

Peut-on améliorer l'élimination des micropolluants des eaux usées en optimisant le procédé à boues activées ?

■ J.-M. CHOUBERT¹, M. POMIÈS¹, H. BUDZINSKI², M. ESPERANZA³, K. LE MENACH², N. NOYON³,
C. CRÉTOLLIER¹, L. DHERRET¹, C. MIÈGE¹, M. COQUERY¹

Mots-clés : micropolluants, biodégradation, sorption, conditions de fonctionnement, modélisation, optimisation
Keywords: micropollutants, biodegradation, sorption, operating conditions, modelling, optimisation

Introduction

Bien que les stations de traitement des eaux usées (STEU) domestiques conventionnelles ne soient pas conçues pour éliminer les micropolluants, elles réduisent les concentrations d'un certain nombre d'entre eux avant rejet. Ainsi, par exemple, 46 des 127 micropolluants étudiés dans le projet Amperes⁴ (la moitié des micropolluants quantifiés en entrée de STEU) étaient éliminés à plus de 70 % par les procédés secondaires [COQUERY *et al.*, 2011]. Ces performances d'élimination s'expliquent :

- par le transfert vers l'atmosphère (volatilisation), notamment pour les solvants et les hydrocarbures aromatiques polycycliques de faible poids moléculaire ;
- par le transfert vers les boues, par piégeage sur les matières en suspension ou par sorption sur les floccs de boues (ex. : métaux et hydrocarbures aromatiques polycycliques de haut poids moléculaire) ;
- ou bien par la biodégradation du fait de l'action des bactéries (ex. : alkylphénols, hormones œstrogéniques) [PLÓSZ *et al.*, 2012 ; CLOUZOT *et al.*, 2013]. L'efficacité de ces processus d'élimination, qui peuvent être couplés, dépend des propriétés physico-chimiques

des substances, telles que la volatilité, l'affinité avec les particules et/ou la matière organique, et la présence de certains groupements fonctionnels catalyseurs ou inhibiteurs de l'activité bactérienne. L'élimination des micropolluants dépend aussi des conditions de fonctionnement de la STEU, comme l'âge des boues et les conditions d'aération appliquées, la concentration et les caractéristiques physico-chimiques des boues [BARRET *et al.*, 2010].

Les boues activées à aération prolongée permettent généralement d'atteindre des rendements d'élimination des micropolluants supérieurs à ceux des boues activées moyennes charges [KREUZINGER *et al.*, 2004 ; MARTIN-RUEL *et al.*, 2010]. L'hypothèse souvent proposée est la mise en place de la nitrification qui permet, d'une part, une meilleure élimination de certains micropolluants biodégradables et qui est associée, d'autre part, à une meilleure élimination des matières en suspension, et donc des micropolluants adsorbables [CHOUBERT *et al.*, 2011]. Cependant, la variabilité des rendements d'élimination de nombreux micropolluants reste élevée, y compris pour les STEU traitant l'azote [CHOUBERT *et al.*, 2011 ; BELL *et al.*, 2012] ; cela laisse supposer que le temps de séjour des boues et/ou la charge massique influenceraient aussi l'élimination des micropolluants de ces procédés [McADAM *et al.*, 2011 ; PETRIE *et al.*, 2014]. Différents modèles numériques incluant les processus de sorption et de biodégradation ont été proposés afin de prédire le comportement des micropolluants en STEU [POMIÈS

¹ Irstea, UR Maly – 5, rue de la Doua – CS70077 – 69626 Villeurbanne cedex.
Courriel : jean-marc.choubert@irstea.fr

² Université de Bordeaux – EPOC-LPTC – 351, cours de la Libération – 33405 Talence cedex.

³ Cirsee, Suez Environnement – 38, rue du Président-Wilson – 78230 Le Pecq.

⁴ Amperes : Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles (ANR PRECODD 2006-2009) (<https://projetamperes.cemagref.fr>).

et al., 2013]. Ces modèles peuvent également permettre de déterminer quelles sont les conditions de fonctionnement les plus favorables pour augmenter les rendements d'élimination des micropolluants. Cependant, ces outils ne sont pas souvent représentatifs des performances mesurées sur STEU grandeur réelle, car ils sont élaborés à partir d'un nombre trop faible de conditions de fonctionnement différentes, ou bien avec un nombre insuffisant de données [POMIÈS *et al.*, 2013]. Pour améliorer la qualité des prédictions de ces modèles, il est indispensable de collecter des données spécifiques sur la dynamique des concentrations en entrée et en sortie de procédé ; et aussi, de mieux comprendre les équilibres et les vitesses des processus qui régissent le comportement des micropolluants. Cet article est issu du travail mené dans le projet Armistiq⁵. Il a pour objectif d'améliorer l'élimination des micropolluants par le procédé à boues activées. Dans ce but, une démarche originale a été développée, associant des mesures expérimentales sur STEU et en pilote, puis de la modélisation. Lors de ce travail, nous avons documenté les variations temporelles de concentrations (journalière et saisonnière) dans les eaux usées brutes et traitées au cours du temps. Nous avons aussi déterminé les contributions des processus de sorption et de biodégradation à l'élimination des micropolluants, et nous avons étudié l'influence des conditions de fonctionnement sur les rendements d'élimination des micropolluants.

1. Matériel et méthodes

1.1. STEU étudiée et échantillonnage

1.1.1. Installation étudiée

La station de traitement des eaux usées choisie est une installation d'une capacité nominale de 2 900 équivalent-habitant (EH) située dans le nord-ouest lyonnais. Elle est constituée d'une étape de prétraitement, d'un bassin biologique de type boue activée à aération prolongée et d'un décanteur secondaire (figure 1). Le fonctionnement intermittent de la brosse permet l'élimination biologique du carbone et de l'azote (nitrification/dénitrification). Le réseau d'assainissement est court (2,5 km environ) et stric-



Figure 1. Photographie de la station de traitement des eaux usées étudiée (STEU) : bassin d'aération en périphérie, équipé d'un aérateur par brosse ; décanteur secondaire au centre

tement séparatif. Il n'y a pas de phénomène de dilution des eaux usées par temps de pluie.

Les prélèvements et analyses effectués ont montré que le procédé fonctionnait à une charge massique moyenne C_m de $0,024 \pm 0,013$ kg de demande biochimique en oxygène (DBO_5) par kg de matières volatiles en suspension (MVS) et par jour ($n = 8$), ce qui correspond à la gamme de l'aération prolongée pour le procédé à boues activées ($C_m < 0,1$ kg DBO_5 /kg MVS/jour). Au cours de l'année de suivi, les conditions de fonctionnement de la STEU ont varié : entre 3,6 et 7,7 g de matières en suspension (MES)/L pour la concentration en boues dans le bioréacteur, en raison du remplissage du silo de stockage des boues avant épandage ; et entre 6 et 11 h/jour pour la durée de présence d'oxygène. La température a varié entre 6 et 23 °C. L'évolution de ces paramètres a permis de définir quatre conditions de fonctionnement stabilisées.

1.1.2. Campagnes et matériels d'échantillonnage

La STEU a fait l'objet de huit campagnes d'échantillonnage de 1 à 2 jours réparties sur une durée d'un an (février 2011 à février 2012), soit deux campagnes pour chacune des quatre conditions de fonctionnement définies. Nous avons collecté en entrée et en sortie de STEU des échantillons moyens proportionnels au débit : quatre campagnes ont consisté à collecter des échantillons pendant une période de 24 h (de minuit à minuit) ; et quatre autres campagnes ont consisté à collecter quatre échantillons consécutifs correspondant chacun à une période de 6 h. La boue du bassin d'aération a été prélevée au début de

⁵ Armistiq : Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (soutien Onema 2010-2013), coordonné par Irstea et réalisé avec l'université de Bordeaux et Suez-Environnement (<http://armistiq.irstea.fr/armistiq>).

chaque campagne de prélèvement, sous forme d'un échantillon prélevé 15 minutes après la mise en route du système d'aération de façon à suffisamment homogénéiser le réacteur.

La chaîne de prélèvement a été choisie de façon à se prémunir des contaminations possibles des échantillons en utilisant du matériel spécifique (tuyau en téflon, flacons en verre, glacières réfrigérées) déjà acquis lors du projet Amperes pour les campagnes à l'échelle de la STEU [EYMERY *et al.*, 2011]. Les échantillons d'eau ont été collectés sur la STEU à l'aide de deux préleveurs automatiques réfrigérés (Bülher 5010, chaque appareil était dédié au point de prélèvement en entrée ou en sortie de STEU) équipés de tuyaux en téflon et de flacons en verre. Ils ont été collectés dans 24 flacons horaires composés de 10 prélèvements individuels de 180 mL prélevés toutes les 6 min. Les échantillons moyens 24 h (ou 6 h) étaient ensuite reconstitués manuellement, proportionnellement au débit, dans des bonbonnes de 34 L en verre. Les échantillons moyens ont ensuite été homogénéisés mécaniquement, puis répartis, à l'aide d'une pompe péristaltique (Masterflex, 2 L/min) dans des flacons propres fournis par chaque laboratoire d'analyse. Au total, 5 L d'eaux usées par échantillon étaient nécessaires pour l'ensemble des analyses. Les échantillons étaient ensuite mis dans des glacières (4 ± 2 °C) pour envoi immédiat aux laboratoires qui les recevaient sous 24 h.

Les échantillons de boues du bassin d'aération ont été prélevés à l'aide de flacons en verre (2 L) et d'une bonbonne en verre de 34 L. Les boues ont été placées sous agitation mécanique, puis réparties dans trois flacons en plastique de 2 L avant envoi au laboratoire Irstea-LAMA pour y être préparées.

Tout le matériel utilisé était préalablement nettoyé à l'aide d'une procédure utilisant du détergent alcalin, du neutralisant (eau acidifiée), de l'eau ultrapure pour le rinçage, et de l'acétone ultrapure suivi d'un séchage ; puis un rinçage abondant avec de l'échantillon était réalisé sur site avant le prélèvement. De plus, deux blancs de prélèvement ont été réalisés pour vérifier que le matériel utilisé ne modifiait pas les concentrations en micropolluants dans les échantillons [EYMERY *et al.*, 2011].

Le débit des eaux traitées en sortie de STEU a été mesuré à l'aide d'un débitmètre bulle à bulle (ISCO

4230). En entrée de STEU, un capteur de hauteur a été installé pour détecter les démarrages de la pompe de relevage des eaux usées brutes. La concentration en oxygène et la température dans le bassin d'aération ont été mesurées et enregistrées tout au long des campagnes de mesures (pas de temps de mesure : 1 min). Les données de concentration en oxygène dans le bassin apportent une information supplémentaire par rapport aux horaires de fonctionnement de l'aération (fonctionnement commandé par une horloge). En effet, la durée de présence effective d'oxygène dans le bassin d'aération est différente de la durée de fonctionnement de l'aération, notamment en fonction de la température du bassin et de la concentration en MES.

1.2. Analyses chimiques

Pour les eaux, les paramètres conventionnels tels que les matières en suspension (MES), les matières volatiles en suspension (MVS), la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biochimique en oxygène (DBO₅), l'azote Kjeldahl (NTK), l'azote ammoniacal (NH₄⁺), les nitrates (NO₃⁻) et nitrites (NO₂⁻), le carbone organique dissous (COD) et total (COT), le phosphore total (P_{tot}) et les phosphates (PO₄³⁻), ont été analysés dès réception au laboratoire, selon les protocoles normalisés. Pour les boues, les MES et MVS ont été analysées. 11 métaux et 42 substances organiques ont été analysés dans les eaux et dans les boues. Le *tableau I* présente les méthodes mises en œuvre et les limites de quantification (LQ) obtenues lors de ces analyses.

Le choix des micropolluants a été établi à partir des données existantes pour les STEU boues activées à aération prolongée [COQUERY *et al.*, 2011 ; CHOUBERT *et al.*, 2011 ; SOULIER *et al.*, 2011] : fréquence de quantification élevée (dans l'eau brute et l'eau traitée), gamme intermédiaire de rendements (entre 30 et 70 %), variabilité des rendements. Nous avons ajouté des substances très mal éliminées (propranolol, diclofénac, bore) ou au contraire très bien éliminées (acébutolol, paracétamol, ibuprofène), comme témoin de fonctionnement de la STEU.

Les micropolluants ont été analysés dans les fractions dissoute et particulaire des eaux usées brutes, la fraction dissoute des eaux usées traitées et la fraction particulaire de la boue. Les métaux et bêtabloquants

Familles/Substances	Préparation		Techniques analytiques	LQ		
	Dissous	Particulaire et boues		Dissous ng/L (µg/L métaux)	Particulaire ng/g MS (µg/g MS métaux)	Boues ng/g MS (µg/g MS métaux)
Métaux (11) B, Al, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Pb	–	Min.MO	ICP-MS	0,01 à 1,0	0,067 à 6,7	0,033 à 6,7
Médicaments - Bêtabloquants (6) Acébutolol, aténolol, bétaxolol, bisoprolol, métoprolol, propranolol	SPE	ASE	HPLC-MS/MS	1,0 à 2,5	2,0 à 5,0	1,5 à 5,0
Médicaments autres (6) Amitriptyline, ibuprofène, paracétamol, diclofénac, bromazépam, fluoxétine	SPE	EMO	HPLC-MS/MS	1 à 5	0,5 à 2	1 à 10
Médicaments - antibiotiques (2) Sulfaméthoxazole, roxithromycine	SPE	ASE/SPE	HPLC-MS/MS	5 à 25	4 à 8	1 à 5
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (19) Naphthalène, dibenzothiophène, phénanthrène, anthracène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène + triphénylène, 2,1 benzo-naphthothiophène, benzo(b+j+k)fluoranthène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, pérylène, indéno(c-d)pyrène, dibenzo(a,h + a,c)anthracène, benzo(g,h,i)pérylène	SPME	EMO	GC-MS	0,1 à 1,5	0,1 à 1,5	1
Alkylphénols (AKP) (5) 4-nonylphénol, 4- <i>tert</i> -octylphénol	SPME	EMO	GC-MS	10	10	100
4-nonylphénol monoéthoxylate, 4-nonylphénol diéthoxylate, acide 4-nonylphénoxyacétique	SPE	EMO	LC-MS/MS	10	10	100
Pesticides (4) Atrazine, simazine, diuron, isoproturon	SPE	ASE/SPE	HPLC-MS/MS	5	4	1

ASE : extraction accélérée par solvant ; SPE : extraction sur phase solide ; SPME : micro-extraction sur phase solide ; Min.MO : minéralisation sous champ de micro-ondes ; EMO : extraction sous champ de micro-ondes ; HPLC-MS/MS : chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem ; GC-MS : chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ; ICP-MS : spectromètre de masse couplé à un plasma inductif ; LC-MS/MS : chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem ; MS : matière sèche.

Tableau I. Méthodes d'analyse des micropolluants et limites de quantification (LQ) associées

ont été analysés au laboratoire LAMA d'Irstea Lyon. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les alkylphénols (AKP) et certains composés pharmaceutiques (hors bêtabloquants et antibiotiques) ont été analysés par le laboratoire EPOC-LPTC de l'université Bordeaux I. Les antibiotiques et pesticides ont été analysés par le laboratoire d'analyse PAE du Cirsee-Suez Environnement au Pecq. Les performances des méthodes développées ont été établies en matière de limites de quantification (LQ) proches de quelques ng/L, de rendement d'extraction, de répétabilité et de reproductibilité. Le contrôle qualité a été assuré par l'analyse d'étalons de contrôle et de matériaux certifiés pour les métaux. Pour l'analyse des micropolluants organiques, des indicateurs de performances ont été mis en place (traceurs internes de méthodes ou dopages et suivi des rendements de

méthodes) pour se prémunir des effets matrices et des biais analytiques.

À l'arrivée dans les laboratoires, les échantillons d'eaux ont été filtrés sur filtre de type GF/F (0,7 µm, fibre de verre) pour les micropolluants organiques, et sur filtres de type PVDF (0,45 µm) pour les métaux. L'analyse du filtrat permet de quantifier la concentration en micropolluants dans la phase dissoute (exprimée en ng/L, sauf pour les métaux en µg/L). L'analyse des particules sur les filtres permet de quantifier la concentration en micropolluants dans la phase particulaire en suspension (exprimée en ng/g de matière sèche MS, sauf pour les métaux en µg/g MS). Les échantillons de boues ont été centrifugés dès leur réception (centrifugeuse JOUAN GR 422, durant 20 min à 3 000 rpm) au laboratoire Irstea-LAMA. Le centrifugat a ensuite été congelé, lyophilisé (VirTis), puis broyé avec un broyeur à billes en agate (RETSCH

PM100, 6 min, 450 rpm). Les échantillons (poudres) obtenus ont été envoyés aux autres laboratoires d'analyse. Cette méthode a permis de fournir des échantillons de boues homogènes et identiques à chaque laboratoire. Les résultats obtenus permettent de quantifier la concentration en micropolluants dans la boue (exprimée en ng/g MS, sauf pour les métaux en µg/g MS).

1.2.1. Extraction et analyse de la phase dissoute

Pour les métaux, les eaux filtrées ont été conservées après acidification (acide nitrique ultra-pur). Les métaux ont été analysés directement par spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS). Pour les micropolluants organiques, les échantillons filtrés ont été extraits rapidement (< 12 h) ou congelés. L'étape d'extraction a été spécifique à chaque famille de micropolluants : les composés pharmaceutiques et les AKP (NP1EO, NP2EO et NP1EC) ont été extraits sur phase solide (SPE), puis analysés par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS). Les HAP et les autres AKP (4-NP, 4-t-OP) ont été extraits par micro-extraction sur phase solide (SPME) et ana-

lysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Une méthode unique multi-résidu a été mise en œuvre pour les antibiotiques et les pesticides.

1.2.2. Extraction et analyse de la phase particulaire (eau usée brute et boue)

Pour les métaux, les filtres ont été minéralisés à l'acide sous champs micro-ondes avant analyse par ICP-MS. Les médicaments (hors bêtabloquants et antibiotiques), les HAP et les AKP contenus dans les MES ont été extraits par application d'un solvant sous champs de micro-ondes. Pour les bêtabloquants, les antibiotiques et les pesticides, les filtres ont été extraits par extraction par solvant pressurisé (ASE). L'analyse chromatographique est similaire à celle de la phase dissoute.

Les éléments explicatifs sur l'utilisation des données de concentration en micropolluants pour les calculs de rendements sont présentés dans l'encadré « *Calculs de rendement d'élimination et lien avec les processus d'élimination* ».

Calculs de rendements d'élimination et lien avec les processus d'élimination

Pour chaque micropolluant étudié, nous avons déterminé deux rendements d'élimination :

- rendement R_w qui traduit la réduction des flux de micropolluants entre l'entrée et la sortie de la file eau de la STEU. Ce descripteur intègre le piégeage des micropolluants sorbés aux MES de l'eau d'entrée, la sorption et le transfert vers les boues, et la biodégradation ;
- rendement R_T qui prend de plus en compte le flux de micropolluants accumulés dans les boues. Ce descripteur intègre les processus ci-dessus, mais il déduit la masse de micropolluants accumulée dans les boues due au piégeage des MES de l'eau d'entrée et à la sorption des micropolluants sur les floccs de boues.

La comparaison de R_w et de R_T permet de déterminer le processus moteur de l'élimination pour chaque micropolluant (la volatilisation est considérée négligeable pour les micropolluants étudiés) : lorsque $R_w = R_T$, la biodégradation est le processus d'élimination prépondérant ; si $R_T = 0$, la sorption est le processus d'élimination prépondérant ; si R_T est compris entre 0 et R_w , la sorption et la biodégradation expliquent le devenir d'un micropolluant.

Pour déterminer des valeurs robustes de rendements d'élimination, nous avons appliqué une méthode originale qui consiste à prendre en compte l'incertitude associée aux résultats d'analyses [CHOUBERT *et al.*, 2011]. Le calcul des rendements d'élimination est réalisé lorsque les concentrations sont

jugées suffisamment supérieures aux limites de quantification (LQ). Dans la présente étude, l'incertitude sur les mesures de concentrations, incluant toutes les étapes de production des données (c'est-à-dire le prélèvement, le prétraitement et l'analyse) est estimée comme étant inférieure à 30 % pour les concentrations supérieures à $10 \times LQ$, et comprise entre 50 et 100 % pour les concentrations comprises entre LQ et $10 \times LQ$. En revanche, le calcul des rendements n'a pas été effectué lorsque les concentrations étaient inférieures ou proches des LQ, car l'incertitude de mesure est alors trop élevée pour calculer un rendement fiable.

Dans cette étude, les micropolluants ont été classés en quatre classes : micropolluants très bien éliminés (rendement > 90 %), bien éliminés (rendement compris entre 70 et 90 %), partiellement éliminés (rendement compris entre 30 et 70 %), et pas éliminés (rendement < 30 %). Des codes couleur ont été utilisés pour représenter visuellement les valeurs de rendements (tableau II). Le choix des classes tient compte de l'incertitude sur le calcul de rendement. En effet, dans la gamme 30 à 70 %, l'incertitude sur le calcul de rendement est beaucoup plus élevée que pour les autres classes. Ainsi, par exemple, des valeurs numériques de 40 ou de 60 % de rendements sont identiques à l'incertitude près, et c'est pourquoi nous avons défini ces classes lors de l'interprétation des résultats [CHOUBERT *et al.*, 2011].

1.3. Méthodologie expérimentale de détermination des paramètres de sorption et de biodégradation (réacteur fermé)

Nous avons élaboré un protocole expérimental permettant de mesurer à la fois, le coefficient de partition entre phase dissoute et particulaire qui caractérise la sorption (K_d), et les constantes cinétiques qui caractérisent la biodégradation des micropolluants en phase dissoute (k_s) et en phase particulaire (k_x). Un pilote constitué de cuves en polyéthylène de 200 L a été utilisé (figure 2). Deux réacteurs étaient remplis par des boues activées prélevées dans le bassin d'aération de la STEU. Cette méthodologie a été appliquée lors de quatre des huit campagnes de prélèvements décrites au paragraphe 1.1.



Figure 2. Photographie des deux réacteurs fermés (à gauche, réacteur aérobique agité et aéré; à droite, réacteur anoxique agité et non aéré)

1.3.1. Déroulement du test en réacteur fermé

Nous avons suivi l'évolution des concentrations en micropolluants en phases dissoute (S_{mp}) et particulaire (X_{mp}) dans chaque réacteur (huit prélèvements), au cours d'une période de 4 jours. Les échantillons prélevés ont été immédiatement filtrés sur le terrain à l'aide de module de filtration Polymem (0,1 μ m), puis les filtrats ont été envoyés aux laboratoires d'analyses. Les échantillons de boues ont été acheminés à Irstea pour y être préparés (§ 1.2). Les 4 jours de prélèvements se sont déroulés de la manière suivante (figure 3) :

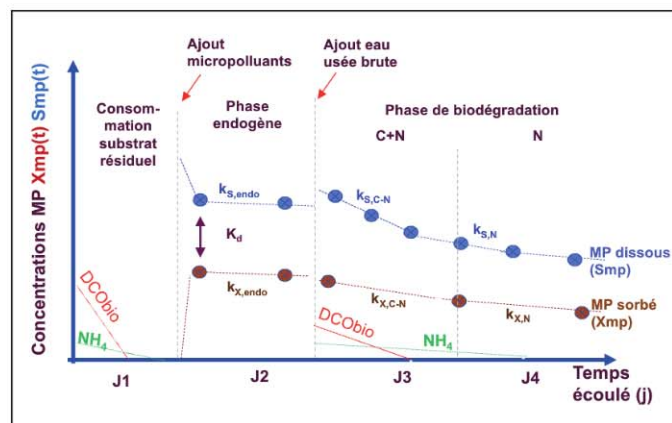
- **Jour 1 – Préparation.** Les boues sont aérées par intermittence pendant 18 h de façon à éliminer les substrats carboné et azoté encore présents dans l'eau interstitielle.
- **Jour 2 – Absence de substrat biodégradable.** L'un des réacteurs est placé sous aération constante (appli-

cation de conditions aérobies); l'autre réacteur est placé sous azote gazeux (application de conditions anoxiques). Les deux réacteurs sont ponctuellement dopés en 23 micropolluants. Cette phase sert à déterminer le coefficient de sorption (K_d), et les coefficients de biodégradation endogène (biodégradation directe

- **Jour 3 – Présence de substrat carboné et azoté.** 50 L d'eau usée brute sont ajoutés à chaque réacteur pour apporter du substrat biodégradable carboné et azoté. Dans cette phase, la biodégradation des micropolluants se déroule en même temps que celle de la DCO et de l'azote. Les coefficients de biodégradation par cométabolisme sont déterminés.

- **Jour 4 – Présence d'azote seulement (NH_4 ou NO_3).** Le réacteur aérobique est dopé en chlorure d'ammonium et en carbonates pour limiter l'influence d'une éventuelle diminution de pH (vérification par mesure ponctuelle); le réacteur anoxique est dopé en nitrate de sodium (concentrations ciblées de 30 à 40 mgN/L) pour étudier la biodégradation de micropolluants liée à la nitrification seulement ou liée à la dénitrification seulement.

Le dopage en micropolluants a consisté en l'ajout de solutions préparées par les laboratoires. Les concentrations visées dans les réacteurs étaient d'environ 10 μ g/L pour les substances pharmaceutiques, les pesticides et les AKP (nonyl- et octylphénol). Les concentrations visées pour les trois HAP ciblés (le naphthalène, le phénanthrène et le pyrène) étaient de 3 μ g/L. Les métaux n'ont pas été dopés à cause de leurs concentrations déjà relativement élevées (de l'ordre du μ g/L). Les autres substances n'ont pas été



Voir texte pour le détail du déroulement des jours de prélèvements et la signification des abréviations.

Figure 3. Déroulement type d'une expérimentation en réacteur fermé (exemple du réacteur aérobique)

dopées pour cause de sécurité liée à leur manipulation ou de coût extrêmement élevé des solutions étalons.

1.3.2. Calcul des paramètres de sorption et de biodégradation

Pour chaque campagne et pour chaque réacteur aérobie et anoxie, nous avons déterminé le coefficient de sorption (K_d) et les constantes cinétiques de biodégradation (k_s ou k_x) à l'aide des équations 1 et 2 respectivement :

Le coefficient de partition (K_d) relie de façon linéaire la concentration en micropolluants en phase particulaire (X_{mp}) à la concentration en phase dissoute (S_{mp}) selon l'équation 1. Ce coefficient a été déterminé 30 min après dopage en micropolluants dans les réacteurs fermés (début phase I), où l'équilibre de sorption est considéré atteint.

Les constantes cinétiques de biodégradation (k_s ou k_x) ont été déterminées à l'aide de l'équation 2 pour les jours 2 à 4 de suivi des réacteurs aérobie et anoxie (comme définies sur la figure 3). L'équation 2 utilise les concentrations en micropolluants (S_{mp} ou X_{mp}) mesurées en début et en fin de chaque phase (t_0 et t_F), ainsi que la concentration en MES dans les réacteurs. Ces valeurs ont été calculées seulement lorsque les

variations de concentrations étaient supérieures à l'incertitude de mesure.

$$K_d = \frac{X_{mp} (t = 30 \text{ min})}{S_{mp} (t = 30 \text{ min}) * MES} \quad [\text{Équation 1}]$$

$$k_s = -\frac{1}{MES} * \ln \frac{S_{mp}(t_0)}{S_{mp}(t_F)} * (t_F - t_0) \quad [\text{Équation 2}]$$

Avec :

K_d : coefficient de sorption (L/g MES) ;

k_s : coefficient de biodégradation (L/(g MES.h)) ;

S_{mp} : concentration en micropolluant en phase dissoute (ng/L) ;

X_{mp} : concentration en micropolluant dans les boues (ng/L) ;

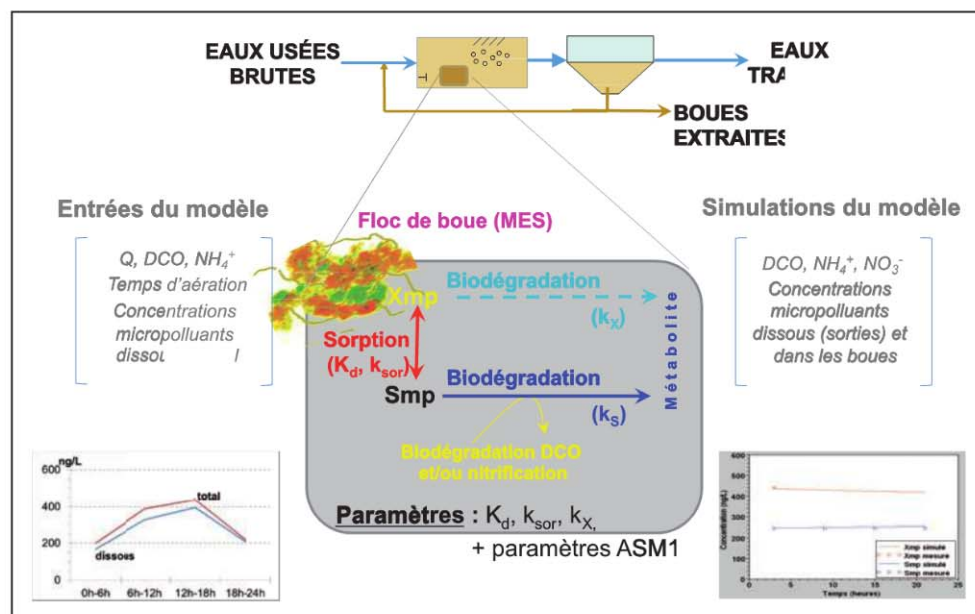
t_0 : heure de départ du processus de dégradation ;

t_F : heure de fin du processus de dégradation ;

MES : concentration en MES de la boue (g MES/L).

1.4. Modélisation des micropolluants

Le modèle ASM1-MIP, qui prédit les concentrations en sortie de STEU boues activées, a été programmé sous Scilab 5.3.3. Ce modèle inclut les équations du modèle ASM1 pour la DCO, l'ammonium et les nitrates [HENZE *et al.*, 1987], auxquelles ont été ajoutées une équation pour la sorption des micro-



S_{mp} : concentration en micropolluant en phase dissoute ; X_{mp} : concentration en micropolluant en phase particulaire ; $S_{mp} + X_{mp}$ = concentration en micropolluant totale ; K_d , K_{sor} , k_x sont décrits dans le § 1.3. Les autres paramètres pour simuler la demande chimique en oxygène (DCO), l'ammonium et les nitrates sont ceux du modèle ASM1 [CHOUBERT *et al.*, 2009].

Figure 4. Schéma du modèle ASM1-MIP et des variables simulées, ainsi que des données d'entrée nécessaires à l'utilisation de ce modèle

polluants (équilibre entre phase dissoute et particulaire, K_d), et une équation pour la biodégradation des micropolluants en phase dissoute (S_{mp}) et particulaire (X_{mp}). La figure 4 présente schématiquement les processus inclus dans le modèle. Cette figure présente également les données d'entrées et les principaux paramètres nécessaires pour prédire les concentrations de sorties en micropolluants. Des éléments complémentaires sur la modélisation sont proposés dans l'encadré « Qu'est-ce que la modélisation ? ».

Le modèle ASM1-MIP a été appliqué aux différents jeux de données collectés sur le terrain lors des campagnes avec échantillons moyens 6 h. Les concentrations en micropolluants dans les eaux traitées (S_{mp}) et dans les boues (X_{mp}) ont été simulées en utilisant les conditions de fonctionnement (débit, concentration en boues, temps de démarrage et d'arrêt de l'aération) et les concentrations mesurées en entrée de la STEU dans les échantillons moyens 6 h (§ 1.1). Les paramètres de sorption et de biodégradation mesurés en réacteurs fermés (§ 1.3) ont été utilisés comme point de départ pour simuler l'élimination des micropolluants dans le procédé. Ensuite, un ajustement de la valeur des paramètres (calage) par essai-erreur a été effectué afin que le modèle prédise le plus correctement possible les concentrations dans les eaux traitées de la STEU. Une bonne adéquation a été obtenue entre les valeurs simulées et les valeurs mesurées pour les 23 micro-

polluants dopés. Un exemple est présenté sur la figure 4 (en bas à droite), qui indique les concentrations simulées (trait continu), les concentrations mesurées (triangles), cela pour les micropolluants en phase dissoute (S_{mp}) en bleu et en phase particulaire/boues (X_{mp}) en rouge.

Le modèle ASM1-MIP a ensuite été utilisé pour simuler, d'une part, l'influence d'une augmentation de la concentration en boue susceptible d'améliorer la sorption des micropolluants adsorbables sur les boues et, d'autre part, l'influence de l'augmentation de la durée de présence d'oxygène qui permettrait d'améliorer la biodégradation des micropolluants biodégradables. Le modèle a aussi été utilisé pour étudier plus précisément l'influence de la température sur l'élimination des micropolluants biodégradables.

2. Résultats et discussion

2.1. Vue d'ensemble des rendements d'élimination

Les résultats de rendements (file eau, R_w) sont présentés dans la figure 5, d'une part, pour le projet Armistiq (une STEU échantillonnée huit fois) et, d'autre part, pour le projet Amperes, dont les données (c'est-à-dire six STEU boues activées à aération prolongées) avaient été obtenues avec des méthodologies d'échantillonnage, d'analyses chimiques et de traitement de données semblables à celles du projet Armistiq.

Qu'est-ce que la modélisation ?

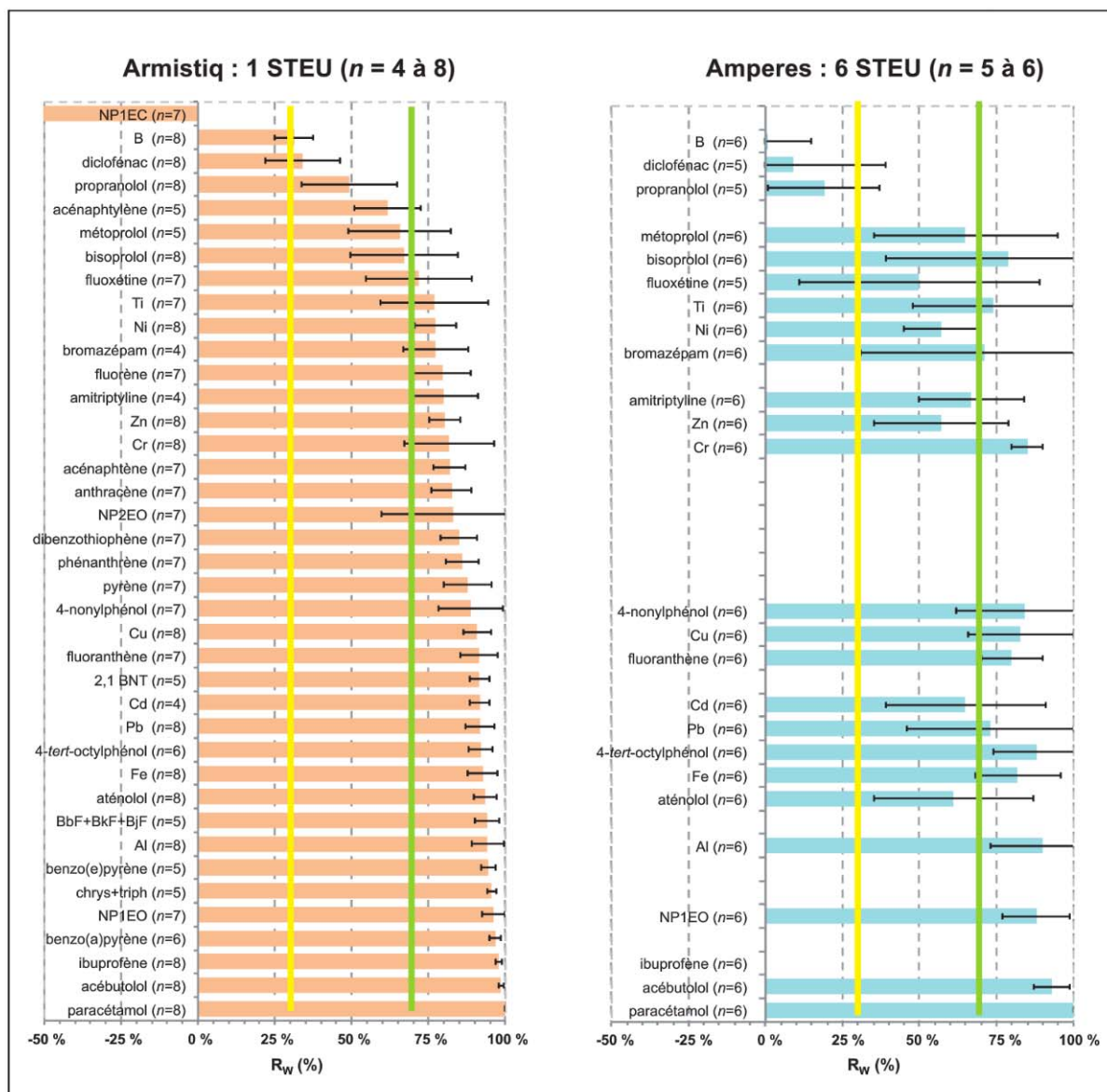
La modélisation consiste à créer une représentation virtuelle d'un système réel grâce à la résolution (par ordinateur) d'équations décrivant son fonctionnement. Cette représentation se prête à des expérimentations numériques ; ces prédictions sont appelées simulations. La modélisation présente l'avantage de permettre de multiplier les expériences avec un gain de temps, de moyens et d'efficacité par rapport à l'expérimentation sur système réel.

La modélisation permet donc d'explorer différents scénarios de fonctionnement d'une STEU et d'identifier les meilleures stratégies de fonctionnement. Pour les paramètres conventionnels, la modélisation a atteint un bon niveau de maturité et de représentativité des systèmes réels. Cet outil est très utilisé par les chercheurs et les ingénieurs à l'aide de différentes plateformes ou logiciels commerciaux [HAUDUC *et al.*, 2009].

En revanche, pour les micropolluants, ce type d'outil est encore au stade du développement [POMIÉS *et al.*, 2013 ; PLÓSZ *et al.*, 2012].

La modélisation nécessite des informations spécifiques, comme les paramètres des équations utilisées, pour calculer les efficacités et les vitesses de traitement. Il faut également fournir les données d'entrées du modèle, c'est-à-dire toutes les conditions opératoires et les concentrations de micropolluants en entrée de STEU. Dans le cas des modèles dynamiques (c'est-à-dire qui prennent en compte les variations des conditions de fonctionnement dans le temps), il est également nécessaire de détailler la dynamique des apports en micropolluants, par exemple la variabilité intrajournalière des concentrations en entrée et en sortie de STEU.

La modélisation des micropolluants en STEU a été initiée à Irstea dans le cadre du projet Armistiq.



NP1EO : 4-nonylphénol monoéthoxylate ; NP2EO : 4-nonylphénol diéthoxylate ; NP1EC : acide 4-nonylphénoxyacétique ; Chrys+Triph : chrysène + triphénylène ; 2,1 BNT : 2,1 benzo-naphtothiophène ; BbF+BkF+BjF : benzo(b+j+k)fluoranthène.

Figure 5. Rendements d'élimination file eau (R_w) - moyenne et écart type associé - pour des STEU boues activées à aération prolongée, avec à gauche les résultats du projet Armistiq [1 STEU échantillonnée 8 fois] et à droite les résultats du projet Ampères [six STEU échantillonnées une fois] (n = nombre de rendements R_w calculés) [CHOURBERT *et al.*, 2011 ; SOULIER *et al.*, 2011]

Dans cette étude, un rendement d'élimination file eau (R_w) moyen supérieur à 70 % a été obtenu pour 32 micropolluants ; sept micropolluants avaient un R_w moyen compris entre 30 et 70 %, et un micropolluant (le NP1EC) avait un rendement négatif (-110 %), car c'est un métabolite issu de la dégradation des alkylphénols polyéthoxylés [AHÉL *et al.*, 1987].

En comparaison, le projet Ampères avait permis de déterminer les rendements moyens (R_w) pour 36 substances (parmi les 53 recherchées dans ce travail) à partir de l'étude de six STEU boues activées

à aération prolongée (une campagne par STEU, sur 2 à 3 jours consécutifs). Dans ce travail, les rendements d'élimination des micropolluants ont été mesurés à plusieurs périodes de l'année sur la même STEU. Ainsi, nous avons déterminé quatre à huit valeurs de rendements pour 39 micropolluants, compte tenu des règles de calculs appliquées.

Pour la majorité des substances étudiées, les R_w moyens pour la STEU étudiée sont consistants avec les valeurs les plus élevées déterminées auparavant pour les six STEU boues activées à aération prolongée

du projet Amperes. Quelques micropolluants ont été mieux éliminés par la STEU étudiée en comparaison à celles des six STEU boues activées du projet Amperes, avec 25 à 30 % d'unités de rendements supplémentaires pour Cd, Pb, Zn, Ni, aténolol, fluoxétine, propranolol et diclofénac. Ces meilleures performances de traitement résultent probablement des très faibles concentrations en MES dans l'eau traitée ($MES < 5 \text{ mg/L}$) et des très faibles charges massiques appliquées, associées à des temps de séjour élevés (environ 50 jours), dans la STEU étudiée dans le projet Armistiq.

De plus, pour la STEU d'Armistiq, la variabilité des rendements d'élimination des micropolluants était généralement inférieure à 10 % pour 31 micropolluants bien ou très bien éliminés ($R_w > 70 \%$) (sauf NP2EO et 4-nonyl). Cette variabilité était un peu plus élevée, avec des coefficients de variation compris entre 20 et 35 %, pour sept micropolluants partiellement éliminés (R_w entre 30 et 70 %), dont trois bêta-bloquants et le diclofénac. Ainsi, les rendements obtenus sont peu variables pour une large majorité des micropolluants étudiés, et donc robustes, ce qui valide la démarche expérimentale et les règles de calcul des rendements proposés pour cette étude. De plus, pour la STEU étudiée, nous avons également démontré que les rendements sont probablement peu influencés par les modifications de conditions de fonctionnement comme la concentration en boues, la durée de présence d'oxygène ou la température, malgré des variations importantes appliquées (§ 1.1). En revanche, la variabilité des rendements observée

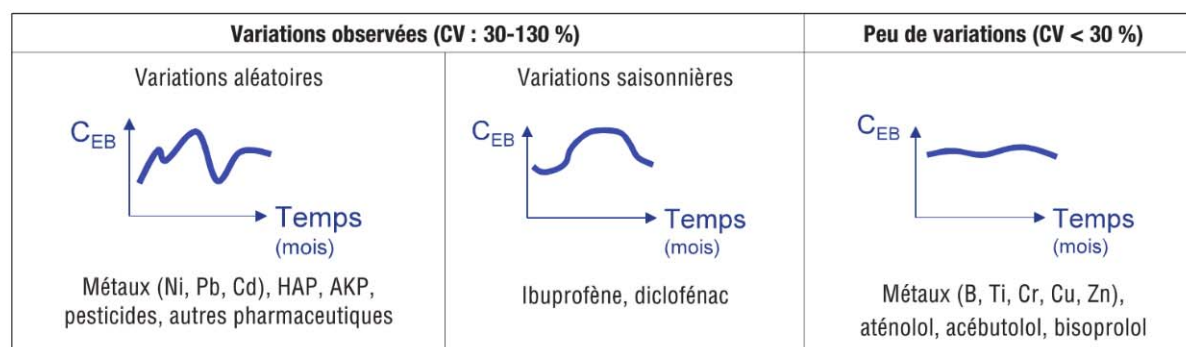
lors du projet Amperes résulte probablement des différences de concentrations en micropolluants dans les eaux usées brutes, de la configuration des STEU étudiées (par exemple : présence d'une zone d'anoxie ou anaérobie en tête, déphosphatation physico-chimique), ou bien des caractéristiques des boues liquides (texture, granulométrie) qui influencent la sorption [BARRET *et al.*, 2010].

2.2. Variabilité des concentrations en micropolluants

Les concentrations en micropolluants dans les eaux usées brutes de la STEU étudiée sont comprises dans la gamme des concentrations mesurées dans le cadre du projet Amperes [COQUERY *et al.*, 2011 ; SOULIER *et al.*, 2011]. La variabilité des concentrations a été déterminée, d'une part, par le calcul des coefficients de variations obtenus à partir des concentrations mesurées sur les échantillons moyens journaliers (variabilité au cours de l'année) et, d'autre part, à partir des quatre échantillons moyens 6 heures (variabilité journalière). Les résultats sont présentés dans les figures 6 et 7, respectivement.

2.2.1. Variabilité des concentrations au cours de l'année

Lors du suivi d'une année de la STEU étudiée, les variations des concentrations totales en micropolluants dans les eaux brutes ont été faibles ($< 30 \%$) pour cinq métaux (B, Ti, Cr, Cu, Zn) et trois bêta-bloquants (aténolol, acébutolol, bisoprolol). En revanche, les concentrations ont varié de façon importante, de 43 à 71 % (56 % en moyenne), pour



HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques ; AKP : alkylphénols.

Figure 6. Synthèse des variations temporelles des concentrations totales en micropolluants dans les eaux usées brutes (EB) sur une période d'un an au cours des huit campagnes (février 2011 - février 2012, $n = 8$). (CV : coefficient de variation)

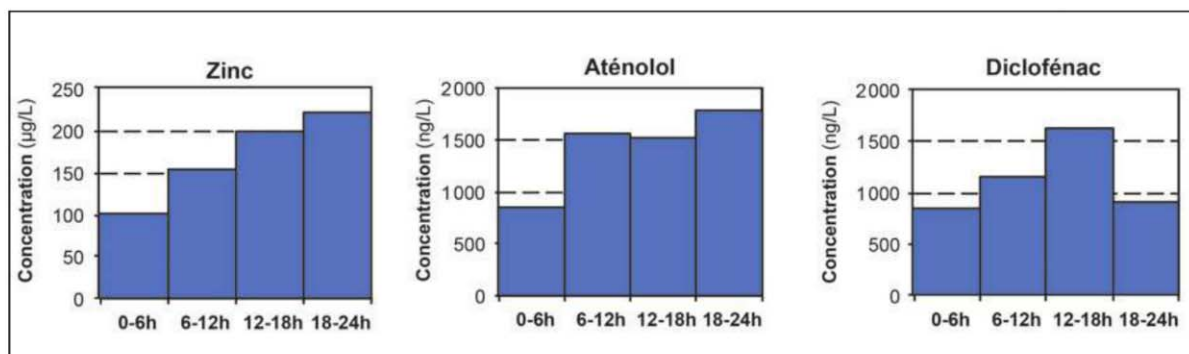


Figure 7. Variabilité des concentrations totales en micropolluants (Zn, aténolol, diclofénac) dans les eaux brutes de la STEU observée lors d'une campagne d'échantillonnage (concentrations mesurées dans les échantillons moyens 6 h durant 24 h)

les autres métaux, et de 35 à 131 % (69 % en moyenne) pour les autres micropolluants organiques. Les variations étaient aléatoires pour quelques métaux (Ni, Pb, Cd) et pour plusieurs substances organiques (HAP, AKP, pesticides, autres pharmaceutiques). Les variations étaient saisonnières pour l'ibuprofène et le diclofénac, avec des concentrations plus élevées l'été. Les variations de concentrations observées dans les eaux usées brutes sont en partie liées aux variations de MES pour les substances adsorbables (exemple : métaux, alkylphénols, HAP), mais elles découlent principalement des variations d'usages des micropolluants.

2.2.2. Variabilité journalière des concentrations

La variabilité journalière des concentrations en micropolluants a été déterminée en comparant les concentrations des quatre échantillons moyens 6 h prélevés en entrée et en sortie de STEU. Dans les eaux usées brutes, la variabilité des concentrations était importante (30 à 70 %) et différente selon les micropolluants. Les concentrations étaient environ deux fois plus élevées dans la période 6 h à 24 h en comparaison aux concentrations mesurées la nuit (0-6 h) pour plusieurs micropolluants comme le zinc, l'aténolol et le diclofénac (figure 7). Ces variations s'expliquent en partie par les modifications de concentrations en DCO brute et en MES, et sont fortement influencées par les usages locaux. Ces observations impliquent qu'il est important de documenter les concentrations en micropolluants des eaux usées brutes à différents moments de la journée dans l'objectif d'utiliser un modèle dynamique.

Dans les eaux usées traitées, la variabilité journalière des concentrations en micropolluants est généralement faible (< 20 %). Cette plus faible variabilité en sortie de STEU s'explique par la dilution de l'eau usée brute lors de son mélange dans le bassin d'aération (effet tampon), par le temps de séjour relativement long (environ 2 jours), et par les très faibles concentrations en matières en suspension.

2.3. Contribution de la sorption et de la biodégradation à l'élimination des micropolluants

Le tableau II présente les valeurs moyennes des rendements d'élimination pour la file eau (R_w) par code couleur, ainsi que les processus impliqués dans leur élimination (informations provenant de la comparaison de R_w et R_T fournies dans le tableau III).

La comparaison des rendements déterminés pour la file eau de la STEU (R_w) et pour la filière globale (R_T) a permis de déterminer le processus moteur de l'élimination pour chaque micropolluant comme nous l'avons expliqué dans l'encadré « calculs de rendements d'élimination » :

– la biodégradation seule explique l'élimination d'une dizaine de micropolluants, comme le paracétamol, l'acébutolol, l'aténolol et l'ibuprofène ; ces micropolluants sont caractérisés par des constantes cinétiques de biodégradation élevées (2 à 10 L/g MES/jour), et sont donc très bien éliminés. Le bisoprolol, le métoprolol, la sulfaméthoxazole et le nonylphénol sont caractérisés par des constantes cinétiques voisines de 1 à 2 L/g MES/jour, et sont bien éliminés. Le bromazépam et le diclofénac ont des constantes cinétiques

Famille	Micropolluants	Sorption Transfert dans les boues	Biodégradation Disparition du micropolluant recherché	Production Produit de l'oxydation biologique
11 métaux ^a	Al, Fe, Cu, Cd, Pb	●		
	Ti, Cr, Ni, Zn	●		
	B	○		
14 composés pharmaceutiques ^a	Acébutolol ^a , aténolol, bétaxolol, ibuprofène, paracétamol		●	
	Amitriptyline, fluoxétine	●	●	
	bromazépam		●	
	Bisoprolol, métoprolol, sulfaméthoxazole, diclofénac, roxithromycine ^b		●	
	Propranolol	●	●	
19 hydrocarbures aromatiques polycycliques ^a	Benzo(a)anthracène, chrysène + triphénylène, benzo(b+j+k)fluoranthène, benzo(e)pyrène	●		
	2,1 benzo-naphtothiophène, fluoranthène ^b	●	●	
	Pyrène	●		
	Phénanthrène ^b , anthracène ^b , acénaphthène, dibenzo(a,h + a,c)anthracène	●	●	
	Dibenzothiophène, fluorène ^b		●	
	Acénaphthylène	●		
5 alkylphénols	4- <i>tert</i> -octylphénol	●	●	
	4-nonylphénol monoéthoxylate		●	
	4-nonylphénol	○	●	
	4-nonylphénol diéthoxylate	●	●	
	Acide 4-nonylphénoxyacétique			●
4 pesticides ^c	Simazine, atrazine, diuron, isoproturon	○	○	

Codes couleur pour les rendements R_w

 < 30 %	 30 à 70 %	 70 à 90 %	 > 90 %
---	---	--	--

Code pour l'intensité des processus d'élimination : ● = majoritaire ; ○ = minoritaire (mais existant).

^a : rendement non calculable pour : Se (métal), bétaxolol (pharmaceutiques) et benzo(a)pyrène, pérylène, naphtalène, indéno(c-d)pyrène, benzo(g,h,i)peryène (HAP);

^b : substance susceptible de se volatiliser en plus de la biodégradation ;

^c : d'après le projet Amperes (moins de trois valeurs déterminées dans Armistiq).

(R_w) : Rendement d'élimination File Eau

Tableau II. Rendements d'élimination des micropolluants de la phase eau et processus impliqués

faibles (< 0,5 L/g MES/jour), et sont partiellement éliminés. Tous ces micropolluants sont peu adsorbables, car leur constante de sorption K_d est faible (< 0,1 L/g MES) ;

– la sorption seule explique le transfert et l'accumulation dans les boues des HAP comportant au moins quatre cycles aromatiques (sauf le fluoranthène et le 2,1 benzo-naphtothiophène) et des métaux (sauf le bore). Leurs coefficients de sorption sont très élevés ($K_d > 10$ L/g MES, voire 400 pour les plus adsorbables), et donc ces micropolluants sont bien et très

bien éliminés. Dans les eaux usées brutes, ces micropolluants sont le plus souvent déjà adsorbés aux MES, et leur concentration en phase particulaire est beaucoup plus élevée par rapport à la concentration en phase dissoute ;

– la sorption et la biodégradation (à la fois) concernent 12 micropolluants, dont trois substances pharmaceutiques (amitriptyline, fluoxétine, propranolol), deux alkylphénols (nonylphénol, octylphénol) et six HAP. Les coefficients de sorption et constantes de biodégradation de ces micropolluants ont des valeurs

Substance	Famille	Eaux usées brutes				Eaux usées traitées				Boues				Rendement R_w				Rendement R_r			
		Conc. totale ($S_{np} + X_{np}$)			n	Concentration dissoute (S_{np})			n	Conc. particulaire (X_{np})			n	Moyenne (%)	ET (%)	n	Moyenne (%)	ET (%)	n	Moyenne (%)	ET (%)
		Moyenne (ng/L, métaux µg/L)	CV (%)	n		Moyenne (ng/L, métaux µg/L)	CV (%)	n		Moyenne (ng/L MS, métaux µg/g MS)	CV (%)	n									
Bore (B)	Métaux	154	33	8		105	33	8		55,4	14	8		30	6	8	23	7	8		
Aluminium (Al)		1 205	65	8		10,9	40	8		6 372	15	8		94	5	8	-61	74	6		
Titane (Ti)		55,3	30	8		11,0	101	8		317	24	8		77	17	7	-70	69	5		
Chrome (Cr)		3,91	32	8		0,73	151	8		15,8	9	8		82	15	8	-19	21	6		
Fer (Fe)		736	53	8		19,4	30	8		4 105	13	8		93	5	8	-65	64	6		
Nickel (Ni)		6,67	43	8		1,30	25	8		14,2	5	8		77	7	8	14	29	7		
Cuivre (Cu)		99	23	8		5,97	75	8		437	6	8		91	4	8	-27	25	6		
Zinc (Zn)		147	26	8		23,7	23	8		601	10	8		80	5	8	-30	29	6		
Sélénium (Se)*		1,58	-	1		0,29	-	1		3,59	11	8		-	-	0	-	-	0		
Cadmium (Cd)		0,432	71	8		0,035	38	6		1,15	67	8		92	3	4	11	75	4		
Plomb (Pb)		4,97	49	8		0,218	33	8		21,6	10	8		92	5	8	-30	50	6		
Acébutolol	Médicaments	904	32	8		11,7	63	8		7,2	42	8		99	1	8	98	1	8		
Aténolol		1 603	11	8		109	68	8		6,3	58	5		93	4	8	93	4	8		
Bétaxolol *		12,2	102	5		1,0	-	1		1,5	0	2		97	-	1	96	-	1		
Bisoprolol		202	33	8		63,2	51	8		5,9	51	8		67	18	8	67	18	8		
Métoprolol		72,3	114	8		25,2	81	8		4,0	0	2		66	17	5	65	16	5		
Propranolol		285	37	8		134	28	8		191	66	8		49	16	8	32	17	8		
Amitriptyline		35,0	61	8		13,9	150	6		44,8	37	8		80	11	4	44	27	4		
Ibuprofène		11 179	38	8		251	85	8		19,6	37	6		98	1	8	98	1	8		
Paracétamol		292 093	52	8		64,0	73	3		35,6	42	7		100	0	8	100	0	8		
Diclofénaç		1 004	44	8		627	30	8		99,8	23	8		34	12	8	33	13	8		
Bromazépam		32,1	87	7		7,5	85	7		12,3	62	8		77	11	4	69	12	4		
Fluoxétine		79,2	74	8		16,5	41	7		102	38	8		72	17	7	30	31	7		
Sulfaméthoxazole		359	114	6		121	91	4		28	89	7		50	78	3	52	75	3		
Roxithromycine *		405	51	3		525	80	5		108	70	7		0	-	1	0	-	1		
Naphtalène *	HAP	42,2	90	5		4,4	37	3		8	77	7		77	-	1	60	-	1		
Dibenzothiophène		3,7	52	8		0,5	42	7		13	214	8		85	6	7	76	11	5		
Phénanthrène		28,8	47	8		3,4	23	8		132	199	8		86	5	7	58	16	5		
Anthracène		2,3	51	8		0,4	47	8		7	143	8		82	6	7	48	14	6		

Substance	Famille	Eaux usées brutes		Eaux usées traitées		Boues			Rendement R_w		Rendement R_T	
		Conc. totale ($S_{mp} + X_{mp}$)		Concentration dissoute (S_{mp})		Conc. particulaire (X_{mp})			Moyenne (%)	ET (%)	Moyenne (%)	ET (%)
		Moyenne (ng/L, métaux µg/L)	CV (%)	n	Moyenne (ng/L, métaux µg/L)	CV (%)	n	Moyenne (ng/g MS, métaux µg/g MS)				
Acénaphthylène	HAP	2,4	36	6	1,0	32	5	3	62	11	28	8
Acénaphthène		5,4	44	7	0,8	33	7	5	82	5	63	18
Fluorène		7,5	41	8	1,3	24	8	4	80	9	72	12
Fluoranthène		15,6	41	8	0,9	21	8	69	91	6	25	18
Pyrène		17,5	48	8	1,5	17	8	119	88	8	1	23
Benzo(a)anthracène		6,0	39	7	0,1	29	5	24	97	2	20	14
Chrysène + triphénylène		8,2	35	7	0,2	38	7	30	96	2	16	18
2,1 benzo-naphthothiophène		1,5	61	7	0,1	32	5	5	92	3	38	19
Benzo(b+j-k)fluoranthène		13,2	42	6	0,4	43	6	56	94	4	18	25
Benzo(e)pyrène		4,5	18	4	0,1	19	4	22	94	2	-19	12
Benzo(a)pyrène *		-	-	0	0,3	-	1	22	-	-	-	-
Pérylène *		-	-	0	-	-	0	10	-	-	-	-
Indéno(c-d)pyrène *		5,8	17	2	0,4	-	1	23	86	2	-16	4
Dibenzo(a,h + a,c)anthracène *		4,0	78	2	0,3	-	1	4	83	2	60	5
Benzo(g,h,i)peryène *	AKP	5,2	11	2	0,4	-	1	20	85	8	-2	26
4-tert-octylphénol		530	70	7	49	95	8	424	92	4	70	20
4-nonylphénol		1 724	44	8	139	42	8	646	89	11	76	13
4-nonylphénol monoéthoxylate		1 920	68	8	38	49	5	921	96	4	78	15
4-nonylphénol diéthoxylate		1 064	58	8	76	110	7	1 059	83	23	82	10
Acide 4-nonylphénoxyacétique		1 118	76	8	1 685	97	8	-	-110	214	-110	214
Atrazine *	Pesticides	160	112	6	331	212	6	40	72	-	72	-
Simazine *		105	131	5	58	158	4	50	-	-	-	-
Diuron *		279	128	6	99	81	6	34	69	35	67	37
Isoproturon *		100	42	3	55	34	3	14	58	-	59	-

R_w : rendement file eau ; R_T : rendement files eau + boue ; - : jamais quantifié ou non calculable ; * : micropolluants pour lesquels les résultats sont moins robustes (nombre de données de concentrations quantifiées ou de rendements calculés < 3) ; CV : coefficient de variation (ou écart type relatif, RSD) ; n : nombre de valeurs quantifiées ; ET : écart type.
Valeurs de rendement (R_w et R_T) également indiquées par code couleur : inférieures à 30 % en rouge (■) ; comprises entre 30 et 70 % en jaune (■) ; comprises entre 70 et 90 % en vert (■) ; supérieures à 90 % en bleu (■) ; non calculables (-).

Tableau III. Concentrations totales dans les eaux usées brutes, les eaux usées traitées, les boues, et rendements d'élimination (R_w et R_T) des 53 micropolluants étudiés pour le procédé à boues activées

intermédiaires, et donc ces micropolluants sont bien et très bien éliminés, sauf le propranolol qui est seulement partiellement éliminé ;

– seuls le bore, les quatre pesticides étudiés et le NP1EC sont peu adsorbables et peu biodégradables, ce qui explique qu'ils sont peu éliminés.

Les expérimentations en réacteurs fermés ont apporté des informations très précieuses sur le déroulement de chaque processus pour les 23 micropolluants organiques dopés (§ 1.3). Les coefficients de sorption (K_d) et les constantes cinétiques de biodégradation calculés sont représentés visuellement dans les figures 8a et 8b, et détaillés dans le tableau IV.

Nous constatons que les valeurs constantes de sorption K_d sont relativement similaires en aérobie ou en anoxie (figure 8a), et ne semblent donc pas être influencées par l'état d'oxydation de la boue.

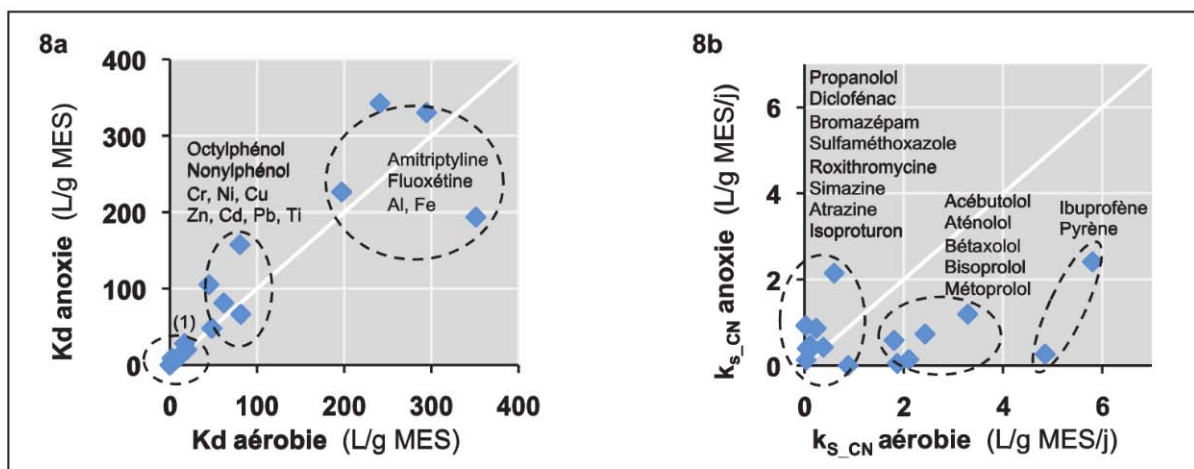
C'est principalement la phase dissoute qui est concernée par le processus de biodégradation des micropolluants (coefficients k_{S_CN}). On observe que les coefficients de biodégradation ont été les plus élevés en condition aérobie, et en présence de pollution carbonée et azotée. En anoxie, les valeurs des constantes ont été plus faibles d'un facteur 0,8 à 0,5 (figure 8b). Les constantes en présence de pollution azotée seule sont faibles, et sont encore beaucoup plus faibles en conditions endogènes (absence de substrat à dégrader en phase liquide). Ces résultats

démontrent que la biodégradation est principalement réalisée par un processus de cométabolisme : les micropolluants sont transformés au cours des réactions de dégradation des polluants conventionnels, plutôt qu'utilisés comme substrat de croissance par des micro-organismes lors d'un processus de biodégradation directe [POMIÈS *et al.*, 2013]. De plus, nous avons démontré que l'augmentation de la température dans le bassin d'aération influençait la biodégradation de quelques substances (métoprolol, ibuprofène, diclofénac et bromazépam), avec des constantes cinétiques multipliées par un facteur 2 à 3 pour une augmentation de 6 à 13 °C.

En revanche, les micropolluants de la phase particulaire ne sont pas dégradés pendant la durée de l'expérimentation. En effet, la concentration en phase particulaire (X_{mp}) reste presque constante (variation < 10 %), même en conditions aérobies. Cette observation démontre que la sorption est un frein à la biodégradation (non-disponibilité des micropolluants aux micro-organismes).

2.4. Possibilités d'amélioration de l'élimination des micropolluants

La première action à mener pour améliorer l'élimination de micropolluants consiste à minimiser la concentration en MES dans l'eau traitée, pour réduire les concentrations en micropolluants sorbables (organiques hydrophobes et métaux), et à minimiser la



(1) : acébutolol, aténolol, bétaxolol, bisoprolol, métoprolol, propranolol, ibuprofène, paracétamol, diclofénac, bromazépam, sulfaméthoxazole, roxithromycine, simazine, atrazine, isoproturon, diuron, B.

Figure 8. Constantes de sorption (K_d) en aérobie et en anoxie (8a) et coefficients de biodégradation en phase dissoute (k_{S_CN}) en aérobie et en anoxie (8b). Les noms des micropolluants correspondants aux constantes/coefficients sont également indiqués pour différents groupes (détails dans le tableau IV).

Log K _{ow}	K _d aérobic (L/g MES)				K _d anoxie (L/g MES)				k _{s-CN} aérobic (L/g MES/j)				k _{s-CN} anoxie (L/g MES/j)			
	Moyenne	CV (%)	n		Moyenne	CV (%)	n		Moyenne	CV (%)	n		Moyenne	CV (%)	n	
Bore (B)	0,65	29	4		0,58	21	4									
Aluminium (Al)	294	52	4		330	37	4									
Titane (Ti)	81,3	69	3		66,7	91	3									
Chromé (Cr)	48,1	18	4		48,2	19	4		(pas de biodégradation pour les métaux)							
Fer (Fe)	197	24	4		227	45	4									
Nickel (Ni)	10,1	20	4		10,1	21	4									
Cuivre (Cu)	44,8	39	4		105	134	4									
Zinc (Zn)	19,3	10	4		20,2	20	4									
Cadmium (Cd)	14,4	63	4		15,8	76	3									
Plomb (Pb)	61,8	43	4		81,5	18	4									
Acébutolol	0,03	66	3		0,03	64	3		3,29	72	3		1,20	103	4	
Aténolol	0,001	87	3		0,00	92	3		2,43	165	4		0,74	115	4	
Bétaxolol	0,06	121	3		0,09	123	3		1,81	108	4		0,59	50	3	
Bisoprolol	0,02	99	3		0,02	119	3		2,10	90	3		0,14	123	2	
Métoprolol	0,02	85	3		0,02	102	3		1,87	150	2		0,05	184	2	
Propranolol	0,24	99	3		0,35	122	3		0,04	—	1		0,13	77	3	
Amitriptyline	351	109	4		194	117	4		—	—	0		13,6	191	2	
Ibuprofène	0,06	162	4		0,20	165	4		5,80	64	4		2,41	92	4	
Paracétamol	0,54	200	2		0,60	200	2		6,72	74	3		7,19	89	2	
Diclofénac	0,29	36	4		0,30	37	4		0,38	69	3		0,43	—	1	
Bromazépam	0,58	133	4		0,41	113	4		0,78	68	3		7,72	176	2	
Fluoxétine	241	87	4		343	127	4		—	—	0		10,3	157	3	
Sulfaméthoxazole	0,02	27	4		0,05	139	4		0,60	171	2		2,15	57	2	
Roxithromycine	0,12	15	4		0,14	65	4		0,03	35	2		0,93	131	3	
Phénanthrène	372	66	4		579	107	4		0,15	—	1		—	—	0	
Pyréne	598	43	4		2 026	139	4		4,85	—	1		0,27	10	2	
4-terf-octylphénol	80,3	52	3		157	47	3		0,88	—	1		0,003	—	1	
4-nonylphénol	16,9	23	3		28	51	3		0,24	—	1		0,87	171	2	
Atrazine	0,02	36	4		0,02	54	4		0,11	21	2		0,47	136	3	
Simazine	0,07	108	4		0,07	115	4		0,06	—	1		0,40	161	4	
Diuron	0,16	42	4		0,15	82	4		—	—	0		0,57	152	2	
Isoproturon	0,03	36	4		0,03	28	4		0,10	37	2		0,36	157	4	

K_{ow} = coefficient de partage octanol/eau; CV : coefficient de variation.

Tableau IV. Coefficients de partition (K_d) et constantes cinétiques de biodégradation (k_{s-CN}) déterminés en pilote

concentration en azote ammoniacal dans l'eau traitée, pour améliorer l'élimination des micropolluants biodégradables (Choubert *al.*, ce numéro TSM).

Pour une STEU dont l'eau traitée contient un résiduel de DBO₅ et/ou d'ammonium, une augmentation de la durée de présence d'oxygène de 15 à 20 % permettrait d'augmenter le rendement d'élimination des micropolluants biodégradables de 5 à 8 unités pour les micropolluants bien éliminés (exemple : nonylphénol), et de 10 à 15 unités pour les micropolluants partiellement éliminés (exemple : acébutolol, aténolol, bétaxolol, ibuprofène, bisoprolol, métoprolol, diclofénac et bromazépam). Cependant, pour une STEU dont l'eau traitée contient de faibles concentrations en DBO₅ et en ammonium, la marge d'optimisation par l'aération est réduite. En effet, la dégradation des micropolluants se déroule à une vitesse très faible en conditions endogènes, et donc l'aération au-delà de la durée nécessaire au traitement du carbone et de l'ammonium apporte peu d'élimination supplémentaire. Pour les micropolluants adsorbables ou biodégradables (exemple : acébutolol, aténolol, bétaxolol, métoprolol, ibuprofène et paracétamol), l'augmentation de la concentration en MES dans le bassin d'aération conduirait à une faible augmentation du rendement d'élimination de quelques unités, moins de 5 % pour les micropolluants bien éliminés. Finalement, les simulations réalisées à l'aide du modèle ASM1-MIP ont montré que les concentrations de certains micropolluants pouvaient être réduites d'au plus 20 à 30 %.

Les modifications du fonctionnement de la STEU en vue de l'optimisation des micropolluants sont à adapter pour ne pas mettre en péril l'élimination des paramètres conventionnels. Ainsi, par exemple, sur certaines installations, une augmentation de la concentration en boue pourrait pénaliser la décantation secondaire ou la concentration en oxygène lors du fonctionnement de l'aération lorsque la STEU est proche de sa charge nominale.

Conclusions et perspectives

Les rendements d'élimination de 31 micropolluants quantifiés étaient assez peu variables au cours de

l'année d'étude sur une STEU boues activées à aération prolongée. *A contrario*, la variabilité au cours de l'année des concentrations en micropolluants dans les eaux usées brutes était assez élevée pour de nombreux micropolluants organiques (50 à 100 %), mais plus faible pour les métaux (30 %). Par ailleurs, des concentrations deux fois plus élevées ont été mesurées dans la journée (6 h à 24 h), par comparaison aux concentrations mesurées la nuit pour plusieurs substances (ex. : zinc, plomb, nonylphénol, propranolol, diclofénac). Il semble donc important de continuer à documenter la variabilité des concentrations en micropolluants des eaux usées brutes pour optimiser l'élimination des micropolluants en STEU.

La biodégradation explique l'élimination d'une dizaine de substances (ex. : paracétamol, acébutolol, aténolol, ibuprofène, nonyl- et octyl-phénol). La sorption seule explique le transfert dans les boues des HAP lourds et des métaux. La sorption et la biodégradation expliquent conjointement l'élimination d'une dizaine d'autres substances (ex. : propranolol et quelques HAP). Les rendements d'élimination mesurés s'expliquent par les valeurs des paramètres de sorption (> 10 L/g MES) pour les micropolluants adsorbables, et par les valeurs des constantes de biodégradation (> 1 L/g MES/jour) pour les micropolluants biodégradables. L'optimisation de l'élimination des micropolluants par les boues activées serait donc possible en augmentant le taux de boue ou la durée de présence d'oxygène dans les bioréacteurs. La démarche entreprise à l'échelle de la STEU et du pilote a permis de modéliser l'élimination de 23 micropolluants de manière satisfaisante. Le modèle prédit que le gain d'élimination des micropolluants que l'on peut escompter est assez faible. De plus, celui-ci concerne quelques micropolluants seulement (notamment fluorène, nonylphénol, certains bêtabloquants, diclofénac, paracétamol et ibuprofène). La diminution des concentrations dans les eaux traitées serait d'au plus 30 % ; elle différerait d'un micropolluant à un autre, en fonction des valeurs des paramètres de sorption et de biodégradation.

Les perspectives de ce travail concernent la modélisation de l'élimination des micropolluants par les

procédés à cultures fixées, ainsi que la modélisation pour les bioréacteurs à membranes. Les perspectives d'évolution à plus long terme concernent la prédiction des métabolites produits lors du traitement, et la prédiction de la toxicité des rejets, en couplage avec l'analyse de cycle de vie. En outre, l'utilisation de nouvelles techniques d'investigation chimiques ou microbiologiques permettrait la progression des connaissances sur les micro-organismes acteurs de la dégradation des micropolluants, ainsi que sur les voies métaboliques impliquées.

Bibliographie

AHEL M., CONRAD T., GIGER W. [1987] : « Persistent organic chemicals in sewage effluents. Determinations of nonylphenoxy carboxylic acids by high-resolution gas chromatography mass-spectrometry and high-performance liquid-chromatography ». *Environmental Science and Technology*; 21(7) : 697-703.

BARRET M., CARRERE H., LATRILLE E., WISNIEWSKI C., PATUREAU D. [2010] : « Micropollutant and sludge characterization for modeling sorption equilibria ». *Environmental Science and Technology*; 44(3) : 1100-1106.

BELL K.Y., BANDY J., BECK S., KEEN O., KOLANKOWSKY N., PARKER A.M., LINDEN K. [2012] : « Emerging Pollutants – Part II : Treatment ». *Water Environment Research*; 84(10) : 1909-1940.

CHOUBERT J.M., MARTIN-RUEL S., BUDZINSKI H., MIÈGE C., ESPERANZA M., SOULIER C., *et al.* [2011] : « Rendements d'élimination de micropolluants par les filières d'épuration conventionnelles et avancées : apports méthodologiques et résultats du projet de recherche Ampères ». *TSM*; 1/2 : 44-62.

CHOUBERT J.M., STRICKER A.E., MARQUOT A., GILLOT S., RACAULT Y., HÉDUI A. [2009] : « Updated ASM1 model parameter values for improved prediction of nitrogen removal in activated sludge processes: validation at 13 full-scale plants ». *Water Environment Research*; 81(9) : 858-865.

CLOUZOT L., CHOUBERT J.M., CLOUTIER F., GOEL R., LOVE N.G., MELCER H., *et al.* [2013] : « Perspectives on modelling micropollutants in wastewater treatment plants ». *Water Science and Technology*; 68(2), 448-461.

COQUERY M., POMIÈS M., MARTIN-RUEL S., BUDZINSKI H., MIÈGE C., ESPERANZA M., *et al.* [2011] : « Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux ». *TSM*; 1/2 : 25-43.

EYMERY F., CHOUBERT J.M., LEPOT B., GASPERI, J. LACHENAL J., COQUERY M. [2011] : *Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel*. Aquaref, 85 p.

Remerciements

Les auteurs remercient l'Office national de l'eau et des milieux aquatiques (Onema) pour son soutien financier au projet Armistiq. Les auteurs adressent également leurs remerciements à C. Brosse, D. Gorini, J. Iaciancio, P. Lepimpec, L. Richard, H. Sanejouand, S. Schiavone, C. Michard, M.J. Capdeville, E. Vray (Irstea), C. Gogot (Suez-Environnement), P. Labadie, P. Pardon, S. Augagneur (EPOC-LPTC, université Bordeaux 1) pour leurs contributions aux analyses chimiques ; ainsi qu'à K. Brimo et A. Lejeune pour leur aide précieuse à la modélisation et au traitement des données ; et enfin à C. Wisniewski (université Montpellier) pour ses conseils sur la biosorption.

HAUDUC H., GILLOT S., RIEGER L., OHTSUKI T., SHAW A., TAKACS I., WINKLER S. [2009] : « Activated sludge modeling in practice: an international survey ». *Water Science and Technology*; 60(8), 1943-1951.

HENZE M., GRADY C.P.L., GUJER W., MARAIS G.V.R., MATSUO T. [1987] : « A general model for single sludge wastewater treatment systems ». *Water Research*; 21(5) : 505-515.

KREUZINGER N., CLARA M., STRENN B., KROISS, H. [2004] : « Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater ». *Water Science and Technology*; 50(5) : 149-156.

McADAM E.J., BAGNALL J.P., SOARES A., KOH Y.K.K., CHIU T., SCRIMSHAW M.D., *et al.* [2011] : Fate of alkylphenolic compounds during activated sludge treatment: Impact of loading and organic composition. *Environmental Science and Technology*; 45, 248-254.

MARTIN-RUEL S., ESPERANZA M., CHOUBERT J.M., VALOR I., BUDZINSKI H., COQUERY M. [2010] : « On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants ». *Water Science and Technology*; 62(12) : 2970-2972.

PETRIE B., McADAM E.J., LESTER J.N., CARTMELL E. [2014] : « Assessing potential modifications to the activated sludge process to improve simultaneous removal of a diverse range of micropollutants ». *Water Research*; 62 : 180-192.

PLÓSZ B.G., BENEDETTI L., DAIGGER G.T., LANGFORD K.H., LARSEN H.F., MONTEITH H., *et al.* [2012] : « Modeling micropollutant fate in wastewater collection and treatment systems: status and challenges ». *Water Science and Technology*; 67(1) : 1-15.

POMIÈS M., CHOUBERT J.M., WISNIEWSKI C., COQUERY M. [2013]. « Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: A review ». *Science of the Total Environment*; 443 : 733-748.

SOULIER C., GABET V., LARDY S., LE MENACH K., PARDON P., ESPERANZA M., *et al.* [2011] : « Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration ». *TSM*; 1/2 : 63-77.

Résumé

J.M. CHOUBERT, M. POMIÈS, H. BUDZINSKI, M. ESPERANZA, K. LE MENACH, N. NOYON, C. CRÉTOLLIER, L. DHERRET, C. MIÈGE, M. COQUERY

Peut-on améliorer l'élimination des micropolluants des eaux usées en optimisant le procédé à boues activées ?

Cette étude visait à améliorer l'élimination des micropolluants en modifiant les conditions de fonctionnement du procédé boues activées à aération prolongée. Cette question a nécessité de mesurer les coefficients de sorption et les constantes de biodégradation (étude pilote), et de décrire la variabilité des concentrations dans les eaux usées brutes et les boues d'une installation en grandeur réelle. 53 micropolluants ont été étudiés (11 métaux et 42 substances organiques). Au total, huit campagnes d'échantillonnage de quelques jours ont été réalisées sur une durée d'un an, pour différentes conditions de fonctionnement de l'installation (concentration en boue, durée de présence d'oxygène, température). Les concentrations dans les eaux usées brutes ont varié de façon importante pour les substances organiques (50 à 100 %), mais moindre pour les métaux (30 %). Au cours d'une période de 24 heures, des concentrations deux fois plus élevées ont été mesurées dans la journée (6 h à 24 h), par comparaison aux concentrations mesurées la nuit pour plusieurs substances (ex. : zinc, plomb, nonylphénol, propranolol, diclofénac).

Nous avons démontré que la biodégradation explique l'élimination d'une dizaine de substances (ex. : paracétamol, acébutolol, aténolol, ibuprofène,

nonyl- et octyl-phénol). La sorption seule explique le transfert dans les boues des HAP lourds et des métaux. La sorption et la biodégradation expliquent conjointement l'élimination d'une dizaine d'autres substances (ex. : propranolol et quelques HAP). En complément, nous avons démontré que la biodégradation se déroule principalement en condition aérobie, surtout en présence simultanée de DCO et d'azote ammoniacal dans le bioréacteur, et avec une vitesse moindre en présence d'azote seul et très faible en phase endogène. Nous avons mesuré une faible dégradation des micropolluants une fois adsorbés sur les boues (< 10 %).

Le modèle ASM1-MIP a été élaboré pour le procédé étudié, et ses prévisions représentent l'évolution temporelle des concentrations mesurées en sortie de STEU, en prenant en compte la variabilité des concentrations. Son utilisation a permis d'évaluer l'impact de l'augmentation de la concentration en boue (pour optimiser la sorption et la biodégradation), d'une plus grande durée d'aération (pour optimiser la biodégradation), et des variations de température. Le modèle prédit que les concentrations de certains micropolluants dans les eaux traitées pourraient être réduites d'au maximum 30 % en modifiant le fonctionnement des boues activées.

Abstract

J.M. CHOUBERT, M. POMIÈS, H. BUDZINSKI, M. ESPERANZA, K. LE MENACH, N. NOYON, C. CRÉTOLLIER, L. DHERRET, C. MIÈGE, M. COQUERY

Could we improve the removal of micropollutants of urban wastewater with existing activated sludge process?

This study aimed at improving the removal of micropollutants by modifying the operating conditions of nitrifying/denitrifying activated sludge plant. To answer this question, we measured the sorption coefficients of micropollutants (pilot-scale experiment), and also the biodegradation kinetics constants. We determined the variability of concentrations in wastewaters and sludge for 53 micropollutants (11 metals and 42 organic micropollutants). Eight sampling periods of 1 or 2 days were carried out during 1 year, under different operating conditions (sludge concentration, daily aerobic time and temperature).

The concentrations of organic micropollutants in wastewaters and sludge were highly variable (50 to 100%). They were less variable for metals (about 30%). During daytime (6 h à 24 h), the concentrations of some micropollutants (ex. zinc, plomb, nonylphénol, propranolol, diclofénac) were 2 times higher than at night. Hence, for good quality modeling, it is necessary to improve our knowledge on micropollutants concentrations variability in wastewater and sludge. We demonstrated that biodegradation could explain removal of 10 micropollutants (ex. paracetamol, acetubolol, atenolol, ibuprofene, nonyl- and octylphenol).

Sorption and biodegradation contributed together to the removal of 10 other micropollutants (ex. propranolol and some PAHs). Sorption onto sludge explained removal of heavy PAHs and metals. We also showed that biodegradation mainly occurred under aerobic conditions and when both COD and ammonium are removed in a bioreactor. A lower removal rate was recorded when only ammonium was present; removal was also very low under endogenous conditions. Moreover, we measured low degradation for micropollutants that were adsorbed onto sludge (< 10%). The model ASM1-MIP was set-up for the studied process. The predicted concentrations in effluent were close to the measured concentrations, taking into account the variability in the influent. This model was used to predict the possible modification of micropollutants concentrations due to an increase of sludge concentration (to improve sorption and biodegradation), or aerobic time (to improve biodegradation); and to study the influence of temperature change. The model predicted that effluent concentrations of some micropollutants could be reduced by up to 30% by modifying the operation of activated sludge process.