



OPUR : Observatoire des Polluants URbains

ACTION 7.1 - EFFICACITE EPURATOIRE DES BIOREACTEURS A MEMBRANES ET DES TRAITEMENTS TERTIAIRES : ASPECTS MICROBIOLOGIQUES ET PHYSICO- CHIMIQUES

Rapport d'avancement OPUR – Avril 2016

Françoise LUCAS et Johnny GASPERI



UNIVERSITÉ —
— PARIS-EST



École des Ponts

ParisTech

ECOLE DOCTORALE : Sciences Ingénierie et Environnement

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

**DEVENIR DES MICROPOLLUANTS PRIORITAIRES ET EMERGENTS
DANS LES FILIERES CONVENTIONNELLES DE TRAITEMENT DES
EAUX RESIDUAIRES URBAINES (FILES EAU ET BOUES), ET AU
COURS DU TRAITEMENT TERTIAIRE PAR CHARBON ACTIF**

Par

Romain Mailler

Thèse réalisée au Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, UMR MA 102
Dirigée par Johnny GASPERI et Ghassan CHEBBO

Soutenue le 14/09/2015 à l'École des Ponts ParisTech

Jury :

M. J-M. CHOUBERT	Ingénieur de recherche, IRSTEA	Rapporteur
Mme. D. PATUREAU	Directeur de recherche, INRA	Rapporteur
M. A. PAUSS	Professeur, UTC	Examineur
Mme C. MORLAY	Maître de conférences, INSA	Examineur
Mme B. PICQUET-VARRAULT	Professeur LISA	Examineur
M. V. ROCHER	Chef de service R&D, SIAAP	Examineur
M. G. CHEBBO	Directeur de recherche, LEESU	Directeur de thèse
M. J. GASPERI	Maître de conférences, LEESU	Co-directeur de thèse
M. Y. COQUET	Chef de service R&D, SAUR	Invité

Introduction générale

Un des principaux enjeux liés aux micropolluants dans l'assainissement est celui des rejets de micropolluants dans le milieu par l'intermédiaire des effluents de station d'épuration (STEP). Ces rejets sont considérés depuis assez longtemps comme une source importante d'introduction dans le milieu (Rogers 1996) et leur contribution à la contamination du milieu a été démontrée. Dans ces rejets, une large gamme de composés est mesurée à l'état de trace (ng/L à µg/L) tels que les résidus pharmaceutiques et hormones (PPHs), les pesticides, les phtalates, les édulcorants artificiels ou les produits de soins personnels (Deblonde *et al.* 2011, Giger *et al.* 2003, Katsoyiannis et Samara 2005, Lange *et al.* 2012, Loos *et al.* 2013, Radjenović *et al.* 2009). Ces composés sont pour la plupart des perturbateurs endocriniens et/ou toxiques pour l'Homme et l'environnement (Bolong *et al.* 2009, Daughton et Ternes 1999). Dans ce contexte, la limitation de l'apport de micropolluants au milieu est un enjeu crucial, dont les gestionnaires se sont emparés. Pour les gestionnaires et la communauté scientifique, une des problématiques actuelles porte sur la contamination des rejets de STEP par les micropolluants, ainsi que l'efficacité des STEP pour les éliminer. Ces connaissances sont primordiales pour établir un état de l'art, orienter les stratégies de gestion et optimiser les procédés et filières de traitement afin de réduire les concentrations dans les rejets, et donc dans le milieu.

Au-delà du simple constat, la perspective d'un durcissement réglementaire incite les scientifiques et les opérationnelles à anticiper et à évaluer les différentes stratégies de réduction de la contamination des rejets de STEP. Dans cette optique, trois stratégies principales sont envisageables : 1) la réduction à la source, en limitant/interdisant l'utilisation ou la consommation de certaines molécules, 2) l'optimisation des filières conventionnelles de traitement afin d'améliorer les abattements en STEP, et 3) la mise en place de procédés spécifiques via une filière tertiaire de traitement des effluents de STEP. La Suisse a récemment opté pour cette dernière stratégie en imposant l'ajout d'une étape de traitement tertiaire au sein de la majorité de ses STEP. Dans ce contexte, les gestionnaires cherchent à anticiper en testant les différentes technologies tertiaires disponibles. Afin d'orienter les choix opérationnels et technologiques, l'évaluation de cette filière tertiaire, dont les principales technologies sont les procédés d'adsorption et les procédés d'oxydation, est cruciale afin d'avoir toutes les informations nécessaires à la prise de décision.

Les enjeux des micropolluants en assainissement ne se limitent pas aux rejets directs de polluants dans le milieu mais aussi à l'exportation de micropolluants via les boues résiduaires. De nombreux micropolluants, présents initialement dans les eaux usées, se retrouvent en effet sorbés sur les boues primaires et biologiques (Clarke et Smith 2011, Gibson *et al.* 2005, Harrison *et al.* 2006, Lindberg *et al.* 2005b, Muller *et al.* 2010, Stasinakis *et al.* 2008). Ces boues, une fois traitées, sont en majorité épandues sur les cultures en Europe (> 50% du tonnage en matière sèche - MS), et en particulier en France (> 70%) (Kelessidis et Stasinakis 2012). Cet épandage est néanmoins encadré par une Directive Européenne (EC 1986) qui indique des valeurs seuils à respecter dans les boues à épandre pour sept métaux (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn). En complément, la France a fixé des valeurs seuils pour trois HAPs (fluoranthène, benzo[b]fluoranthène et benzo[a]pyrène) et sept PCBs (28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180) dans l'arrêté du 8 janvier 1998. A ce jour, la réglementation ne prend pas en compte de nombreux micropolluants qui sont présents ou susceptible d'être présents dans les boues. Cela explique le peu de données disponibles dans la littérature sur ces composés.

Dans ce contexte, ce travail de thèse s'est intéressé à l'élimination des polluants prioritaires et émergents dans les filières conventionnelles et tertiaires de traitement des eaux, et à la contamination des boues résiduaires urbaines (BRU). Parmi les différentes technologies tertiaires existantes, ce travail s'est focalisé sur le traitement par charbon actif. Le charbon actif apparaît à ce jour comme la technologie la plus pertinente à étudier de par sa simplicité de mise en œuvre, sa flexibilité, son efficacité et son coût relativement modéré par rapport à d'autres technologies (Abegglen et Siegrist 2012, Margot *et al.* 2011). De plus, il permet d'éliminer les polluants et non de les transformer en sous-produits d'oxydation, potentiellement toxiques.

Cette thèse est donc structurée autour de trois questions principales :

- **Comment se comportent les micropolluants prioritaires et émergents au cours des traitements conventionnels des eaux résiduaires urbaines (ERU) et quels niveaux de contamination sont rencontrés dans les rejets de STEP ?**
- **Quelle est la contamination des différents types de BRU par les micropolluants prioritaires et émergents et quelle est leur évolution au sein des filières de traitement des BRU ?**
- **Quelle est l'efficacité du traitement tertiaire des eaux de rejet de STEP par charbon actif en lit fluidisé et quels sont les paramètres impactant cette efficacité ?**

Pour répondre à ces trois problématiques, cette thèse réalisée dans le cadre de la phase 4 du programme OPUR avait pour but d'étudier au sens large l'efficacité des filières de traitement des eaux urbaines. Les différents travaux, initiés pour répondre à ces problématiques, ont été menés en étroite collaboration avec la Direction du Développement et de la Prospective (DDP) du SIAAP.

Ce fascicule a pour but de résumer les résultats présentés dans le manuscrit de thèse de Romain MAILLER et se structure autour de trois chapitres. Chaque chapitre peut être lu séparément des autres. Enfin, les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse, ainsi que les retombées opérationnelles, sont présentés dans la conclusion générale de ce fascicule.

CHAPITRE 1 - Le premier chapitre est une synthèse des travaux effectués au cours de cette thèse sur le devenir des micropolluants au sein des filières conventionnelles de traitement des ERU.

CHAPITRE 2 - Ce chapitre s'intéresse à la contamination des BRU par les micropolluants prioritaires et émergents et à l'efficacité des procédés de traitement des boues pour éliminer ces composés.

CHAPITRE 3 - Ce chapitre se focalise sur le traitement tertiaire des ERU par le charbon actif comme solution pour réduire la contamination des rejets de STEP.

Chapitre 1 : Filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines

Problématiques

Certaines études se sont intéressées à l'impact des stations d'épuration (STEP) sur micropolluants prioritaires et émergents. Il a notamment été montré que certains PPHs et PCPs sont fortement éliminés au cours du traitement biologique, comme l'ibuprofène, le naproxène ou le paracétamol (Deblonde *et al.* 2011, Margot *et al.* 2013), alors que d'autres sont persistants, comme le diclofénac, le sulfaméthoxazole ou la carbamazépine (Deblonde *et al.* 2011, Joss *et al.* 2005). De même, une élimination importante de certaines familles de composés telles que les HAPs, les hormones, les métaux, les parabènes ou les alkylphénols a été observée récemment dans la littérature (Choubert *et al.* 2011, Fatone *et al.* 2011).

Cependant, il reste encore de nombreux points d'interrogation sur le devenir de ces micropolluants. En particulier, l'efficacité des différents procédés conventionnels d'épuration vis à vis de nombreux composés reste encore mal connue. De plus, très peu de travaux se sont intéressés au traitement primaire, à la comparaison de procédés ou à l'évaluation globale de filières. Enfin, la dimension industrielle à grande échelle reste encore assez rare.

Dans ce contexte, l'objectif général de ce chapitre est de répondre aux quatre grandes problématiques suivantes :

- **Quels sont les abattements en micropolluants obtenus avec les différents traitements primaires et biologiques ?**
- **Quels mécanismes sont en jeu dans l'élimination de ces polluants ?**
- **Quel est l'abattement à l'échelle de la filière et non plus du procédé ?**
- **Quelles sont les concentrations de polluants émergents présents dans les rejets de STEP ?**

Résultats

La première partie consistait en une synthèse bibliographique réalisée sur les 5 principaux procédés de traitement primaire (décantation et décantation physico-chimique lamellaire) et biologique (boues activées, bioréacteur à membrane - BRM - et biofiltration). Elle a montré que très peu de données étaient disponibles sur l'élimination des micropolluants par les procédés primaires et par la biofiltration, au contraire du traitement à boues activées et du BRM. Pour ces deux derniers, plusieurs études ont montré la bonne élimination des composés hydrophobes ($\log K_{OW} > 4$) ou volatils ($K_H > 100-1000 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$) comme les HAPs, les phtalates ou les PBDEs et de certains composés biodégradables comme les analgésiques ou les hormones (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Elles ont également observé qu'au contraire, la majorité des PPCPs, des pesticides ou certains métaux ne sont que très peu éliminés au sein de ces filières. Cette partie a également mis en évidence les 3 principaux processus d'élimination des micropolluants que sont la sorption sur les particules ou les boues, la biodégradation et la volatilisation.

Ensuite, les récents travaux du programme OPUR sur les micropolluants en STEP ont été synthétisés dans la seconde partie sous forme d'un article scientifique (article 1). Il a permis de fournir des valeurs d'abattements pour un grand nombre (n=104) de composés pour les 5 procédés d'épuration précédemment cités, ainsi que de les comparer entre eux. De très bons abattements (> 80%) ont été obtenus pour les métaux et les composés hydrophobes ($\log K_{ow} > 4$) tels que les HAPs, PBDEs, PCBs et phtalates par les traitements primaires, et la décantation physico-chimique lamellaire s'est avérée plus efficace que la décantation classique pour abattre ces polluants, par un meilleur abattement des MES (+20%). De même, de très bons abattements ont été observés par boues activées et biofiltration sur les mêmes molécules, les alkylphénols, les COVs ou les parabènes. Enfin, l'analyse de l'efficacité à l'échelle de la filière de traitement (décantation + boues activées vs. décantation physico-chimique lamellaire + biofiltration) en normalisant à l'élimination de l'azote a confirmé que les deux filières étudiées étaient aussi efficaces l'une que l'autre, sauf pour quelques composés légèrement mieux abattus par boues activées (alkylphénols, DEHP ou COVs).

Enfin, la troisième partie a permis d'analyser les données acquises sur 61 PPHs et autre micropolluants organiques au cours de 68 campagnes de mesure dans 3 effluents de STEP du SIAAP. Il a été montré que les 3 effluents, qui avaient une qualité globale proche au regard des paramètres globaux (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) malgré quelques légères différences (carbone, NO_3^- , NO_2^-), contiennent un grand nombre de micropolluants (36 sur 61). Ces derniers peuvent être classés en 4 groupes (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) selon leurs fréquences de détection (> ou < 50%) et concentrations (> ou < 100 ng/L). En particulier, 14 composés sont mesurés dans plus de 50% des échantillons, dont 7 ont des fréquences de détection supérieures à 90% (aténolol, carbamazépine, diclofénac, ofloxacine, oxazépam, propranolol et sulfaméthoxazole), et à des concentrations moyennes supérieures à 100 ng/L. L'analyse de ces données effluent par effluent (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) a montré que certains composés (n=8) avaient des concentrations similaires/proches dans les 3 effluents, dont l'aténolol, la ciprofloxacine ou le sulfaméthoxazole, alors que d'autres (N=14) sont plutôt plus concentrés dans un des effluents, notamment le diclofénac, ofloxacine ou triméthoprime.

Des variations saisonnières ont été identifiées pour l'aténolol, le diclofénac, la roxithromycine, la sulfadiazine et la triméthoprime d'un côté (pic de concentration en hiver/printemps), ou le bézafibrate, le kétoprofène, le lorazépam, l'oestrone, l'oxazépam et le propranolol (augmentation progressive de concentration en automne/hiver et chute au printemps) de l'autre. Au contraire, les données ne permettent pas de mettre en évidence de telles tendances pour les autres composés. Ainsi, les différences de concentrations constatées précédemment entre les effluents sont dues à i) des variations saisonnières (effluents échantillonnés à des dates différentes), ii) à des différences d'efficacité des traitements de STEP (c.f. paramètres globaux sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) et iii) à des différences de qualité des eaux brutes entre STEP, même si ce dernier point est peu probable.

Comme renseigné à travers la synthèse bibliographique, la sorption sur les boues est une des voies principales d'élimination des micropolluants par les traitements conventionnels des STEP. La caractérisation de la contamination des BRU et le suivi du devenir des micropolluants au sein des filières de traitement des boues est donc nécessaire. Le chapitre 2 de cette thèse aborde justement cette problématique dans le cadre des filières de traitement des BRU du SIAAP.

De même, la présence de nombreux polluants prioritaires et émergents dans les effluents de STEP, comme montré dans ce chapitre (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et Tableau I-15), bien que certains soient très bien abattus par les filières conventionnelles de traitement (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) (Choubert *et al.* 2011, Mailler *et al.* 2014b, Sipma *et al.* 2010), pose la question de la mise en place d'une filière tertiaire de traitement. Le chapitre 3 de ce manuscrit aborde cette problématique en se focalisant sur le traitement au charbon actif. Il présente ainsi les résultats d'un pilote de taille industrielle positionné en sortie de traitement biologique à la STEP de Seine Centre, ainsi que des expériences laboratoires menées en complément afin de mieux comprendre le processus de sorption des micropolluants.

Chapitre 2 : Filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines

Problématiques

Les études s'intéressant à la contamination des boues résiduaires urbaines (BRU) par les micropolluants sont beaucoup moins nombreuses que dans la file eau. Cela s'explique en partie par une complexité très importante des matrices boues, qui ont posées pendant longtemps des difficultés analytiques importantes.

En plus de bien cerner la qualité des boues de fin de filière, il est également nécessaire de bien caractériser le devenir et l'élimination de ces micropolluants au sein des filières de traitement des boues, et identifier de potentielles voies d'amélioration de ces dernières. A l'heure actuelle, l'évolution des micropolluants au sein des procédés de traitement des boues reste mal connue, même si parmi toutes ces techniques, la digestion anaérobie a fait l'objet de plusieurs études, principalement à l'échelle pilote laboratoire (Barret *et al.* 2010b, Carballa *et al.* 2007b, Patureau et Trably 2006, Samaras *et al.* 2014). La plupart des études ne s'intéresse pas aux filières de traitement à proprement parlé, mais reportent uniquement boues brutes et boues traitées sans distinguo de la filière échantillonnée.

Dans le cadre du programme OPUR, les chercheurs du LEESU et la DDP du SIAAP ont initié un projet de recherche sur les micropolluants dans les filières de traitement des boues de l'agglomération parisienne. Les objectifs de ce projet étaient de bien caractériser la contamination des différents types de BRU et d'étudier l'efficacité de différents procédés de traitement.

Ce projet de recherche au carrefour de la chimie et du génie des procédés, présente l'intérêt d'être orienté « génie des procédés », là où la plupart des études ont plutôt une approche strictement « chimie ». Ce projet à l'échelle industrielle s'intéresse aux procédés de traitement des boues les plus couramment utilisés en traitement des BRU tels que la centrifugation, la digestion anaérobie, le séchage thermique et la cuisson suivie de filtration presse, même si le compostage n'est ici pas étudié.

L'interprétation des résultats s'articule autour de deux problématiques principales :

- **Quelle est la contamination des BRU par une large gamme (175) de micropolluants prioritaires et émergents ?**
- **Quelle est l'efficacité des procédés de traitement des BRU vis à vis de ces composés persistants ?**

Ce projet s'est décomposé en deux phases. La première s'est orientée vers l'étude des métaux, des polluants plutôt hydrophobes ($\log K_{OW} > 4$) et prioritaires, et des composés organiques volatils, des pesticides et des dérivés du benzène. Au total 117 polluants ont été analysés, les analyses ayant été effectuées par un prestataire.

Dans un second temps, une collaboration a été initiée avec le laboratoire de biotechnologie de l'environnement (LBE) de l'INRA Narbonne et l'institut des sciences analytiques (ISA) du CNRS à Lyon pour l'analyse d'autres substances émergentes (58

nouvelles + 12 substances communes), notamment des résidus de médicaments et des acides perfluorés.

Résultats

Les études *in-situ* menées sur les filières de traitement du SIAAP en 2011, 2013 et 2014 ont apporté des réponses aux deux problématiques principales de ce chapitre.

- **Quelle est la contamination des BRU par les micropolluants prioritaires et émergents ?**

La plupart des composés recherchés (106 sur un total de 175 recherchés) dans les BRU sont détectés, à l'exception des COVs, dérivés du benzène, chloroalcanes, chlorophénols et pesticides. Au contraire, les métaux, les LAS, le DEHP, les organoétains, les fluoroquinolones et quelques autres résidus pharmaceutiques, les HAPs, les PCBs et le PFOS sont toujours retrouvés dans les échantillons de BRU. La présence de l'ensemble de ces composés dans les boues, même les hydrophiles, confirme que la sorption sur les particules et l'élimination de ces dernières, est une voie d'élimination des micropolluants des eaux usées.

Quel que soit le type de boues analysé, l'empreinte micropolluants est relativement similaire, même si les niveaux de concentration peuvent être légèrement différents. Les LAS sont de loin les plus concentrés dans les boues (10^5 - 10^6 $\mu\text{g}/\text{kg MS}$), devant les métaux (10^4 - 10^5 $\mu\text{g}/\text{kg MS}$), le DEHP et les fluoroquinolones (10^3 - 10^5 $\mu\text{g}/\text{kg MS}$), le 4-NP et NP1EO (10^3 - 10^4 $\mu\text{g}/\text{kg MS}$). Les autres composés présentent des teneurs plus faibles, notamment le BDE 209 (10^2 - 10^3 $\mu\text{g}/\text{kg MS}$), le PFOS (10 - 10^3 $\mu\text{g}/\text{kg MS}$), les HAPs et PCBs (10 - 10^3 $\mu\text{g}/\text{kg MS}$), les résidus pharmaceutiques (1 - 10^3 $\mu\text{g}/\text{kg MS}$) et les organoétains (1 - 10^2 $\mu\text{g}/\text{kg MS}$).

La comparaison des teneurs dans les boues étudiées a permis de mieux cerner le devenir de nombreux polluants au sein des filières. Certains composés, comme les métaux, les PCBs, les HAPs, les LAS, le DEHP et les alkylphénols semblent s'accumuler dans les boues au cours du traitement, résultant de l'élimination d'une partie des matières sèches et de l'eau. Pour ces composés, s'il y a dégradation, elle est plus faible que celle de la matière sèche. Ainsi, pour ces derniers, les teneurs sont plus importantes dans les boues traitées, notamment les boues digérées et les cakes. Au contraire, les résidus pharmaceutiques et les acides perfluorés voient leurs teneurs diminuer au cours du traitement, indiquant qu'ils sont plutôt mieux éliminés que la matière sèche.

- **Quelle est l'efficacité des procédés de traitement des boues résiduaires vis à vis de ces composés persistants ?**

Le calcul des rendements pour les différents procédés a été effectué lors de la phase 1 de ce projet. Pour la digestion anaérobie, l'élimination d'une partie des matières sèches (40%) a été prise en compte dans les calculs d'abattement. D'après les résultats de la phase 1, le séchage thermique et la centrifugation n'ont pas d'impact significatif sur les micropolluants. Cependant, il semblerait que les alkylphénols, les HAPs et le monobutylétain soient légèrement abattus au cours du séchage thermique, probablement par des processus abiotiques type volatilisation. Au contraire, la digestion anaérobie abat fortement les flux d'alkylphénols, de DEHP et de BDE 209 (> 50%) suite à une biodégradation plus importante que celle des matières sèches. Elle élimine également le flux des organoétains (40%) de façon comparable à la matrice.

Les métaux sont les seuls composés pour lesquels aucun abattement n'est observé pour aucun procédé.

Par ailleurs, une analyse des chroniques de concentrations métaux et HAPs dans les cakes de boues de la STEP de Seine Aval a montré que les métaux subissent une baisse de teneurs importante et continue dans les boues du SIAAP depuis les années 70 et l'établissement progressif de différentes législations. Les teneurs en HAPs semblent au contraire plutôt stables depuis 15 ans.

Même si les résultats sont en cours d'exploitation pour la seconde phase du projet, les résidus pharmaceutiques semblent fortement impactés par les traitements des boues. En particulier, de forts abattements (> 90%) sont observés en digestion anaérobie pour plusieurs composés (acétaminophène, carbamazépine, dompéridone, escitalopram, miconazole, propranolol ou tramadol). Le séchage thermique semble également impacter certains résidus pharmaceutiques, les acides perfluorés et les LAS. Ces résultats seront confirmés prochainement.

Chapitre 3 : Filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines

Problématiques

L'efficacité du charbon actif en eaux usées, notamment à l'échelle industrielle, reste encore très peu étudiée comparativement à son application eau potable. Les seules études disponibles se sont intéressées au charbon actif en poudre (CAP) appliqué dans un réacteur de contact suivi d'une filtration membranaire (Altmann *et al.* 2014, Boehler *et al.* 2012, Margot *et al.* 2013). Cette configuration s'avère couteuse du fait de l'utilisation de membranes d'ultrafiltration. De plus, la transposition aux eaux usées des résultats obtenus en eau potable n'est pas concevable étant donné que le processus de sorption est fortement impacté par la matière organique (de Ridder *et al.* 2011, Delgado *et al.* 2012, Yu *et al.* 2008), dont la quantité et la composition sont différentes en eaux usées.

Dans ce contexte, ce chapitre a pour objectif de répondre aux questions suivantes :

- **Quelle est l'efficacité du traitement tertiaire au charbon actif pour éliminer les micropolluants des rejets de STEP ?**
- **Y a-t-il un effet positif du charbon actif sur la qualité des eaux au regard des paramètres globaux ?**
- **Quelles différences d'élimination existe-t-il entre l'utilisation du charbon en poudre et en micro-grain ?**
- **Quel est l'impact des caractéristiques du charbon et quelle est l'influence de la matière organique et des paramètres opératoires du procédé sur le processus de sorption des micropolluants ?**

Résultats

La synthèse bibliographique réalisée sur l'adsorption et le charbon actif en traitement des eaux a permis de mettre en évidence l'importance des propriétés structurales et morphologiques de l'adsorbant, des propriétés physico-chimiques des composés à adsorber, de la qualité de la matrice et des paramètres opératoires sur l'efficacité. La MO a été identifiée comme cruciale suite à sa compétition avec les micropolluants dans l'adsorption. De même, la dose de CAP est un paramètre déterminant dans le niveau d'abattement observé. Les quelques études qui se sont intéressées au traitement tertiaire des eaux usées par charbon actif ont permis de se faire une première idée des molécules sensibles ou non à l'adsorption. Elles ont également montré que des abattements de plus de 80% peuvent être obtenus pour la quasi-totalité des micropolluants, mais la dose de charbon nécessaire varie en fonction du composé. Enfin, l'utilisation du CAP en traitement tertiaire semble plus efficace qu'une injection dans les traitements biologiques. Cependant, ces études se sont toutes focalisées sur un type de traitement au CAP spécifique, la configuration réacteur de contact suivi d'une filtration, mais d'autres types de procédés, plus adaptés aux contraintes technico-économiques des STEP en vue d'une généralisation, peuvent être mis en œuvre.

La seconde partie du chapitre a permis de faire un bilan des performances du pilote CarboPlus®, utilisant le principe du lit fluidisé à forte masse.

Dans la configuration CAP, des abattements forts (> 60%) ou très forts (> 80%) ont été obtenus à 10 mgCAP/L pour 20 PPHs (sur 26), notamment les bêtabloquants, la carbamazépine, le diclofénac ou le sulfaméthoxazole. De plus, le bisphénol A, les parabènes et pesticides sont également fortement abattus (50 - > 90%), alors que les alkylphénols, édulcorants, HAPs et phtalates sont abattus faiblement ou de façon très variable. En augmentant la dose à 20 mgCAP/L, l'efficacité du pilote est significativement améliorée, la dose de CAP neuf étant le paramètre opératoire clé, au contraire de la vitesse de passage et de la masse totale de charbon dans le lit. Les composés chargés positivement ont tous une bonne affinité avec le CAP, même si la masse moléculaire peut réduire cette affinité, alors que pour les autres composés, l'hydrophobicité et la structure chimique prennent plus d'importance dans leur devenir. La légère dégradation de la qualité de l'eau entrante induit une faible dégradation des performances par CAP. Cette baisse d'efficacité est le résultat de concentrations plus fortes de la plupart des composés dans les eaux et de la présence plus importante de MO induisant une plus forte compétition (UV-254 et COD). Cependant, même en conditions dégradées, le pilote CAP reste très efficace pour éliminer la MO et les micropolluants.

Dans un second temps, la configuration CA μ G a été étudiée. Ce suivi a permis de déterminer que l'âge de charbon optimal au sein du pilote est de 80-90 jours. Globalement, le CA μ G permet d'obtenir des abattements comparables au CAP sur les PPHs mais à une dose de charbon neuf plus importante. La plus forte charge appliquée et l'absence de FeCl₃ avec le CA μ G peuvent expliquer ces légères différences. Au final, les performances à 20 mgCA μ G/L sont significativement comparables à celles obtenues à 20 mgCAP/L, même si quelques composés sont légèrement mieux abattus par le CAP grâce à l'action du FeCl₃. A 20 mgCA μ G/L, 20 PPHs ont des abattements supérieurs à 60%, 4 entre 30 et 60% et 6 inférieurs à 30%. Pour les autres micropolluants émergents, les alkylphenols, le benzotriazole, le bisphénol A, les parabènes, les pesticides et le PFOS sont également bien abattus (> 50%). Par ailleurs, le CA μ G permet d'améliorer la qualité globale de l'eau en éliminant fortement les MES, les NH₄⁺ et NO₂⁻. Des corrélations significatives et fortes ont également été mises en évidence entre l'abattement de l'UV-254, du COD et des PPHs, indiquant que le suivi UV-254 est un bon proxy de l'efficacité du pilote.

Enfin, la troisième partie du chapitre a synthétisé les différentes expériences mises en place au cours de la thèse, en complément des campagnes pilote, afin de caractériser le processus de sorption des micropolluants et de la MO sur le charbon actif. Il a tout d'abord été montré que la surface spécifique et la masse volumique apparente des charbons étaient corrélées, alors que l'abattement des PPHs semble corrélé à la surface BET. La masse volumique apparente apparaît comme un bon indicateur de l'efficacité d'un charbon vis-à-vis des micropolluants. Ensuite, l'impact positif de l'ajout du FeCl₃ sur l'abattement par le CAP de la MO et des PPHs a été confirmé. Enfin, l'influence de la quantité et de la qualité de la MO sur le processus d'adsorption a été observée avec différents types d'eaux usées (sortie décantation, rejet, etc.). Ces observations confirment la pertinence à appliquer le charbon en tant que filière tertiaire et non au cours de la filière conventionnelle de traitement.

Ces différents résultats constituent une base large et pertinente sur l'efficacité du charbon actif pour éliminer les micropolluants organiques des rejets de STEP.

Conclusions générales

1 Conclusions générales

Ce travail de thèse intitulé « Devenir des micropolluants prioritaires et émergents dans les filières conventionnelles de traitement des ERU (file eau et boues), et au cours du traitement tertiaire par charbon actif » a été initié au LEESU dans le cadre de la phase 4 du programme de recherche OPUR, en partenariat étroit avec la DDP du SIAAP, afin de répondre à trois grandes questions.

- **Comment se comportent les micropolluants prioritaires et émergents au cours des traitements conventionnels des ERU et quels niveaux de contamination sont rencontrés dans les rejets de STEP ?**

Le travail bibliographique a permis de démontrer que très peu de données étaient disponibles sur l'élimination des micropolluants par les procédés primaires et par la biofiltration, au contraire du traitement par boues activées. Les principaux mécanismes d'élimination sont la sorption sur les boues, la volatilisation et la biodégradation. Ainsi, les filières conventionnelles de traitement sont susceptibles d'éliminer les composés plutôt hydrophobes, volatils et/ou biodégradables, alors que de nombreux autres polluants, tels que les édulcorants artificiels, les pesticides, les PFAs ou les PPHs, sont persistants et sont rejetés dans le milieu.

La synthèse de données acquises en STEP dans le cadre de différents travaux d'OPUR a permis de calculer pour de nombreux composés les abattements par décantation, décantation physico-chimique lamellaire, boues activées faible charge et biofiltration. Cela a permis de confirmer que les composés hydrophobes ($\log K_{ow} > 4$) et les métaux sont fortement abattus par les procédés conventionnels, suite à l'abattement des MES. Cependant, certains composés plus hydrophiles sont également bien abattus, par coagulation de la fraction colloïdale ou par biodégradation (cf. alkylphénols, PBDEs, parabènes et triclosan - triclocarban). La comparaison des procédés a mis en évidence une efficacité légèrement plus importante (+ 10-20%) de la décantation physico-chimique lamellaire par rapport à la décantation classique, liée à l'abattement MES et à la coagulation d'une fraction de la pollution colloïdale, alors que boues activées et biofiltration ont des performances comparables pour la plupart des composés, sauf pour les alkylphénols, quelques HAPs et PBDEs. Ces composés apparaissent légèrement mieux biodégradés par les boues activées, probablement grâce au temps de séjour plus grand et à la structure de la biomasse (flocs). Plus globalement, la normalisation des abattements à l'azote montre que la filière décantation physico-chimique lamellaire + biofiltration permet d'obtenir des abattements comparables à ceux de la filière décantation + boues activées, malgré un temps de séjour de l'eau beaucoup plus court et une compacité plus grande. Ce type de normalisation est nouveau mais très pertinent pour comparer des traitements. En effet, l'azote est un paramètre dimensionnant fort pour les STEP, et il a été montré que la biodégradation des micropolluants était liée à celui-ci (nitrification ou non, degré de nitrification) (Clara *et al.* 2005b, Fernandez-Fontaina *et al.* 2012, Margot *et al.* 2013).

Ce travail de thèse a également permis de faire un état des lieux précis sur la contamination des rejets de STEP de l'agglomération parisienne par de nombreux composés émergents, en particulier les PPHs. En effet, la réalisation d'un total de 68 campagnes entre

2013 et 2015, réparties sur 3 types d'effluents de STEP, a permis de constituer une base de données importante. En particulier, 14 composés sont fréquemment détectés (> 50%) à des concentrations supérieures à 100 ng/L, dont 13 PPHs et le diuron. La contamination des trois effluents est globalement équivalente pour l'ensemble des composés, à quelques exceptions près. Enfin les résultats indiquent des tendances saisonnières pour plusieurs PPHs, dont l'aténolol, le diclofénac ou l'oxazépam. La connaissance précise de telles tendances pourrait permettre d'adapter le traitement en fonction de la période de l'année.

- **Quelle est la contamination des différents types de BRU par les micropolluants prioritaires et émergents et quelle est leur évolution au sein des filières de traitement des boues ?**

L'évaluation de la contamination des boues par les micropolluants et de leur devenir au cours des traitements s'avère cruciale puisque la sorption sur les boues est une voie importante d'élimination des micropolluants par les filières conventionnelles eau. Le travail bibliographique mené sur le sujet le confirme puisque différentes études ont mis en évidence la présence de nombreux composés dans les boues de STEP, en particulier les hydrophobes. Peu de données sont cependant disponibles sur les filières de traitement, en particulier la centrifugation et le séchage thermique, et la plupart s'intéresse à des procédés à l'échelle du laboratoire ou du pilote. L'évolution de la qualité des boues au cours des filières est aussi mal connue.

Les campagnes de mesure *in-situ* menées dans le cadre de cette thèse ont confirmé la présence de nombreux composés dans les BRU. En plus des composés hydrophobes tels que les alkylphénols, les HAPs, les LAS, les organoétains, les PCBs ou les phtalates, de nombreux PPHs et PFAs sont également détectés, alors que les COVs et les pesticides n'ont pas été retrouvés. Les LAS sont de loin les plus concentrés dans les boues (10^5 - 10^6 µg/kg MS), devant les métaux (10^4 - 10^5 µg/kg MS), le DEHP et les fluoroquinolones (10^3 - 10^5 µg/kg MS), le 4-NP et NP1EO (10^3 - 10^4 µg/kg MS). Les autres composés présentent des teneurs plus faibles, notamment le BDE 209 (10^2 - 10^3 µg/kg MS), le PFOS (10 - 10^3 µg/kg MS), les HAPs et PCBs (10 - 10^3 µg/kg MS), les PPHs (1 - 10^3 µg/kg MS) et les organoétains (1 - 10^2 µg/kg MS). D'après les résultats de la première phase (Mailler *et al.* 2014a), le séchage thermique et la centrifugation n'ont pas d'impact significatif sur les micropolluants. Cependant, il semblerait que les alkylphénols, les HAPs et le monobutylétain soient légèrement abattus au cours du séchage thermique, probablement par des processus abiotiques type volatilisation. Au contraire, la digestion anaérobie abat fortement les flux d'alkylphénols, de DEHP et de BDE 209 (> 50%) suite à une biodégradation plus importante que celle des matières sèches. Elle élimine également le flux des organoétains (40%) de façon comparable à la matrice. Les métaux sont les seuls composés pour lesquels aucun abattement n'est observé pour aucun procédé. D'après les résultats de la seconde phase, les PPHs sont fortement impactés par les traitements des boues. En particulier, de forts abattements de flux (> 90%) sont observés en digestion anaérobie pour plusieurs composés (acétaminophène, carbamazépine, dompéridone, escitalopram, miconazole, propranolol ou tramadol). Le séchage thermique abat également les PFAs, certains PPHs et les LAS. Une analyse plus complète des résultats est en cours afin d'établir des bilans masses pour l'ensemble des composés aux échelles procédés et filières. Enfin, cette seconde phase a permis de mettre en évidence un transfert de certains polluants via les centrats (centrifugation) et condensats (séchage thermique). Pour certains (fluoroquinolones, HAPs et LAS), ce transfert s'effectue seulement par perte de matière sèche (phase particulière), alors

que pour d'autres (alkylphénols, PFAs, phtalates et PPHs) il se fait également par la phase dissoute.

- **Quelle est l'efficacité du traitement tertiaire des eaux de rejet de STEP par charbon actif en lit fluidisé et quels sont les paramètres impactant cette efficacité ?**

La synthèse bibliographique sur l'adsorption sur charbon actif a révélé que cette technique est employée depuis longtemps en potabilisation de l'eau. L'adsorption des micropolluants est un processus principalement physique dont l'intensité est impactée par de nombreux facteurs comme les propriétés physico-chimiques du charbon et des molécules, la température, le pH ou la nature de la matrice dans laquelle elle est réalisée. Son application à l'eau usée a été très peu étudiée et seulement quelques études sont disponibles dans la littérature sur son application en traitement des eaux usées. Les rares études disponibles se sont principalement concentrées sur le CAP suivi d'ultrafiltration. Ces travaux indiquent que le CAP est très efficace pour la plupart des composés retrouvés dans les rejets de STEP à des doses de 10 à 20 gCAP/m³. D'autres études se sont focalisées sur la compétition d'adsorption des micropolluants avec la matière organique (MO), dont la fraction de faible poids moléculaire entre en compétition directe pour les sites d'adsorption et la fraction de haut poids moléculaire peut bloquer l'accès aux pores des micropolluants.

Les 32 campagnes menées au cours de cette thèse sur le pilote CarboPlus®, qui traite les rejets de STEP à l'aide d'un lit fluidisé à haute masse en CAP ou CAμG, ont permis de caractériser l'efficacité de cette technologie à l'échelle industrielle pour de nombreux composés émergents. La plupart des PPHs, ainsi que le bisphénol A, les parabènes et les pesticides sont abattus à plus de 60% dans la fraction dissoute à des doses de 10-20 gCAP/m³, alors que les alkylphénols, les HAPs, les PFAs et les phtalates ne sont pas ou peu éliminés par cette configuration. Globalement, les composés chargés positivement dans les eaux usées sont tous fortement abattus, alors que l'hydrophobicité, le poids moléculaire et la présence de groupements spécifiques deviennent les paramètres discriminants dans l'adsorption des composés neutre ou négatifs. Par ailleurs, la légère dégradation du traitement amont pendant quelques campagnes a mis en évidence la sensibilité du charbon actif à la qualité de la matrice, avec des abattements observés légèrement plus faibles. Enfin, la corrélation des performances du pilote à la dose de CAP appliquée a été confirmée, alors que la vitesse de passage (débit traité) ou la masse totale dans le lit de CAP ont une influence modérée. A une dose équivalente (10 ou 20 g/m³), le CAμG permet d'obtenir des abattements en PPHs similaires au CAP, même si quelques composés sont légèrement mieux abattus par CAP. Ces légères différences en faveur du CAP peuvent s'expliquer par l'ajout de FeCl₃ qui permet une amélioration des abattements de la fraction dissoute (Gasperi *et al.* 2012, Mailler *et al.* 2014b, Margot *et al.* 2011). Cependant, le CAμG a des avantages opérationnels par rapport au CAP, puisqu'il permet de s'affranchir de l'ajout de coagulant/flocculant pour maîtriser le lit, il est réactivable (diminution des déchets créés) et il fonctionne à des âges de charbon élevés (80-90 jours) favorables à la mise en place d'une activité biologique. D'ailleurs, le CAμG améliore la qualité globale du rejet de façon plus prononcée que le CAP, avec notamment une élimination totale des nitrites et une rétention des MES. Comme le CAP, il élimine également fortement le bisphénol A, les parabènes et les pesticides, mais également les alkylphénols et les édulcorants artificiels. Pour ce charbon, la dose appliquée semble avoir un impact plus important que pour le CAP. Enfin, le croisement de données laboratoires et pilote CAP et CAμG a permis d'établir une corrélation entre l'abattement des PPHs, du COD et de l'UV-254. L'utilisation de la mesure UV comme proxy

des performances du pilote sur les micropolluants est donc tout à fait envisageable, et une régulation du traitement pourrait être mise en place à l'aide de ce paramètre.

Enfin, les expériences complémentaires menées en laboratoire ont permis d'améliorer la compréhension du processus de sorption des micropolluants sur le charbon actif en eaux usées. Tout d'abord, elles ont montré que la surface spécifique d'un charbon permet une bonne estimation de son efficacité en eaux usées, alors que ce paramètre est corrélé à la masse volumique apparente des charbons. Ce dernier paramètre pourra dès lors être utilisé comme un bon indicateur de performance. L'impact positif (+ 10-20%) du FeCl_3 sur l'abattement des PPHs par CAP a été mis en évidence, confirmant l'hypothèse émise pour expliquer la différence de dose nécessaire au même abattement entre CAP et $\text{CA}_{\mu\text{G}}$ pour les PPHs. Enfin, l'influence de la qualité de la matrice a été observée. La présence d'une concentration résiduelle de méthanol dans le rejet n'entraîne pas de dégradation des abattements en PPHs, elle est même bénéfique à la mise en place d'une activité biologique au sein du pilote. La quantité de MO influe sur l'efficacité puisque le CAP est moins efficace dans une eau décantée comparativement à des rejets de STEP. Cependant, il ne s'agit pas du seul paramètre explicatif puisque la composition de cette MO joue également un rôle.

2 Retombées opérationnelles

Ce travail, résolument tourné vers les problématiques opérationnelles, a par définition des retombées opérationnelles notables, que ce soit sur la connaissance des filières de traitement, de la contamination des eaux et des boues, ou sur les voies d'amélioration et d'optimisation.

Tout d'abord, les résultats acquis sur les filières de traitement des eaux améliorent la connaissance de la contamination des ERU et des rejets de STEP. Bien caractériser l'état de contamination des eaux est crucial pour les gestionnaires, notamment pour savoir ce que les STEP apportent au milieu.

De même, l'identification des composés bien éliminés ou non par les filières conventionnelles, ainsi que les paramètres impactant cette efficacité et donc les potentialités d'amélioration du traitement, comme abordés dans la thèse de (Pomiès 2013), pourraient permettre aux opérationnels d'adapter leurs traitements afin de respecter les exigences réglementaires, de la collectivité ou médiatiques sur la question. En particulier, la comparaison de l'efficacité des procédés peut servir d'outil d'aide à la prise de décision lors de la construction ou la rénovation de STEP pour le choix des traitements appliqués. Le lien entre abattement de certains polluants et les paramètres globaux est une information forte. Par exemple, il est clair désormais que plus les MES sont éliminées, plus les polluants hydrophobes le sont également. De même, plus la biodégradation de l'azote est poussée, plus les micropolluants biodégradables sont éliminés. Ainsi, les gestionnaires pourront décider, si la configuration des STEP le permettent, d'appliquer un traitement plus poussé des MES et de l'azote pour réduire la contamination des rejets.

La caractérisation large de la contamination des différents types de boues par de nombreux polluants, encore mal évaluée à l'heure actuelle, notamment en Ile-de-France, permet aux gestionnaires et décisionnaires du domaine de l'eau de prendre conscience de la problématique. Ces données pourront servir à estimer des flux de micropolluants apportés au sol lors d'épandage de boues. Ces connaissances pourront servir dans la définition de stratégies

de gestion des BRU ou de protection de l'environnement. En particulier, la mise en évidence de l'efficacité de la digestion anaérobie pour éliminer certains polluants met en évidence la possibilité d'optimiser ce traitement pour éliminer encore plus ces composés, mais également pour maximiser la valorisation énergétique (production de biogaz) de ces boues.

Enfin, cette thèse a apporté de nombreuses informations clés pour les gestionnaires sur le traitement tertiaire des eaux usées par charbon actif. En effet, les campagnes réalisées à l'échelle industrielle fournissent aux gestionnaires une idée claire sur la contamination des rejets de STEP et sur l'élimination des micropolluants par le charbon actif. L'étude de nombreuses familles de polluants a fourni une base de données conséquente qui permettra à chacun de se faire une idée du potentiel de ce type de traitement, et des paramètres permettant de le moduler. De plus, même si ces informations ne sont pas présentées dans la thèse, l'évaluation des coûts de traitement sera également d'une grande utilité pour les opérationnels et gestionnaires. Par ailleurs, le suivi des paramètres globaux de qualité de l'eau a mis en évidence un affinage de ces derniers par le charbon actif. Par exemple, il a été montré qu'avec du CA μ G les nitrites étaient complètement éliminés, ce qui peut constituer une sécurité sur la filière de traitement, puisque la production de nitrites par le traitement biologique pourrait être compensée par l'élimination au cours du traitement tertiaire.

Les données laboratoires acquises permettent également de mieux comprendre les mécanismes en jeu dans l'adsorption des micropolluants depuis l'eau usée. En particulier, la meilleure connaissance des liens entre propriétés des charbons et performances facilite le choix du charbon actif et de l'évaluation de son potentiel. De même, la connaissance des impacts du FeCl₃ et de la MO sont des informations importantes dans l'optique d'un déploiement à grande échelle de ce type de technologie. Enfin, la mise en évidence de la corrélation entre abattements UV-254, COD et micropolluants est un résultat clé pour les gestionnaires puisqu'il signifie la possibilité à terme de pouvoir réguler l'intensité du traitement tertiaire (c.f. injection du charbon) à l'aide d'une mesure en continu simple et rapide.

De façon plus globale, ce travail permettra aux différents acteurs de la gestion de l'eau de mieux connaître les niveaux de contamination de différents polluants, et d'identifier les procédés les plus pertinents pour améliorer leur élimination. Par exemple, pour les composés biodégradables tels que l'acétaminophène, les alkylphénols ou les hormones, une optimisation du traitement biologique paraît la stratégie la plus pertinente pour réduire les concentrations, alors que pour des composés hydrophiles persistants comme les antibiotiques, les édulcorants artificiels ou les pesticides, la mise en place d'un traitement tertiaire serait plus adaptée.