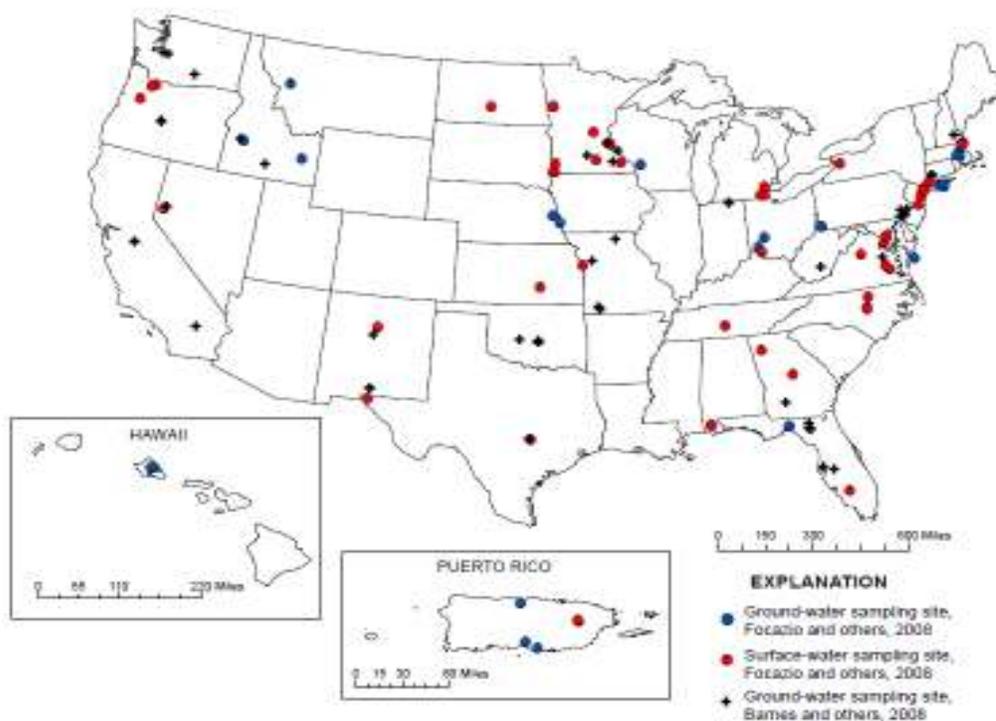


FIGURE 11 CARTE DE PRELEVEMENTS DE L'USGS (SOURCE : REF BIB 10)

<sup>8</sup> De l'anglais « Total Organic Carbon Analyzer »

<sup>9</sup> De l'anglais « United States Geological Survey »

Sur les 47 sites étudiés des polluants pharmaceutiques ont été retrouvés dans 81%, soit 38 d'entre eux et ce dans des quantités non négligeables (au moins 1  $\mu\text{g/L}$ ). Et 35 des 65 composants étudiés ont été retrouvés dans plus de la moitié des sites étudiés. Donc bien que les quantités retrouvées soient généralement faibles, elles restent problématiques car on ne connaît pas l'impact qu'elles peuvent avoir sur les milieux naturels où ces produits se retrouvent. Une autre étude l'USGS montre que le paracétamol est le produit le plus retrouvé, parmi 139 cours d'eaux, un quart contenaient du paracétamol avec une concentration pouvant monter jusqu'à 9  $\mu\text{g/L}$ .

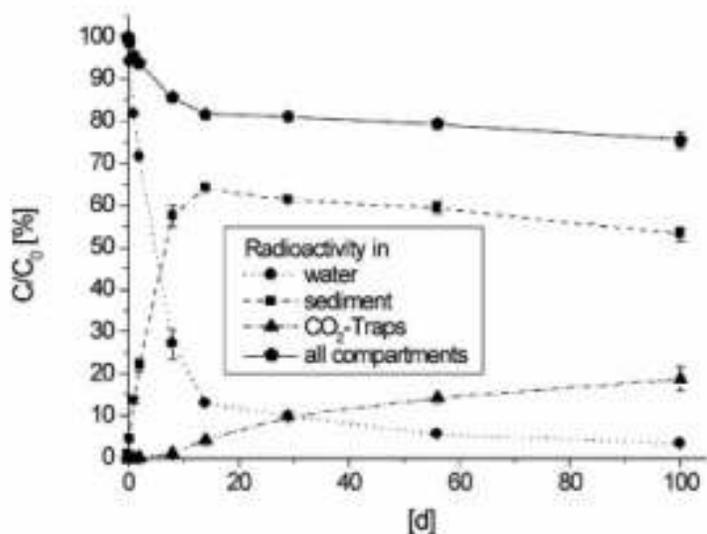


FIGURE 12 DURABILITE DU PARACETAMOL DANS L'EAU ET LES SEDIMENTS (SOURCE : REF BIB 4)

le paracétamol ne reste pas longtemps dans l'eau et passe très rapidement dans les sédiments où il est éliminé en environ deux semaines, convertit en CO<sub>2</sub> et autres gaz (qui sont piégés pour les mesures).

D'autres études ont été effectuées sur le paracétamol et notamment sa présence dans un lac et ses sédiments et sa durée de vie dans ces milieux. Grâce à des isotopes radioactifs de carbone 14, l'institut fédéral d'hydrogéologie Allemand a mis en évidence la durée de vie moyenne de 10 composés

pharmaceutiques en milieu aqueux. Ils ont montrés que

Le paracétamol peut donc être qualifié de peu persistant si on le compare à d'autres médicaments (la Carbamazépine par exemple qui reste stable plusieurs années dans l'eau). Cependant cette durée reste tout de même trop importante dans le cycle de traitement des eaux pour ne pas envisager de traiter le paracétamol.

## 2. La transformation du paracétamol sous l'effet du chlore

Plusieurs travaux ont déjà été menés sur les effets des produits chlorés sur le paracétamol en milieu aqueux. Les expériences ont été conduites dans des conditions

similaires à celles lors du traitement des eaux. C'est-à-dire en présence d'excès de chlore et pendant approximativement 1 heure et demie.

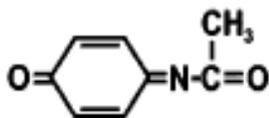


FIGURE 14 N-ACETYL-P-BENZOQUINONE-IMINE (SOURCE : REF BIB 8)

NAPQI se forme dans l'organisme et peut être fatal si rien n'est fait rapidement.

Grace à la chromatographie de masse aux UV deux sous-produits de réaction majoritaires ont pu être identifiés : la 1-4-benzoquinone et le N-acetyl-p-benzoquinone-imine (ou NAPQI). Or le NAPQI est un réactif connu pour sa haute toxicité. En effet en cas de prise en excès de paracétamol le

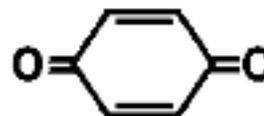


FIGURE 13 1-4-BENZOQUINONE (SOURCE : REF BIB 8)

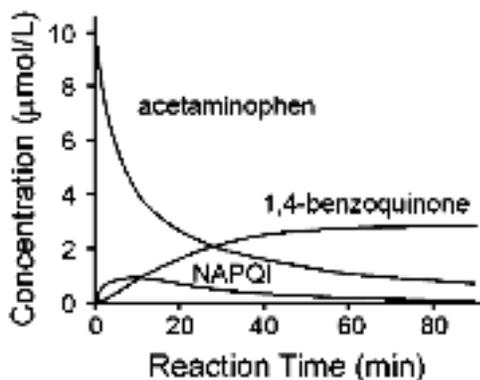


FIGURE 15 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES DIFFERENTS SOUS-PRODUITS DU PARACETAMOL DANS LE TEMPS (SOURCE : REF BIB 8)

Le NAPQI est le produit qui se forme le plus rapidement mais il n'est pas stable dans l'eau et se transforme rapidement en 1-4-benzoquinone. La 1-4-benzoquinone est une molécule provoquant des irritations cutanées en cas de contact prolongé, cela est dû à son caractère alcalin et acide. Elle provoque également une odeur âcre et irritante.

La chloration du paracétamol conduit également à la formation d'une dizaine d'autres sous-produits en bien moindre proportions dont les effets sont assez similaires à ceux de la 1-4-benzoquinone.

## II. Manipulations préliminaires

### 1. Le TOC analyser

#### i. Mon utilisation de la machine

Le TOC analyzer est une machine capable de mesurer la concentration de carbone dans une solution. Je m'en suis servi au début comme moyen de vérifier que mes dilutions de solutions de carbone étaient correctes.

Par la suite elle m'a servi à monitorer mes réactions pour suivre l'évolution de la concentration de carbone lors de mes expériences.

Il y a eu plusieurs problèmes avec la machine durant la période de mon stage. Je n'ai pas pu l'utiliser pendant une semaine en juin à cause de la mise à jour du programme. De plus début juillet la machine a arrêté de fonctionner et elle n'a été réparée qu'après que j'ai terminé mes expériences. Je n'ai pas pu m'en servir avec l'aspirine et il me manque également certaines données sur le paracétamol.

## ii. Le fonctionnement de la machine

### *Combustion à haute température*

Les échantillons préparés sont brûlés à 1350 ° C dans une atmosphère riche en oxygène. Tout carbone présent se transforme en dioxyde de carbone, s'écoule à travers les tubes d'épuration pour éliminer les impuretés, tels que le dichlore gazeux, et la vapeur d'eau. Puis le dioxyde de carbone est mesuré par absorption dans une base forte, puis pesé, ou en utilisant un détecteur infrarouge. Les analyseurs les plus modernes utilisent le NDIR, « infrarouge non dispersif<sup>10</sup> » pour la détection du dioxyde de carbone.

## 2. Créations des solutions de réactifs

Pour mener à bien les expériences de mon stage j'ai dû créer moi-même certains des réactifs que j'ai utilisés. Cela avait l'avantage d'être économique mais aussi de me permettre d'en disposer en permanence et de ne pas avoir à attendre les livraisons.

### *Solution de phosphate tampon*

Cette solution est constituée de 3 sels différents, du phosphate disodique anhydre d'hydrogène, du phosphate de potassium anhydre d'hydrogène et de l'EDTA.

### *Indicateur coloré : N,N-Diethyl-p-phenylenediamine (ou DPD)*

Cette solution est composée de p-amino-N,N-Diethylaniline sulfate dans une solution acide à base d'acide sulfurique dans laquelle est dissout de l'EDTA. Cette solution doit impérativement être conservée à l'abri de la lumière sous peine de perdre sa réactivité très rapidement.

J'ai également créé de grosses quantités de solutions de chlore, de paracétamol et d'aspirine. Avant chaque expérience je vérifiais la concentration de chlore de ma

---

<sup>10</sup> De l'anglais Non-Dispersive InfraRed

solution principale car le dichlore a tendance à vite disparaître. Dans le cas du paracétamol et de l'aspirine je m'intéressais à la concentration en carbone de ces solutions, de plus par la suite je parlerai de concentration de carbone et pas du composé en question.

### III. Les expériences sur le paracétamol

#### 1. Le principe de l'expérience

Il existe plusieurs moyens de mesurer la concentration de chlore libre d'une solution : la méthode de Hach et la méthode dite standard. La méthode de Hach repose sur l'utilisation de matériel spécial et de sachet de réactifs préparés à l'avance ; la méthode standard est un titrage colorimétrique. Pour ma part j'ai utilisé la méthode standard à la demande de mon maître de stage.

La solution titrante est le F.A.S (Ferrous Ammonium Sulfate) du commerce avec une concentration bien précise afin de simplifier la mesure de concentration de chlore. Ce titrage nécessite l'ajout de plusieurs agents à la solution titrée : une solution tampon ainsi que du DPD, tous deux en excès.

Le DPD a la propriété de devenir rose en présence de chlore libre et est ensuite oxydé par le F.A.S en un composé incolore. Comme la réaction entre le chlore et le DPD est totale on assimile la concentration en DPD à celle en chlore libre de la solution titrée.

#### 2. Mise en évidence de la réaction

Afin de mettre en évidence la réaction entre le chlore et le paracétamol j'ai procédé j'ai suivi deux pistes simultanément. J'ai commencé par créer une solution de dichlore dont je connaissais exactement la concentration, soit 7 mg/L. Pendant une dizaine de minute j'ai effectué des mesures de concentration de chlore dans cette solution et j'ai mis de côté des échantillons pour une mesure du carbone présent.

Puis à un instant  $t_0$  j'ai ajouté une quantité donnée de carbone sous forme de poudre de paracétamol (en volume suffisamment faible pour négliger un effet de dilution dans la solution de dichlore) dans le but d'amener la concentration à 4 mg/L.

Ensuite j'ai effectué plusieurs titrages afin de suivre la concentration de chlore dans ma solution. Dans un même temps je prélevais des échantillons de ma solution tout en stoppant la réaction pour pouvoir ensuite les passer au TOC analyser pour suivre la concentration en carbone globale. Le terme NPOC signifie « carbone organique non purgeable »<sup>11</sup>, il s'agit de tout le carbone contenu dans les molécules ne se transformant pas en gaz.

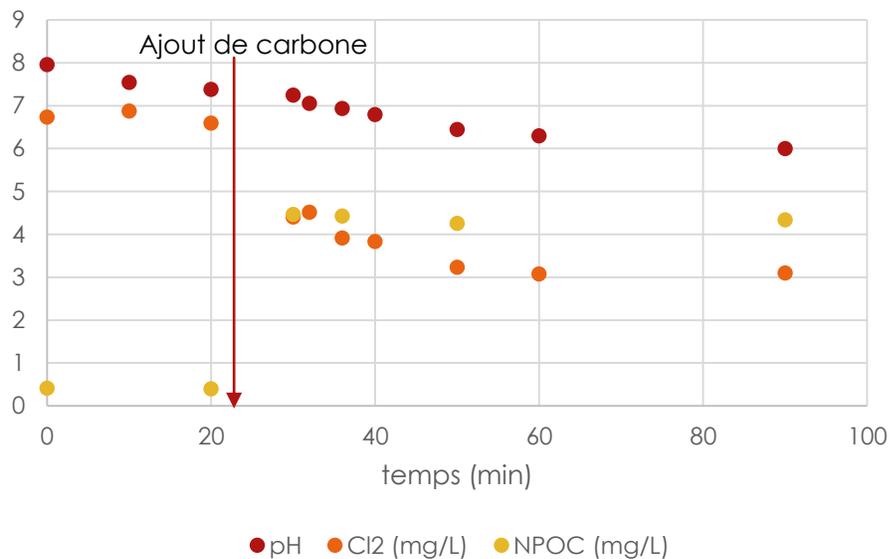


FIGURE 16 EVOLUTION DES CONCENTRATION DE CARBONES ET DE CHLORE

On constate premièrement que les concentrations de chlore et de carbone sont stables avant l'ajout de carbone et sont conformes aux attentes. Le fait que la concentration de carbone ne soit pas tout à fait égale à 0 mg/L vient du fait que l'eau distillée n'est pas complètement pure. Après l'instant t<sub>0</sub> la concentration de chlore commence à chuter et celle de carbone grimpe à un peu plus de 4 mg/L soit les 4 mg/L prévu plus le résidu présent dans l'eau distillée. On remarque que la concentration de carbone reste fixe après t<sub>0</sub> tandis que le taux de chlore chute. On sait que la chloration du paracétamol forme plusieurs sous produits, on en déduit donc qu'aucun d'entre eux ne passe ensuite sous forme de gaz, sinon le taux de carbone diminuerait.

Etant donné que le paracétamol est la seule molécule présente avec le chlore dans la solution et que le chlore reste stable seul dans l'eau. On peut donc en déduire qu'il y a bien réaction entre ces deux composés.

### 3. Modification de l'ordre de la réaction

En tentant de faire varier la cinétique de la réaction entre le chlore et le paracétamol je me suis intéressé au ratio des proportions des deux réactifs. J'ai donc

<sup>11</sup> De l'anglais Non Purgeable Organic Carbon

mené plusieurs séries d'expériences avec 4 concentrations différentes de chlore et de carbone : 2, 5, 10 et 20 mg/L pour chacun soit un total de 16 expériences

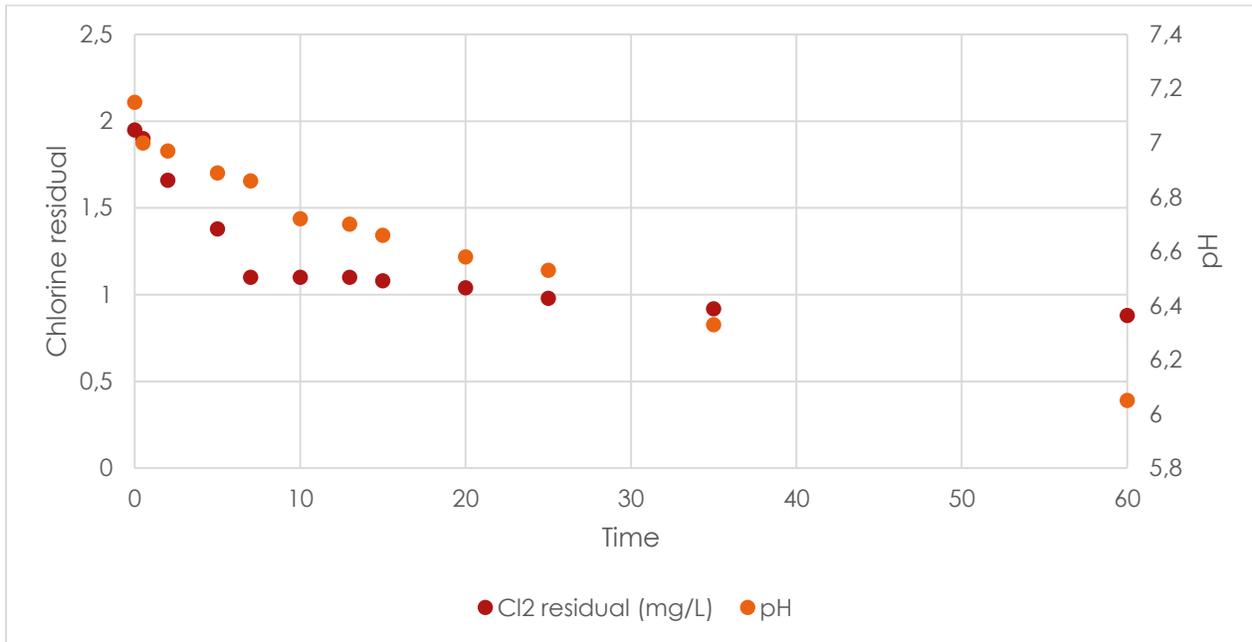


FIGURE 17 [CARBONE]=20MG/L ; [Cl<sub>2</sub>]=2MG/L

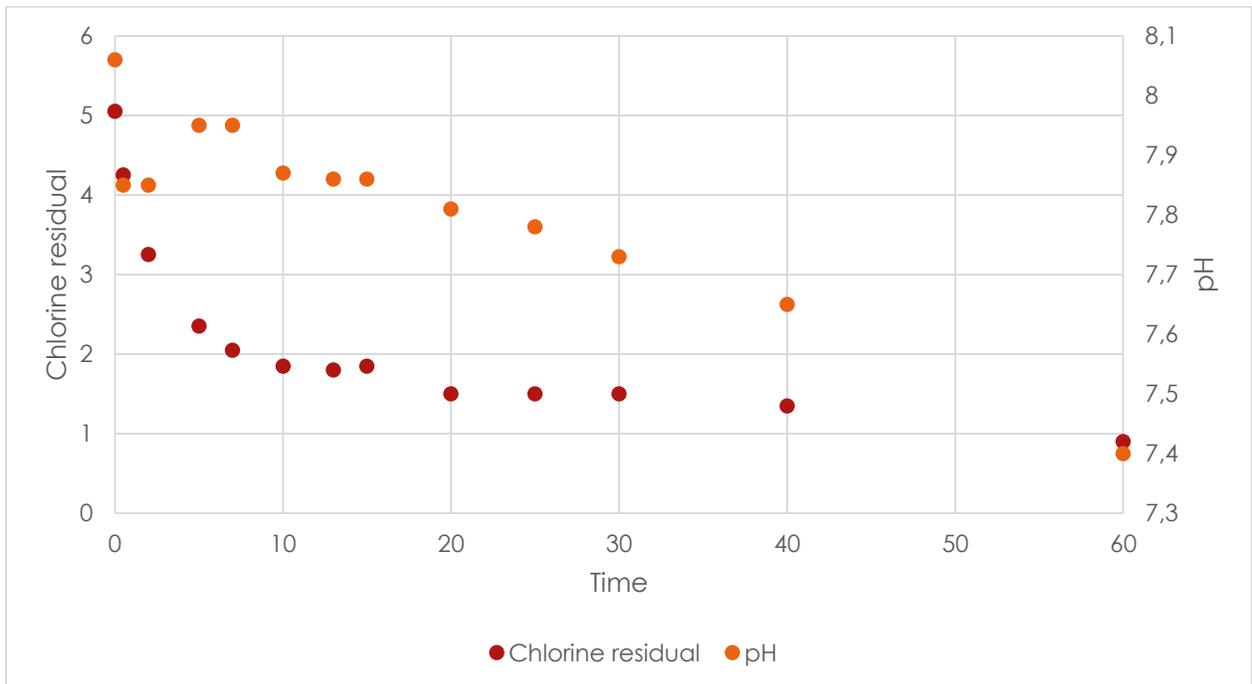


FIGURE 18 [CARBONE]=20MG/L ; [Cl<sub>2</sub>]=5 MG/L

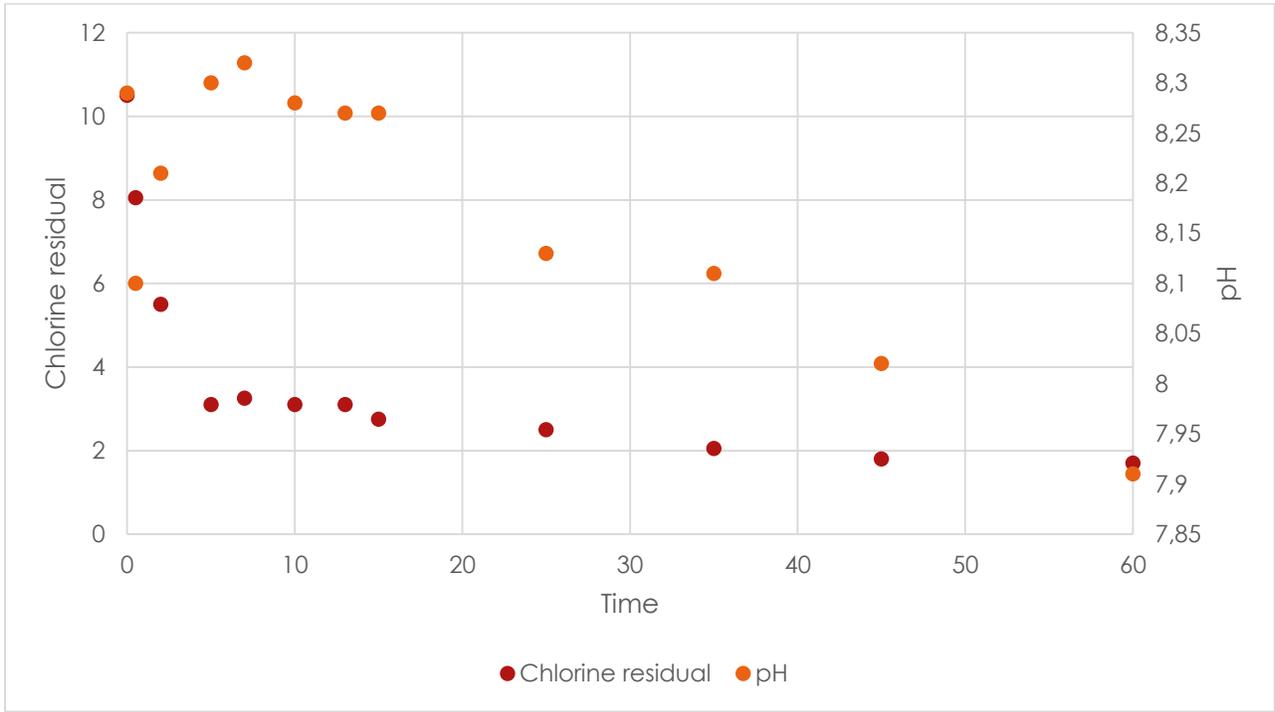


FIGURE 19 [CARBONE]=20MG/L ; [Cl2]=10MG/L

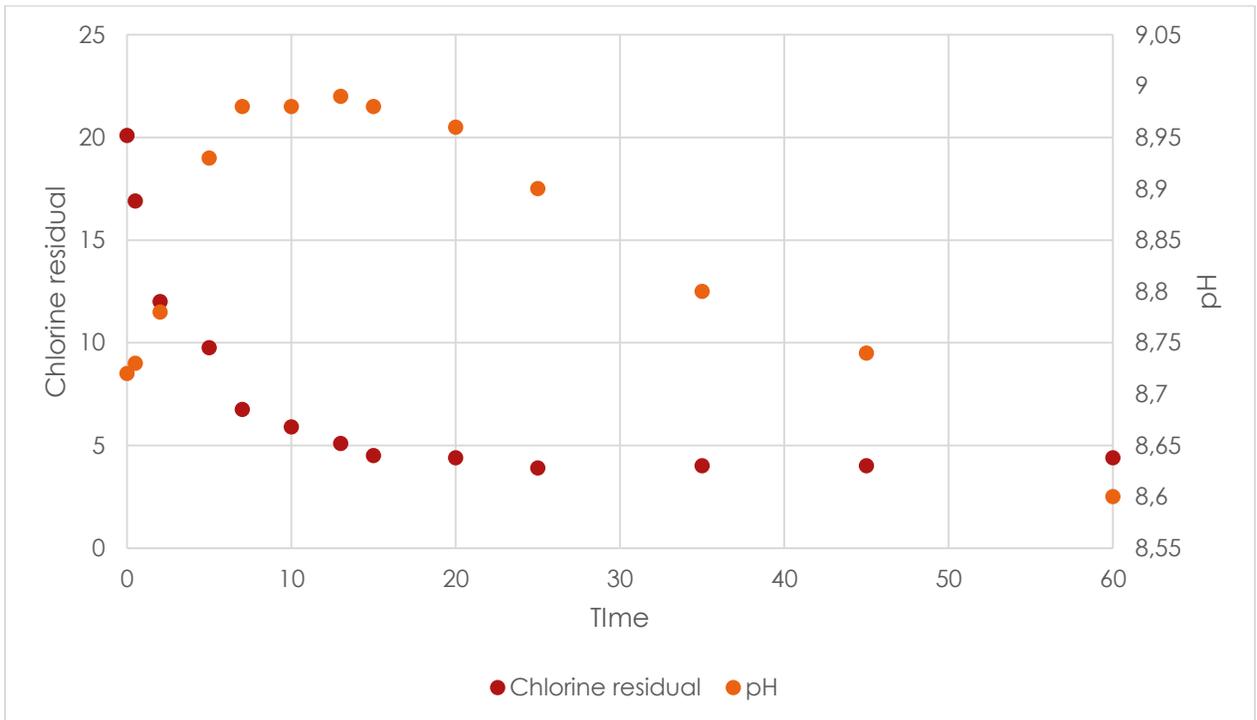


FIGURE 20 [CARBONE]=20MG/L ; [Cl2]=20MG/L

On peut remarquer qu'à une concentration fixe de carbone, le fait de faire varier la dose de chlore ne fait pas vraiment varier le profil de décroissance. Dans tous les cas on observe deux phases dans la courbe de décroissance. Une première relativement rapide puis une autre où la vitesse de réaction est plus faible et semble même parfois devenir nulle.

On peut observer des résultats similaires avec les autres doses de carbone.

Si on s'intéresse à une série à dose de chlore fixe on obtient les résultats suivants :

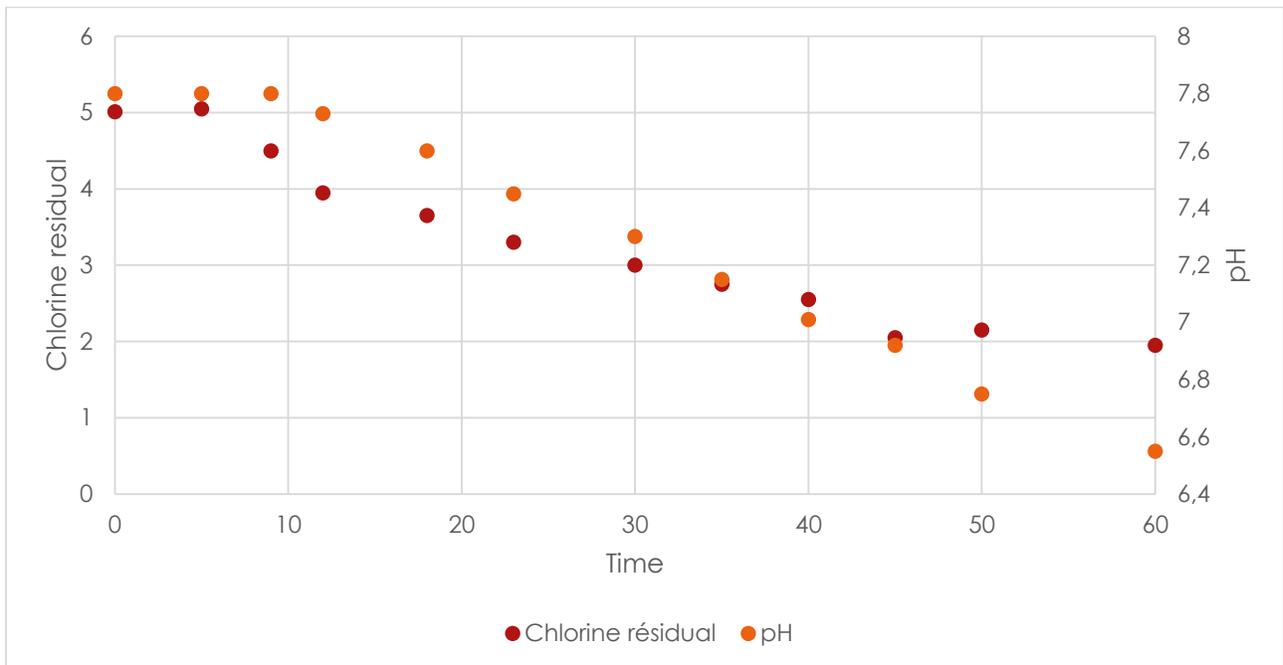


FIGURE 21 [CARBONE]=2MG/L ; [Cl<sub>2</sub>]=5MG/L

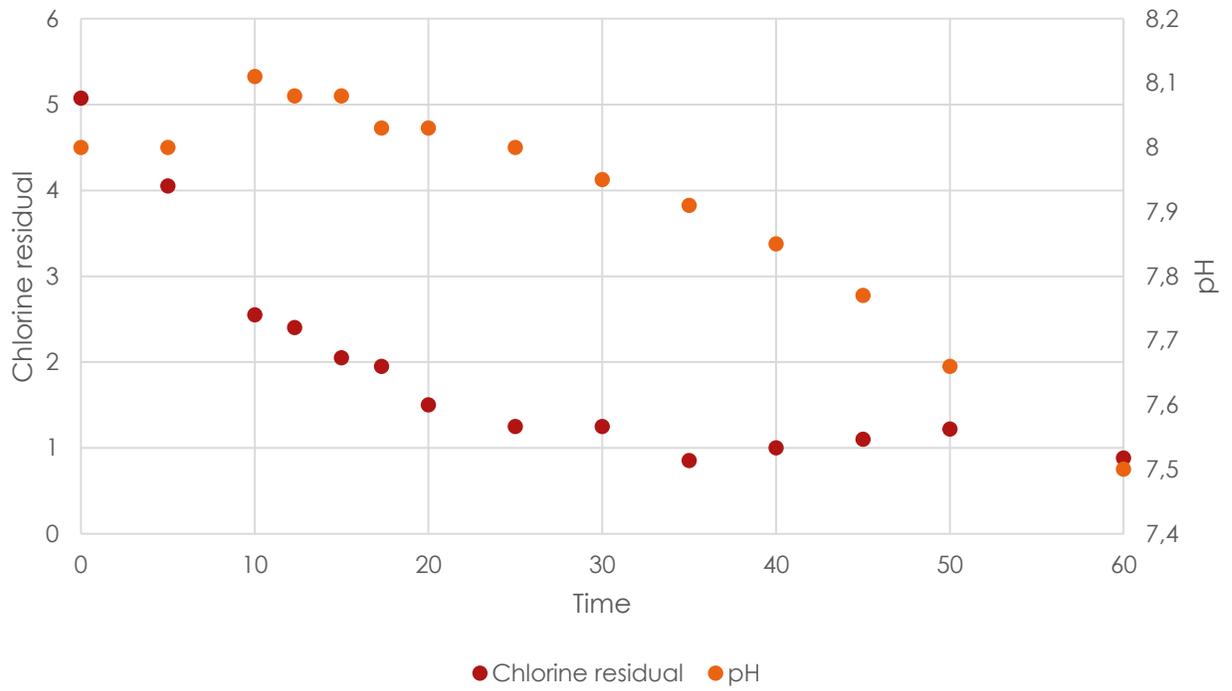


FIGURE 22 [CARBONE]=5MG/L ; Cl2=5MG/L

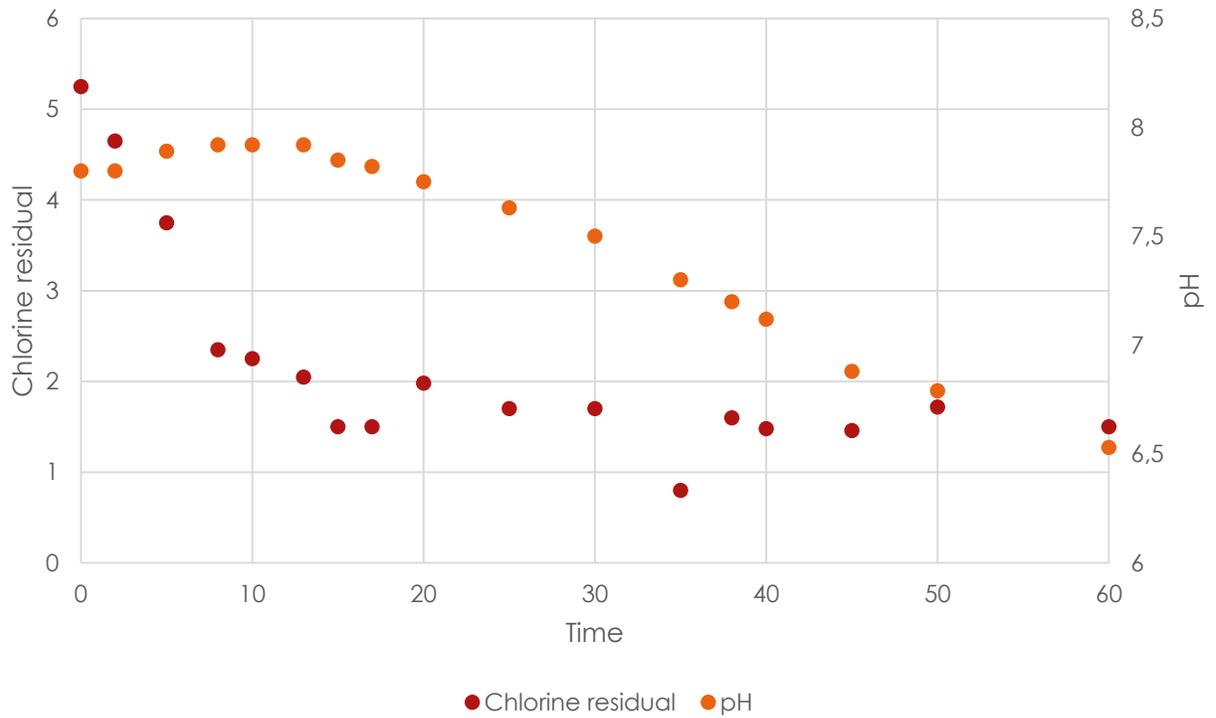
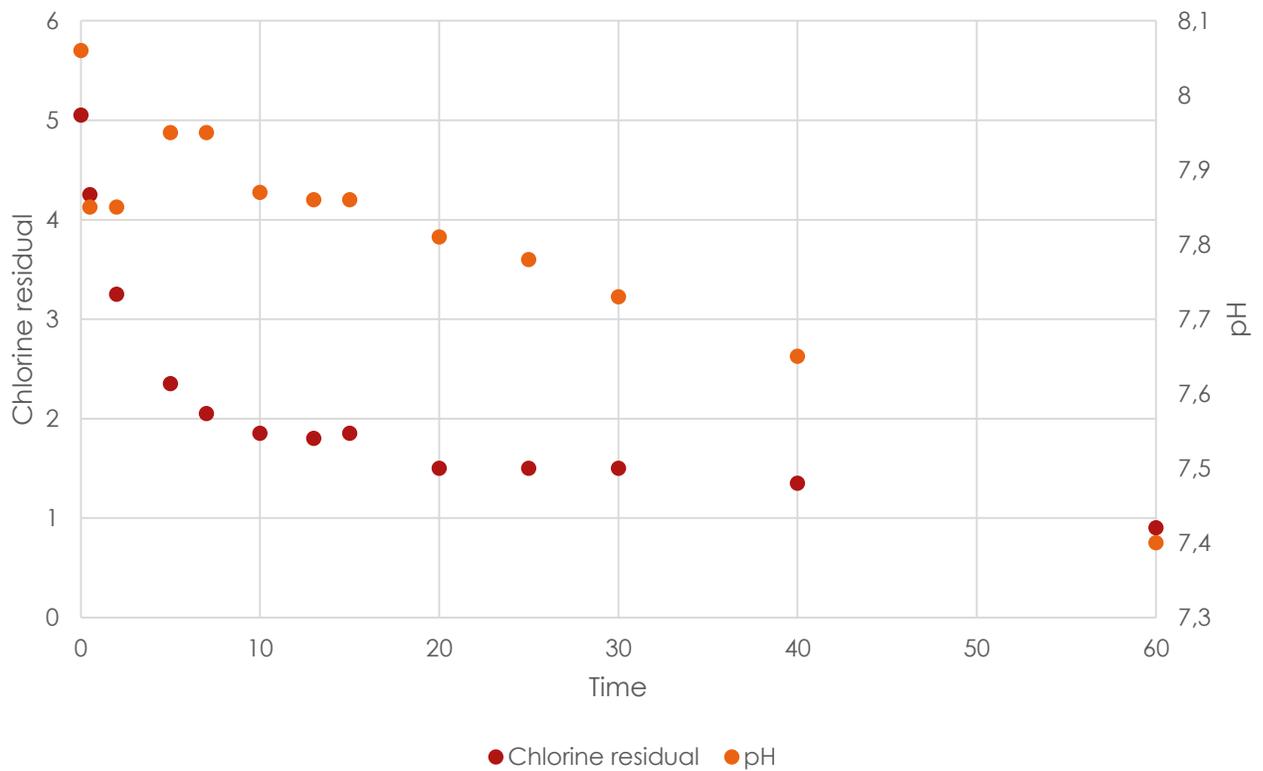


FIGURE 23 [CARBONE]=10MG/L ; [Cl2]=5MG/L

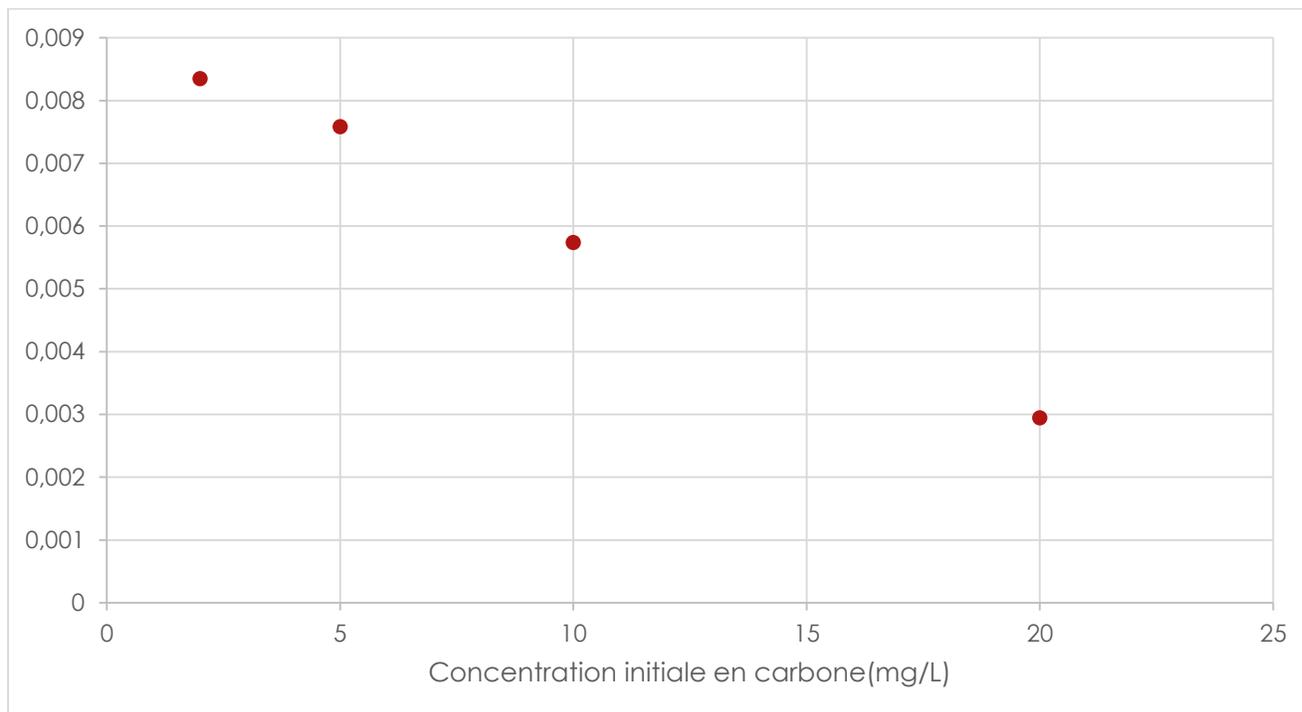


**FIGURE 24** [CARBONE]=20MG/L ; [Cl2]=5MG/L

Sur ces graphes on peut remarquer que plus la concentration de carbone initiale est grande, plus la première phase de décroissance est rapide. Donc plus la réaction entre le dichlore et le paracétamol est rapide.

On est donc en présence d'une réaction où seule la concentration initiale de carbone semble faire varier la vitesse de réaction. Ce genre de cas est typique d'une réaction du premier ordre. Un moyen facile de vérifier cette donnée est de tracer le graphe des « k » des réactions concernées en fonction de la dose de carbone.

Le « k » d'une réaction est la constante de vitesse de celle-ci :  $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ , avec [A] et [B] les concentrations des réactifs A et B. Dans le cas d'une réaction du premier ordre k vérifie l'équation :  $Log\left(\frac{[A]}{[A_0]}\right) = -k \cdot t$  (avec t le temps).



**FIGURE 25 K DES REACTION SELON LA CONCENTRATION INITIALE EN CARBONE AVEC UNE CONCENTRATION EN DICHLORE DE 2MG/L**

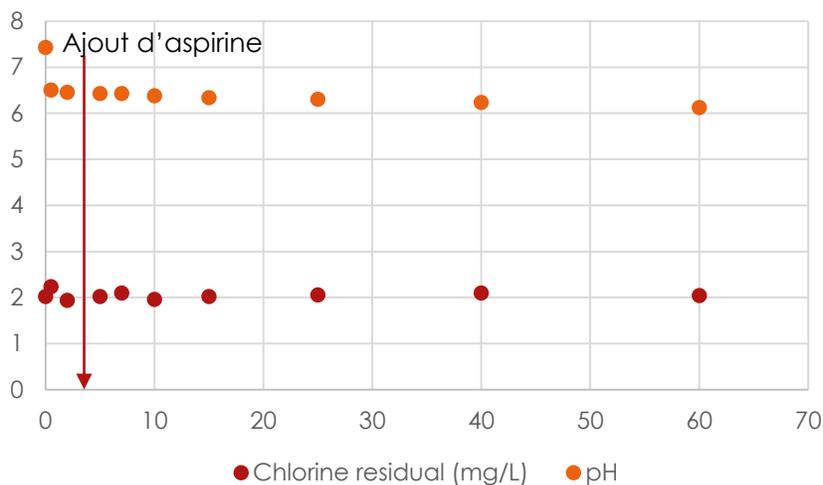
On constate que les points suivent une droite. On a donc la confirmation que la réaction entre le dichlore et le paracétamol est du premier ordre.

## IV. Les expériences sur l'aspirine

### 1. Le principe de l'expérience

La manipulation avec l'aspirine est exactement la même qu'avec le paracétamol. On mesure toujours la concentration de dichlore par titrage au cours du temps. Par contre je ne dispose pas de mesure de la concentration en carbone pour ces expériences car je les ai réalisés lorsque le TOC analyzer était hors d'usage.

### 2. Tentatives de mise en évidence de la réaction

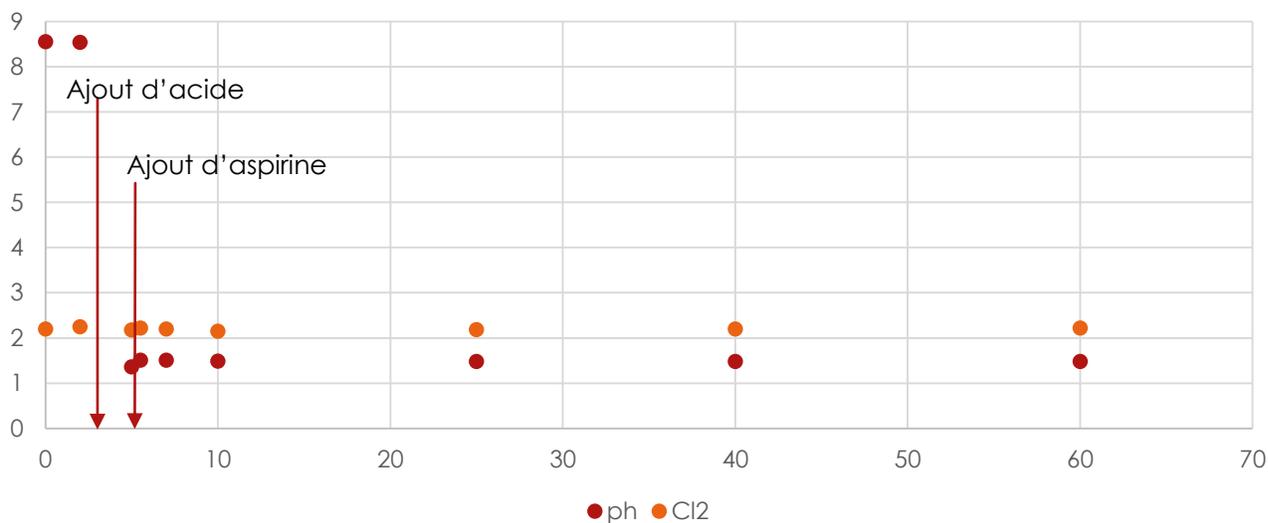


**FIGURE 26 TENTATIVE DE MISE EN EVIDENCE DE REACTION ENTRE L'ASPIRINE ET LE DICHLORE**

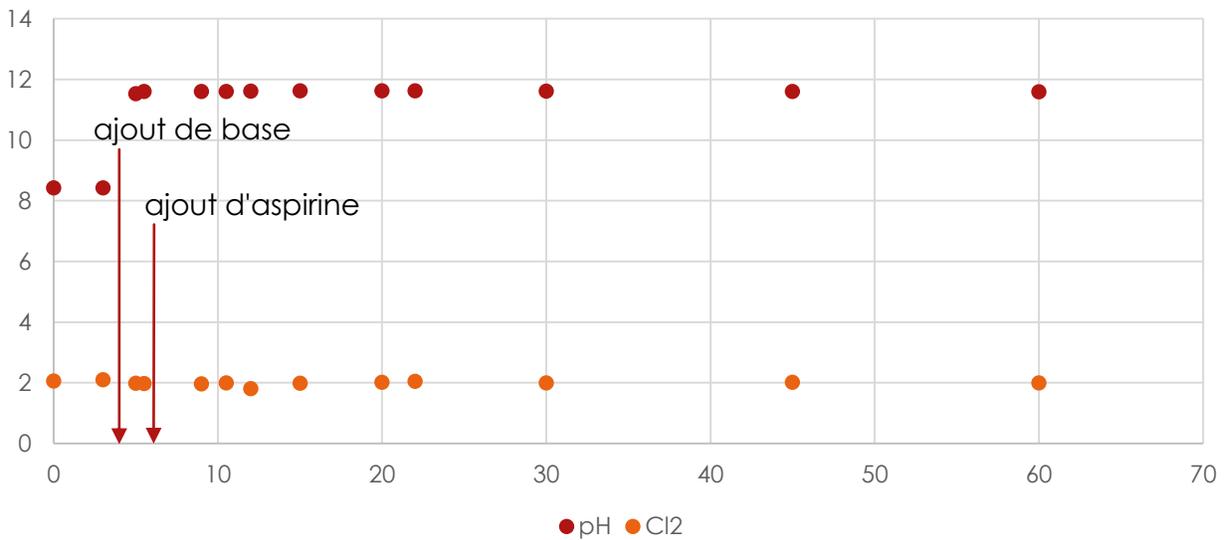
J'ai mené la même expérience de mise en évidence de la réaction qu'avec le paracétamol. Mais j'ai remarqué que la concentration de dichlore ne diminuait pas même après 24h passées en solution avec l'aspirine.

Puisque la réaction ne semblait pas avoir lieu dans des conditions de pH similaires à celles de la réaction avec le paracétamol, j'ai essayé de reproduire cette réaction en milieu très acide et très basique afin de voir si un changement apparaissait. Pour cela j'ai fait deux expériences à partir d'une solution de dichlore. Dans la première j'ai ajouté de l'acide sulfurique après 2 minutes puis l'aspirine après 5 minutes. Dans la seconde j'ai ajouté de l'hydroxyde de sodium à 2 minutes puis l'aspirine à 5 minutes.

Puisque la réaction ne semblait pas avoir lieu dans des conditions de pH similaires à celles de la



**FIGURE 27 ASPIRINE ET DICHLORE EN CONDITIONS ACIDES**



**FIGURE 28 ASPIRINE ET DICHLORE EN CONDITIONS BASIQUES**

On remarque que rien ne se passe malgré les changements de conditions. Malheureusement je n'ai pas eu le temps de poursuivre les recherches sur l'aspirine et donc de chercher d'autres facteurs qui pourraient potentiellement activer une réaction comme la chaleur ou bien les UV.

## V. Conclusion

On constate que le fonctionnement du chlore dépend grandement de l'espèce chimique sur laquelle on le teste et que les effets sont vraiment variables. Plus largement cela fait poser la question de la pertinence des méthodes de traitement des eaux actuelles et de leur efficacité. Mes études ne constituent que des préliminaires à un projet de recherche beaucoup plus vaste sur l'utilisation de plusieurs méthodes de désinfection et beaucoup plus de médicaments mais elles permettent de se faire déjà une petite idée sur la question.

# Bibliographie

- (1) M. Khamis, R. Karaman, F. Ayyash, A. Qtait, O. Deeb and A. Manssra. *Efficiency of Advanced Membrane Wastewater Treatment Plant towards Removal of Aspirin, Salicylic Acid, Paracetamol and p-Aminophenol*. *Journal of Environmental Science and Engineering*, 5 (2011) 121-137
- (2) American Chemical Society. *Acetaminophen forms toxics during chlorination*. *Environmental Science & Technology* / January 15, 2006, p412-416
- (3) S. T. Glassmeyer, J. A. Shoemaker. *Effects of Chlorination on the Persistence of Pharmaceuticals in the Environment*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 2005, p24-31
- (4) Dirk Löffler, Jörg Römbke, Michael Meller, Thomas A. Ternes. *Environmental Fate of Pharmaceuticals in Water/Sediment Systems*. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, p 5209-5218
- (5) C. Zwiener. *Occurrence and analysis of pharmaceuticals and their transformation products in drinking water treatment*. *Anal Bioanal Chem* (2007) 387:1159-1162
- (6) Marie Deborde, Urs von Gunten. *Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review*. *Water Research* 42 ( 2008 ) 13 – 51
- (7) Roger A. Granberg and Aike C. Rasmuson. *Solubility of Paracetamol in Pure Solvents*. *J. Chem. Eng. Data* 1999, 44, 1391-1395
- (8) Marie Bedner, William A. Maccrehan. *Transformation of Acetaminophen by Chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N-Acetyl-p-benzoquinone Imine*. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 516-522
- (9) Susan D. Richardson and Cristina Postigo. *Drinking Water Disinfection By-products*
- (10) Kimberlee K. Barnes, Dana W. Kolpin, Michael J. Focazio, Edward T. Furlong, Michael T. Meyer, Steven D. Zaugg, Sheridan K. Haack, Larry B. Barber, and E. Michael Thurman. *Water-Quality Data for Pharmaceuticals and Other Organic*

*Wastewater Contaminants in Ground Water and in Untreated Drinking Water Sources in the United States 2000–01*. USGS Open-File Report 2008–1293

(11) Kerry J. Howe, David W. Hand, John C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, George Tchobanogous. *Principles of water treatment*. Edition MWH

(12) Kerry J. HOWE, David W. HAND, John C. CRITTENDEN, R. RHODES TRUSSELL, George TCHOBANOGOUS. *Water treatment, principles and Design*. Edition MWH

(13) The city college website

<http://www.ccny.cuny.edu/research/index.cfm>

(14) The City College of New York, The City University of New York, Office of Research administration, Annual Report, Fiscal Year 2012 – 2013

<http://www.ccny.cuny.edu/ora/upload/2012-2013-Annual-Report-Final.pdf>

# Annexes

Annexe A : Contrat d'objectif



Ministère de l'Écologie, du  
Développement durable et de  
l'Énergie

Ecole Nationale des  
Travaux Publics de  
l'État - (ENTPE)  
Engineering school

DFI  
Direction de la formation initiale

Directeur DFI  
Atherine  
RUDHOMME DEBLANC

Person in charge of the  
training courses :

Agnès LEVEQUE

33 04 72 04 71 69

agnev.levaques@entpe.fr

Rue Maurice Audin  
69518 Vaulx-en-Velin

Cedex téléphone :  
+33 (0)4 72 04 70 70

Télécopie :  
+33 (0)4 72 04 62 54

<http://www.entpe.fr>

**PROFESSIONAL WORK EXPERIENCE PROGRAM**  
Placement Objectives Document

Please return to Student of l'ENTPE before : februar 12th 2014

Title :  FIRST & Family names of student :

Student status:  Mobil Phone :

Insurance :  Private e-mail :

N° de Sécurité sociale (élèves civils seulement) :

**Space to be filled up by the organisation**

Name of host organization :

Address :

Telephone :

Fax :

Address e-mail :

Name of person in charge of  
host organization :

Title :  Position :

Telephone :  Fax :

e-mail :

Name of Field work supervisor  
(if different from above) :

Title :  Position :

Telephone :  Fax :

e-mail :

Internship dates : From  To

Exact location of internship :

Domain of activity

**Description of Internship for validation provided by field work supervisor, please, use  
separate page if necessary).**

Determination of the fate of active ingredients used in the manufacture of conventional medicine, that can be bought without prescription, when they are in water supply subjected to various forms of drinking water purification methodologies. The intern will first be trained for a variety of laboratory procedures, including operation of instruments such Total Carbon Analyzer (TOC), Gas Chromatography, Ion Chromatography, and UV-VIS spectrometry, and bench top experimental apparatus for water processing. The intern will use real or synthetic solutions of the ingredients of interest and determine process kinetics.

Name and position of person  
who filled this Part.  Date :

*This French space is for student and administrative use (ENTPE)*

Date de stage 20 semaines : 31 mars au 14 août

**Partie à remplir par l'élève**

**Toutes les rubriques doivent être renseignées**

*Définition de votre travail MSP : remplir les champs d'après les éléments que vous avez recueillis auprès de votre organisme de stage.*

Moyen de recherche de ce stage : Recherche personnelle

**IMPORTANT**

Contrat d'objectifs à enregistrer (sinon toute saisie est perdue). Nommez -le dans cet ordre "NOM Prénom CO MSP 60 puis l'envoyer à son chef de VA par mèl pour validation. La validation est confirmée quand le chef de VA transfère ce contrat au bureau des stages

**Contexte, Objectifs**

Le laboratoire travaille sur des méthodes de dépollution de l'eau, particulièrement au sujet des produits pharmaceutiques présents et de leur dégradation.  
L'objectif du stage est de déterminer quels produits peuvent poser des problèmes et le cas échéant comment les traiter.

**Démarche ou plan de travail**

Le stage commencera par l'apprentissage de l'utilisation de diverses machines et méthodes de laboratoire. Puis à la recherche de divers produits pharmaceutiques et de leur conditions de dégradation naturelle dans l'eau de rivière puis des méthodes de traitement possibles.

**Autres remarques ou observations administratives**

**Observations du responsable de VA et/ou du chef de département**

Validation sous réserve d'une définition ultérieure précise du travail à réaliser, avec le correspondant Ecole qui sera attribué et avant le départ en stage.

Nom du chef de département  
ou du chef de VA : VA Env : Bernard CLEMENT

VA : Environnement

Nom du correspondant ENTPE (choisi par votre chef de VA) :

Nom et fonction de l'expert technique  
(choisi par l'élève, à remplir plus tard) :

*Fiche à remplir correctement - Eléments communiqués aux membres du Jury*

DFI-STAGE – Bureau des stages 2013-2014

# Annexe B : Appréciation du maître de stage

## PLACEMENT ABROAD 60<sup>th</sup> PROMOTION – 2014



Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie



École d'ingénieurs

École Nationale des Travaux Publics de l'Etat

DFI  
Direction de la Formation  
Initiale

Adresse DFI  
Cachet  
PRÉJOMME, DEJLANC

Chargés de stages :

Guillaume L'ÉVEQUE  
04 72 04 71 69

0977 61 32 22 22 22 22

Stagiaire  
+33 (0)4 72 04 71 37

rue Maurice Audin  
 69610  
 Vaulx-en-Velin Cedex  
 téléphone :  
 +33 (0)4 72 04 71 70  
 télécopie :  
 +33 (0)4 72 04 62 54  
 <http://www.entpe.fr>

Name, Address and E-mail of the host organisation and the person supervising the student :

VASIL DIYAMANDOGLO, PhD  
DEPARTMENT OF CIVIL ENGRG  
CITY COLLEGE OF THE CITY UNIV. OF NEW YORK  
NEW YORK, NY 10031 (vdlyamandoglo@ccny.cuny.edu)

Presence of the student in the organisation of 1/4/2014 to 15/8/2014

First and FAMILY names of student : ARTHUR MASSON

### WORK ACHIEVEMENT

COMMENTS	Very good	Good	Fair	Poor
Meeting the expectations of the host organisation	X			
Fulfillment of undertakings	X			
Quality of work achieved	X			

### PROFESSIONAL CAPACITIES

COMMENTS	Very good	Good	Fair	Poor
Autonomy and reliability	X			
Organization and methodological capacities	X			
Efficiency in work	X			
Clarity in communication	X			

### MANAGERIAL SKILLS

COMMENTS	Very good	Good	Fair	Poor
Capacity for assuming responsibility	X			
Initiative	X			
Motivation	X			
Delegation and supervision	X			

### GENERAL BEHAVIOR

COMMENTS	Very good	Good	Fair	Poor
Conscientiousness	X			
Interest in the work	X			
Interpersonal skills	X			
Ability to adapt	X			

### Global assessment

MR. MASSON WAS AN EXEMPLARY STUDENT WITH OUTSTANDING LABORATORY AND ANALYTICAL SKILLS. HE WILL BE AN ASSET TO THE FRENCH WORK FORCE.

Would you be ready to take charge of another trainee next year? **DEFINITELY**

Yes

No

To :  
whom it may concern

Date

August 14, 2014

Signature

*Vasil Diamandoglo*

# Cinetic of reaction between chlorine and medicals

By Arthur MASSON, from ENTPE, France, for the Grove School of Engineering of The City College of New York.

## I. Documentary research

### 1. Acetaminophen in environment

The USGS (US Geological Survey) led a series of takings on the whole American territory and Puerto Rico with purpose to look for pharmaceuticals products or other organic pollutants in water.

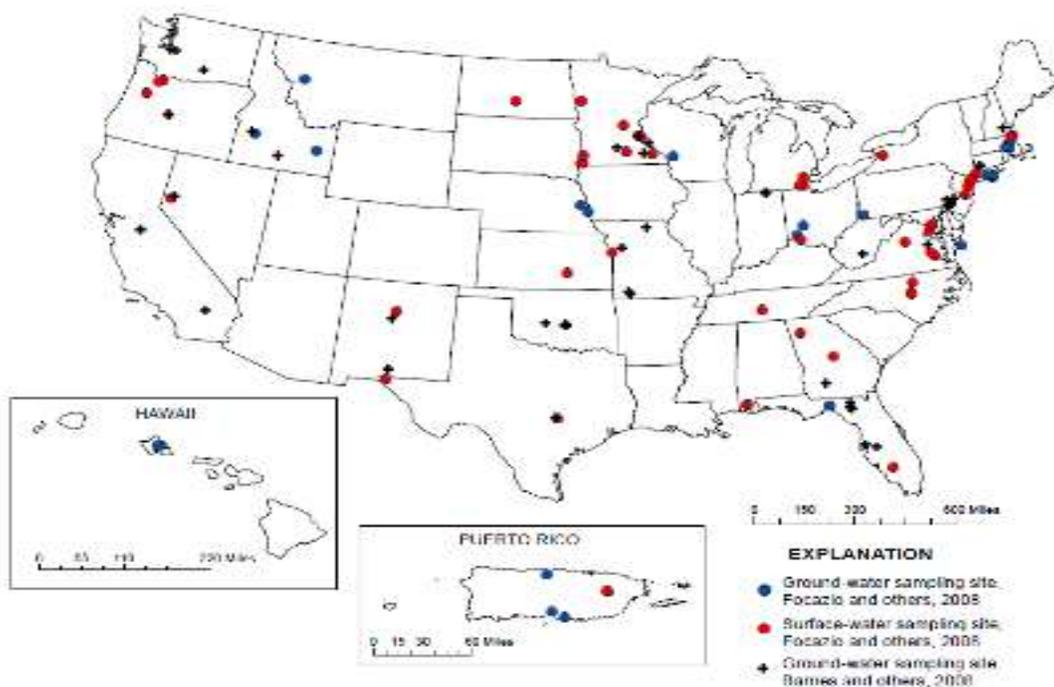
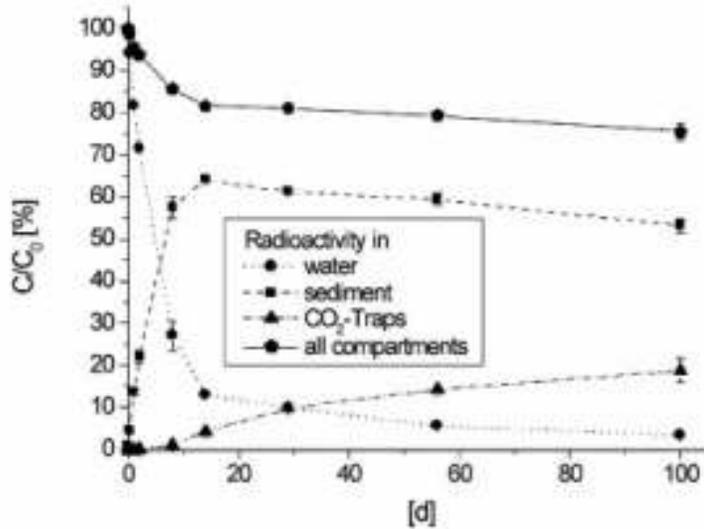


FIGURE 1 MAP OF THE TAKINGS OF USGS (FROM REF 10)

On the 47 sites surveyed, pharmaceutical pollutants were found in 81% or 38 of them in substantial quantities (at least 1 mg / L). And 35 of the 65 components studied were found in more than half of the sites studied. So although the amounts found are generally low, they are problematic because we do not know the impact they can have on the natural environment where these products are used. Another study of the



**FIGURE 2 LIFESPAN OF ACETAMINOPHEN IN WATER AND SEDIMENTS (FROM REF 4)**

USGS shows that acetaminophen is the product the most found : among 139 rivers, fourth contained acetaminophen with a concentration varying up to 9 mg / L. Other studies have been conducted on acetaminophen and its presence in a particular lake and its sediments and its length of life in these environments. Thanks to radioactive isotopes of carbon 14, the German Federal Institute of Hydrogeology showed the average lifespan of 10 pharmaceutical compounds in aqueous environment. They have shown that acetaminophen does not stay long in the water and go very quickly in sediment where it is eliminated in about two weeks, converts into CO<sub>2</sub> and other gases (which are trapped for measurements).

Acetaminophen can be described as persistent low when compared to other drugs (eg, Carbamazepine remains stable for years in water). However, this duration remains still too high in the water treatment cycle not consider dealing acetaminophen.

## 2. Transformation of acetaminophen with chlorine

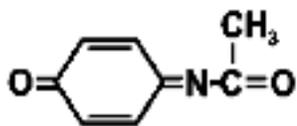


FIGURE 3 N-ACETYL-P-BENZOQUINONE-IMINE

Several studies have already been conducted on the effects of chlorine products on paracetamol in aqueous environment. The experiments were conducted under conditions similar to those at the water treatment conditions, that means in the presence of excess chlorine and for approximately 1 hour and a half.

Thanks to chromatography mass UV two byproducts majority reaction could be identified: 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine (NAPQI). But the NAPQI is a reagent known for its high toxicity. Indeed if taken in excess of the acetaminophen NAPQI is formed in the body and can be fatal if nothing is done soon. The NAPQI is the product that forms quickly but it is not stable in water and is rapidly converted to 1,4-benzoquinone.



FIGURE 4 1-4-BENZOQUINONE

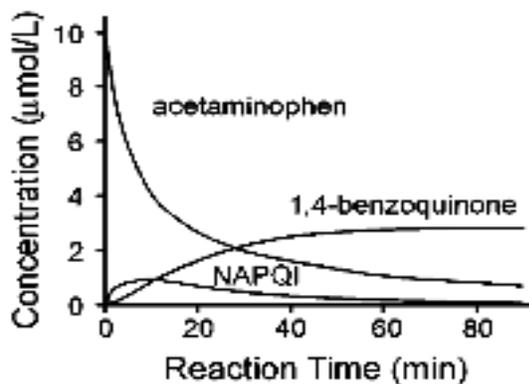


FIGURE 5 EVOLUTION OF THE CONCENTRATION OF THE ACETAMINOPHEN

The 1,4-benzoquinone is a molecule causing skin irritation on prolonged contact, this is due to its alkalinity and acid. It also causes a pungent, irritating odor. Chlorination paracetamol also led to the formation of a dozen other byproducts much lesser proportions, the effects are quite similar to those of 1,4-benzoquinone.

## II. Experiments on acetaminophen

1. the functioning of the experience

There are several ways to measure the concentration of free chlorine solution: Hach Method and the so-called standard method. Hach Method is based on the use of special equipment bag and reagents prepared in advance; the standard method is a colorimetric titration. For my part I used the standard method.

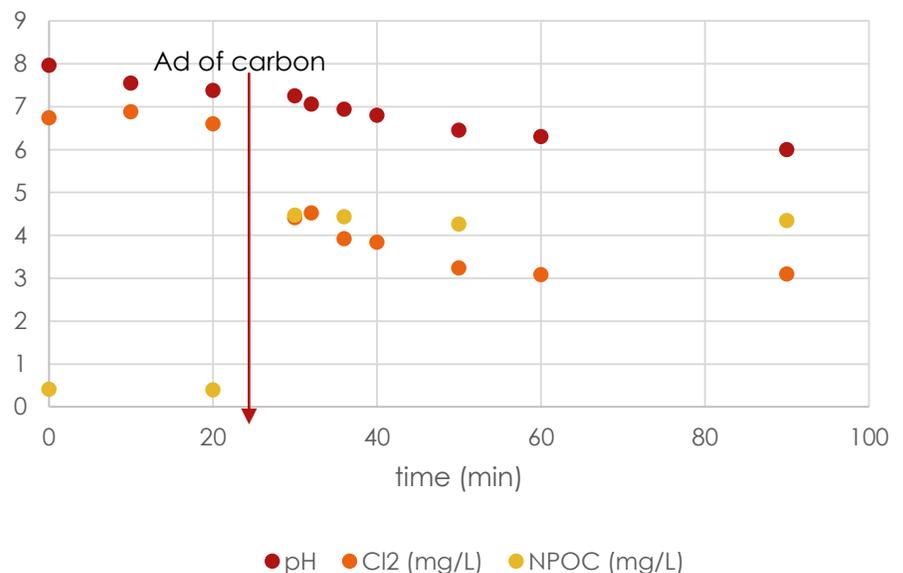
Titrant is FAS (Ferrous ammonium sulfate) from the trade with a particular concentration in order to simplify the measurement of chlorine. The titration requires the addition of more agents to the standard solution: buffer and DPD, both in excess.

The property of the DPD is to become pink in the presence of free chlorine and is then oxidized by the FAS to a colorless compound. Since the reaction between chlorine and the DPD concentration is the total DPD free chlorine to that of the standard solution is assimilated. Mise en évidence de la réaction

To highlight the reaction between chlorine and paracetamol I proceeded I followed two tracks simultaneously. I started by creating a chlorine water which I knew exactly the concentration or 7 mg / l. For ten minutes I made measurements of chlorine in the solution and I set aside samples for measurement of the carbon.

Then at time t0 I added a given carbon powder form of acetaminophen (volume low enough to neglect the effect of dilution in the chlorine water) amount in order to bring the concentration of 4 mg / L .

Then I conducted several assays to monitor the concentration of chlorine in my solution. At the same time I took samples of my solution while stopping the reaction in order to then go to the TOC analysis for monitoring the concentration of total carbon. The NPOC term means "not purgeable organic carbon," it is all the carbon contained in the molecules in not turning



**FIGURE 6 EVOLUTION OF THE CONCENTRATION OF CARBON AND CHLORINE**

into gas.

We first observe that concentrations of chlorine and carbon are stable before the addition of carbon and are in line with expectations. The fact that the carbon concentration is not quite equal to 0 mg / L come from the fact that distilled water is not completely pure. After yet t0a chlorine begins to drop and the carbon increases to a little more than 4 mg / L or 4 mg / L under the more residue in distilled water. Note that the concentration of carbon is fixed after t0 while the chlorine levels drop. It is known that the chlorination of acetaminophen form several sub products, we can deduce that none of them are then passed as a gas, if the amount of carbon reduced. Since acetaminophen is the only molecule with chlorine present in the solution and the chlorine remains stable in water alone. It can therefore be inferred that there has reaction between these two compounds.

## 2. Modification of the reaction order

In attempting to vary the kinetics of the reaction between chlorine and paracetamol I was interested in the ratio of the proportions of the two reagents. So I conducted several series of experiments with four different concentrations of chlorine and carbon: 2, 5, 10 and 20 mg / L for each for a total of 16 experiments

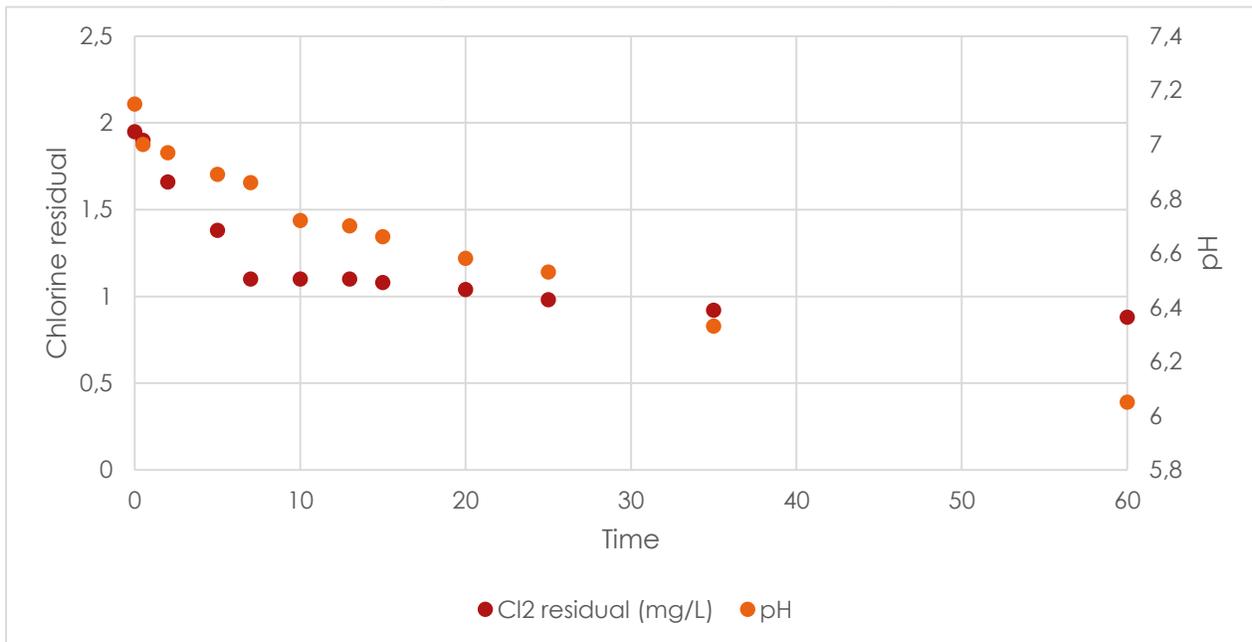


FIGURE 7 [CARBON]=20MG/L ; [CL<sub>2</sub>]=2MG/L

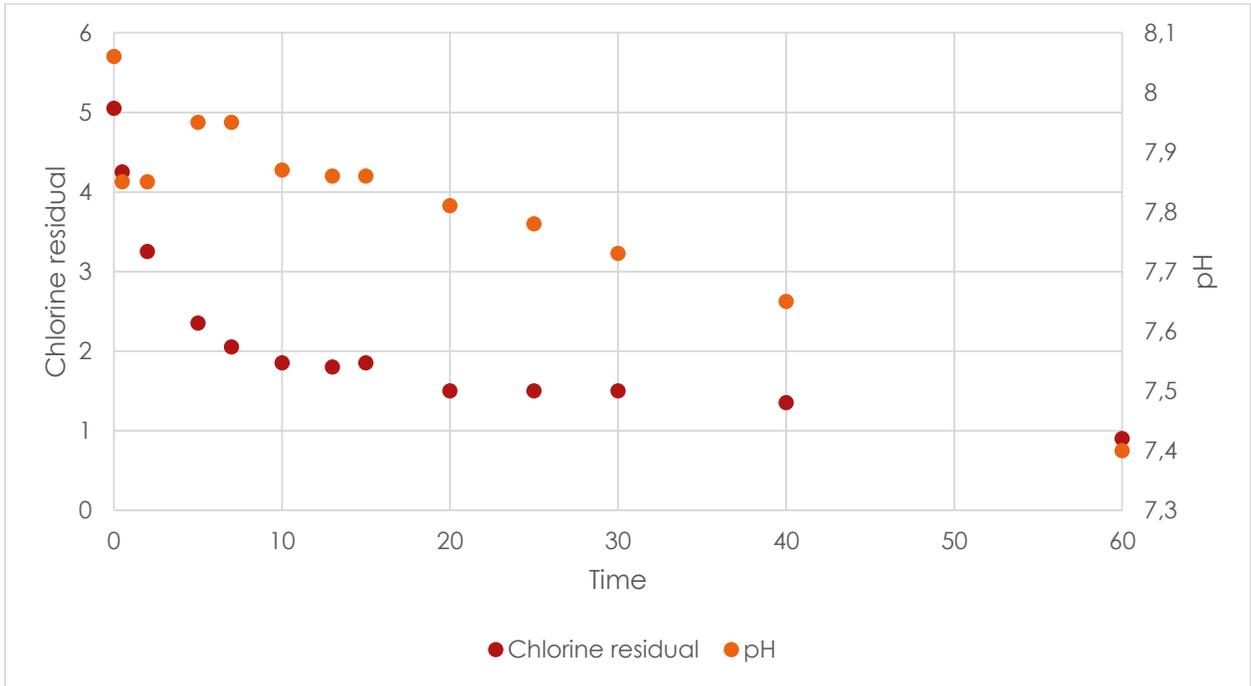


FIGURE 8 [CARBON]=20MG/L ; [Cl2]=5 MG/L

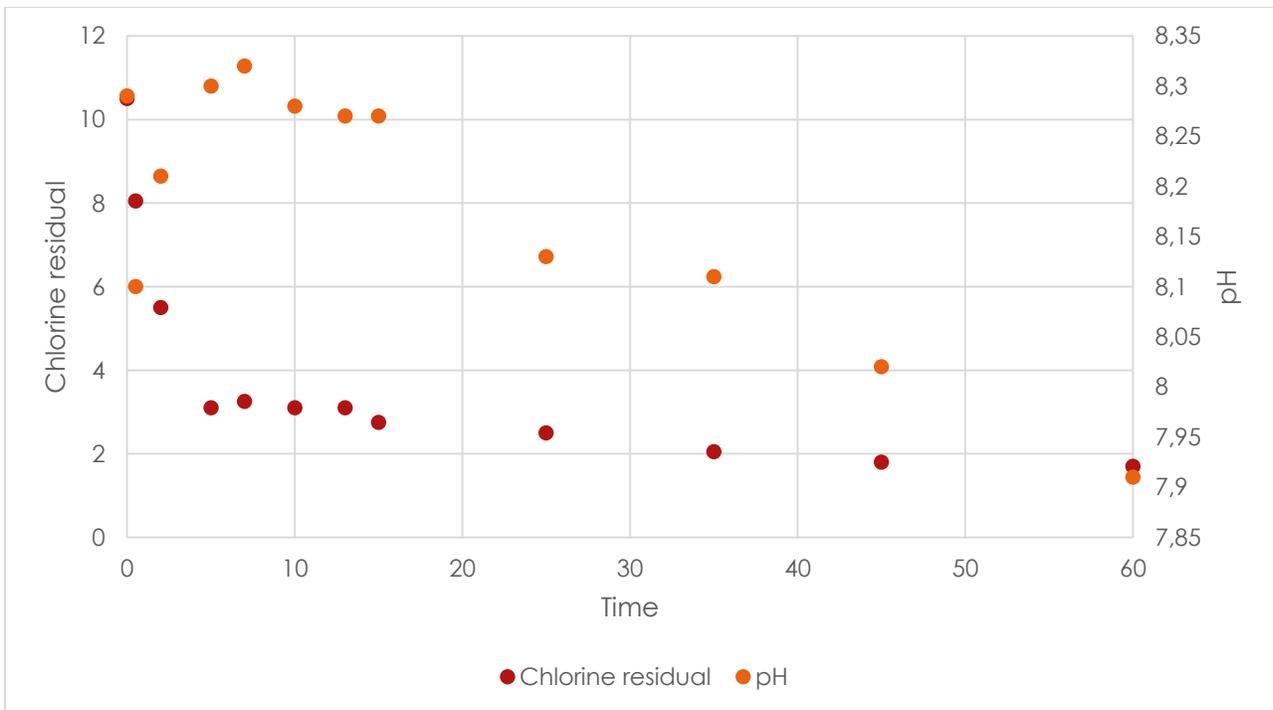
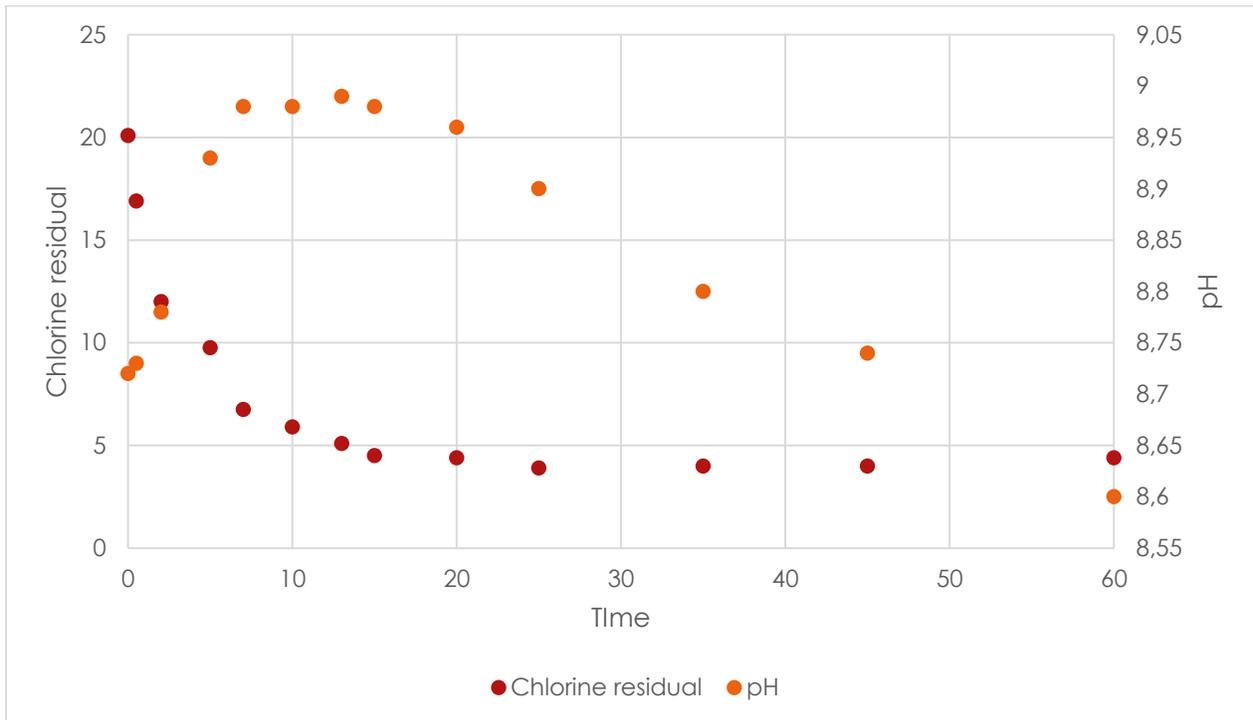


FIGURE 9 [CARBON]=20MG/L ; [Cl2]=10MG/L



**FIGURE 10 [CARBON]=20MG/L ; [CL2]=20MG/L**

It may be noted that at a fixed concentration of carbon, the fact of the chlorine dose range does not really vary the decay profile. In all cases two phases is observed in the decay curve. A first relatively fast then another the reaction rate is lower and sometimes even appears to to become zero.

We can observe similar results with other doses of carbon.

If we focus on a series of fixed dose chlorine the following results are obtained:

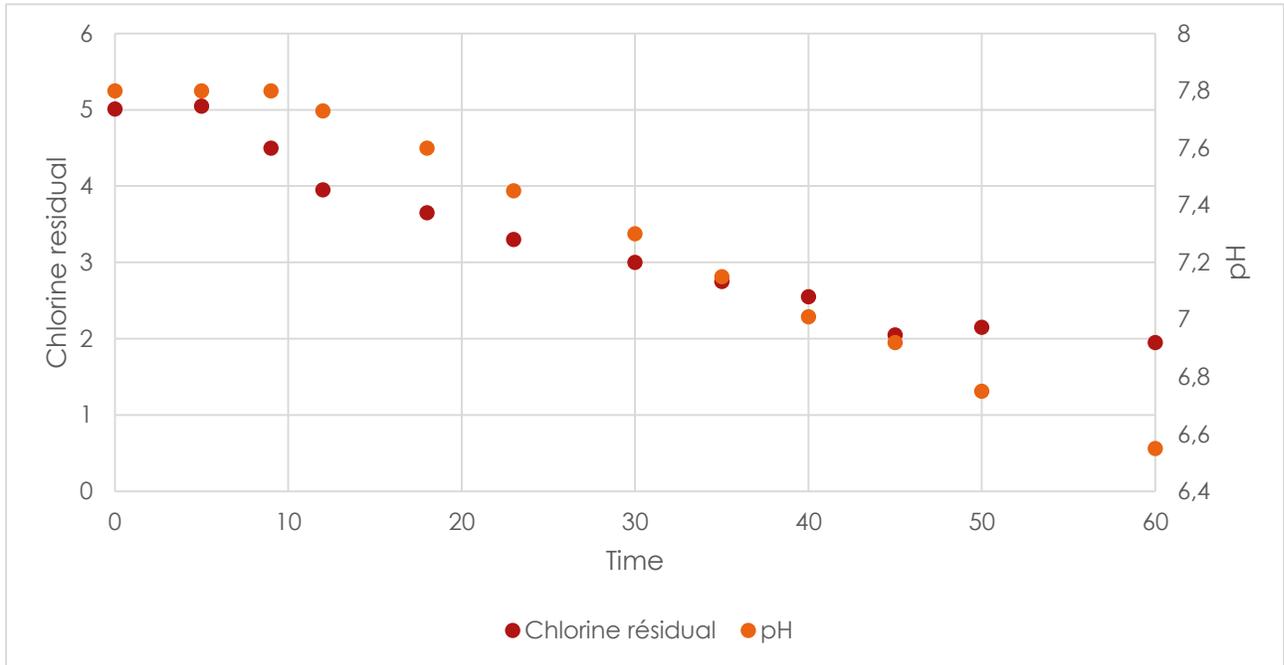


FIGURE 11 [CARBON]=2MG/L ; [CL2]=5MG/L

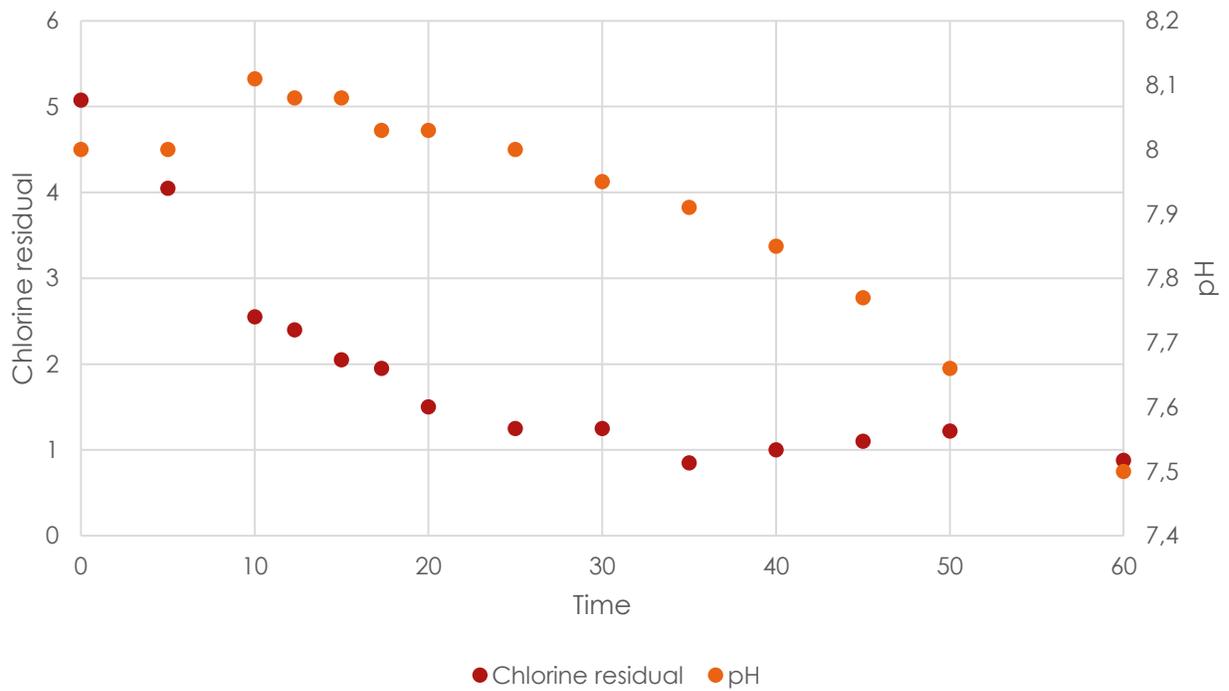


FIGURE 12 [CARBON]=5MG/L ; [CL2]=5MG/L

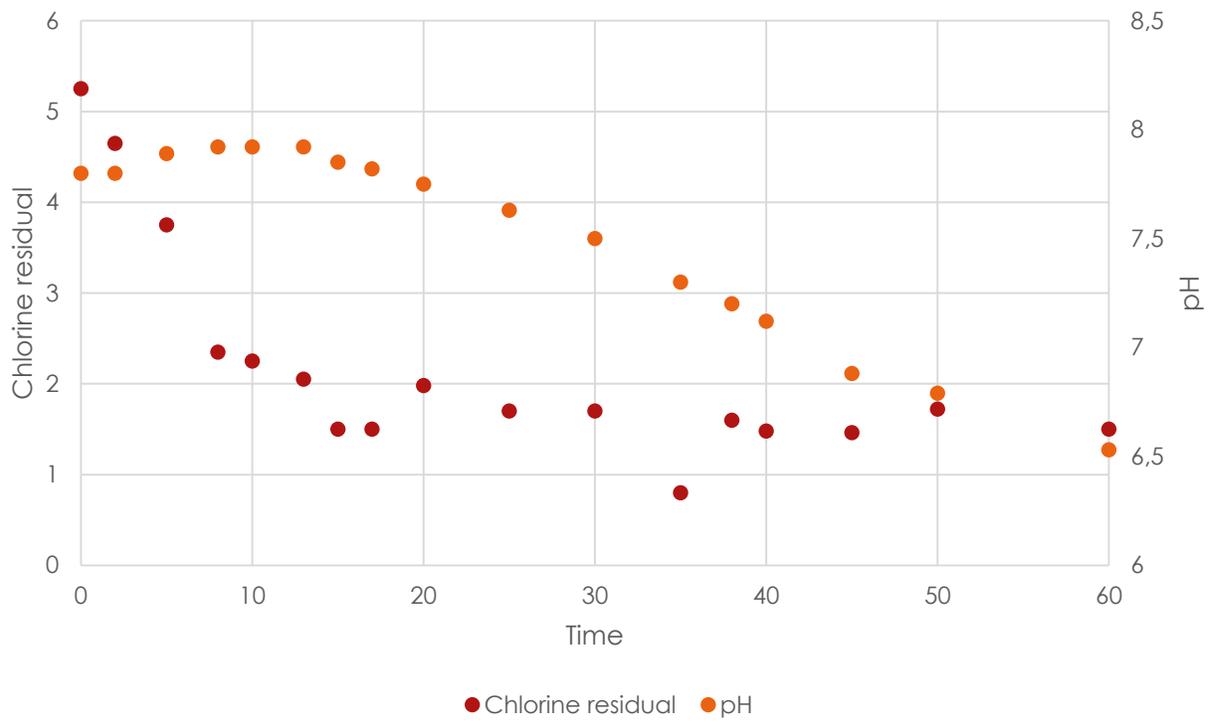


FIGURE 13 [CARBON]=10MG/L ; [CL2]=5MG/L

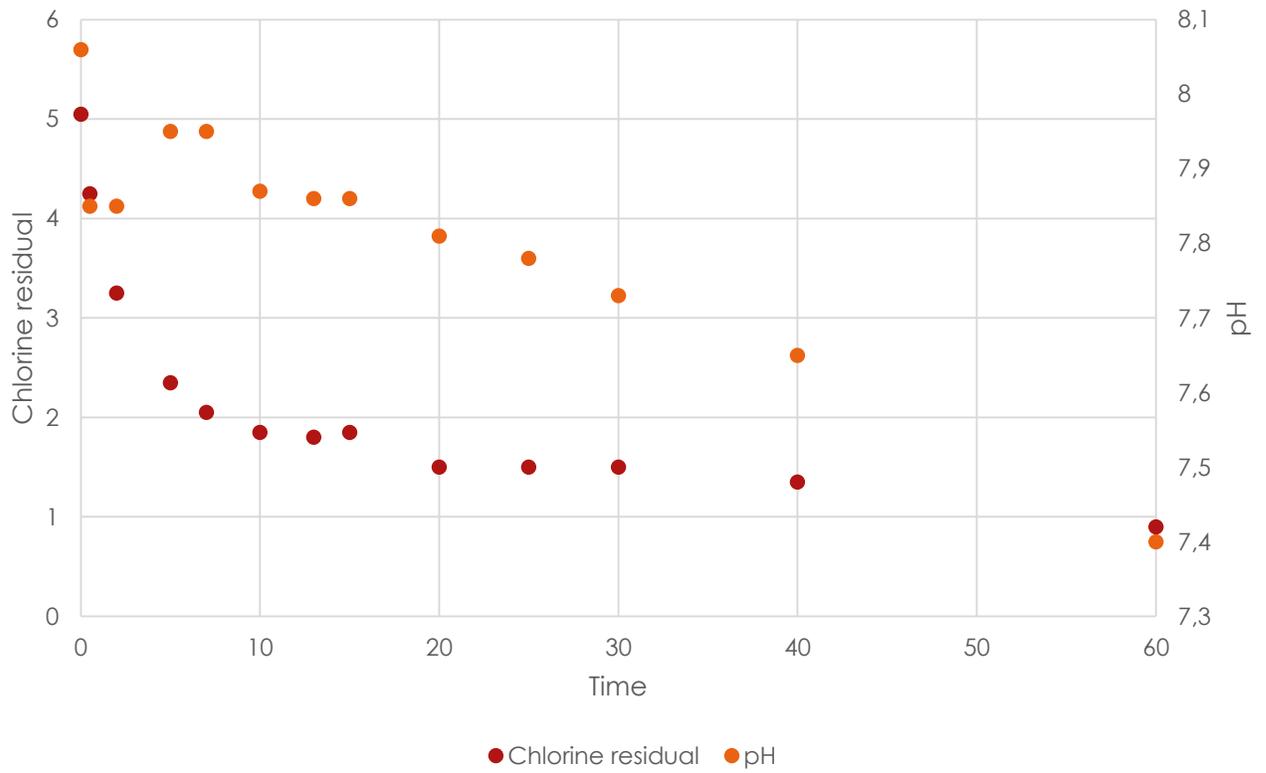
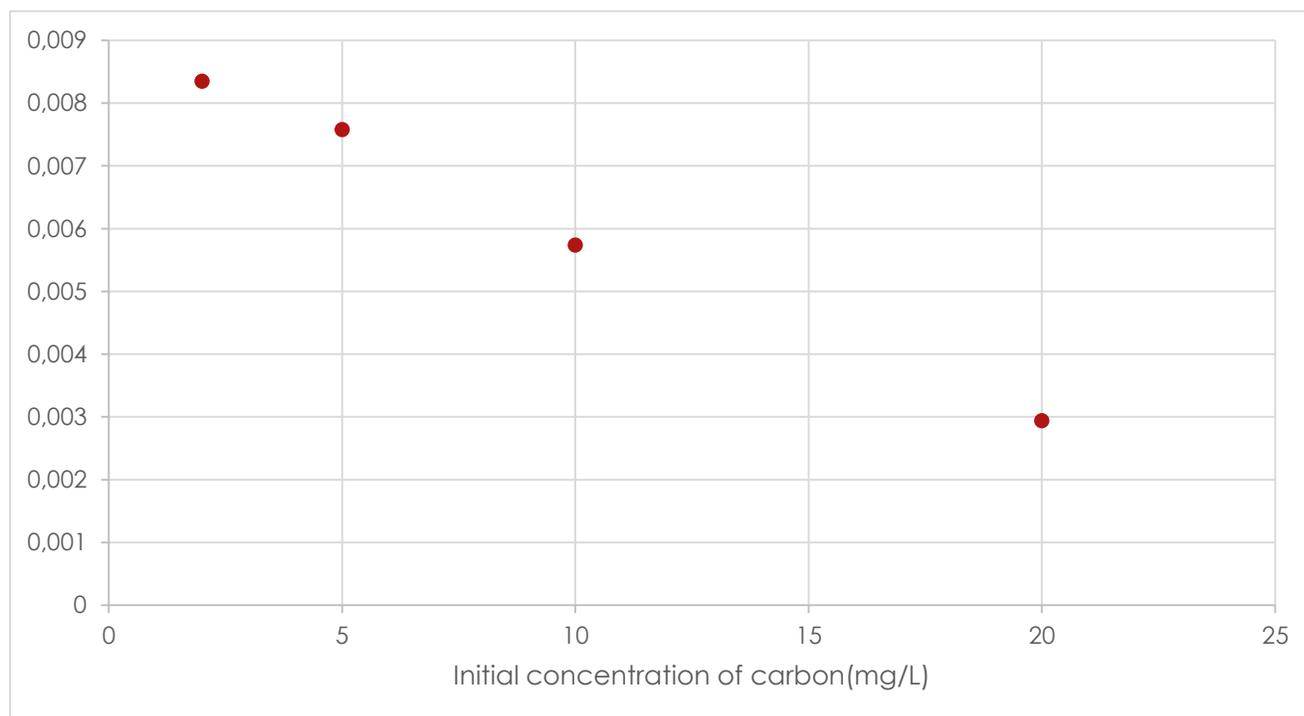


FIGURE 14 [CARBON]=20MG/L ; [CL2]=5MG/L

On these graphs we can see that the higher the concentration of initial carbon increases, the first phase of decline is rapid. So the more the reaction between chlorine and paracetamol is fast.

It is therefore in the presence of a single reaction the initial concentration of carbon appears to vary the rate of reaction. This kind of case is typical of a first order reaction. An easy way to verify this data is to plot the graph of 'k' reactions concerned, depending on the dose of chlorine.

The "k" is a reaction rate constant thereof..  $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ , where [A] and [B] the concentration of reagents A and B. In the case of a first order reaction k satisfies the equation:  $\text{Log} \left( \frac{[A]}{[A_0]} \right) = -k \cdot t$  (t for time).



**FIGURE 15 K OF THE REACTION EN FUNCTION OF THE INITIAL FREE CHLORINE**

We see that the points follow a straight line. So we have confirmation that the reaction between chlorine and paracetamol is first order.

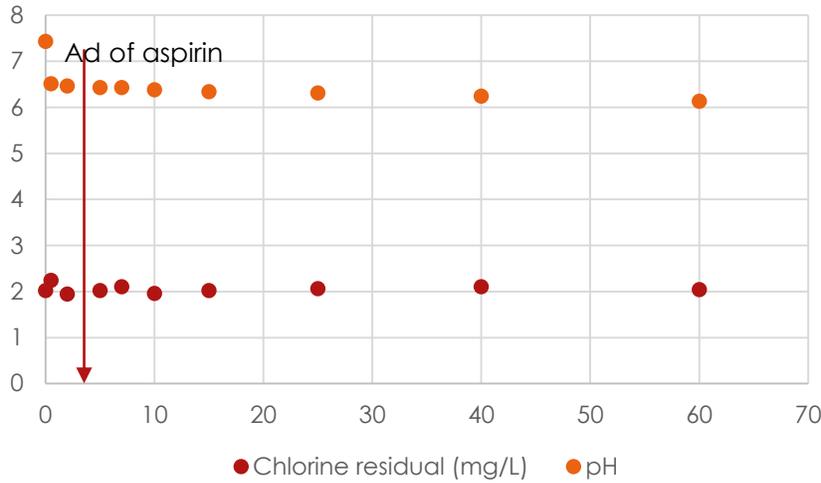
### III. Experiments on aspirin

#### 1. The functioning of the experiment

Handling with aspirin is exactly the same as with paracetamol. The concentration of chlorine by titration over time is always measured. By cons I do not have to measure

the carbon concentration for these experiments because I've realized when the TOC analyser was inoperable.

## 2. Attempts to highlighting the reaction

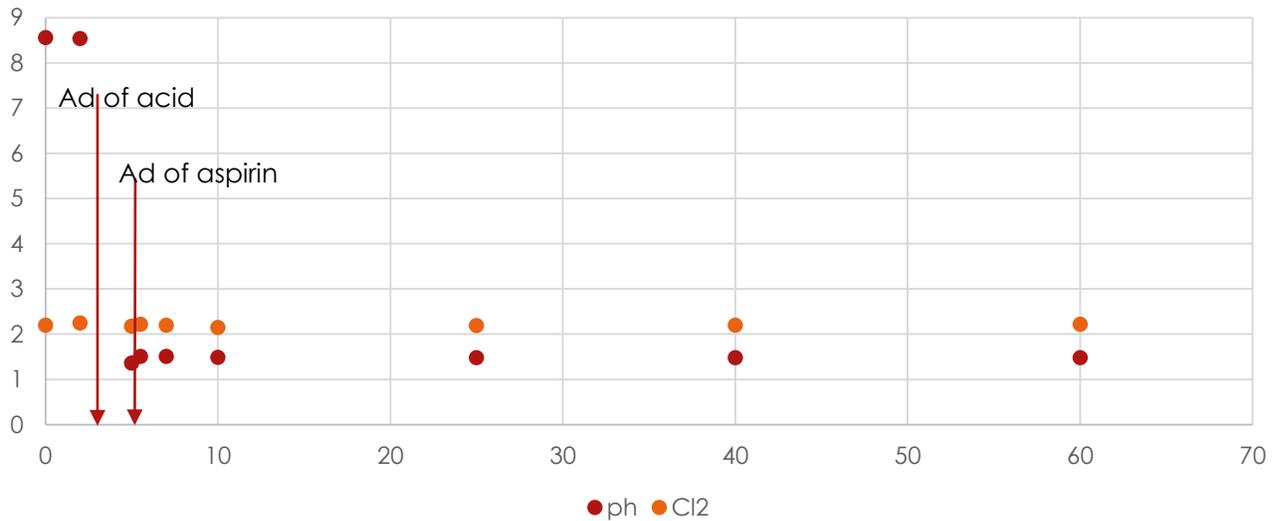


**FIGURE 16 ATTEMPTS TO HIGHLIGHT THE REACTION BETWEEN CHLORINE AND ASPIRIN**

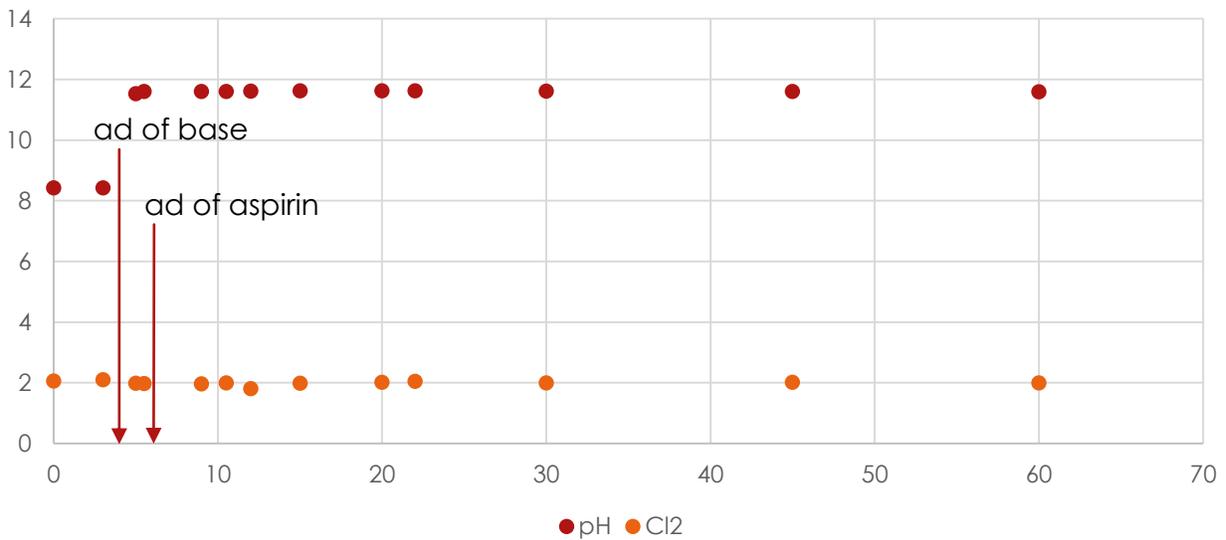
I have conducted the same experiment for demonstrating the reaction with paracetamol. But I noticed that the concentration of chlorine does not even decrease after 24 hours spent in solution for aspirin.

Since the reaction did not seem to take place under conditions of pH

similar to the reaction with paracetamol, I say reproduce this reaction in highly acidic and highly alkaline environment to see if a change appeared. For this experiment I made two from a chlorine water. In the first I added sulfuric acid and then after 2 minutes after 5 minutes aspirin. In the second I added sodium hydroxide to 2 minutes and 5 minutes aspirin.



**FIGURE 17 ASPIRIN AND CHLORINE IN ACID CONDITIONS**



**FIGURE 18 ASPIRIN AND ASPIRIN IN ALKALIN CONDITIONS**

We note that nothing happens despite changing conditions. Unfortunately I have not had time to continue research on aspirin and therefore look for other factors that could potentially activate a reaction such as heat or UV well.

## Bibliography

- (1) M. Khamis, R. Karaman, F. Ayyash, A. Qtait, O. Deeb and A. Manssra. *Efficiency of Advanced Membrane Wastewater Treatment Plant towards Removal of Aspirin, Salicylic Acid, Paracetamol and p-Aminophenol*. Journal of Environmental Science and Engineering, 5 (2011) 121-137
- (2) American Chemical Society. *Acetaminophen forms toxics during chlorination*. Environmental Science & Technology / January 15, 2006, p412-416
- (3) S. T. Glassmeyer, J. A. Shoemaker. *Effects of Chlorination on the Persistence of Pharmaceuticals in the Environment*. Bull. Environ. Contam. Toxicol, 2005, p24-31
- (4) Dirk Löffler, Jörg Römbke, Michael Meller, Thomas A. Ternes. *Environmental Fate of Pharmaceuticals in Water/Sediment Systems*. Environ. Sci. Technol. 2005, 39, p 5209-5218
- (5) C. Zwiener. *Occurrence and analysis of pharmaceuticals and their*

*transformation products in drinking water treatment*. Anal Bioanal Chem (2007) 387:1159–1162

(6) Marie Deborde, Urs von Gunten. *Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review*. Water Research 42 ( 2008 ) 13 – 51

(7) Roger A. Granberg and A; ke C. Rasmuson. *Solubility of Paracetamol in Pure Solvents*. J. Chem. Eng. Data 1999, 44, 1391-1395

(8) Marie Bedner, William A. Maccrehan. *Transformation of Acetaminophen by Chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N-Acetyl-p-benzoquinone Imine*. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 516-522

(9) Susan D. Richardson and Cristina Postigo. *Drinking Water Disinfection By-products*

(10) Kimberlee K. Barnes, Dana W. Kolpin, Michael J. Focazio, Edward T. Furlong, Michael T. Meyer, Steven D. Zaugg, Sheridan K. Haack, Larry B. Barber, and E. Michael Thurman. *Water-Quality Data for Pharmaceuticals and Other Organic Wastewater Contaminants in Ground Water and in Untreated Drinking Water Sources in the United States 2000–01*. USGS Open-File Report 2008–1293

(11) Kerry J. Howe, David W. Hand, John C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, George Tchobanogous. *Principles of water treatment*. Edition MWH

(12) Kerry J. HOWE, David W. HAND, John C. CRITTENDEN, R. RHODES TRUSSELL, George TCHOBANOGOUS. *Water treatment, principles and Design*. Edition MWH