Élimination des polluants émergents dans les rejets de STEP

2. Étude expérimentale des processus de sorption sur le charbon actif

■ R. MAILLER[1], J. GASPÉRI[1], Y. COQUET[2], C. DEROME[1], A. BULETÉ[3], E. VULLIET[3], A. BRESSY[1], G. VARRAULT[1], G. CHEBBO[1], V. ROCHER[4]

Mots-clés : adsorption, charbon actif en poudre, matière organique, résidus pharmaceutiques
Keywords: adsorption, organic matter, pharmaceuticals, powdered activated carbon

Introduction

La présence de nombreux micropolluants émergents, notamment les résidus médicamenteux, les produits cosmétiques, les pesticides ou les acides perfluorés, a été mise en évidence dans les eaux de rejet de station d'épuration (STEP) [MIÈGE *et al.*, 2009 ; LOOS *et al.*, 2013]. Même si certains composés hydrophobes, volatils ou biodégradables sont significativement abattus par les traitements conventionnels [RUEL *et al.*, 2012 ; MAILLER *et al.*, 2014], de nombreux autres micropolluants sont peu ou pas affectés par ces traitements. Ainsi, la communauté technique explore différentes stratégies de réduction de la contamination. Parmi elles, la mise en place de traitements tertiaires dédiés à l'élimination des micropolluants constitue une option sérieuse. En particulier, l'adsorption sur charbon actif apparaît comme une technologie très flexible, efficace et relativement bon marché [ABEGGLEN et SIEGRIST, 2012].

Dans ce contexte, le Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne (Siaap) et le Laboratoire eau environnement et systèmes urbains (Leesu) étudient, en collaboration avec les équipes de la Saur, le procédé CarboPlus. Ce procédé, proposé par la société Stereau, utilise le charbon actif en lit fluidisé pour adsorber les micropolluants. Une étude menée à l'échelle industrielle a permis de caractériser les performances de ce procédé dans le cas d'une alimentation avec du charbon actif en poudre (CAP) [MAILLER *et al.*, 2014 ; ROCHER *et al.*, 2016], étude actuellement poursuivie avec une alimentation en charbon actif micrograin (CAµG).

Parallèlement à ce suivi industriel, des expérimentations sont menées à l'échelle du laboratoire afin d'améliorer notre compréhension et nos connaissances sur les processus de sorption des micropolluants sur le charbon actif, et en particulier sur le CAP. Trois axes de recherche ont été définis *(figure 1)*. Le premier axe concerne l'étude de l'influence des propriétés du charbon actif sur les processus de sorption. Il s'agit d'étudier pour un panel de charbons actifs les liens existant entre leurs propriétés morphologiques et texturales, et leurs capacités d'adsorption des micropolluants.

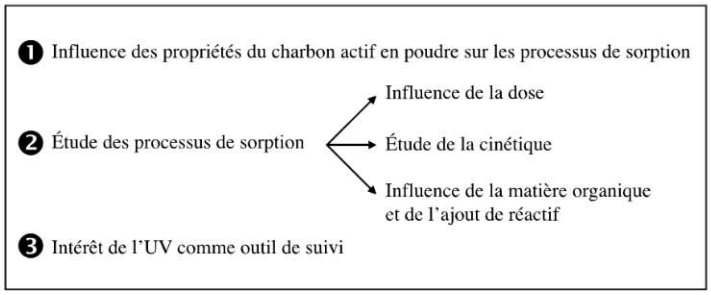


Figure 1. Axes de recherche définis dans le cadre de cette étude expérimentale

[1] Leesu – Université Paris-Est – UMR MA 102 – 61, avenue du Général-de-Gaulle – 94010 Créteil cedex.
[2] Saur, Direction de la recherche et développement – 1, rue Antoine-Lavoisier – 78064 Guyancourt.
[3] Institut des sciences analytiques (ISA) – 5, rue de la Doua – 69100 Villeurbanne.
[4] Siaap, Direction du développement et de la prospective – 82, avenue Kléber – 92700 Colombes.

Le deuxième axe de recherche concerne l'étude fine des processus de sorption. Il s'agit :
– d'étudier l'influence de la dose de CAP appliquée sur l'élimination des micropolluants ;
– de déterminer les cinétiques de sorption des micropolluants ;
– et d'étudier le rôle de la matrice organique et des réactifs potentiellement ajoutés sur les processus de sorption.
Le troisième axe de recherche vise à évaluer le potentiel d'utilisation de la mesure de l'absorbance UV dans le cadre d'un suivi du fonctionnement de ce type de procédé. L'objectif est de déterminer dans quelle mesure le suivi UV, rapide et peu coûteux, peut constituer un outil d'évaluation des performances et/ou de régulation des injections de CAP.
Cet article constitue une synthèse des expérimentations menées à l'échelle du laboratoire. La première partie est dédiée à la présentation des outils physico-chimiques utilisés (caractérisation physique des CAP et dosage chimique sur les matrices solubles) et des différents protocoles expérimentaux développés dans le cadre de cette étude. La seconde partie, dédiée à la présentation et à la discussion des résultats, est scindée en trois sous-parties respectivement consacrées aux trois axes de recherche.

1. Matériel et méthodes

1.1. Présentation des charbons étudiés

Onze charbons actifs ont été étudiés : DaCarb (PB 170, PB 170-400 et PC 1000), Chemviron (WP 235, Carbsorb 28 et Cyclecarb 305), Norit (W 35 et SA Super) et Jacobi (LP 39, MP 25 et Hydro XP 17). Ces charbons sont reconnus pour leur affinité forte pour les micropolluants organiques, mais leur usage en eaux usées n'a fait, à notre connaissance, le sujet d'aucun article scientifique.

1.2. Outils de caractérisation morphologique des charbons

Différents paramètres morphologiques tels que la surface spécifique (m^2/g), le volume poreux (mL/g), la répartition de la porosité et la masse volumique apparente (g/cm^3) ont été déterminés sur l'ensemble des charbons. De plus, la répartition granulométrique et l'efficacité sur les micropolluants en eaux usées ont été caractérisées pour quatre CAP : le PB 170, le W 35, le WP 235 et le PC 1000.
Ces différents paramètres physiques ont été mesurés au laboratoire Transformation intégrée de la matière renouvelable de l'université de technologie de Compiègne (UTC). La surface spécifique et la répartition volumique et surfacique de tailles de pores ont été mesurées à l'aide d'un appareil ASAP 2010 Micromeritics équipé d'un poste de dégazage et d'un poste d'analyse d'isothermes d'adsorption gazeuse (azote). Les échantillons de charbon neuf ont été dégazés au moins 12 h avant analyse. Chaque échantillon (environ 100 mg) est placé dans un tube plongé dans un Dewar rempli d'azote liquide afin de descendre la température et favoriser l'adsorption de l'azote. Les résultats correspondent à la surface spécifique en m^2/g de chaque échantillon obtenue selon la méthode BET des isothermes d'adsorption (Brunauer, Emmett et Teller). La répartition de taille de pores est déterminée par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH), par analyse de la courbe de désorption du même gaz, sur le même appareil. Cette méthode permet également de déterminer les volumes micro et mésoporeux de chaque échantillon.
La masse volumique apparente a été déterminée en pesant à l'aide d'une balance de précision un volume de charbon de 50 à 100 mL, mesuré à l'aide d'une éprouvette de 100 mL. Le charbon est introduit par petites doses (10 mg) et tassé tous les 10 mL afin de minimiser le vide entre les particules.
La répartition granulométrique des quatre CAP a été mesurée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 Malvern équipé d'une cellule de dispersion solide. Chaque analyse correspond à l'accumulation de 15 000 mesures de diffraction de la lumière sur le détecteur. Au moins trois répétitions ont été effectuées par échantillon.

1.3. Paramètres suivis et outils analytiques

Pour tous les échantillons, les paramètres suivants ont été mesurés sur la phase dissoute : l'absorbance UV à 254 nm, la concentration en carbone organique dissous (COD) et la concentration de 15 résidus pharmaceutiques et pesticides. Les micropolluants organiques ont été analysés par l'Institut des sciences analytiques du CNRS (Villeurbanne, 69), le COD au

laboratoire du Siaap (accrédité Cofrac) et l'absorbance UV à 254 nm a été effectuée au Leesu (Créteil, 94). Les méthodes analytiques sont données dans ROCHER et coll. [2016, ce numéro].

De plus, des analyses de spectroscopie de fluorescence 3D ont été réalisées au Leesu. Elles permettent de générer une matrice tridimensionnelle et de la représenter par un spectre 3D qui contient simultanément l'ensemble des spectres d'excitation et d'émission de la matière organique dissoute (MOD) contenue dans un échantillon. Cette méthode permet une discrimination aisée de la MOD et de ses différentes composantes qui ne fluorescent pas dans les mêmes zones du spectre. La description détaillée de la spectroscopie de fluorescence 3D est donnée dans HUDSON et coll. [2007]. Les mesures ont été effectuées sur un spectrofluoromètre Jasco FP-8300 équipé d'une cuve en quartz de 1 cm.

1.4. Descriptif des différents protocoles expérimentaux

Toutes les expériences se sont déroulées sur le site de la direction du développement et de la prospective du Siaap (Colombes, 92). Les eaux nécessaires ont été prélevées ponctuellement à l'aide de flacons en verre préalablement lavés selon un protocole classique pour analyse des micropolluants organiques, et ont été utilisées le jour même afin d'éviter toute évolution. Les échantillons ont été ensuite filtrés (GF/F 0,7 µm) sur filtres en fibres de verre puis envoyés pour analyse.

1.4.1. Comparaison de l'efficacité des CAP

Pour caractériser l'efficacité des quatre CAP (PB 170, WP 235, W 35 et PC 1000), 10 mg/L de chaque charbon ont été mis en contact avec 1 L d'eau de rejet de la Step Seine Centre (SEC, Colombes, 240 000 m^3/j) sous agitation et pendant 45 min. Le temps de contact de 45 min a été sélectionné d'après des tests préliminaires. Il permet des abattements élevés tout en conservant un temps de contact relativement limité. Les abattements obtenus en bécher en 45 min sont proches, bien que légèrement inférieurs, de ceux obtenus sur le pilote. Cela s'explique essentiellement par la masse du charbon usagé au sein du pilote CarboPlus qui induit une amélioration des performances comparativement à ce qui est obtenu en bécher avec la dose seule. Après filtration, l'eau initiale et l'eau ayant été en contact avec les charbons ont été filtrées et transmises aux laboratoires d'analyses.

1.4.2. Dose et cinétique d'adsorption

Parmi les quatre CAP testés, le PB 170 a été sélectionné au vu de ses performances. Afin d'évaluer la relation entre dose de CAP neuf, temps de contact et abattement des micropolluants, deux expériences ont été menées en parallèle. Tout d'abord, 10 mg/L de PB 170 ont été mis en contact sous agitation avec de l'eau de rejet de SEC (1 L) à différents temps de contact (5 - 10 - 30 - 45 et 60 min), en restant dans une gamme réaliste par rapport à ce qui se passe dans le pilote. Cela nous permet de tracer la cinétique d'adsorption des micropolluants recherchés pour le rejet SEC. Ensuite, trois doses du même CAP (5 - 10 - 20 mg/L) ont été mises en contact avec de la même eau de rejet (1 L) pendant 45 min.

1.4.3. Matière organique et adsorption

• Influence de la matière organique endogène présente dans les eaux résiduaires urbaines

La matière organique joue un rôle important dans le processus d'adsorption, car elle induit une compétition avec les micropolluants organiques [MATSUI *et al.*, 2003 ; DE RIDDER *et al.*, 2011 ; DELGADO *et al.*, 2012]. Même si ces phénomènes ont surtout été observés dans le cas des eaux de surface et de la matière organique naturelle, ils l'ont également été récemment dans des matrices plus complexes comme les eaux usées [MARGOT *et al.*, 2013 ; ALTMANN *et al.*, 2014]. Pour évaluer l'influence de la matrice organique sur le processus de sorption, des cinétiques d'adsorption en bécher ont été réalisées sur différentes eaux de Step. Ainsi, 10 mg/L de PB 170 ont été mis en contact sous agitation avec de l'eau de sortie de décantation, de sortie de traitement biologique du carbone (SEC) et de rejet de Step (SEC et Seine Aval [SAV, Achères, 78]), pendant 45 min.

Ces différentes eaux ont également fait l'objet d'une caractérisation par spectroscopie de fluorescence 3D, avant et après contact avec le CAP. L'interprétation des spectres a été effectuée en utilisant les fluorophores définis par PARLANTI et coll. [2002], comme indiqué sur la *figure* 2. Les bandes α, α' et β correspondent à des substances de type humique, la

bande γ correspond à des protéines de type tyrosine et δ à des protéines de type tryptophane. Ensuite, les indices de pic I1, I2, I3 et I4 [VACHER, 2004], correspondant respectivement aux rapports d'intensité des bandes α', β, γ et δ avec la bande α, ont été calculés. Enfin, les indices d'humification (HIX) et d'activité biologique (BIX) ont également été déterminés. Le HIX correspond, pour une longueur d'onde d'excitation de 250 nm, au rapport des intensités moyennes entre 435 et 480 nm et entre 300 et 345 nm en émission, alors que le BIX correspond au rapport entre les intensités à 380 et 430 nm en émission, pour une longueur d'onde d'excitation de 310 nm.

• Influence du méthanol résiduel présent dans les Step équipées de biofiltres postdénitrifiants

Lors de l'étape de postdénitrification au sein des stations de SEC et SAV, l'apport d'une source de carbone est nécessaire aux micro-organismes épurateurs, c'est pourquoi du méthanol est injecté en continu. Une concentration résiduelle de ce composé est constatée dans l'eau traitée (rejet). D'un point de vue opérationnel, il est nécessaire d'étudier l'éventuel impact de cette concentration résiduelle de méthanol sur l'adsorption des micropolluants par charbon actif, dans l'optique d'une mise en œuvre de ce type de traitement tertiaire à grande échelle. Pour cela, trois cinétiques ont été réalisées avec une eau de rejet SEC seule ou dopée en méthanol (6 et 12 mgC/L), en présence de 10 mg/L de PB 170. Une cinétique d'adsorption du méthanol (12 mgC/L) dans de l'eau ultra pure a également été réalisée pour déterminer si ce composé était adsorbable.

• Influence de la présence de chlorure ferrique dans le lit de charbon

Au sein du procédé CarboPlus, en configuration poudre, du chlorure ferrique est ajouté en continu afin de permettre le maintien du lit de CAP. Ce composé est généralement utilisé afin de faciliter la décantation des particules en les déstabilisant par annulation des charges de surface. Il est ainsi envisageable qu'il modifie ou influence le processus de sorption des micropolluants. Pour le démontrer, trois cinétiques ont été effectuées avec de l'eau de rejet de SEC, une avec charbon actif seul, une avec chlorure ferrique seul et une avec les deux ensemble. La dose de charbon était de 10 mg/L (PB 170), celle de chlorure ferrique était similaire à celle du pilote (2,5 $gFeCl_3/m^3$), le volume d'eau de 1 L et le temps de contact de 45 min.

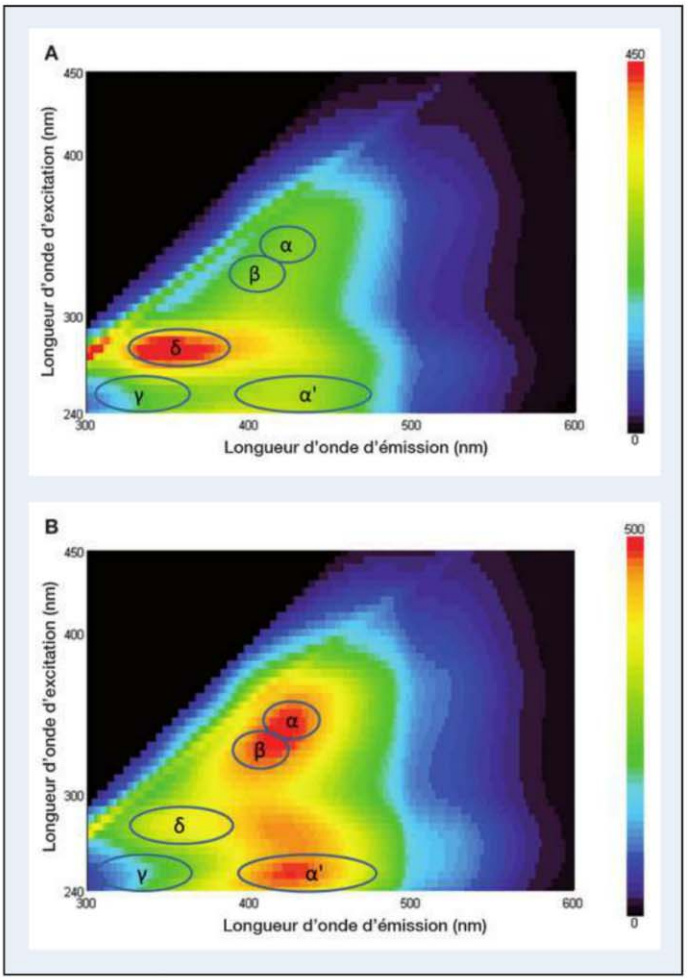


Figure 2. Exemples de spectres de fluorescence 3D de l'eau de sortie de décantation (A) et de rejet (B) de Seine Centre après dilution, avec les différents fluorophores étudiés (émission en abscisse, excitation en ordonnée)

2. Résultats et discussions

2.1. Influence des propriétés du CAP sur les processus de sorption

Quatre CAP ont fait l'objet d'une caractérisation complète, dont les résultats sont présentés dans le *tableau I*, incluant les abattements des résidus de médicaments obtenus à une dose de 10 mg/L pendant 45 min.

Bien qu'il ne s'agisse que d'une expérience ponctuelle, une tendance assez claire et commune à la majorité des composés se dégage. Le PB 170 permet d'obtenir les abattements les plus importants pour 13 des 15

	PB 170	WP 235	W 35	PC 1000
Fournisseur	DaCarb	Chemviron	Norit	DaCarb
Matériau	Bois	Houille	Tourbe	Noix de coco
Masse volumique apparente (g/cm^3)	0,30	0,38	0,33	0,54
Surface spécifique BET (m^2/g)	957 ± 28	909 ± 30	768 ± 19	458 ± 14
Répartition surface par taille de pores (micro, méso, macropores*)	54 % - 35 % - 11 %	53 % - 31 % - 16 %	45 % - 45 % - 10 %	59 % - 29 % - 12 %
Volume micro et mésoporeux (mL/g)	0,5066	0,4841	0,4876	0,2435
Granulométrie (µm) d10 - d50 - d90	3,4 - 16,2 - 58,9	3,4 - 18,0 - 58,0	3,2 - 19,4 - 86,2	3,7 - 31,7 - 129,4
	Abattement en micropolluants (%) (10 mg/L de CAP, temps de contact 45 min)			
Somme15 micropolluants	61 %	53 %	51 %	32 %
Diclofénac	32 %	22 %	28 %	5 %
Carbamazépine	63 %	44 %	48 %	16 %
Propranolol	81 %	76 %	70 %	46 %
Triméthoprime	46 %	36 %	33 %	10 %
Abattement UV-254	12 %	6 %	10 %	2 %

*Micropores < 2 nm, mésopores : 2 à 50 nm et macropores > 50 nm.

Tableau I. Caractérisation et performances des quatre charbons actifs en poudre (CAP) testés

composés détectés, et le PC 1000 est quasiment toujours celui qui élimine le moins les micropolluants. Les WP 235 et W 35 semblent avoir des performances très proches et légèrement plus faibles que le PB 170. Globalement, les abattements obtenus pour la somme des 15 composés recherchés sont de 61 %, 53 %, 51 % et 32 % respectivement pour les PB 170, WP 235, W 35 et PC 1000.

Il existe une relation directe entre la surface spécifique des CAP (600 et 1 500 m^2/g) et les performances épuratoires des charbons actifs [ÇEÇEN et AKTAS, 2012]. La répartition de cette surface entre les différentes catégories de pores (micropores < 2 nm, mésopores 2 à 50 nm et macropores > 50 nm) est également un paramètre important. Cette répartition est particulièrement importante en présence de matière organique, car cette dernière entre en compétition avec les micropolluants, de façon directe ou en bloquant l'accès aux pores [NEWCOMBE *et al.*, 2002 ; YU *et al.*, 2008]. Ainsi, une structure mésoporeuse, caractérisée par une répartition large de tailles de pores, permettrait de réduire ces phénomènes de compétition avec la MOD [EBIE *et al.*, 2001].

Parmi les quatre CAP, le PB 170 et le WP 235 ont des profils de porosité identiques, de type mésoporeux, et des surfaces spécifiques proches et élevées, alors que le W 35 et, dans une plus forte mesure, le PC 1000 ont des profils différents et des surfaces spécifiques plus faibles. Le premier est fortement mésoporeux, avec 45 % de la surface provenant de ce type de pores, alors que le second est plutôt microporeux, avec 59 % de la surface dus aux micropores. Trois des charbons testés ont des masses volumiques apparentes proches, entre 0,30 et 0,40 g/cm^3, alors que le PC 1000 est plus lourd (0,54 g/cm^3). D'après les tests granulométriques, le PB 170 et le WP 235 ont des profils de tailles de particule semblables. De plus, les deux autres CAP ont une répartition de tailles plus large et un diamètre médian un peu plus grand. C'est particulièrement le cas avec le PC 1000 qui se détache des autres avec des valeurs de médiane et de dernier percentile deux fois plus grandes que pour le PB 170 et le WP 235.

Pour les quatre CAP ayant fait l'objet d'une caractérisation complète, les performances semblent assez bien corrélées avec la surface BET *(figure 3A)*. Plus la surface spécifique BET du charbon est grande plus l'abattement obtenu en micropolluants est élevé.

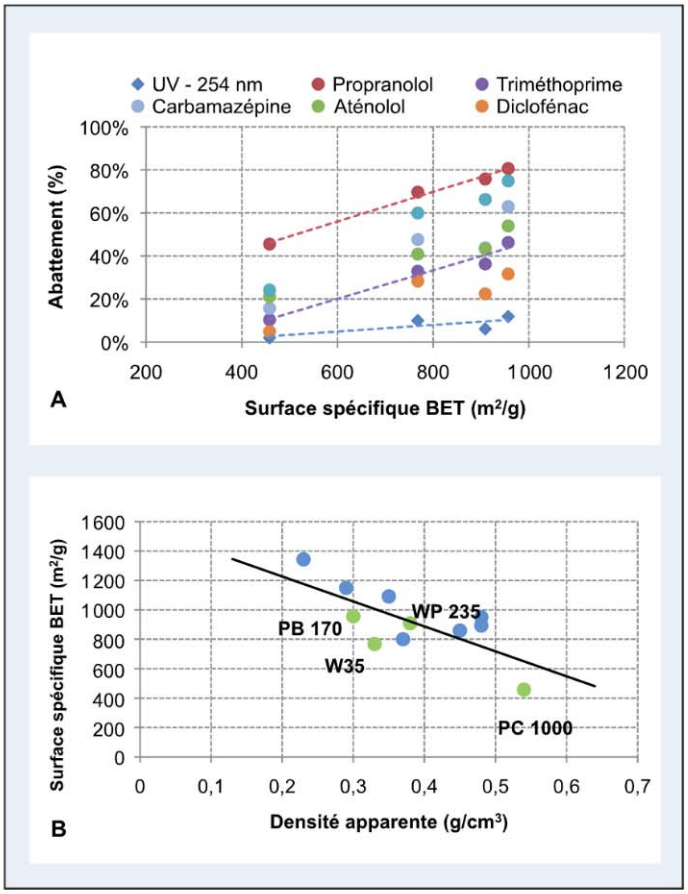


Figure 3. Corrélation entre la surface spécifique BET d'un charbon et son efficacité vis-à-vis des micropolluants organiques (A), et lien avec sa masse volumique apparente (B)

Cette surface BET apparaît elle-même étroitement liée à la masse volumique apparente des charbons, puisque les charbons les plus légers sont également ceux qui possèdent les surfaces BET les plus grandes. Dans la mesure où la masse volumique apparente pourrait servir d'indicateur de la surface spécifique et qu'elle est beaucoup plus simple à mesurer, ce lien a été vérifié sur une plus large gamme de charbons actifs (11 CAP). Au total, sur 11 charbons de différentes natures, cette observation est confirmée *(figure 3B)*.

Au-delà de la surface spécifique, il faut également tenir compte de la granulométrie du charbon. À surface spécifique BET et répartition de taille de pores équivalentes, un charbon de plus faible taille sera théoriquement plus performant à un temps de contact donné puisque la cinétique d'adsorption sera plus rapide pour lui. Cependant, la différence de granulométrie pour laquelle ce phénomène est significatif reste à déterminer.

2.2. Étude des processus de sorption

2.2.1. Influence de la dose et cinétique d'adsorption

La *figure 4* synthétise les résultats de l'expérimentation visant à évaluer l'influence du temps de contact et de la dose de CAP sur l'abattement des micropolluants.

Le CAP étant très fin (< 50 µm), la cinétique d'adsorption est théoriquement très rapide. Bien que l'équilibre ne soit pas encore atteint après 60 min de contact, on observe peu de différences d'abattement entre 30, 45 et 60 min, indiquant la proximité de l'équilibre. Pour de nombreux composés comme l'atrazine, le sulfaméthoxazole ou l'ofloxacine, l'abattement obtenu après seulement 5 min de contact

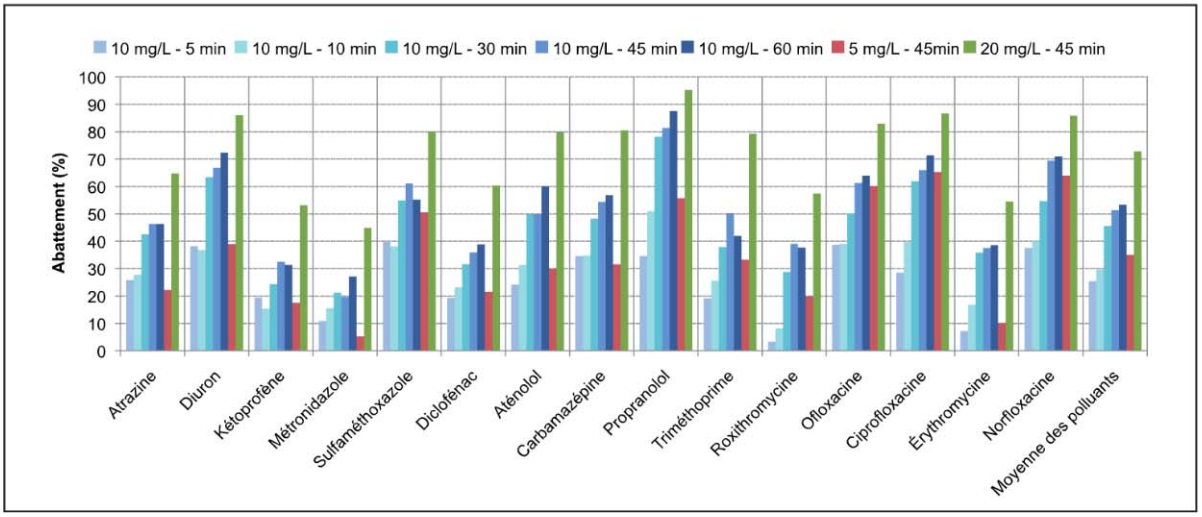


Figure 4. Cinétiques d'adsorption des résidus médicamenteux présents dans les eaux de rejet de station d'épuration (STEP)

représente plus de la moitié de l'abattement à 60 min, confirmant la cinétique très rapide. Au contraire, l'érythromycine et la roxithromycine semblent avoir une cinétique plus lente, probablement due à leur masse molaire plus grande que les autres composés.

Comme cela a été observé à l'échelle industrielle avec le pilote CarboPlus [ROCHER *et al.*, 2016, ce numéro] et rapporté dans la littérature [SNYDER *et al.*, 2007 ; BOEHLER *et al.*, 2012 ; MARGOT *et al.*, 2013], la dose de charbon actif mise en contact avec l'eau de rejet a une grande importance. Logiquement, une dose plus forte conduit à des abattements de micropolluants plus importants, même s'il ne s'agit pas d'une relation linéaire puisqu'un doublement de la masse de charbon n'induit pas un doublement de l'abattement.

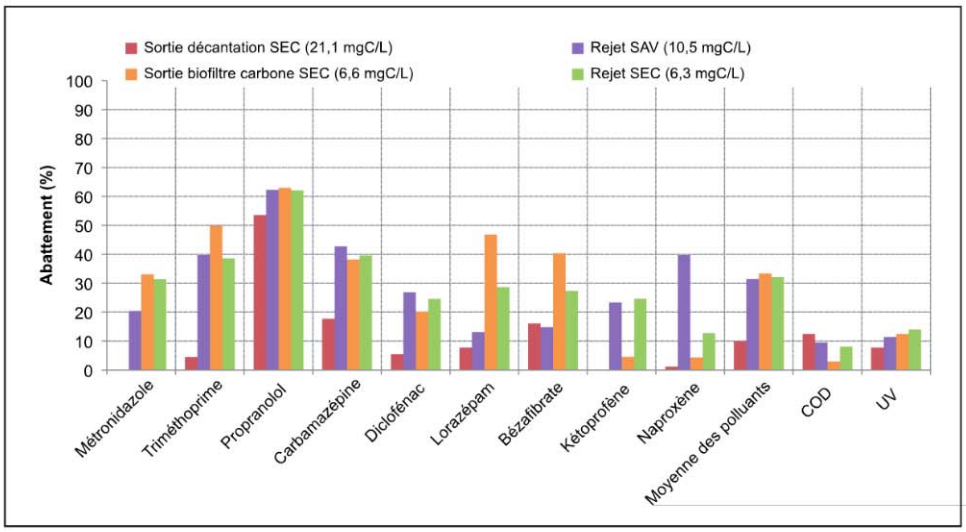
2.2.2. Influence de la matrice sur l'adsorption

• Influence de la quantité de matière organique

La *figure 5* présente les abattements de micropolluants, COD et UV-254 obtenus pour les différentes eaux testées.

Les abattements obtenus avec l'eau de sortie de décantation sont globalement inférieurs à ceux obtenus avec les trois autres types d'eau. Ces trois eaux, qui ont subi un traitement biologique intense du carbone, semblent permettre d'atteindre des abattements plus ou moins comparables. Par exemple, la carbamazépine est abattue à hauteur de 18 % dans l'eau de sortie de décantation, alors qu'elle est abattue entre 38 et 42 % dans les autres matrices. De même, le triméthoprime passe d'un abattement de 5 % dans l'eau décantée à plus de 39-50 % dans les autres matrices.

Ces résultats semblent témoigner d'un impact négatif de la quantité de MOD. Les abattements observés dans la matrice eau décantée, qui est caractérisée par la plus forte concentration en COD (21,1 mgC/L), sont presque toujours plus faibles que ceux observés dans les deux rejets et dans l'effluent du premier étage de biofiltration. Cette influence du COD sur l'abattement des micropolluants dans les eaux usées a également été observée dans d'autres études [DE RIDDER *et al.*, 2011 ; MARGOT *et al.*, 2013 ; ALTMANN *et al.*, 2014]. Selon cette logique, les abattements micropolluants dans les eaux de rejet SAV devraient être plus faibles que ceux de l'eau en sortie du premier étage de biofiltration (traitement carbone) et du rejet de SEC, étant donné les différences de COD (10,5 *vs* 6,3-6,6 mgC/L). Cependant, les performances semblent comparables, avec des concentrations initiales légèrement plus fortes dans le rejet SAV. Cette observation semble indiquer que la quantité de matière organique ne suffit pas à expliquer le comportement des micropolluants en présence de matière organique, mais que sa nature peut également influencer l'adsorption des polluants. Afin d'aller plus loin, la composition de la MOD a été caractérisée avant et après traitement.



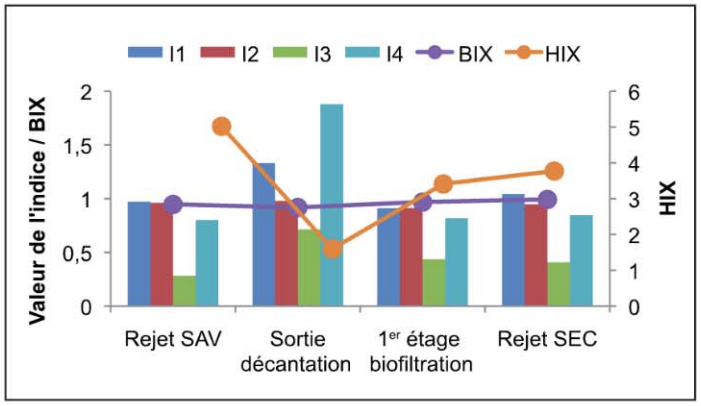
SEC : station d'épuration de Seine Centre ; SAV : station d'épuration de Seine Aval ; COD : carbone organique dissous.

Figure 5. Abattements des résidus médicamenteux et de la matière organique dans différentes matrices eaux usées par ajout de charbon actif en poudre

• Influence de la qualité de la matière organique

La *figure 2* représente les deux types de spectres de fluorescence 3D obtenus (*figure 2A* : eau de sortie de décantation SEC ; *figure 2B* : rejet SEC) des eaux testées, alors que les valeurs de rapports d'intensité des pics principaux caractéristiques sont présentées sur la *figure 6*.

Les deux rejets (SEC et SAV) et l'eau de sortie du premier étage de biofiltration de SEC présentent une répartition similaire de la MOD, avec notamment la présence de pics marqués caractéristiques d'un matériel de type humique (α, α' et β), mais également de pics correspondant à un matériel issu de l'activité bactérienne (γ et δ). La similarité de leur distribution est confirmée par les valeurs proches des indices de pics (*figure 6*). Au contraire, la répartition de MOD est différente pour l'eau décantée de SEC, avec un pic très important correspondant à des protéines type tryptophane (δ), l'absence de pics correspondant aux substances humiques et les indices de pic 1, 3 et 4 significativement plus forts. De même, l'indice d'humification (HIX) des différentes eaux montre la complexification progressive de la MOD au cours du processus de traitement des eaux usées, avec un HIX faible pour l'eau décantée et plus élevé après le traitement biologique. Le HIX du rejet de SAV est encore plus grand, probablement du fait de l'introduction d'effluents issus de la cuisson des boues digérées en amont de la file de traitement des eaux de cette usine.

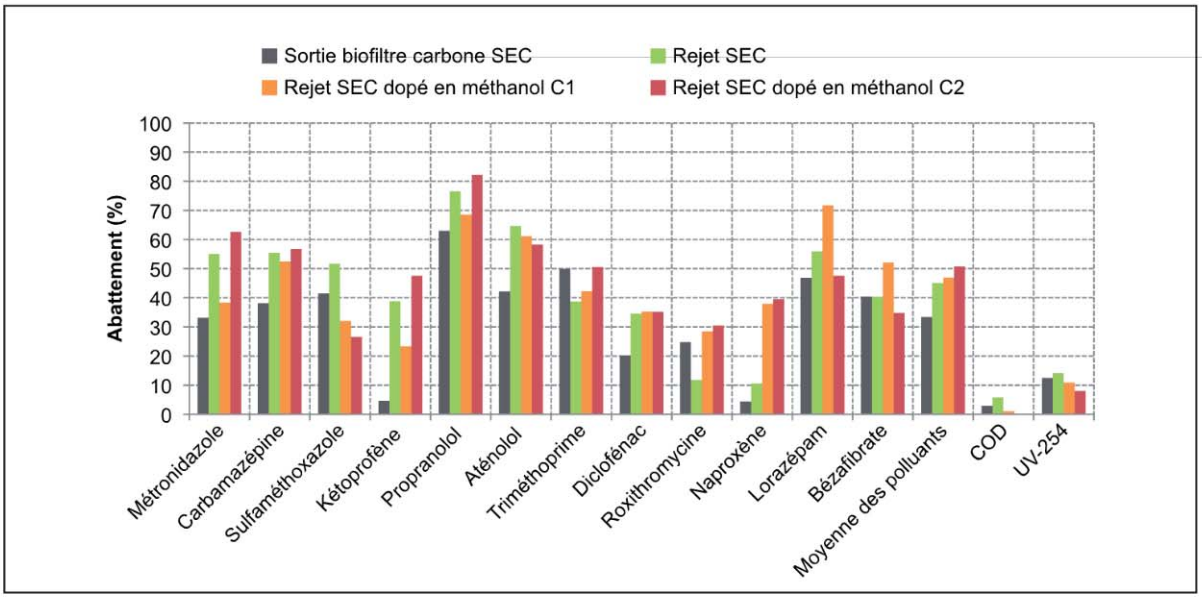


HIX : indices d'humification ; BIX : indice d'activité biologique ; SEC : station d'épuration de Seine Centre ; SAV : station d'épuration de Seine Aval.

Figure 6. Répartition de la matière organique pour les différentes eaux testées selon les différents indices de pics considérés

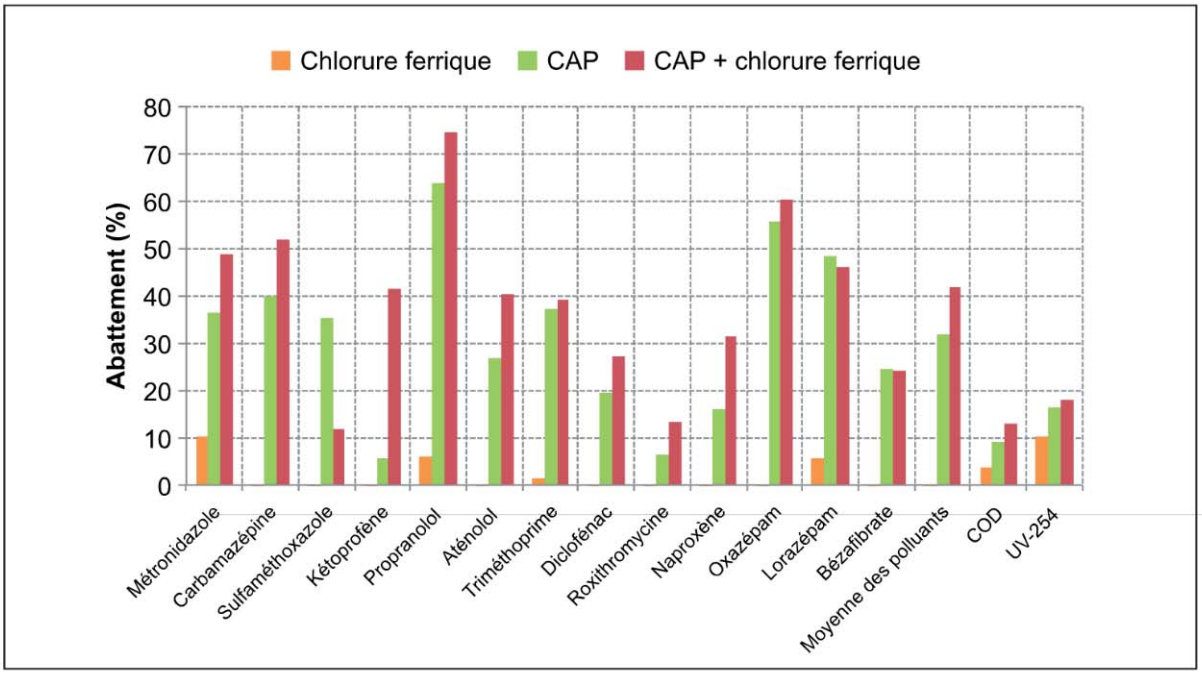
Étant donné les abattements des micropolluants (*figure 5*), il semblerait que la réduction des indices 1, 3 et 4, ainsi que l'humification de la matière organique (augmentation du HIX) soient favorables à l'adsorption des micropolluants organiques par le CAP. Ce résultat est cohérent avec le travail de DE RIDDER et coll. [2011] qui a identifié les fractions de faibles tailles de la MOD comme les plus compétitrices.

En conclusion, les performances du CAP sont dégradées avec une eau décantée, dû à son COD élevé et à sa



C1 = 6 mgC/L et C2 = 12 mgC/L. SEC : station d'épuration de Seine Centre ; COD : carbone organique dissous.

Figure 7. Impact de la concentration résiduelle de méthanol du rejet de station d'épuration sur l'adsorption des résidus médicamenteux



COD : carbone organique dissous.

Figure 8. Impact de la présence de coagulant sur l'abattement des résidus médicamenteux par adsorption sur charbon actif en poudre (CAP)

répartition de MOD plutôt récente et de type protéinique, alors que les autres eaux permettent des performances comparables du fait de leur COD plus faible et d'une MOD plus humique et moins protéinique. Enfin, l'humification un peu plus importante dans le rejet de SAV (HIX plus grand) par rapport à celui de SEC semble compenser son COD plus grand, et au final les performances sur les micropolluants sont équivalentes.

Une comparaison de spectres de fluorescence 3D avant et après adsorption a également été réalisée (non présentée) et semble indiquer que toutes les fractions de MOD sont similairement abattues (intensités de pics réduites de 20-35 %) par le CAP. Aucune fraction ne semble préférentiellement sorbée, ce qui est cohérent avec la littérature [ALTMANN *et al.*, 2014].

• Influence de la concentration résiduelle de méthanol

Les résultats d'abattement de la matière organique et des micropolluants par adsorption sur CAP en présence de méthanol sont présentés sur la *figure 7*. Globalement, la concentration résiduelle de méthanol présente dans l'eau de rejet ne semble pas avoir d'influence négative sur le devenir des micropolluants *(figure 5)*. La comparaison des abattements entre l'eau du 1er étage de biofiltration et le rejet SEC permet d'évaluer l'impact de la présence d'une concentration résiduelle de méthanol dans les eaux. Cette présence ne diminue pas les performances puisque les abattements observés avec le rejet SEC sont soit comparables, soit supérieurs aux abattements obtenus avec l'eau du 1er étage de biofiltration. Les meilleurs abattements en présence de méthanol peuvent s'expliquer soit par le méthanol lui-même, soit par l'affinage du traitement du carbone et de l'azote sur les autres étages de la biofiltration, mais les résultats en l'état ne permettent pas de répondre à cette question. De plus, aucune tendance claire n'a pu être observée entre l'augmentation de la concentration résiduelle de méthanol et l'abattement des micropolluants *(figure 5)*, à l'exception du sulfaméthoxazole et du naproxène dont les abattements diminuent et augmentent respectivement. Toutefois, les résultats indiquent que l'augmentation de la concentration de méthanol n'entraîne pas une dégradation nette des performances du CAP pour la majorité des composés.

• Influence du chlorure ferrique

L'influence du chlorure ferrique sur le comportement des micropolluants en présence de CAP est illustrée sur la *figure 8*.

Trois comportements pour les micropolluants sont observés. Pour la plupart des composés, comme la carbamazépine, les bêtabloquants ou le diclofénac, et pour la MOD (COD et UV-254), un abattement légèrement plus élevé (+ 5-15%) est obtenu avec le CAP en présence de chlorure ferrique, probablement par coagulation de la fraction colloïdale. Ces différences ne sont pas assez marquées pour être considérées comme significatives compte tenu des incertitudes, mais le fait que l'abattement soit supérieur en présence de coagulant pour dix composés sur 13, ainsi que pour la MOD, semble néanmoins indiquer que ce réactif a un léger impact positif sur les performances. Au contraire, il ne semble pas y avoir d'influence claire pour le lorazépam ou le bézafibrate. Enfin, le sulfaméthoxazole semble faire exception puisqu'un abattement significativement plus faible (– 30 %) est obtenu en présence de $FeCl_3$. MARGOT et coll. [2011] ont également observé un effet positif du $FeCl_3$ sur l'abattement des micropolluants. Cependant, le mécanisme qui induit cette amélioration est difficile à identifier en l'état, que ce soit un phénomène de coagulation ou une diminution de la compétition avec la matière organique ou une action de complexation, et nécessiterait des tests complémentaires. Globalement, ces résultats tendent à montrer que le chlorure ferrique a une faible influence positive sur le processus d'adsorption des micropolluants (sauf le sulfaméthoxazole) et de la MOD sur le charbon actif.

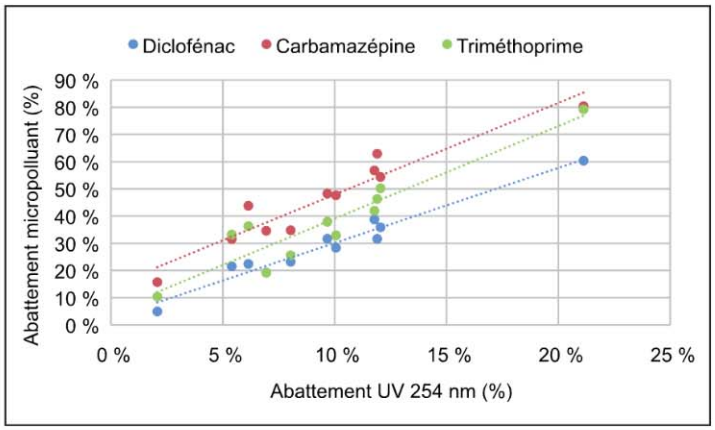


Figure 9. Corrélation entre l'abattement de résidus médicamenteux et l'abattement de l'absorbance UV à 254 nm par adsorption sur charbon actif en poudre

2.3. La mesure UV comme indicateur de performance

L'évaluation des performances épuratoires des micropolluants organiques dans les eaux usées est un enjeu important tant en termes opérationnels que scientifiques. ZIETZSCHMANN et coll. [2014] ont montré qu'il était possible d'estimer l'abattement des micropolluants organiques à l'aide de l'abattement de l'absorbance UV à 254 nm, en particulier pour le diclofénac et le sulfaméthoxazole.

Les différentes expériences réalisées ont permis de s'intéresser au lien entre abattement des micropolluants et absorbance UV à 254 nm. La *figure 9* illustre cette relation pour la carbamazépine, le diclofénac et le triméthoprime. Des coefficients de détermination supérieurs à 0,9 ont été obtenus. La mesure UV étant très simple, rapide et bon marché, la mise en place d'un suivi en continu de ce paramètre pourrait permettre de piloter le traitement en temps réel, en augmentant ou diminuant la dose de CAP neuf injectée, par exemple. Il convient cependant de souligner que la relation entre la mesure UV et le devenir des micropolluants organiques est matrice dépendante et par conséquent qu'une calibration est nécessaire. Une étude plus poussée de ces relations sur un jeu de données et de molécules plus important, effectuée sur le pilote, est en cours.

Conclusions

Le Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne (Siaap) et le Laboratoire eau environnement et systèmes urbains (Leesu) étudient, en collaboration avec les équipes de la Saur, le procédé CarboPlus. Parallèlement au suivi d'un prototype industriel, des expérimentations ont été menées à l'échelle du laboratoire afin d'améliorer notre compréhension et nos connaissances sur les processus de sorption des micropolluants sur le charbon actif, et en particulier sur le CAP.

Ces expérimentations ont permis de déterminer les liens existant entre les propriétés morphologiques et texturales des CAP et leurs capacités d'adsorption des micropolluants. Il a notamment été montré que les performances du CAP étaient fortement liées à la

surface spécifique (BET), surface spécifique qui peut être aisément estimée par une mesure de la densité apparente. L'étude des processus de sorption a également mis en évidence l'influence forte de la dose appliquée en CAP ainsi que la compatibilité entre les exigences opérationnelles de STEP et la cinétique de sorption (quelques dizaines de minutes). D'un point de vue opérationnel, l'ajout de chlorure ferrique ne perturbe pas l'adsorption et semble même apporter un léger bénéfice pour la plupart des composés mesurés, à l'exception du sulfaméthoxazole, probablement par coagulation de la fraction colloïdale de la matière organique dissoute. Au contraire, la présence et la concentration résiduelle en méthanol dans l'eau ne semblent pas modifier le devenir des résidus médicamenteux. Enfin, cette étude a montré que la concentration en COD n'est pas toujours suffisante pour expliquer la limitation du processus de sorption. Les expériences ont démontré que non seulement la quantité mais aussi la répartition entre les différentes composantes moléculaires de la MOD ont un impact sur l'adsorption des micropolluants sur le CAP. Enfin, ce travail a montré que la prédiction du comportement des micropolluants organiques en utilisant l'abattement de l'absorbance UV à 254 nm semblait prometteuse, notamment pour certains composés comme la carbamazépine ou le diclofénac.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier les équipes techniques du Siaap (Céline Briand), de la Saur (Séverine Bareilles), de l'ISA (Florent Lafay, Loïc Spinner et Antoine Vauchez), du Leesu et de l'UTC pour leur contribution au projet.

Bibliographie

ABEGGLEN C., SIEGRIST H. (2012) : *Micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines. Étapes de traitement supplémentaire dans les stations d'épuration*. Office fédéral de l'environnement, Berne, Connaissance de l'environnement n° 1214 : 87 p. Téléchargeable sur : www.bafu.admin.ch/uw-1214-f

ALTMANN J., RUHL A.S., ZIETZSCHMANN F., JEKEL M. (2014) : « Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment ». *Water Research* ; 55(0) : 185-93.

BOEHLER M., ZWICKENPFLUG B., HOLLENDER J., TERNES T., JOSS A., SIEGRIST H. (2012) : *Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon*. International Water Association, London, Royaume-Uni.

ÇEÇEN F., AKTAS Ö. (2012) : *Activated carbon for water and wastewater treatment integration of adsorption and biological treatment*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

DE RIDDER D.J., VERLIEFDE A.R., HEIJMAN S.G., VERBERK J.Q., RIETVELD L.C., VAN DER AA L.T., *et al.* (2011) : « Influence of natural organic matter on equilibrium adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon ». *Water Sci Technol* ; 63(3) : 416-23.

DELGADO L.F., CHARLES P., GLUCINA K., MORLAY C. (2012) : « The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon – A review ». *Science of the Total Environment* ; 435-436(0) : 509-25.

EBIE K., LI F., AZUMA Y., YUASA A., HAGISHITA T. (2001) : « Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water ». *Water Research* ; 35(1) : 167-79.

HUDSON N., BAKER A., REYNOLDS D. (2007) : « Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters – a review ». *River Research and Applications* ; 23(6) : 631-49.

LOOS R., CARVALHO R., ANTÓNIO D.C., COMERO S., LOCORO G., TAVAZZI S., *et al.* (2013) : « EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents ». *Water Research* ; 47(17) : 6475-87.

MAILLER R., GASPÉRI J., ROCHER V., GILBERT-PAWLIK S., GEARA-MATTA D., MOILLERON R., CHEBBO G. (2014) : « Biofiltration *vs* conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? » *Environmental Science and Pollution Research* ; 21(8) : 5379-90.

MARGOT J., KIENLE C., MAGNET A., WEIL M., ROSSI L., DE ALENCASTRO L.F., *et al.* (2013) : « Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? » *Science of the Total Environment* ; 461-462(0) : 480-98.

MARGOT J., MAGNET A., THONNEY D., CHÈVRE N., DE ALENCASTRO F., ROSSI L. (2011) : *Traitement des micro-*

polluants dans les eaux usées – rapport final sur les essais à la STEP de Vidy (Lausanne), FOEN, Switzerland.

MATSUI Y., FUKUDA Y., INOUE T., MATSUSHITA T. (2003) : « Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption ». *Water Research ;* 37(18) : 4413-24.

MIÈGE C., CHOUBERT J.M., RIBEIRO L., EUSÈBE M., COQUERY M. (2009) : « Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results ». *Environmental Pollution ;* 157(5) : 1721-6.

NEWCOMBE G., MORRISON J., HEPPLEWHITE C., KNAPPE D.R.U. (2002) : « Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects ». *Carbon ;* 40(12) : 2147-56.

PARLANTI E., MORIN B., VACHER L. (2002) : « Combined 3D-spectrofluorometry, high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for the characterization of dissolved organic matter in natural waters ». *Organic Geochemistry ;* 33(3) : 221-36.

ROCHER V., MAILLER R., GASPÉRI J., COQUET Y., NAULEAU F., ROUSSELOT O., *et al.* (2016) : « Élimination des polluants émergents dans les rejets de STEP. – 1. Étude du procédé CarboPlus à l'échelle du prototype ». *Techniques Sciences Méthodes* ; 3 : 12-26.

RUEL S.M., CHOUBERT J.M., BUDZINSKI H., MIÈGE C., ESPERANZA M., COQUERY M. (2012) : « Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations ». *Water Science and Technology ;* 65(7) : 1179-89.

SNYDER S.A., ADHAM S., REDDING A.M., CANNON F.S., DECAROLIS J., OPPENHEIMER J., *et al.* (2007) : « Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals ». *Desalination ;* 202(1-3) : 156-81.

VACHER L. (2004) : *Étude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens : cas des estuaires de la Gironde et de la Seine* [thèse]. Université de Bordeaux 1.

YU Z., PELDSZUS S., HUCK P.M. (2008) : « Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound – Naproxen, carbamazepine and nonylphenol – on activated carbon ». *Water Research ;* 42(12) : 2873-82.

ZIETZSCHMANN F., ALTMANN J., RUHL A.S., DÜNNBIER U., DOMMISCH I., SPERLICH A., *et al.* (2014) : « Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics ». *Water Research ;* 56(0) : 48-55.

Résumé

R. MAILLER, J. GASPÉRI, Y. COQUET, C. DEROME, A. BULETÉ, E. VULLIET, A. BRESSY, G. VARRAULT, G. CHEBBO, V. ROCHER

Élimination des polluants émergents dans les rejets de STEP
2. Étude expérimentale des processus de sorption sur le charbon actif

Le Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne (Siaap) et le Laboratoire eau, environnement et systèmes urbains (Leesu) étudient, en collaboration avec les équipes de la Saur, le procédé CarboPlus, procédé de traitement tertiaire des eaux usées basé sur les propriétés de sorption du charbon actif. Parallèlement au suivi d'un prototype industriel, des expérimentations ont été menées à l'échelle du laboratoire afin d'améliorer notre compréhension et nos connaissances sur les processus de sorption des micropolluants sur le charbon actif, et en particulier sur le charbon actif en poudre (CAP). Les résultats ont notamment montré que les performances du CAP étaient fortement liées à la surface spécifique (BET), qui peut être aisément estimée par une mesure de la densité apparente. L'étude des processus de sorption a également mis en évidence l'influence forte de la dose appliquée en CAP ainsi que la rapidité de la cinétique de sorption. D'un point de vue opérationnel, l'ajout de chlorure ferrique semble apporter un léger bénéfice sur l'adsorption de la plupart des composés mesurés, probablement par coagulation de la fraction colloïdale de la matière organique dissoute. Au contraire, la présence et la concentration résiduelle en méthanol dans l'eau ne semblent pas modifier le devenir des résidus médicamenteux. Il a également été montré que la concentration en carbone organique dissous n'est pas toujours suffisante pour expliquer la limitation du processus de sorption, la nature de la matière organique présente dans l'effluent doit également être considérée. Enfin, ce travail a montré que la prédiction du comportement des micropolluants organiques en utilisant l'abattement de l'absorbance UV à 254 nm semblait prometteuse, notamment pour certains composés comme la carbamazépine ou le diclofénac.

Abstract

R. MAILLER, J. GASPÉRI, Y. COQUET, C. DEROME, A. BULETÉ, E. VULLIET, A. BRESSY, G. VARRAULT, G. CHEBBO, V. ROCHER

Removal of pharmaceuticals from wastewater treatment plants discharges by powdered activated carbon adsorption

2. Experimental study of the sorption process

In collaboration with the Saur teams, the Siaap and the Leesu study the CarboPlus process which is a tertiary treatment process of the wastewater, based on the sorption capacity of activated carbons. Alongside the in situ study of the process, various complementary experiments were carried out at laboratory scale in order to improve our understanding of the adsorption process of micropollutants on activated carbon, in particular on powdered activated carbon (PAC).

The results have highlighted a strong link between the efficiency of a PAC and its specific surface (BET), which can be easily estimated by the measure of the bulk density. The study of the sorption process has also confirmed the strong influence of the PAC dose and the rapidity of the sorption kinetic. From an operational point of view, the ferric chloride injection seems to slightly improve the adsorption of most of the detected compounds, probably thanks to the coagulation of the dissolved organic matter colloidal fraction. In contrary, the presence in the water of the residual concentration of methanol seems to have no impact on the pharmaceuticals fate. In addition, it has been observed that the dissolved organic carbon concentration is not always sufficient to explain sorption limitations, the composition and the distribution of the organic matter should be considered too. Finally, the prediction of the organic micropollutants fate using the UV absorbance at 254 nm seems very promising, especially for several compounds such as carbamazepine or diclofenac.

ENJEUX LOCAUX ET PERSPECTIVES INTERNATIONALES

9h-9h15
Accueil et enregistrement des participants

9h15-9h30
OUVERTURE DE LA JOURNÉE
- ***Philippe Dupond,*** Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques*
- ***Un représentant*** de l'Agence de l'Eau Seine Normandie
- ***Célia Blauel,*** Ville de Paris *

9h30-10h30
HISTORIQUE ET BILAN DE LA CONFÉRENCE EAU, MÉGAPOLES ET CHANGEMENT GLOBAL

Pourquoi cette conférence dans le cadre d'ARCEAU IdF ?
Jean Claude Deutsch et Bruno Tassin, ARCEAU IdF

Savoir-faire francilien à l'international : témoignage de visites techniques,
Eve Karleskind, Conseil départemental du Val de Marne

La conférence dans la COP : enjeux de l'intégration de l'eau dans les discussions de la COP21
Jean Pierre Tabuchi, SIAAP

10h30-11h : Pause

11h-11h45
QUELLE GESTION DE L'EAU DANS LES MÉGAPOLES ?

Point de vue de la section régionale Ile de France de l'ASTEE
Denis Penouel, ASTEE

Monographies de 12 mégapoles - synthèse
Cléo Lossouarn, SIAAP

Pour chacune des thématiques traitées dans les tables rondes 1 et 2, des études de cas, issues de mégapoles internationales, seront présentées puis mises en regard avec la région Ile-de-France.

11h45-13h
TABLE RONDE 1 : STRATÉGIES ET GOUVERNANCE DE L'EAU
Animée par Marguerite Salles, Charlotte Chambard et Marta Marinelli, Institut d'études politiques de Paris

Intervenants :
- ***Catherine Calmet,*** Eau de Paris
- ***Henri Coing,*** Observatoire Parisien de l'Eau
- ***Jean Pierre Tabuchi,*** SIAAP
- ***Régis Thépot,*** EPTB Seine Grands Lacs

13h-14h30 : Déjeuner

14h30-14h45
L'ALLIANCE DES MÉGAPOLES POUR L'EAU ET LE CLIMAT
Bélaïde Bedreddine, Président du SIAAP

14h45-16h
TABLE RONDE 2 : EAUX, AMÉNAGEMENTS ET CHANGEMENT GLOBAL
Animée par Marguerite Salles, Charlotte Chambard et Marta Marinelli, Institut d'études politiques de Paris

Intervenants :
Anne Guillon, Conseil départemental des Hauts de Seine

Manuel Pruvost Bouvattier, Institut d'Aménagement et d'Urbanisme de la région Ile de France

Ronan Quillien, Conseil départemental de Seine Saint Denis

Un représentant de l'Agence de l'eau Seine Normandie

16h-17h15
TABLE RONDE 3 : COOPÉRATION ET ACTIONS INTERNATIONALES DANS LE DOMAINE DE L'EAU : INTÉRÊTS ET PERSPECTIVES ?
Animée par Pierre Frédéric Ténière Buchot, Ps-Eau

Objectif : comment porter les préoccupations et les problématiques de la région Ile-de-France sur la scène internationale ?
- ***Claire Beyeler,*** Syndicat mixte Marne Vive
- ***Philippe Guettier,*** Partenariat Français pour l'Eau
- ***Blanca Elena Jimenez Cisnéros,*** UNESCO PHI
- ***Xavier Leflaive,*** Université Paris 1
- ***Pierre Alain Roche,*** ASTEE

Crédits & Réalisation : id3eur - www.id3eur.com • Crédits photos : © Eau de Paris. Ne pas jeter sur la voie publique.

** Sous réserve*