



HAL
open science

Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : fossé construit sur sol imperméable, filtres garnis de matériaux adsorbants (ARMISTIQ – Action B)

J.M. Choubert, C. Crétollier, A. Tahar, H. Budzinski, K. Le Ménach, M. Esperanza, N. Noyon, Cecile Miege, L. Dherret, Marina Coquery

► To cite this version:

J.M. Choubert, C. Crétollier, A. Tahar, H. Budzinski, K. Le Ménach, et al.. Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : fossé construit sur sol imperméable, filtres garnis de matériaux adsorbants (ARMISTIQ – Action B). [Rapport de recherche] irstea. 2014, pp.64. hal-02600027

HAL Id: hal-02600027

<https://hal.inrae.fr/hal-02600027v1>

Submitted on 16 May 2020

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

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



Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : fossé construit sur sol imperméable, filtres garnis de matériaux adsorbants

ARMISTIQ – Action B

Rapport final

Jean-Marc Choubert, Clément Crétollier, Alexandre Tahar, Hélène Budzinski, Karyn Le Menach, Mar Esperanza, Naïke Noyon, Cécile Miège, Lysiane Dherret, Marina Coquery

Février 2014

Avec les partenaires :



Contexte de programmation et de réalisation

Ce travail a été réalisé dans le cadre de l'action 47, domaine Ecotechnologies et pollution ; il fait partie du projet ARMISTIQ « Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques ».

Dans le projet ARMISTIQ, l'action B porte sur l'élimination de micropolluants par les procédés complémentaires applicables en zones rurales ou péri-urbaines. L'action B comprend d'une part, l'évaluation de l'élimination de micropolluants par un fossé de 80 mètres de long construit sur sol imperméable et d'autre part, les performances d'élimination de micropolluants par des filtres garnis de différents matériaux adsorbants.

Le programme ARMISTIQ implique Irstea Lyon-Villeurbanne (Marina Coquery, Jean-Marc Choubert, Cécile Miège, Maxime Pomiès, Alexandre Tahar, Clément Crétollier, Lysiane Dherret), le CIRSEE Suez-Environnement (Sophie Besnault, Samuel Martin-Ruel, Mar Esperanza, Naike Noyon, Auguste Bruchet) et EPOC-LPTC, Université Bordeaux 1 (Hélène Budzinski, Karyn Le Menach).

Les auteurs

Jean-Marc Choubert, Ingénieur de l'agriculture et environnement, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne

Clément Crétollier, Technicien de la recherche, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne

Alexandre Tahar, Ingénieur d'étude, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne

Hélène Budzinski, Directrice de recherche, LPTC, Université Bordeaux 1

Karyn Le Menach, Ingénieur d'étude, LPTC, Université Bordeaux 1

Mar Esperanza, Ingénieur de recherche, CIRSEE, Suez Environnement

Naike Noyon, Ingénieur de recherche, CIRSEE, Suez Environnement

Cécile Miège, Ingénieur de recherche, Irstea centre de Lyon-Villeurbanne

Lysiane Dherret, Assistante Ingénieur, Irstea centre de Lyon-Villeurbanne

Marina Coquery (coordination du projet), Directrice de recherche, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne

Les correspondants

Onema : Céline Lacour, celine.lacour@onema.fr

Irstea : Marina Coquery, marina.coquery@irstea.fr

Référence du document : J.-M. Choubert, C. Crétollier, A. Tahar, H. Budzinski, K. Le Menach, M. Esperanza, N. Noyon, C. Miège, L. Dherret, M. Coquery (2014). Réduction des micropolluants par des traitements complémentaires : fossé construit sur sol imperméable, filtres garnis de matériaux adsorbants (ARMISTIQ – action B). Irstea-Onema, 64 p.

Droits d'usage :	accès libre
Couverture géographique :	national
Niveau géographique :	national
Niveau de lecture :	professionnels, experts, chercheurs
Nature de la ressource :	document final

RESUME

Le projet ARMISTIQ (« Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques ») a pour objectif d'évaluer et d'améliorer la connaissance et la maîtrise de technologies de traitements secondaire et complémentaire des substances prioritaires et émergentes présentes dans les eaux usées et les boues urbaines. L'action B porte sur deux procédés complémentaires susceptibles d'éliminer des micropolluants contenus dans les rejets de stations de traitement des eaux usées des communes rurales. Il s'agissait d'une part, d'étudier les rendements d'élimination de micropolluants par un fossé de 80 mètres de long construit sur sol imperméable (installation grandeur réelle), et d'autre part, d'étudier les rendements d'élimination de micropolluants par trois matériaux rapportés, adsorbants en grain (charbon actif, zéolite ou argile expansée), étudiés à l'échelle du laboratoire et à l'échelle de pilotes semi-industriels. Des protocoles d'analyses chimiques, fiables et robustes, ont été appliqués pour déterminer les concentrations de 16 métaux, 19 médicaments, 19 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), 6 alkylphénols (AKP) et 6 pesticides, choisis en raison de leurs différentes propriétés physicochimiques et leur persistance aux traitements secondaires.

Le fossé de 80 mètres de long construit sur sol imperméable a montré une efficacité très limitée vis-à-vis de la réduction des micropolluants étudiés (rendements inférieurs à 30% pour les micropolluants réfractaires au traitement secondaire). Néanmoins, des rendements d'élimination compris entre 30 et 70% ont été mesurés pour quelques substances qui s'expliquent soit par adsorption sur l'argile du sol pour quelques métaux (cobalt, zinc, cadmium) soit par photodégradation pour quelques micropolluants organiques (paracétamol, ibuprofène).

Des rendements d'élimination proches de 100% pendant plus de 330 jours ont été mesurés pour le filtre à charbon actif fonctionnant avec un temps de séjour hydraulique (HRT) de 1,5 heure. Seul le nonylphénol et quelques métaux ont eu des rendements moindres (50 à 80%). Un kilogramme de charbon actif a adsorbé les micropolluants contenus dans au moins 8 m³ d'eau usée traitée. Des rendements d'élimination supérieurs à 70% pour la moitié des substances pharmaceutiques et phytosanitaires étudiées ont été mesurés pour les filtres garnis de matériaux adsorbants en grain (argile expansée ou zéolite), alternatifs au charbon actif, avec un HRT de 24 heures. Les rendements d'élimination obtenus pour les autres substances sont bien moindres qu'avec le charbon actif, mais restent supérieurs à ceux mesurés avec des filtres à graviers ou à apatite. Un kilogramme d'argile ou de zéolite a adsorbé les micropolluants contenus dans environ 0,3 m³ d'eau usée traitée, et les filtres ont saturé au bout de quelques mois. Avec un HRT plus court (4 heures), la saturation est intervenue au bout d'une vingtaine de jours seulement.

Les perspectives de ce travail concernent l'évaluation d'autres procédés complémentaires, comprenant une succession de bassins de faibles profondeurs d'eau libre, ainsi que des procédés construits sur sol perméable.

MOTS CLES

Micropolluants, rendements d'élimination, adsorption, fossé, filtration immergée, charbon actif, argile expansée, zéolite.

TITLE

Reduction of micropollutants by supplementary treatment: trench system built on impervious soil, horizontal subsurface flow constructed wetlands filled with adsorbent materials

ABSTRACT

ARMISTIQ project (reduction of micropollutants by domestic sewage treatment plants) aims at improving the removal of recalcitrant priority and emerging micropollutants by wastewater treatment plants. The action B of the ARMISTIQ project evaluated two supplementary treatment processes dedicated to rural communities. We have determined the removal efficiencies of a 80 m-long trench system built on not-permeable soil (full-scale); and we also studied removal efficiencies of horizontal subsurface flow constructed wetlands filled with specific adsorbent materials (activated carbon, expanded clay or zeolite) at lab-scale and pilote-scale. They were operated at two hydraulic retention time. Five families of micropollutants, with various physicochemical properties, were studied: 16 metals, 19 pharmaceuticals, 19 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 6 alkylphenols (AKPs) and 6 pesticides. Robust and reliable analytical protocols were applied.

We measured low removal efficiencies (below 30%) towards the majority of the refractory micropollutants studied for the trench system built on impervious soil. Only a few removal efficiencies were between 30 and 70% due to adsorption on clay for some metals (cobalt, zinc, cadmium) or due to photodegradation for ibuprofen and paracetamol.

Removal efficiencies of organic micropollutants were around 100% during more than 330 days for the horizontal subsurface flow constructed wetland filled with activated carbon and operated under 1.5 h hydraulic retention time (HRT). Only nonylphenol and some metals showed lower removal efficiencies (50-80%). One kilogram of activated carbon could adsorb the micropollutants contained into at least 8 m³ of treated wastewater. For the horizontal subsurface flow constructed wetlands filled with expanded clay or with zeolite and submitted to 24h-HRT, removal efficiencies of micropollutants were around 70% for half of the studied pharmaceuticals compounds and pesticides. The removal efficiency of other substances were lower than the ones measured with activated carbon; nonetheless, these materials were more efficient than conventional materials like gravels or apatite as showed previously during the AMPERES project. One kilogram of expanded clay or zeolite could adsorb micropollutants from 0.3 m³ of treated wastewater, and the time-to-saturation was estimated to few months. With a 4h-HRT, the saturation occurred in about twenty days.

The perspective of this work consists in the evaluation other complementary treatment processes, one consisting in successive low depth natural basins, the other one consisting in a trench with infiltration in soil.

MOTS CLES

Micropollutants, removal efficiency, adsorption, trench, subsurface flow filtration, activated carbon, expanded clay, zeolite.

SYNTHESE POUR L'ACTION OPERATIONNELLE

Contexte du projet ARMISTIQ

Produits industriels, plastifiants, détergents, hydrocarbures, pesticides, cosmétiques, médicaments, de nombreux polluants issus des activités humaines sont présents à l'état de trace dans les milieux aquatiques naturels (eaux de surface, eaux souterraines). Les concentrations mesurées sont en général très faibles, excédant rarement quelques dizaines de ng/L. Les risques associés à une exposition chronique à ces substances sont encore largement discutés par les scientifiques. Néanmoins de nombreux travaux montrent que même à faibles concentrations, certains micropolluants auraient des effets sur le fonctionnement des écosystèmes avec, notamment, des effets observés sur le comportement des organismes aquatiques et la santé humaine. Les stations de traitement des eaux usées (STEU) domestiques n'ont pas été conçues pour traiter les micropolluants. Elles sont considérées comme une des principales sources émettrices de micropolluants vers les milieux aquatiques. Aussi, la réglementation vise, depuis 2000, à la réduction des émissions en application des objectifs fixés par la directive cadre sur l'eau (DCE). Au niveau européen, une liste de substances dites « prioritaires » (dont les rejets sont à réduire) ou « prioritaires dangereuses » (dont les rejets sont à supprimer) a été publiée en 2001, liste mise à jour en 2008, puis 2013. En complément, au niveau national, une circulaire de 2010 impose un suivi des émissions d'une centaine de micropolluants pour les STEU de plus de 10 000 équivalents habitants.

Les résultats du projet de recherche AMPERES (2006-2009) (Cf. Techniques Sciences Méthodes, 2011, vol. 1-2) ont permis d'acquérir des connaissances nouvelles sur l'efficacité d'élimination d'une centaine de micropolluants par différentes filières de traitement des eaux usées. En outre, des techniques analytiques et d'échantillonnage robustes et compatibles avec les très faibles niveaux de concentrations des substances dans les eaux et les boues ont été développées.

Dans la suite de ces travaux, le projet ARMISTIQ apporte de nouvelles connaissances sur l'optimisation des procédés de traitement des micropolluants à l'aide d'expérimentations de terrain et de modélisation. Ces travaux anticipent les évolutions éventuelles de la réglementation, comme par exemple, l'intégration de nouvelles substances dans la liste des substances prioritaires et la nécessité d'intensifier la réduction des rejets de micropolluants.

Objectifs du projet

Le projet ARMISTIQ consiste à évaluer et à améliorer la connaissance et la maîtrise de technologies de traitement des substances prioritaires et émergentes présentes dans les eaux usées et les boues issues des STEU domestiques. Les travaux menés consistent en l'évaluation des performances d'élimination de micropolluants par des installations « pilotes » installées sur STEU, ou bien par des installations taille réelle. Les actions portent sur l'amélioration d'un procédé de traitement conventionnel biologique, de procédés de traitement complémentaires et de traitement des boues. Les résultats permettent d'une part, de définir des conditions de fonctionnement « optimales » pour intensifier l'élimination des micropolluants et, d'autre part, de préciser les limites et les coûts de la mise en œuvre de ces procédés. Ces avancées favorisent la prise de décision éclairée sur la définition de priorités d'actions quant à la réduction ou à la substitution des micropolluants à la source. En complément, le projet ECHIBIOTEB met en œuvre des échantillonneurs intégratifs et des tests biologiques pour combiner approche chimique et mesure d'effets biologiques, afin d'affiner le diagnostic de performances de traitement des procédés complémentaires et de traitement des boues.

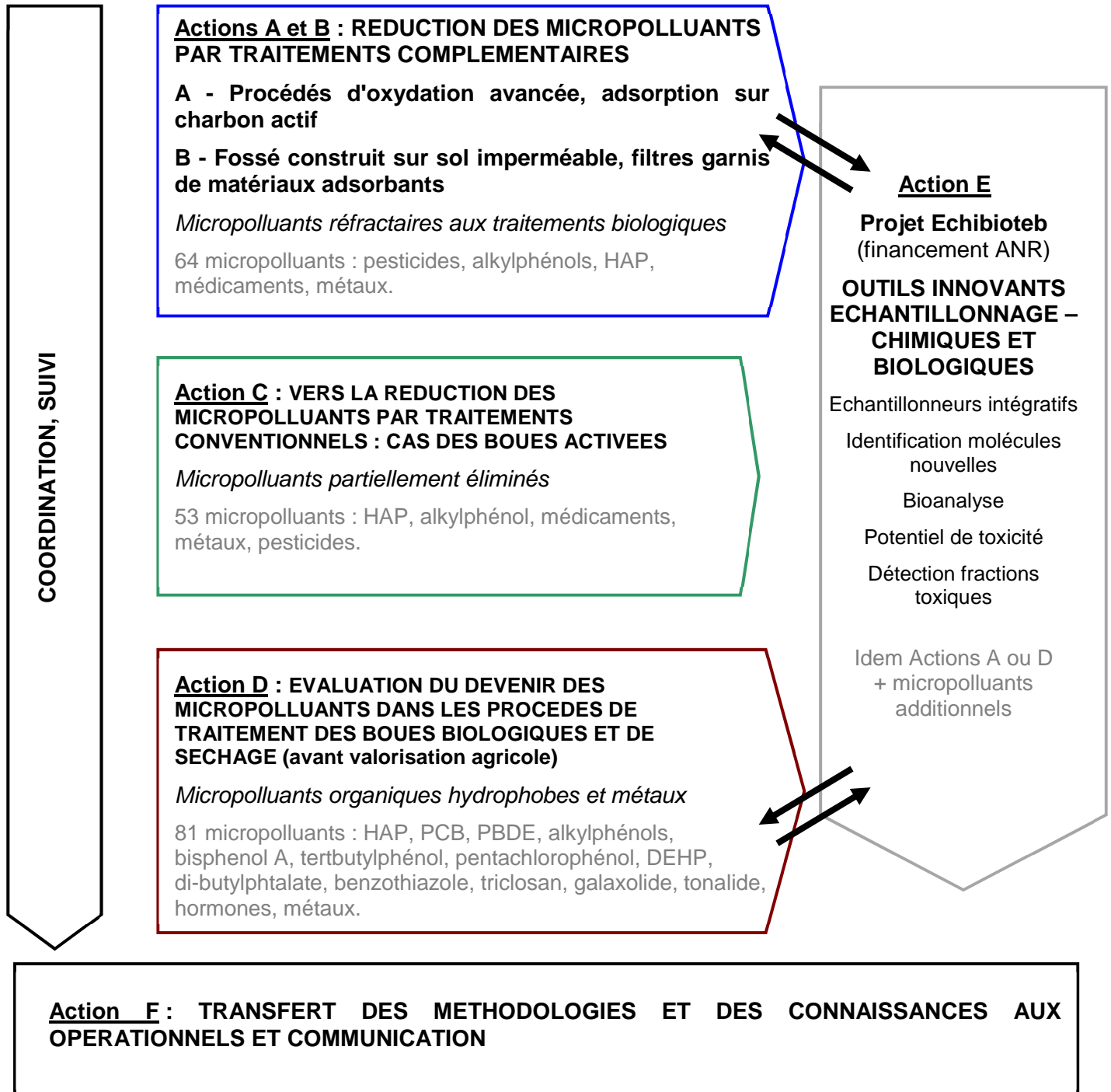
L'objectif finalisé consiste à disposer des éléments technico-économiques qui permettraient d'intensifier la réduction des rejets de micropolluants et de limiter les investissements publics.

Réalisation et suivi du projet

Ce projet de recherche est coordonné par Irstea auquel sont associés le CIRSEE (Suez-Environnement) et EPOC-LPTC (Université de Bordeaux) pour sa réalisation. Le suivi du projet a été assuré par un comité de pilotage composé des partenaires scientifiques, et de représentants de l'ONEMA, des Agences de l'Eau et du Ministère chargé de l'écologie.

Organisation du projet ARMISTIQ global et liste des substances prioritaires et émergentes

Le projet ARMISTIQ, co-financé par l'Onema, s'articule autour de 4 actions scientifiques (A, B, C, D), et d'une action de transfert aux opérationnels (F). Il est en lien étroit avec le projet ECHIBIOTEB, financé par l'ANR, qui complète l'étude en testant des outils innovants sur certains procédés des actions A, B et D du projet ARMISTIQ.



L'action B du projet ARMISTIQ a consisté à évaluer les performances d'élimination des micropolluants par des procédés de traitement complémentaire adaptés aux rejets de stations de traitement des eaux usées des communes rurales ou péri-urbaines. Ce travail comprend d'une part, l'évaluation de l'élimination de micropolluants par un fossé de 80 mètres de long construit sur sol imperméable et d'autre part, les performances d'élimination de micropolluants par des filtres garnis de différents matériaux adsorbants.

Méthodologies

Démarche

Il s'agissait de déterminer les rendements d'élimination de micropolluants de différents procédés :

- Un fossé de 80 mètres de long construit sur sol imperméable (temps de séjour hydraulique de dizaine de minutes), situé à l'aval d'une station de traitement des eaux usées (STEU) de type décanteur digesteur + filtre à sable. Le fossé a été étudié au cours de deux bilans moyens 24 h, ainsi que par une collecte d'échantillons en période diurne et nocturne (septembre 2010) ;
- Des filtres garnis d'un matériau adsorbant en grain. Le charbon actif, l'argile expansée et la zéolite (deux matériaux alternatifs au charbon actif) ont été étudiés, tout d'abord au laboratoire avec de l'eau usée traitée dopée en micropolluants mise en contact pendant 24 h avec le matériau à évaluer (octobre 2010). Dans un second temps, des mesures ont été réalisées à l'échelle d'un pilote semi-industriel alimenté pendant une année avec de l'eau traitée d'une STEU boues activées aération prolongée (novembre 2011 à novembre 2012). Deux temps de séjour hydraulique (HRT) ont été appliqués, 4 h et 24 h pour les filtres à argile expansée et à zéolite, 4 h et 1,5 h pour le filtre à charbon actif.

Les résultats de rendements d'élimination pour une sélection de micropolluants ont été comparés à ceux obtenus lors du projet AMPERES pour d'autres procédés complémentaires (lagunage de finition, filtre à sable, filtre à apatite).

Analyses chimiques

16 métaux et 50 micropolluants organiques ont été analysés : plusieurs substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau (certains métaux, HAP, pesticides et alkylphénols) et des substances pharmaceutiques (bêtabloquants, antibiotiques, anti-inflammatoires). Les substances analysées ont été choisies en fonction de leur occurrence dans les eaux traitées, de leurs propriétés physico-chimiques, de leur toxicité et de la législation, mais également de la disponibilité d'une méthode analytique fiable. Des protocoles d'analyses robustes aux très faibles concentrations ont été mis en œuvre pour l'analyse des micropolluants dans les eaux d'entrée et de sortie des procédés. Les analyses ont été menées sur la phase dissoute compte-tenu du très faible niveau de concentrations en matières en suspension. Les performances des méthodes d'analyses ont été établies en termes de limite de quantification (quelques nanogrammes par litre), de rendement d'extraction, de répétabilité, de reproductibilité et de précautions vis-à-vis des effets matrice (ex. : étalons internes, échantillons témoins par dopages en concentrations connues).

Echantillonnage

L'échantillonnage est basé sur le prélèvement d'échantillons moyens, proportionnels au débit et conservés au froid. Du matériel en verre et en téflon, nettoyé spécifiquement (détergent, eau acidifiée, acétone) a été systématiquement utilisé en vue de limiter le risque de contamination.

Des échantillons moyens journaliers, ou des échantillons moyens 2h diurne et nocturne, ont été prélevés.

Les échantillons ont ensuite été acheminés en glacières vers les laboratoires dans un délai inférieur à 24 heures.

Flacons à destination des laboratoires (par point de prélèvement)



Appareil de chromatographie en phase liquide avec détection par spectrométrie de masse en tandem (LC-MSMS) pour l'analyse des médicaments et des pesticides



Echantillonneur automatique réfrigéré avec tuyau Téflon et flaconnage en verre

Illustration des étapes d'échantillonnage, de conditionnement et d'analyse

Traitement des données

Lors du calcul des rendements d'élimination des micropolluants (notés R_w), des règles innovantes ont été utilisées consistant à prendre en compte l'incertitude associée aux résultats des analyses réalisées dans cette étude. En d'autres termes, le calcul du rendement d'élimination n'a pas été effectué lorsque les concentrations mesurées en micropolluants étaient inférieures ou proches des limites de quantification (LQ) car l'incertitude de mesure était trop élevée pour donner une valeur fiable du rendement.

Principaux résultats

Concentrations en entrée et en sortie des traitements complémentaires

Lors du suivi du fossé situé en zone rurale, plus de la moitié (37/66) des micropolluants analysés a été quantifiée dans tous les échantillons d'entrée et de sortie ; 17 micropolluants n'ont jamais été quantifiés. Lors du suivi des pilotes de filtres à matériaux adsorbants alimenté par une eau traitée de zone urbaine, 42/66 micropolluants ont été quantifiés dans tous les échantillons d'entrée des filtres, et seulement 11 micropolluants n'ont jamais été quantifiés. Les concentrations sont, pour la plupart, proches des valeurs obtenues dans le cadre du projet AMPERES pour les procédés biologiques situés en zones urbaines.

Un plus faible nombre de micropolluants a été quantifié dans l'effluent de sortie du filtre à charbon actif par rapport à l'effluent d'entrée : 11 micropolluants ont été systématiquement quantifiés (principalement des métaux), 34 ont été quantifiés avec des fréquences inférieures à 100%, et 14 n'ont jamais été quantifiés. Dans le cas des effluents de sortie des filtres à argile expansée et zéolite fonctionnant avec un HRT de 24 h, 34 micropolluants ont été systématiquement quantifiés, et 10 quantifiés dans moins de 100% des échantillons. Avec un HRT de 4 h, le même nombre de micropolluants a été quantifié que dans les eaux d'entrée et de sortie des filtres.

Efficacités de traitement

Les gammes de rendement d'élimination des micropolluants obtenus pour les différents procédés étudiés sont présentées dans le tableau ci-après.

Gamme de rendement d'élimination des micropolluants de la phase eau et processus impliqués

Rendements d'élimination R_w indiqués par code couleur

■ : < 30% ; ■ : 30 à 70% ; ■ : 70 à 90% ; ■ : > 90%

	Fossé construit sur sol imperméable	Filtre à argile expansée (HRT = 24 h)	Filtre à zéolite (HRT = 24 h)	Filtre à charbon actif (HRT = 1,5 h)
Métaux (16)				Cr, Pb
				Co, Cu
	Co, Zn, Cd	Cr, Zn, Pb	Cr, Zn	Zn
	Li, B, Ti, V, Cr, Ni, Cu, As, Mo, Ba, Pb	Li, B, Ti, V, Co, Ni, Cu, As, Mo, Ba, U	Li, B, Ti, V, Co, Ni, Cu, As, Mo, Cd, Ba, Pb, U	Li, B, Ti, V, Ni, As, Mo, Ba, U
Médicaments (10)		PROP, IBP	ROX, DIAZ, IBP	ATE, Met, PROP, SOT, ROX, triméthoprime, CBZ, IBP, DCL
	PARA (le jour)	ATE, MET, SOT, triméthoprime, DIAZ	ATE, MET, PROP triméthoprime	SMX, DIAZ
	IBP, PARA	SMX, ROX, CBZ, DCL	SOT, SMX, DCL	
	ATE, MET, PROP, SOT, SMX, triméthoprime, CBZ, DIAZ, DCL		CBZ	
HAP (19)	Pyr	Pyr	Pyr, DBT	Pyr
	Fluo, Chrys+Triph	Fluo, DBT, Phe	Fluo, Phe	Fluo, Chrys+Triph
	DBT, Phe, An, Acé, Fluoren	Acy, Acé, Fluoren	Acy, Acé, Fluoren	DBT, Phe, Acy, Acé, Fluoren
AKP (6)		NP1EC	4-NP	NP1EC, 4-t-BP
	NP1EO, NP2EO, 4-NP, NP1EC	4-NP	NP1EC	4-NP
Pesticides (6)		DIU		ATR, DIU, SIM, ISO
		ATR, SIM		
		ISO	SIM, ISO	
	DIU, ISO		ATR, DIU	

Rendements non-calculables pour : ROX, 4-t-OP, 4-t-BP, ATR, SIM (fossé) ; PARA, An, NP1EO, NP2EO, 4-t-OP, 4-t-BP, glyphosate, AMPA (argile expansée) ; PARA, An, BaP, BeP, BbF+BkF+BjF, NP1EO, NP2EO, 4-t-OP, 4-t-BP, glyphosate, AMPA (zéolite) ; PARA, An, BaP, BeP BbF+BkF+BjF, NP1EO, NP2EO, 4-t-OP, glyphosate, AMPA (charbon actif) ; N, BaP, 2,1 BNT, PER, IND, DacA + DahA, BP (tous procédés)

- Pour le fossé de 80 m construit sur sol imperméable

Les rendements d'élimination (R_w) étaient très faibles (< 30%) pour la plupart des métaux et des micropolluants organiques étudiés (diuron, fluoranthène, pyrène, chrysène+triphénylène, triméthoprime, carbamazépine, diazépam, aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol, sulfaméthoxazole). Seuls le zinc, le cobalt et le cadmium ont été partiellement éliminés (30 à 70%) par adsorption sur le sol argileux. L'ibuprofène et le paracétamol ont été partiellement éliminés (30 à 70%), probablement par photodégradation. La comparaison de ces résultats aux résultats obtenus pour une lagune de finition (Cf. projet AMPERES), permet d'estimer que l'élimination par exposition à la lumière naturelle pourrait être améliorée en augmentant de manière très importante le temps de séjour hydraulique (HRT > 20 jours).

- Pour les filtres à matériaux adsorbants

Malgré des surfaces spécifiques 40 à 300 fois inférieures à celles du charbon actif, l'argile expansée et la zéolite ont montré des capacités d'adsorption notables pour plusieurs micropolluants organiques : $R_w > 70\%$ avec HRT = 24 h pour la plupart des médicaments [propranolol, sotalol, sulfaméthoxazole, diazépam, ibuprofène, carbamazépine (sauf avec la zéolite)] ainsi que de quelques alkylphénols (octyl- et nonylphénol). Le surplus de rendement, par rapport à des filtres à graviers ou à apatite, varie entre 30 et 50 unités (HRT de 24 h) (Choubert *et al.*, 2012). En revanche, pour certains pesticides (atrazine et simazine) et pour le 4-NP1EC, les rendements d'élimination des filtres à charbon actif et argile expansé ont été équivalents à ceux des filtres à graviers ou à apatite (le filtre à zéolite avait des rendements d'élimination inférieurs). Les rendements d'élimination ont été très faibles pour un HRT de 4 h, d'où la nécessité de les faire fonctionner avec un HRT d'au moins 24 h. Ces matériaux ont relargué quelques métaux (arsenic, molybdène, cadmium et uranium) en début de fonctionnement.

Le filtre à argile expansée permettrait d'obtenir les rendements les plus élevés pour les niveaux de concentrations usuels des effluents traités de STEU ($< 1 \mu\text{g/L}$) ; la zéolite a moins bien adsorbé ces mêmes substances à ces niveaux de concentrations, et pourrait être préférablement utilisée en prétraitement ou pour des eaux plus chargées en micropolluants (ex. industrielles). Ces matériaux ont des capacités d'adsorption moindres que le charbon actif (un kilogramme d'argile expansée ou de zéolite a adsorbé des micropolluants contenus dans plus de $0,3 \text{ m}^3$ d'eau).

Un kilogramme de charbon actif a adsorbé des micropolluants contenus dans plus de 8 m^3 d'eau. De très bons rendements d'élimination (proches de 100%) ont été mesurés pour le filtre à charbon actif fonctionnant avec un HRT de 1,5 h pour les médicaments, les pesticides, plusieurs métaux (chrome, cobalt, cuivre) et le NP1EC pendant 330 jours. Néanmoins, quelques substances ont eu des rendements d'élimination moindres (i.e., nonylphénol, nickel et zinc) qui ont chuté à 50% en fin de période de fonctionnement ; Enfin, de faibles performances d'adsorption ont été mesurées pour les HAP et plusieurs métaux (lithium, bore, molybdène, baryum) ; et le filtre à charbon actif est à l'origine de relargage pour quelques autres métaux (vanadium, arsenic et uranium) avec une augmentation de la concentration en sortie au début du fonctionnement.

Les matériaux adsorbants (argile expansée, zéolite), alternatifs au charbon actif, nécessitent l'application d'un HRT d'au moins 24 h et un renouvellement du matériau régulier (une fois par an) afin de maintenir un rendement d'élimination des micropolluants élevé. A contrario, le charbon actif permet de travailler à HRT d'une heure, et le renouvellement est moins fréquent. Ainsi, à ce jour, et malgré le faible coût d'achat des matériaux alternatifs, le calcul technico-économique ne semble pas favorable à leur utilisation.

Perspectives

Les perspectives de ce travail concernent notamment la mise au point d'argiles modifiées présentant une plus grande surface spécifique pour disposer d'un réseau poreux plus développé. Il s'agirait également de faire progresser les techniques de régénération des matériaux alternatifs une fois saturés. Dans le cadre de l'action Irstea/Onema ZRV (2013-2015), d'autres procédés complémentaires seront étudiés pour déterminer le rôle de la photodégradation (directe ou indirecte), le rôle du sol (adsorption, biodégradation) et le rôle des plantes (absorption) dans l'élimination des micropolluants.

SOMMAIRE

1. Contexte	13
2. Objectifs de l'étude et choix des procédés étudiés	14
3. Micropolluants analysés et méthodes analytiques	15
4. Méthodologie de calcul des rendements d'élimination des micropolluants	17
5. Réduction des micropolluants par un fossé (site Cw)	19
5.1. Description du site	19
5.1.1. La STEU du site Cw.....	19
5.1.2. Description de la ZRV type fossé.....	20
5.2. Démarche expérimentale	20
5.2.1. Matériel utilisé	20
5.2.2. Stratégie d'échantillonnage.....	21
5.3. Résultats.....	22
5.3.1. Caractérisation chimique des eaux en entrée et en sortie du fossé	23
5.3.2. Rendements d'élimination.....	24
5.3.3. Comparaison à une lagune de finition.....	24
6. Réduction des micropolluants par les matériaux adsorbants (site Dw)	26
6.1. Choix des matériaux adsorbants étudiés	26
6.1.1. Rappel.....	26
6.1.2. Caractéristiques des matériaux étudiés	26
6.2. Essais en réacteurs agités dopés en micropolluants (laboratoire).....	27
6.2.1. Démarche expérimentale	27
6.2.2. Résultats des essais en réacteurs dopés en micropolluants.....	29
6.3. Essais long-terme en pilote.....	31
6.3.1. Démarche expérimentale	31
6.3.2. Résultats des essais en pilotes.....	33
6.4. Discussion	40
7. Conclusions et perspectives	42
8. Glossaire	44
9. Sigles & Abréviations	45
10. Bibliographie	47
11. Table des illustrations	49
12. ANNEXE 1 : Méthodes d'analyse et limites de quantification des micropolluants étudiés	51
13. ANNEXE 2 : Evolution des paramètres majeurs lors du passage dans les filtres à matériaux adsorbants	53

14. ANNEXE 3 : Relargage en métaux lors du passage dans les filtres à matériaux adsorbants.....	56
15. ANNEXE 4 : Evolution des médicaments, pesticides et alkylphénols lors du passage dans les filtres à matériaux adsorbants	57
16. ANNEXE 5 : Approche technico-économique pour les filtres à matériaux adsorbants.....	62
17. Remerciements.....	63

1. Contexte

Depuis plusieurs dizaines d'années, des études scientifiques ont démontré la présence de nombreuses substances chimiques dans les milieux aquatiques et désignent les rejets des stations de traitement des eaux usées comme un des vecteurs majeur de micropolluants vers l'environnement (Pham *et al.*, 1999 ; Kolpin *et al.*, 2002 ; Karvelas *et al.*, 2003 ; Carballa *et al.*, 2004 ; Ternes *et al.*, 2004 ; Bendz *et al.*, 2005 ; Lishman *et al.*, 2006 ; Vieno *et al.*, 2006 ; Palmer *et al.*, 2008 ; Spongberg et Witter, 2008 ; Togolla et Buzinski, 2008 ; Miège *et al.*, 2009 ; Pal *et al.*, 2010 ; Coquery *et al.*, 2011).

Les procédés de station de traitement des eaux usées (STEU), bien que n'ayant pas été conçus pour éliminer les micropolluants des eaux résiduaires, en éliminent une quantité importante avant rejet des eaux traitées dans le milieu récepteur. Cette élimination est réalisée par adsorption sur les boues (HAP et quelques métaux comme Hg, Ni, Cu, Cr, Zn, Cd, Pb) ou par dégradation biologique (triclosan, hormones, analgésiques) ou grâce à ces deux mécanismes (pentabromo-diphényléther, trichlorobenzène, DEHP (di-2-éthylhexyl phthalate), alkylphénols, plusieurs pharmaceutiques). Ainsi, dans le cadre du projet AMPERES (ANR PRECODD 2006-2009), des rendements d'élimination de la phase liquide des effluents de l'ordre de 50 à 85 % pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et pour certains métaux, de 75 à 85 % pour les alkylphénols (AKP) et les diphénylétherbromés (PBDE), de 75 à 95 % pour les hormones œstrogéniques et les analgésiques/anti-inflammatoires, ont été mesurés pour le procédé boues activées à aération prolongée par exemple (Choubert *et al.*, 2011 ; Soulier *et al.*, 2011).

Cependant, certaines de ces substances restent largement présentes dans les rejets de STEU conventionnelles. Ce sont, notamment, les substances qui ont de très faibles rendements d'élimination ($R < 30\%$), dites « réfractaires » au traitement biologique ; ces substances sont généralement peu adsorbables et faiblement biodégradables. Ainsi, environ 15 % des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, EC, 2008) sont encore présentes dans les rejets en sortie de STEU conventionnelles à des concentrations supérieures à 0,1 µg/L. De plus, les concentrations restent élevées dans les eaux traitées en sortie de ces procédés pour certains pesticides (jusqu'à 15 µg/L pour le glyphosate/AMPA, l'atrazine, le diuron) et plusieurs substances pharmaceutiques (jusqu'à 0,7 µg/L pour 4 bêtabloquants [aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol] ; un analgésique/anti-inflammatoire [diclofénac], et deux anti-dépresseurs [carbamazépine, diazépam]) (Gabet *et al.*, 2010 ; Coquery *et al.* 2011 ; Soulier *et al.*, 2011).

Afin de diminuer les concentrations des micropolluants présents dans les rejets de STEU (dont les substances prioritaires de la DCE), des traitements complémentaires peuvent être envisagés pour éliminer les substances réfractaires aux traitements biologiques. Les procédés comme l'ozonation, l'oxydation avancée, l'osmose inverse ou la filtration sur charbon actif ont une très bonne capacité à éliminer les micropolluants des rejets de STEU (Cf. Action A du projet ARMISTIQ). Leur créneau d'application concerne les STEU de moyenne/grande capacité.

Dans le cadre de ce livrable (Action B du projet ARMISTIQ), nous nous sommes intéressés à des procédés de traitement complémentaire pour réduire les micropolluants contenus dans les eaux usées traitées des collectivités de petite/moyenne tailles. Deux procédés ont été sélectionnés pour cette étude : un fossé construit sur sol imperméable, et un filtre à écoulement horizontal garni de matériaux adsorbants en grain (zéolite ou argile expansée) alternatifs à l'utilisation du charbon actif en grain. Les résultats obtenus sont comparés à ceux d'autres types de procédés complémentaires préalablement étudiés dans le cadre du projet AMPERES (i.e., lagune de finition, filtres garnis de graviers ou d'apatite).

2. Objectifs de l'étude et choix des procédés étudiés

L'action B du projet ARMISTIQ a pour objectif d'acquérir des données opérationnelles concernant l'élimination complémentaire des micropolluants contenus dans les rejets de stations de traitement des eaux usées des communes rurales ou péri-urbaines, actuellement équipées d'un traitement de type conventionnel, c'est-à-dire visant à éliminer les matières en suspension, le carbone et l'azote ammoniacal avant rejet des eaux traitées vers le milieu naturel.

Deux types de procédés complémentaires sont envisageables :

- Des procédés complémentaires classiques dont l'un des objectifs est de réduire la concentration en nitrates ou en phosphates. Les filtres à écoulement horizontal garnis de matériaux granulaires sont une solution possible : des graviers servent de support au développement de biomasse hétérotrophe pour réaliser la dénitrification biologique ; ce garnissage est remplacé par de l'apatite, ou des scories de hauts fourneaux, lorsque l'objectif est de précipiter les phosphates. Dans un objectif de désinfection ou pour constituer une réserve d'eau en cas d'incendie, certaines anciennes lagunes sont parfois réhabilitées en lagunage de finition. Les performances d'élimination des micropolluants de ces procédés ont été étudiées dans le projet AMPERES (2006-2009) (Choubert *et al.* 2011) ;
- Des procédés dont les performances d'élimination vis-à-vis des micropolluants sont moins bien connues, impliquant l'adsorption par des matériaux spécifiques ou de la photodégradation (rayonnement solaire), de l'adsorption et de la biodégradation par le sol ou de l'absorption par les végétaux (Tchobanoglous et Leverenz, 2011). Ces procédés sont souvent classés dans la catégorie des zones de rejet végétalisées (ZRV) qui fait actuellement l'objet d'une nouvelle classification en France, car il en existe un grand nombre et une très grande variété (Boutin et Prost-Boucle, 2012). Des études approfondies sont nécessaires pour définir les performances de réduction des micropolluants, le maintien des performances dans le temps, et la contribution des différents processus dans l'élimination des micropolluants pour ces différents procédés de traitement complémentaire.

Deux procédés complémentaires dont les performances vis-à-vis des micropolluants sont peu connues ont été étudiés:

- Un fossé de 80 mètres construit sur sol imperméable (site Cw) étudié à l'échelle grandeur réelle

Le fossé est un procédé parfois aménagé dans l'espace disponible entre le rejet d'une STEU et le cours d'eau récepteur, en raison de son faible coût de construction (par rapport à la pose d'une canalisation) et de l'insertion paysagère (développement de végétaux aux abords). Le fonctionnement de cet aménagement dépend de la nature du sol en place (perméable ou imperméable) et du temps de séjour hydraulique (HRT) imposé par la pente du terrain. Dans cette étude, nous avons choisi de travailler sur un fossé grandeur réelle construit sur un sol imperméable, fortement incliné et peu colonisé par les plantes, de manière à réaliser un premier diagnostic sur l'élimination des micropolluants.

- Un filtre garni de matériaux adsorbants en grain (argile expansée, zéolite, charbon actif), étudié à l'échelle du laboratoire et à l'échelle de pilotes semi-industriels installés en aval d'une STEU conventionnelle (sur le site Dw)

Les matériaux minéraux adsorbants en grain, alternatifs au charbon actif, ont des capacités d'adsorption des micropolluants organiques partiellement documentées (Tahar *et al.*, 2010, 2013), et sont intéressants pour garnir les filtres à écoulement horizontal en traitement complémentaire en raison de leur très faible prix d'achat. Cependant, très peu d'information existe sur les performances d'adsorption des micropolluants réfractaires présents dans les rejets de STEU conventionnelles, notamment la durée de saturation, le HRT optimal, et le possible colmatage des filtres. Pour répondre à ces questions, nous avons étudié les performances d'adsorption des micropolluants par différents matériaux adsorbants en grain (argile expansée, zéolite) avec pour référence le charbon actif, puisque les graviers n'ont pas de capacité à adsorber les micropolluants. Une première étape au laboratoire puis, une deuxième étape en pilotes de taille semi-industrielle placés en aval d'une filière existante (boues activées aération prolongée) et alimentés pendant une durée de 12 mois à deux temps de séjour hydrauliques, ont apporté des éléments de réponse aux questions posées.

3. Micropolluants analysés et méthodes analytiques

Au total 16 métaux et 50 substances organiques ont été analysés. Les limites de quantification (LQ) et les laboratoires impliqués sont indiqués dans le Tableau 1. En complément, les détails techniques et les LQ de chaque micropolluant sont précisés en annexe 1.

Les substances analysées ont été choisies en fonction de leur occurrence dans les eaux traitées (Martin Ruel *et al.*, 2011 ; Coquery *et al.*, 2011), de leurs propriétés physico-chimiques (principalement des substances hydrophiles et non biodégradables), de leur toxicité et de la législation (certaines substances de la DCE ont été incluses) mais également de leur limite de quantification (LQ) et de la disponibilité d'une méthode analytique fiable. Les micropolluants analysés sont des substances chimiques fréquemment quantifiées dans les rejets de STEU secondaires. Elles ont été recherchées uniquement dans la phase dissoute d'échantillons prélevés en entrée et sortie de traitements complémentaires, compte-tenu des très faibles concentrations en matières en suspension (MES) de ces échantillons (< 5 mg/L).

Les analyses de micropolluants ont été réalisées par trois laboratoires reconnus pour les performances de leurs techniques analytiques dans les matrices chargées du domaine de l'assainissement. Les performances des méthodes développées ont été établies en termes de limite de quantification, de rendement d'extraction, de répétabilité et reproductibilité. Les métaux et bêtabloquants ont été analysés au laboratoire LAMA d'Irstea Lyon. Les HAP, AKP et certains médicaments (hors bêtabloquants et antibiotiques) ont été analysés par le laboratoire EPOC-LPTC de l'Université Bordeaux 1. Enfin, les antibiotiques et pesticides ont été analysés par le laboratoire d'analyse PAE du CIRSEE Suez Environnement au Pecq.

L'ensemble du matériel utilisé pour préparer et conserver les échantillons est soumis à des étapes de nettoyage spécifique (Choubert *et al.*, 2009 ; Eymery *et al.*, 2011). Des blancs de méthode sont réalisés systématiquement, puis analysés conjointement aux échantillons, pour vérifier l'adéquation de ces procédures aux faibles niveaux de concentrations mesurés.

Pour les substances organiques, une filtration sur filtre de type GF/F (0,7 µm, en fibre de verre) a été appliquée avant analyse ; les échantillons filtrés ont été extraits rapidement (< 12 h) ou congelés. La conservation des composés lors de la congélation a été testée sur une période de un an et n'a pas révélé de pertes significatives (récupération > 90%). Pour les métaux, des filtres de type PVDF (0,45 µm) ont été utilisés ; les échantillons filtrés sont conservés après acidification avec de l'acide nitrique ultra-pure.

Des méthodes analytiques performantes ont été mises en œuvre. Pour les micropolluants organiques, les échantillons subissent avant analyse une étape d'extraction spécifique à chaque famille de substances. Pour tous les médicaments, les pesticides, et les AKP (NP1EO, NP2EO et NP1EC), une étape préalable d'extraction en phase solide (SPE) est effectuée avant analyse 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) sont extraits par micro-extraction en phase solide (SPME) et analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Pour se prémunir des effets matrices, des contrôles qualité ont été mis en place (traceurs internes de méthode, suivis des rendements d'analyse sur échantillons dopés et sur les échantillons analysés, blancs méthodes).

Les métaux sont analysés directement par spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS). Le contrôle qualité est assuré par l'analyse d'étalons de contrôle (préparés avec des solutions mères indépendantes) et de matériaux de référence certifiés (TM 27-3, eau de lac, National Water Research Institute, Environment Canada) ; de plus, Irstea participe régulièrement aux essais inter-laboratoires AGLAE pour la mesure des métaux dans les eaux résiduaires.

A dire d'expert (et confirmé par des tests en répliqués), l'incertitude admise sur les résultats des analyses réalisées dans cette étude, incluant toutes les étapes de production des données de concentrations (c'est-à-dire le prélèvement, le conditionnement et l'analyse), est considérée inférieure à 30% pour les concentrations supérieures à 5×LQ, et comprise entre 50 et 100% pour les concentrations comprises entre LQ et 5×LQ.

Tableau 1 : Micropolluants analysés, méthodes analytiques et limites de quantification

Famille de substances	Substance	Préparation/ Extraction	Technique analytique	Limite de quantification (LQ) ng/L, sauf µg/L pour les métaux
Métaux (16)	Li, B, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Ba, Pb, U	Min.MO	ICP-MS	0,010 à 5
Médicaments bêtabloquants (4)	Aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol	SPE	LC-MS/MS	2,5
Médicaments antibiotiques (10)	sulfaméthazine, sulfadiméthazine, sulfaméthoxazole, sulfadiazine, triméthoprim, érythromycine, roxithromycine, clindamycine, lincomycine, tylosine	SPE	LC-MS/MS	5 à 200
Autres médicaments (5)	carbamazépine, diazépam, ibuprofène, diclofénac, paracétamol	SPE	LC-MS/MS	0,5 à 2
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (19) (HAP)	naphthalène, dibenzothiophène, phénanthrène, anthracène, acénaphthylène, acénaphène, fluorène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène + triphénylène, 2,1 benzo-naphthothiophène, benzo(b+j+k)fluoranthène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, pérylène, indeno(c-d)pyrène, dibenzo(a,h + a,c)anthracène, benzo(ghi)pérylène	SPME	GC-MS	0,1 à 1
Alkylphénols (6) (AKP)	4-nonylphénol monoéthoxylate, 4-nonylphénol diéthoxylate, 4-nonylphénol, 4-ter octylphénol, acide 4-nonylphénoxyacétique, 4 ter butylphénol	SPE ou SPME	LC-MS/MS ou GC-MS	3 à 10
Herbicides, pesticides (4)	atrazine, simazine, diuron, isoproturon	SPE	LC-MS/MS	2
Herbicides, pesticides (2)	glyphosate, AMPA	Dérivation	LC-MS/MS	100

SPE : Extraction sur phase solide ; SPME : micro-extraction sur phase solide ; Min.MO : Minéralisation dans un four à micro-onde ; LC-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.

4. Méthodologie de calcul des rendements d'élimination des micropolluants

Le domaine de l'élimination des micropolluants par les procédés de traitement nécessite l'utilisation de précautions particulières pour le calcul des rendements d'élimination. En particulier, des conclusions hâtives et parfois erronées peuvent être tirées sur les rendements d'élimination dans le cas où les substances ne sont plus présentes en sortie de STEU, ou bien lorsque la variation de concentration entre l'entrée et la sortie de STEU se situe dans l'incertitude de mesure, au demeurant plus élevée pour les micropolluants que pour les paramètres conventionnels (ex. DCO, NH_4^+ , NO_3^-).

Une règle de calcul des rendements d'élimination (R_w) intégrant l'incertitude globale (prélèvement + analyse), a été appliquée de manière à obtenir des résultats de rendements dit « consolidés ». La Figure 1 présente les différentes situations dans lesquelles les rendements sont obtenus de façon « robuste » et celles pour lesquelles des valeurs aberrantes sont obtenues. Cette approche permet d'aller plus loin que le simple calcul arithmétique ne prenant pas en compte les incertitudes sur les résultats.

Pour chacune des substances étudiées, nous avons défini un seuil de concentration égal à $5 \times \text{LQ}$ pour les eaux d'entrée et de sortie de traitements tertiaires. Ce seuil sépare deux niveaux de performance :

- Le niveau "haut", pour les concentrations supérieures à $5 \times \text{LQ}$, est caractérisé par une incertitude admise sur les résultats des analyses réalisées dans cette étude, de 30 % au maximum ;
- Le niveau "bas", pour les concentrations comprises entre LQ et $5 \times \text{LQ}$, est caractérisé par une incertitude admise sur les résultats des analyses réalisées dans cette étude, comprise entre 50 et 100%.

Dans les situations où la concentration en entrée de traitement tertiaire est dans le niveau haut, le calcul de rendement est toujours possible. Lorsqu'au moins une des deux concentrations en entrée ou en sortie se trouve dans le niveau bas, alors il faut vérifier que la valeur obtenue est pertinente. Les cas où les calculs de rendement sont possibles ou non (non calculables, notés NC), sont présentés dans la Figure 1, et décrits ci-après.

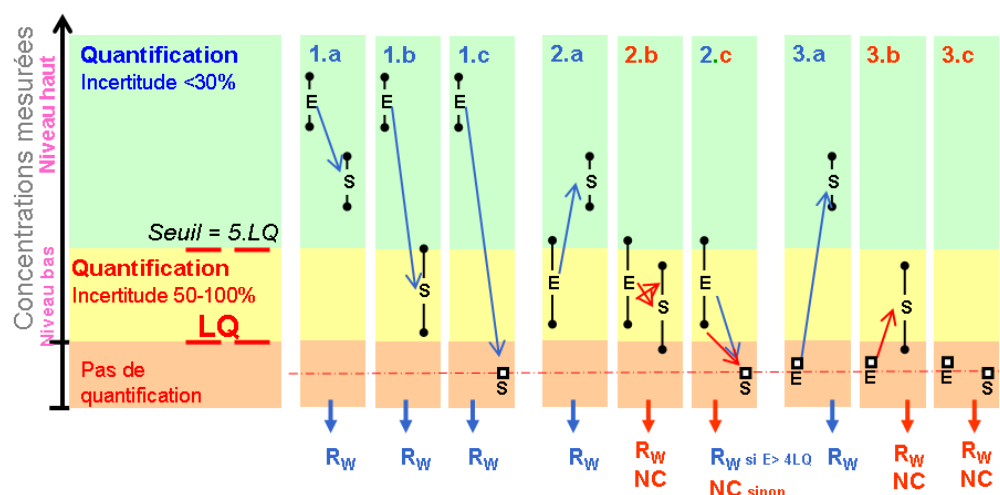


Figure 1 : Méthodologie pour l'obtention de rendements d'élimination des micropolluants consolidés à partir des données de concentrations en entrée (E) et en sortie (S) de traitement tertiaires (adapté de Choubert et al., 2011)

NC : non-calculable ; LQ : limite de quantification ; R_w : rendement de la phase eau ; \bullet : incertitude sur R_w .

- **Cas pour lesquels les calculs de rendement (R_w) sont possibles :**

Les écarts de concentrations entre l'entrée et la sortie de procédés complémentaires sont interprétables au regard de l'incertitude admise sur le résultat de concentration dans les différents cas suivants :

- Cas 1.a :** les concentrations d'entrée et de sortie sont dans le niveau haut ;
- Cas 1.b :** la concentration d'entrée est dans le niveau haut et la concentration de sortie est dans le niveau bas ;
- Cas 1.c :** la concentration d'entrée est dans le niveau haut et la concentration de sortie est inférieure à LQ. Dans ce cas, la concentration de sortie est remplacée par une valeur égale à LQ/2 pour calculer le rendement ;
- Cas 2.a :** la concentration d'entrée est dans le niveau bas et la concentration de sortie est dans le niveau haut ;
- Cas 2.c :** la concentration d'entrée est dans le niveau bas mais reste supérieure à 4xLQ, et la concentration de sortie est inférieure à LQ. Dans ce cas, la concentration de sortie est remplacée par une valeur égale à LQ/2 pour calculer le rendement ;
- Cas 3.a :** la concentration d'entrée est inférieure à LQ et la concentration de sortie est dans le niveau haut. Dans ce cas, la concentration d'entrée est remplacée par une valeur égale à LQ/2 pour calculer le rendement.

- **Cas où le rendement (R_w) n'est pas calculable (NC) :**

Les écarts de concentrations entre l'entrée et la sortie de procédé complémentaire ne sont pas interprétables au regard de l'incertitude admise dans les cas suivants :

- Cas 2.b :** les concentrations d'entrée et de sortie sont dans le niveau bas ;
- Cas 2.c :** la concentration d'entrée est dans le niveau bas mais inférieure à 4xLQ, et la concentration de sortie est inférieure à LQ ;
- Cas 3.b :** la concentration d'entrée est inférieure à LQ et la concentration de sortie est dans le niveau bas ;
- Cas 3.c :** les concentrations d'entrée et de sortie sont inférieures à LQ.

Quand le rendement est calculable, il est calculé avec la formule [(Conc. entrée – Conc. sortie)/ Conc. entrée], sauf pour les cas particuliers cités ci-dessus (où l'une des deux concentrations est remplacée par LQ/2).

5. Réduction des micropolluants par un fossé (site Cw)

L'objectif de cette étude était de mesurer des rendements d'élimination des micropolluants par une ZRV type fossé située en aval d'une STEU. La stratégie d'échantillonnage a consisté en une approche entrée/sortie de la ZRV. Les points d'échantillonnage et les résultats de rendements d'élimination sont présentés de façon synthétique ci-après, les détails techniques étant présentés dans le rapport de campagne de mesure (Crétollier *et al.*, 2013).

5.1. Description du site

5.1.1. La STEU du site Cw

La STEU du site Cw traite les eaux usées domestiques d'une commune rurale ; elle est dimensionnée pour une capacité de traitement nominale de 450 EH. Elle est constituée d'un décanteur-digester, d'un prétraitement sur pouzzolane et d'un lit d'infiltration-percolation (Figure 2, gauche). La bêche située en aval du décanteur/digester alimente un étage de trois filtres à sable à l'aide d'un siphon. Chaque filtre est alimenté pendant une semaine (5 bêtes par jour en temps sec) puis mis en repos pendant deux semaines. Le temps de séjour hydraulique sur le filtre à sable est estimé à moins de 10 minutes.

La STEU reçoit des eaux résiduaires brutes normalement concentrées (300 mg DCO_{filtrée}/L, 72 mg N-NH₄⁺/L, 2 mg N-NO₃⁻/L). Le traitement élimine la pollution particulaire, la pollution carbonée et l'azote ammoniacal par nitrification.



Figure 2 : Photos des filtres à sable en alimentation (à gauche) et de la ZRV type fossé (à droite)

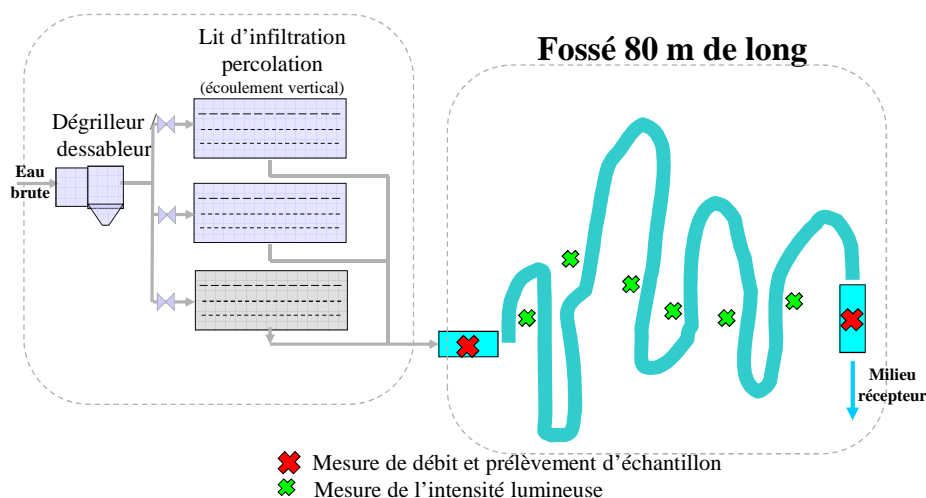


Figure 3 : Schéma de l'installation Cw étudiée (ZRV type fossé en aval d'une STEU) et localisation des points de prélèvement

L'exploitant (employé communal) est présent une demi-journée par semaine (le lundi matin) pour éliminer manuellement les refus de dégrillage (raclage grille), effectuer le basculement de l'alimentation d'un filtre à l'autre, éliminer à la fourche (grattage) les dépôts constitués à la surface du filtre alimenté la semaine précédente, relever le nombre de bâchées appliquées au filtre (totalisateur basculement siphon), appliquer des tests bandelettes nitrates en sortie de filtre et enfin, tenir à jour un cahier d'exploitation. L'étape du prétraitement avec pouzzolane (1 m³) nécessite un nettoyage au jet tous les 3 mois et un renouvellement tous les trois ans.

5.1.2. Description de la ZRV type fossé

Le fossé est un cheminement de 80 m de long et d'une largeur de 20 cm, construit sur un terrain argileux fortement incliné couvert de végétation (Fig. 2). Le temps de séjour hydraulique est de quelques minutes. Le schéma hydraulique de l'installation est présenté sur la Figure 3.

Considérant la vitesse d'infiltration du sol argileux (2 mm/h), le volume journalier infiltré est négligeable (<0,34 m³/jour). En conséquence, les rendements d'élimination ont été calculés en considérant que le volume d'eau est conservatif.

Les opérations de maintenance consistent en la taille des végétaux (saules et végétation basse), une fois par an, et en l'application de produits phytosanitaires pour limiter la pousse des orties (application 1 à 2 fois par an). A l'aval du fossé existe une zone d'entreposage des déchets verts de la commune, qui sont brûlés lorsqu'ils sont secs. Lors de l'intervention Irstea, il n'y avait pas eu d'application récente de produits phytosanitaires, ni de taille des végétaux, ni de feu pour éliminer les déchets verts.

5.2. Démarche expérimentale

Une campagne de prélèvement a été réalisée du 20 au 22 septembre 2010, en conditions de temps sec et d'ensoleillement direct (de 11h à 16h).

5.2.1. Matériel utilisé

Les mesures de débits ont été réalisées par deux débitmètres bulle à bulle (ISCO 4230) placés dans deux systèmes de mesure de hauteur (schéma Figure 3) :

- en entrée de fossé, mesure dans le canal venturi en place (94 FL 002). Celui-ci était placé après un coude à 70° et une forte pente. Il n'y avait cependant pas de perte d'eau, même aux forts débits instantanés ;
- en sortie de fossé, mesure dans le canal équipé d'un déversoir triangulaire mis à disposition par le SATESE 42.

Les données mesurées étaient sauvegardées sur enregistreur Endress-Hausser mono-voie (minilog B).

Deux préleveurs automatiques réfrigérés (Bühler 5010) à aspiration sous vide ont été installés pour réaliser les prélèvements en entrée et sortie de fossé, proportionnellement au débit (Figure 4). Nous avons utilisés 24 flacons en verre qui ont été remplis toutes les 6 minutes à raison de 180 mL, et avec un changement de flacon toutes les heures. Une fois les flacons horaires remplis, les échantillons moyens journaliers ont été réalisés proportionnellement au débit, avec reconstitution manuelle à partir des courbes de débits (Cf. Choubert *et al.* 2009).

Le circuit de prélèvement de chaque préleveur automatique comportait un tuyau en téflon, un bol et un récipient collecteur en verre (Cf. protocole de prélèvement du projet AMPERES, Choubert *et al.*, 2009 ; Eymery *et al.* 2011).



Figure 4 : Equipement utilisé pour la mesure de débit (canal venturi à gauche) et préleveur automatique réfrigéré (à droite)

En l'absence de compteur EDF sur le site, les appareils électriques ont été alimentés par un groupe électrogène diesel (SDMO DX 4000) placé à 50 m du point de prélèvement d'entrée du fossé et à 100 m du point de sortie.

5.2.2. Stratégie d'échantillonnage

Le plan d'échantillonnage comprenait deux points de prélèvements, en entrée et sortie du fossé, représentés sur la Figure 3.

En chaque point, six échantillons ont été prélevés proportionnellement au débit :

- deux échantillons moyens 24 h en entrée et en sortie, le jour 1 (20-21/09, 10h à 10h), puis le jour 2 (21-22/09, 10h à 10h) ;
- deux échantillons moyens 2 h, prélevés en période diurne en entrée et en sortie, les jours 1 et 2 (20 et 21/09, 12h à 14h) ;
- deux échantillons moyens 2 h, prélevés en période nocturne en entrée et en sortie, les jours 1 et 2 (20 et 21/09, 00h à 02h).

Les échantillons ont été envoyés aux laboratoires d'analyses (Cf. paragraphe 3) via un transporteur dans un délai de moins de 24 h.

5.3. Résultats

Les concentrations en micropolluants mesurées en entrée et sortie du fossé et les rendements d'élimination calculés (R_w) sont présentés dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Concentrations en micropolluants mesurées en phase dissoute dans les eaux usées brutes et traitées du fossé (site Cw), et rendements d'élimination (R_w)

code couleur : R_w : inférieur à 30% en rouge (■) ; compris entre 30 et 70% en jaune (■) ; entre 70 et 90% en vert (■) ; supérieur à 90% en bleu (■) ;

Famille	Substance	Eaux entrée			Eaux sortie			Rendement R_w			
		Concentration moyenne (ng/L, sauf métaux µg/L)	CV (%)	n	Concentration moyenne (ng/L, sauf métaux µg/L)	CV (%)	n	Valeur moyenne (%)	ET (%)	n	
Métaux	Li	10,3	5	6	9,8	4	6	5	3	6	
	B	90,8	5	6	94,1	4	6	-4	5	6	
	Ti	4,6	5	6	4,9	3	6	-8	4	6	
	V	2,1	7	6	2,8	10	6	-34	5	6	
	Cr	0,43	1	6	0,37	3	6	14	3	6	
	Co	3,5	13	6	1,2	19	6	66	3	6	
	Ni	8,0	8	6	6,2	6	6	22	4	6	
	Cu	13,6	4	6	12,2	9	6	10	6	6	
	Zn	67,0	17	6	34,8	14	6	48	5	6	
	As	4,7	6	6	5,0	7	6	-7	2	6	
	Mo	0,43	33	6	0,52	30	6	-22	5	6	
	Cd	0,20	7	6	0,13	14	6	36	5	6	
	Ba	264	7	6	232	10	6	12	4	6	
	Pb	0,18	98	3	0,07	38	3	NC			
Médicaments	aténolol	56	6	6	53	3	6	5	6	6	
	métoprolol	202	7	6	193	2	6	4	7	6	
	propranolol	145	13	6	135	9	6	6	11	6	
	sotalol	6683	6	6	6555	9	6	2	8	6	
	sulfaméthoxazole	127	44	6	133	20	6	-15	34	6	
	roxythromicine	3,7	-	1	2,1	-	1	NC			
	triméthoprime	62	31	6	59	17	6	9	7	5	
	carbamazépine	2864	6	6	2851	8	6	1	4	6	
	diazépam	17	16	6	17	18	6	-4	8	6	
	ibuprofène	589	25	6	328	41	6	47	11	6	
	paracétamol	5302	157	6	1283	111	6	68	33	6	
		diclofénac	168	45	6	191	43	6	-23	55	6
HAP	naphtalène	1,9	30	3	1,1	65	5	NC			
	dibenzothiophène	0,45	52	6	0,45	55	6	2	48	4	
	phénanthrène	3,5	51	6	2,9	56	6	7	33	6	
	anthracène	0,57	41	6	0,57	43	6	-8	38	4	
	acénaphthylène	0,42	-	1	0,27	28	2	NC			
	acénaphène	0,82	22	6	1,1	59	6	-38	69	5	
	fluorène	0,71	49	6	0,61	52	6	-8	56	4	
	fluoranthène	0,63	44	6	0,57	48	6	8	34	5	
	pyrène	0,87	30	6	0,76	35	6	13	13	6	
	benzo(a)anthracène	0,07	71	6	0,06	89	6	NC			
	chrysène + triphénylène	0,79	33	6	0,59	23	6	15	44	6	
	2,1 benzo-naphtothiophène	0,20	60	6	0,17	46	6	NC			

Famille	Substance	Eaux entrée			Eaux sortie			Rendement R _w		
		Concentration moyenne (ng/L, sauf métaux µg/L)	CV (%)	n	Concentration moyenne (ng/L, sauf métaux µg/L)	CV (%)	n	Valeur moyenne (%)	ET (%)	n
Alkylphénols (AKP)	4-NP1EO nonylphénol monoéthoxylate	38	9	4	62	17	4	-62	13	4
	4-NP2EO nonylphénol diéthoxylate	32	27	4	55	25	4	-72	0	2
	4-NP nonylphénols	44	19	6	39	12	6	21	0	2
	4-t-OP octylphénol	22	0	2	<LQ	-	0	NC		
	4-NP1EC acide 4-nonylphénoxyacétique	1473	25	6	1952	16	6	-36	15	6
	4-tert-butylphénol (4tBP)	30	21	6	17	28	6	NC		
Pesticides	atrazine	5	75	5	4	11	4	NC		
	diuron	13	41	5	12	10	4	6	14	3
	simazine	8	-	1	<LQ	-	0	NC		
	AMPA	800	18	4	520	53	5	7	13	3

NC : non calculable ; CV : coefficient de variation ; ET : écart-type ; n : nombre d'échantillons avec une concentration > LQ ou nombre de R_w calculés ; (au total, 6 échantillons ont été analysés en entrée et 6 échantillons en sortie du fossé).

Substances jamais quantifiées (17) : U, Sn (métal) ; Sulfadiazine, sulfaméthazine, sulfadiméthazine, clindamicyne, tylosine, érythromycine (pharmaceutiques) ; benzo(b+j+k)fluoranthène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, pérylène, indéno(c-d)pyrène, dibenzo(a,h + a,c)anthracène, benzo(ghi)pérylène (HAP) ; isoproturon, glyphosate (pesticides).

5.3.1. Caractérisation chimique des eaux en entrée et en sortie du fossé

Les caractéristiques de l'eau en entrée du fossé (= rejet de la STEU Cw) étaient les suivantes : en moyenne de 12 mg COD/L (carbone organique dissous), 2 mg N-NH₄⁺/L (ammonium) et 95 mg N-NO₃⁻/L (nitrates). La concentration en ammonium a diminué de 1 mgN-NH₄⁺/L après le passage dans le fossé. Les concentrations des autres paramètres conventionnels n'ont pas été modifiées entre l'entrée et la sortie du fossé.

La moitié environ des micropolluants analysés (soit 37/66) ont été quantifiés dans tous les échantillons d'entrée et de sortie du fossé, et les fréquences de quantification sont similaires en entrée et en sortie du fossé. En revanche, 12 micropolluants ont été quantifiés à des fréquences inférieures à 100% (ex. Pb, roxythromicine, naphthalène, acénaphthylène, NP1EO et NP2EO, octylphénol, simazine, atrazine, diuron, AMPA) et 17 micropolluants n'ont jamais été quantifiés dans les échantillons (2 métaux, 6 antibiotiques, 7 HAP, 2 pesticides).

Les métaux sont pour la plupart retrouvés aux concentrations moyennes les plus fortes : 264 µg/L pour le baryum, 90 µg/L pour le bore, 67 µg/L pour le zinc, 13 µg/L pour le cuivre, 10 µg/L pour le lithium ou encore 8 µg/L pour le nickel. Quelques micropolluants organiques ont des concentrations moyennes supérieures à 1 µg/L, comme le sotalol, le paracétamol, la carbamazépine et le NP1EC (acide nonylphénoxyacétique) avec 6,7, 5,3, 2,8 et 1,5 µg/L respectivement. En revanche, d'autres substances organiques ont des concentrations inférieures à 1 µg/L, comme l'AMPA (acide aminométhylphosphonique qui provient en partie de la dégradation du pesticide glyphosate) et l'ibuprofène quantifiés à 800 et 589 ng/L respectivement ; et d'autres pesticides et médicaments ont été quantifiés à des concentrations plus faibles (< 200 ng/L). Enfin, les HAP ont été retrouvés à des concentrations très faibles (toujours <5 ng/L). En effet, ces molécules sont en grande partie transférées vers les boues lors du traitement biologique.

Les concentrations mesurées en entrée du fossé sont pour la plupart proches des valeurs obtenues dans le projet AMPERES pour les procédés situés en zones rurales (Coquery *et al.* 2011 ; Soulier *et al.* 2011). Pour quelques micropolluants, les concentrations mesurées sur le site Cw sont de 4 à 5 fois supérieures à celles mesurées lors du projet AMPERES, comme par exemple pour le cobalt, le nickel, le cadmium, le sotalol, et la carbamazépine ; elles sont 10 fois supérieures pour le baryum, et 20 fois supérieures pour le paracétamol. Pour d'autres micropolluants, les concentrations mesurées sont de 10 à 20 fois plus faibles que celles mesurées lors du projet AMPERES, comme pour la roxythromicine, l'aténolol, NP1EO et NP2EO, le nonylphénol, l'atrazine, le diuron, l'AMPA, le glyphosate et certains HAP.

5.3.2. Rendements d'élimination

Les concentrations d'une dizaine de métaux (Li, B, Ti, V, Cr, Ni, Cu, As, Mo, Ba) sont restées inchangées au passage dans le fossé ($R_w < 30\%$) ; de plus, les variations de rendements entre les différents prélèvements sont faibles (< 5 unités de rendements). Les rendements d'élimination de 4 métaux sont légèrement négatifs (Ti, V, As, Mo), peut être en raison d'une désorption des métaux contenus dans le sol argileux sur lequel est construit le fossé (relargage de V, As et Mo également observé avec l'argile expansée, Cf. paragraphe 6.3.2.2), mais les niveaux de concentrations restent faibles. Les rendements de 3 métaux sont dans la gamme intermédiaire de rendement, soit entre 30 et 70% (Co, Zn, Cd), témoignant d'une adsorption par le sol argileux comme dans le cas de l'argile expansée (Cf. paragraphe 6.3.2.2). Le rendement d'élimination moyen du zinc (48%) permet une notable diminution de la concentration de cet élément présent à une concentration assez élevée dans les effluents (de 67 à 35 $\mu\text{g/L}$ en moyenne). Le rendement d'élimination ne peut pas être calculé pour le plomb du fait des faibles concentrations mesurées (0,1 – 0,2 $\mu\text{g/L}$ en moyenne).

Pour de nombreuses substances pharmaceutiques, les rendements d'élimination moyens sont faibles ($R_w < 30\%$), c'est-à-dire pour l'aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol, sulfaméthoxazole, triméthoprime, carbamazépine, diazépam). Les rendements ne sont pas calculables pour les autres antibiotiques car jamais quantifiés. Seule la roxythromycine a été quantifiée une fois en entrée et sortie, mais à des concentrations très proches de la LQ. Pour seulement 2 médicaments (paracétamol et ibuprofène) le rendement d'élimination est dans la gamme intermédiaire (30-70%). Le rendement d'élimination du paracétamol est assez élevé (68% en moyenne), et il est plus élevé en période diurne que nocturne (73% le jour et 51% la nuit) ; celui de l'ibuprofène est de 48% en moyenne, et constant entre le jour et la nuit. En revanche, celui du diclofénac est toujours extrêmement faible, de -20% en moyenne ; néanmoins, il est aussi influencé par le cycle journalier (2% en période diurne et -90% en période nocturne). L'influence de la photodégradation est possible pour ces substances (Andreozzi *et al.*, 2003 ; Matamoros *et al.*, 2009).

Les rendements d'élimination moyens des HAP quantifiés sont tous inférieurs à 30%, mais avec des variabilités d'environ 30 unités de rendement du fait des très faibles niveaux de concentrations. Seuls 4 HAP quantifiés en entrée/sortie, n'ont pas de valeurs de rendements calculables (naphtalène, acénaphthylène, benzo(a)anthracène, 2,1 benzo-naphtothiophène), du fait des concentrations trop proches des LQ.

Pour les alkylphénols, les rendements d'élimination sont calculables pour les éthoxylates, le 4-nonylphénol et l'acide alkylphénol-polyéthoxy-phénoxyacétique (NP1EC), et sont inférieurs à 30%. Les rendements des autres alkylphénols (octylphénols, et 4-tert-butylphénol) ne sont pas calculables en raison de leurs concentrations trop faibles et proches des LQ.

Pour les pesticides, les rendements d'élimination du diuron et de l'AMPA ont pu être calculés et sont de 6 et 7% en moyenne. Les concentrations en atrazine et simazine sont trop faibles pour calculer les rendements d'élimination.

En conclusion, le fossé étant construit sur sol imperméable fortement incliné et donc caractérisé par un très faible temps de séjour hydraulique (de l'ordre de quelques minutes), nous avons observé une élimination limitée des micropolluants réfractaires.

5.3.3. Comparaison à une lagune de finition

Ce paragraphe établit une comparaison des résultats présentés ci-dessus pour la ZRV de type fossé (HRT très court, de l'ordre de quelques minutes) avec les résultats obtenus dans le projet AMPERES sur la lagune de finition CA4 (Martin Ruel *et al.*, 2011) fonctionnant avec un HRT de 15 jours, et située en aval d'un biodisque nitrifiant suivi d'un lit de clarification séchage.

Pour 4 médicaments (aténolol, propranolol, sotalol, diclofénac) les rendements d'élimination par le fossé sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus avec la lagune de finition (écart de 20 à 50 unités de rendements), ceci en raison du HRT beaucoup plus important dans la lagune dans laquelle le processus de photodégradation par la lumière solaire se déroule (temps de demi-vie de 4 à 20 h pour les médicaments précités). L'ibuprofène est mieux éliminé par le fossé (en moyenne 48%, contre 3% pour la lagune). Les résultats publiés pour le procédé Libellule (Schuehmacher *et al.*, 2013) fonctionnant à un temps de séjour hydraulique de 38 jours semblent conforter cette observation.

Pour les autres micropolluants organiques (2 pesticides diuron et AMPA, les alkylphénols et 2 médicaments carbamazépine et métoprolol), les rendements d'élimination du fossé et de la lagune sont

équivalents et faibles (environ 10%) car ces molécules sont très lentement photodégradables (temps de demi-vie de 300 à 600 h).

Pour la majorité des métaux, les rendements d'élimination moyens obtenus avec le fossé sont faibles (< 10%) et proches de ceux obtenus avec la lagune de finition. Néanmoins, le fossé étudié élimine partiellement le zinc et le cadmium (rendements moyens de 30 à 70%) ; la Lagune tertiaire élimine partiellement le chrome et le cuivre ce qui n'a pas été observé pour le fossé. Ces résultats sont à considérer avec prudence, du fait des faibles niveaux de concentration mesurés pour certains métaux (ex : chrome, cadmium, plomb).

En raison des faibles valeurs de rendements observées pour le fossé, nous avons étudié les performances d'élimination des micropolluants par des filtres garnis de matériaux rapportés connus pour être constitué d'un réseau poreux et pour leur capacité à adsorber certains micropolluants, comme présenté dans le paragraphe 6.

6. Réduction des micropolluants par les matériaux adsorbants (site Dw)

Ces travaux avaient pour objectifs d'évaluer des matériaux adsorbants alternatifs au charbon actif, moins chers et disponibles facilement, pour adsorber les micropolluants en filtre horizontal. Les capacités d'adsorption d'une argile expansée et d'une zéolite ont été déterminées vis-à-vis des micropolluants réfractaires aux traitements conventionnels, à deux échelles : (i) au laboratoire en eaux usées traitées, dopées en micropolluants (expérimentations court-terme), et (ii) en pilote semi-industriel dans des conditions hydrodynamique et de turbidité proches des conditions réelles (long-terme). Les modes opératoires et les résultats obtenus sont explicités ci-après. Des compléments d'informations sont présentés en annexe (paragraphe 13 à 14) et l'ensemble des résultats est détaillé dans la thèse d'Alexandre Tahar (2013).

6.1. Choix des matériaux adsorbants étudiés

6.1.1. Rappel




La recherche de matériaux adsorbants, moins nobles et moins coûteux que le charbon actif, a débuté par une étude bibliographique (Tahar *et al.*, 2010, 2013, Tahar, 2013). Ce travail a mis en évidence l'existence d'un nombre insuffisant de données pour déterminer le meilleur matériau adsorbant à utiliser en filtre horizontal pour l'élimination de micropolluants réfractaires au traitement secondaire. Il a également mis en évidence de fortes différences entre les protocoles de mesure des capacités d'adsorption des matériaux (e.g. ratio adsorbat/adsorbant, niveau de concentration, vitesse d'agitation, durée du test), ainsi que la réalisation quasi systématique de tests « substance par substance » et dans des eaux synthétiques dépourvues de matière organique, conditions éloignées des conditions réelles (i.e. eaux usées traitées).

Aussi, l'étude bibliographique a conclu à la nécessité de réaliser des tests expérimentaux, permettant de mesurer les performances d'adsorption de différents matériaux à l'aide d'un même protocole de mesures et des mêmes méthodes d'analyses chimiques, en vue de les comparer. De plus, les conditions de mesures des tests d'adsorption doivent être représentatives de celles des rejets de STEU, notamment en termes de présence et niveaux de concentration des micropolluants.

6.1.2. Caractéristiques des matériaux étudiés

Le Tableau 3 présente les caractéristiques physiques des matériaux étudiés.

Tableau 3 : Principales caractéristiques physiques des matériaux adsorbants étudiés

Matériau (famille, nom, fournisseur)	Photo	Densité apparente (kg/m ³)	Taille des grains (mm)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Diamètre des pores moy/médiane (nm)
CHARBON ACTIF EN GRAIN Filtrisorb® 400 (Calgon Carbon)		425	0,6 – 0,7	1060	0,416	2,1 / 0,85
ARGILE EXPANSEE Filtralite® HC (Weber/Saint Gobain)		800	2,5 – 5	3,7	0,0014	3,5 / 1,4
ZEOLITE Siliz 24 0205 S clinoptilolite à 84% (Somez)		580 – 840	2 – 4	26	0,0104	15 / 2,2

Le charbon actif (Filtrisorb® 400¹ Calgon Carbon) est produit à partir de houille extraite aux USA, et est largement utilisé dans le domaine de la production d'eau potable ou de la production de produits alimentaires. La fabrication démarre par une calcination à forte température, suivie d'une seconde étape d'activation qui consiste à augmenter de façon très importante la surface et à éliminer les goudrons obstruant les pores. L'activation physique, par choc thermique de 900 à 1000°C, est réalisée en appliquant un courant d'air et de vapeur d'eau sous pression et crée des alvéoles à pores étroits sur la surface du charbon. Suite à l'activation, le matériau obtenu subit une étape de concassage grossier ou d'extrusion. Pour d'autres applications, la matière organique utilisée peut être d'origine végétale (bois/écorces, coques de noix de coco, noyaux d'olives, tourbe). L'activation peut également être réalisée par voie chimique, par application d'acide phosphorique (500°C) pour avoir un charbon à pores plus larges. Le coût d'achat du charbon actif (incluant le retraitement) est de 1000 €/ tonne (Rakić *et al.*, 2013). Mais ce prix est volatil en raison de la forte demande, et a connu de fortes augmentations ces dernières années.

L'argile expansée (Filtralite® HC Weber) est produite à partir d'argile brute, séchée, réduite en poudre, puis agglomérée sous forme de petites billes par ajout d'eau. Celles-ci sont chauffées à 1200°C dans un four rotatif où leur volume augmente de 5 fois, puis exposées au feu pour renforcer leur résistance. Les billes sont ensuite concassées, puis tamisées. Le coût d'achat de l'argile expansée est de l'ordre de 30 €/ tonne (Rakić *et al.*, 2013).

La zéolite (Siliz 24 0205 S Somez) est produite à partir de minerais brut extrait en Europe centrale. Le matériau brut est concassé grossièrement, puis tamisé. Le coût d'achat de la zéolite est de l'ordre de 30 €/ tonne (Rakić *et al.*, 2013).

6.2. Essais en réacteurs agités dopés en micropolluants (laboratoire)

6.2.1. Démarche expérimentale

Les principales étapes mises en œuvre sont représentées dans la Figure 5 et détaillées dans les paragraphes ci-après.

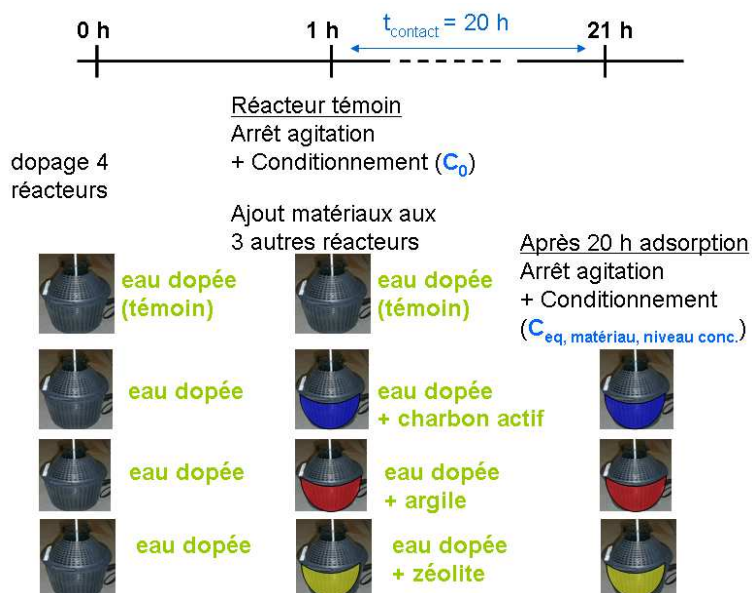


Figure 5 : Association de 4 réacteurs, remplis d'eau usée traitée (7 L), dopés en micropolluants (5 niveaux testés de 0,1 à 1000 $\mu\text{g/L}$) ; 1 réacteur est le témoin (sans matériau) et les 3 autres réacteurs contiennent également un matériau adsorbant

¹ également étudié en pilote en sortie de la station urbaine Aw (l'action A du projet ARMISTIQ)

6.2.1.1. Matériel utilisé

Cette étude expérimentale a mis en œuvre 20 réacteurs fermés en verre (bonbonnes de 34 L), homogénéisés à l'aide d'une pale en Téflon, placés à la température du laboratoire (18°C) et recouverts de papier d'aluminium.

Le matériel utilisé a été préalablement nettoyé en machine à laver ou à la main, en appliquant le protocole développé dans le projet AMPERES (Choubert *et al.*, 2009), à base de détergent, d'eau acidifiée et d'acétone.

6.2.1.2. Eau usée traitée dopée en micropolluants et échantillonnage (mesure de C₀)

Chaque réacteur a d'abord été rempli d'eau usée traitée (nitrifiée) (7L) collectée en sortie de la STEU Cw présentée au paragraphe 5. Les concentrations des paramètres majeurs étaient d'environ 15 mg MES/L, 30 mg DCO/L, 2 mg de N-NH₄/L et 100 mg N-NO₃/L.

Par série de 4 réacteurs, des solutions chimiques de dopage (fournies par les laboratoires) ont été ajoutées pour atteindre 5 concentrations différentes. Trois faibles concentrations (0,1 ; 1 ; 10 µg/L) représentant les concentrations mesurées dans les rejets de STEU, et deux fortes concentrations (100 ; 1000 µg/L) pour approcher la saturation des matériaux. Ces concentrations sont les valeurs individuelles pour chaque substance étudiée. Les solutions de dopage étaient constituées de quelques mL de solvant (méthanol) pour solubiliser les masses de substances étalons en poudre.

14 substances ont été utilisées pour le dopage : 10 pharmaceutiques (sulfaméthoxazole, roxythromicine, aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol, carbamazépine, ibuprofène, diclofénac, diazépam) et 4 phytosanitaires (atrazine, simazine, diuron, isoproturon).

Une fois dopé, les réacteurs contenaient un mélange d'eau et de micropolluants, avec 107±13 mgCOD/L (en raison de l'usage de méthanol), un pH de 8,2±0,1, et une conductivité de 1230± 35µS/cm.

Au bout d'une heure d'agitation, le contenu d'un réacteur de chaque série (i.e. 1 par niveau de concentration) est conditionné en flacons, puis envoyé aux laboratoires pour analyse de la concentration initiale (après dopage et avant adsorption) en micropolluants (notées C₀).

6.2.1.3. Ajout de matériaux et échantillonnage (mesure de C_e)

Les trois autres réacteurs de chaque série ont été complétés avec 245 g (poids sec) d'un des 3 matériaux adsorbants (charbon actif, argile ou zéolite), et placés sous agitation pendant 20 h afin d'atteindre l'équilibre réactionnel d'adsorption.

Le contenu de chaque réacteur a ensuite été conditionné en flacons qui sont envoyés aux laboratoires pour filtration, puis analyse. On obtient ainsi les concentrations en micropolluants (C_e) de la phase dissoute à l'équilibre avec la quantité de micropolluants adsorbée sur chaque matériau, ceci pour chaque niveau de concentration initiale.

Note : Un essai préliminaire en l'absence de matériau adsorbant a préalablement démontré la stabilité des concentrations des substances dopées pendant une durée de 24 h, et l'absence d'adsorption sur les parois des réacteurs, de photodégradation ou de biodégradation pendant les 20 h d'agitation. On en déduit que la diminution des concentrations en micropolluants mesurée provient principalement du processus d'adsorption sur les matériaux testés.

6.2.1.4. Calculs des performances d'adsorption

Deux critères ont été utilisés pour déterminer les performances d'adsorption des matériaux :

- la masse de micropolluants adsorbée (notée M), exprimée en mg, calculée selon l'équation 1, pour chaque matériau et à chaque niveau de concentration initiale ;

$$M_{\text{niveau conc.}}^{\text{matériau}} = \sum_{i=1 \dots n} \left[C_{0, \text{substance } i} - C_{e \text{ substance } i}^{\text{matériau}} \right] \times V_{\text{réacteur}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Où V_{réacteur} est le volume de liquide dans chaque réacteur.

- le rendement d'adsorption (notée R_w), exprimé en %, calculé selon l'équation 2.

$$R_{W, \text{niveau de conc.}}^{\text{matériau}}(\text{substance}) = \frac{C_{0, \text{substance}} - C_{e, \text{substance}}^{\text{matériau}}}{C_{0, \text{substance}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

6.2.2. Résultats des essais en réacteurs dopés en micropolluants

6.2.2.1. Evolution des paramètres classiques

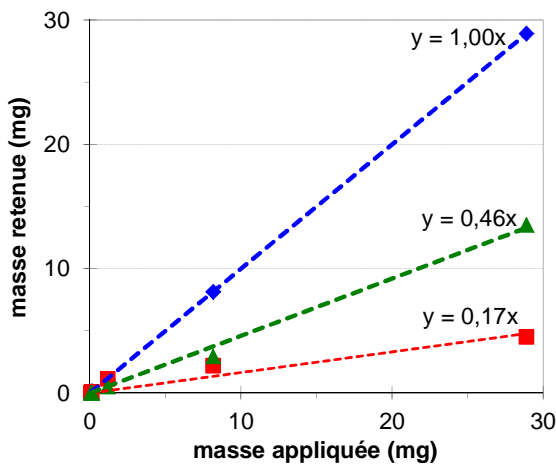
Dans les réacteurs contenant la zéolite et l'argile expansée, les valeurs de pH, conductivité et COD sont restées inchangées. L'argile expansée et la zéolite ont faiblement adsorbé les phosphates et les nitrates avec des rendements de 28% et 12%, respectivement.

Dans les réacteurs contenant le charbon actif, un rendement d'adsorption de 40 % a été mesuré pour le COD, de 74% et 67% pour les phosphates et les nitrates, respectivement. La conductivité a diminué de 250 $\mu\text{S/cm}$, et le pH a augmenté d'une unité.

6.2.2.2. Masse de micropolluants adsorbée par les matériaux

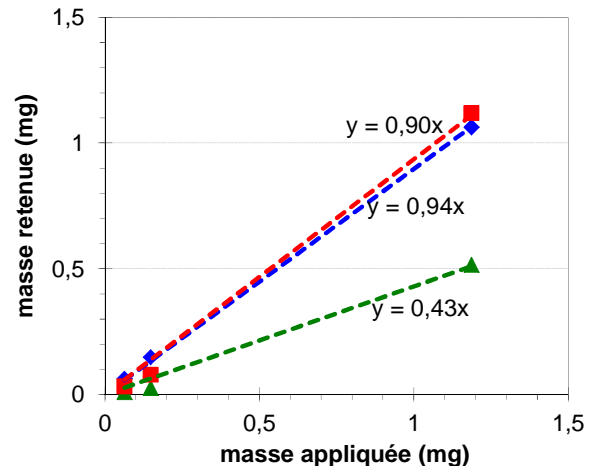
La Figure 6 présente pour chaque concentration de dopage (0,1 à 1000 $\mu\text{g/L}$) la masse totale de micropolluants adsorbée (somme des 14 micropolluants dopés), en fonction de la masse appliquée. Un zoom est présenté Figure 7 pour les trois plus faibles concentrations de dopage (0,1 ; 1,0 et 10 $\mu\text{g/L}$).

Charbon actif (■) ; Argile expansée (■) ; Zéolite (■)



concentrations de dopage
0,1 $\mu\text{g/L}$ 100 $\mu\text{g/L}$ 1000 $\mu\text{g/L}$
1 et 10 $\mu\text{g/L}$

Figure 6 : Masse retenue vs. masse appliquée pour les 5 concentrations de dopage (0,1 à 1000 $\mu\text{g/L}$)



concentrations de dopage
0,1 $\mu\text{g/L}$ 1 $\mu\text{g/L}$ 10 $\mu\text{g/L}$

Figure 7 : Masse retenue vs. masse appliquée pour les 3 plus faibles concentrations de dopage (0,1 à 10 $\mu\text{g/L}$)

Si l'on considère l'ensemble des concentrations de dopage, nous observons un écart important entre les masses totales des micropolluants adsorbés par les matériaux alternatifs et celles adsorbés par le charbon actif. Les masses adsorbées par l'argile expansée sont en moyenne 17% plus faibles que celles mesurées pour le charbon actif ; les masses adsorbées par la zéolite sont en moyenne 46% plus faibles que celles mesurées pour le charbon actif. Pour les trois plus faibles concentrations de dopage (0,1 ; 1,0 et 10 $\mu\text{g/L}$), les masses totales de micropolluants retenues par l'argile expansée avoisinent celles retenues par le charbon actif, alors que celles pour la zéolite sont d'environ 43% de celles retenues par le charbon actif, donnant un avantage à l'argile expansée.

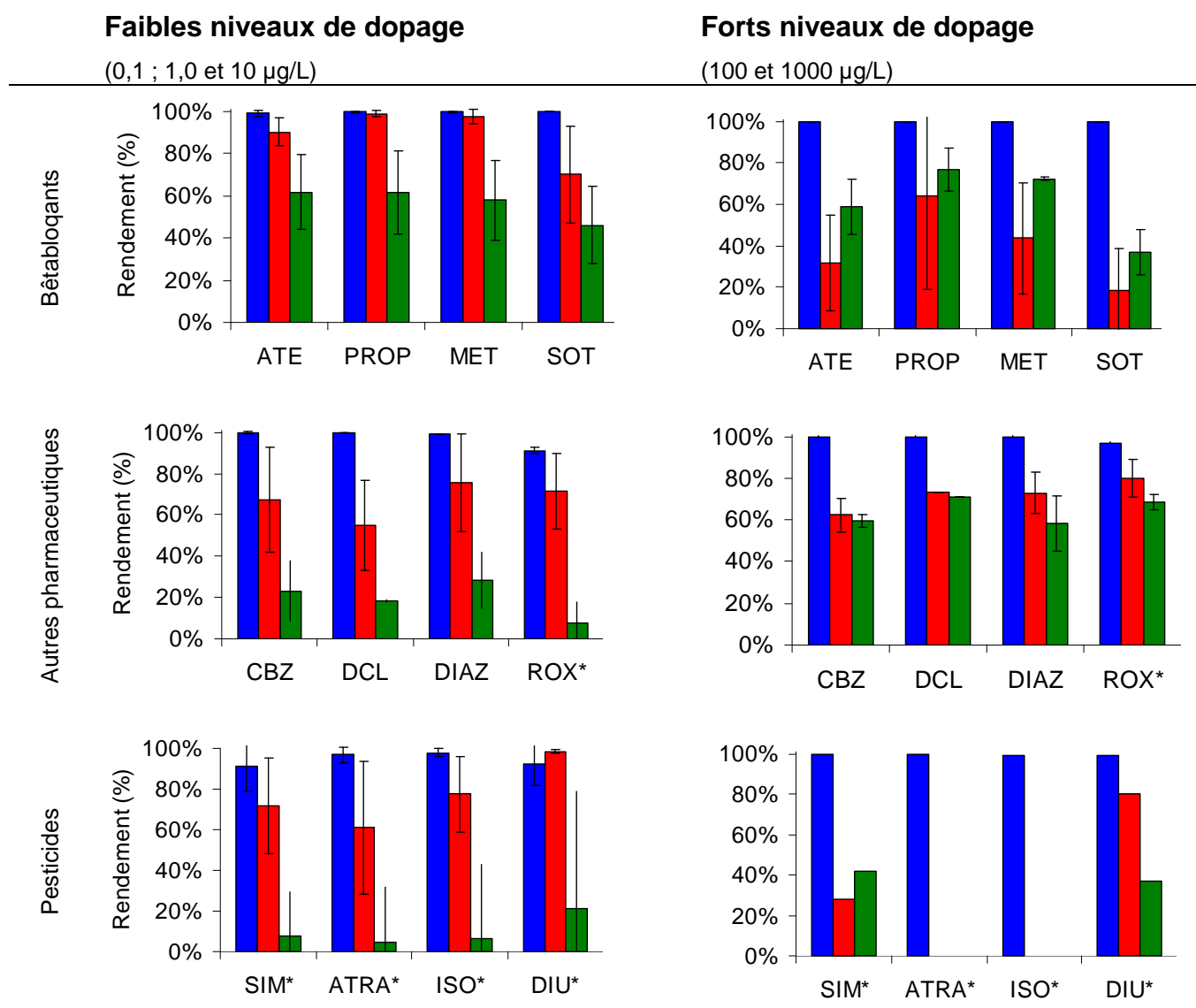
Ainsi, nous avons mis en évidence une forte affinité de l'argile expansée avec les micropolluants étudiés aux faibles concentrations (0,1 à 10 $\mu\text{g/L}$), accumulant jusqu'à 1 mg de micropolluants. La

masse adsorbée augmente de 1 à 5 mg pour une augmentation de concentration d'un facteur 100, traduisant une limitation du processus d'adsorption, ce qui révèle que le matériau était proche de la saturation de ses sites d'adsorption aux faibles concentrations.

En comparaison, l'affinité de la zéolite avec les micropolluants est plus faible que celle de l'argile expansée pour les faibles niveaux de concentration, atteignant au plus une masse de 0,5 mg. En revanche, la masse adsorbée augmente de 0,5 à 15 mg pour une augmentation de concentration d'un facteur 100, ce qui reflète que le matériau n'était pas saturé aux faibles concentrations.

6.2.2.3. Rendement d'élimination des micropolluants

La Figure 8 présente pour les deux classes de concentrations (faibles et fortes), les moyennes et amplitudes des rendements d'élimination des micropolluants (R_w), pour chacune des substances et chaque matériau étudié. Les résultats pour l'ibuprofène (tous matériaux) et ceux pour l'atrazine et l'isoproturon (argile et zéolite) n'ont pas pu être interprétés et ne sont donc pas présentés.



Légende : Charbon actif (■) ; Argile expansée (■) ; Zéolite (■)

Aténolol (ATE), Propranolol (PROP), Métoprolol (MET), Sotalol (SOT), Carbamazépine (CBZ), Diclofénac (DCL), Diazépam (DIAZ), Roxythromicine (ROX), Simazine (SIM), Atrazine (ATRA), Isoproturon (ISO), Diuron (DIU) ;

* résultats obtenus avec 4 concentrations seulement (0.1, 1, 10, 100 µg/L)

Figure 8 : Rendements d'élimination des micropolluants pour les 3 matériaux testés (à gauche, aux faibles niveaux de dopage ; à droite aux forts niveaux de dopage)

Le premier constat est que les rendements d'adsorption sont proches de 100% pour chacun des micropolluants étudiés à tous les niveaux de dosage testés pour le charbon actif.

En comparaison, des rendements plus faibles ont été mesurés pour l'argile expansée et la zéolite. Les rendements varient selon les niveaux de concentrations de dosage :

- Aux faibles niveaux de dosage (0,1 à 10 µg/L), l'argile expansée a les rendements moyens d'adsorption les plus élevés en comparaison avec la zéolite. Les rendements moyens pour l'argile expansée sont supérieurs à 50% pour toutes les substances, avec pour 4 d'entre elles (aténolol, propranolol, métoprolol, diuron) des rendements supérieurs à 90% ;
- Aux forts niveaux de dosage (100 et 1000 µg/L), les rendements d'adsorption moyens sont généralement plus faibles qu'aux faibles niveaux de dosage, ce qui suggère une saturation des matériaux. Les rendements moyens sont similaires pour l'argile expansée et la zéolite pour le diclofénac, le diazépam et la carbamazépine et la roxythromicine (60 à 70%). En revanche, les rendements sont légèrement supérieurs pour la zéolite en comparaison à l'argile expansée pour 5 substances : aténolol, propranolol, métoprolol, sotalol, simazine.

6.3. Essais long-terme en pilote

Une installation pilote de taille semi-industrielle a été spécialement conçue et placée dans un hall expérimental. Elle était de type filtre à écoulement horizontal (flux piston), alimenté par de l'eau de sortie d'une STEU conventionnelle biologique. Elle a été étudiée pendant 12 mois.

6.3.1. Démarche expérimentale

6.3.1.1. Matériel utilisé

L'installation pilote est composée d'un bac de 1,2 m de long, 0,6 m de haut et 1,2 m de large en fibres de verre. Le volume est séparé en 3 compartiments permettant de créer 3 filtres à écoulement horizontal. Chaque filtre est rempli de 20 cm de graviers, de 80 cm de matériau adsorbant (soit 60 L d'un des trois matériaux parmi le charbon actif, l'argile expansée, la zéolite), puis de 20 cm de graviers, sur une épaisseur de 40 cm (Cf. Figure 9).

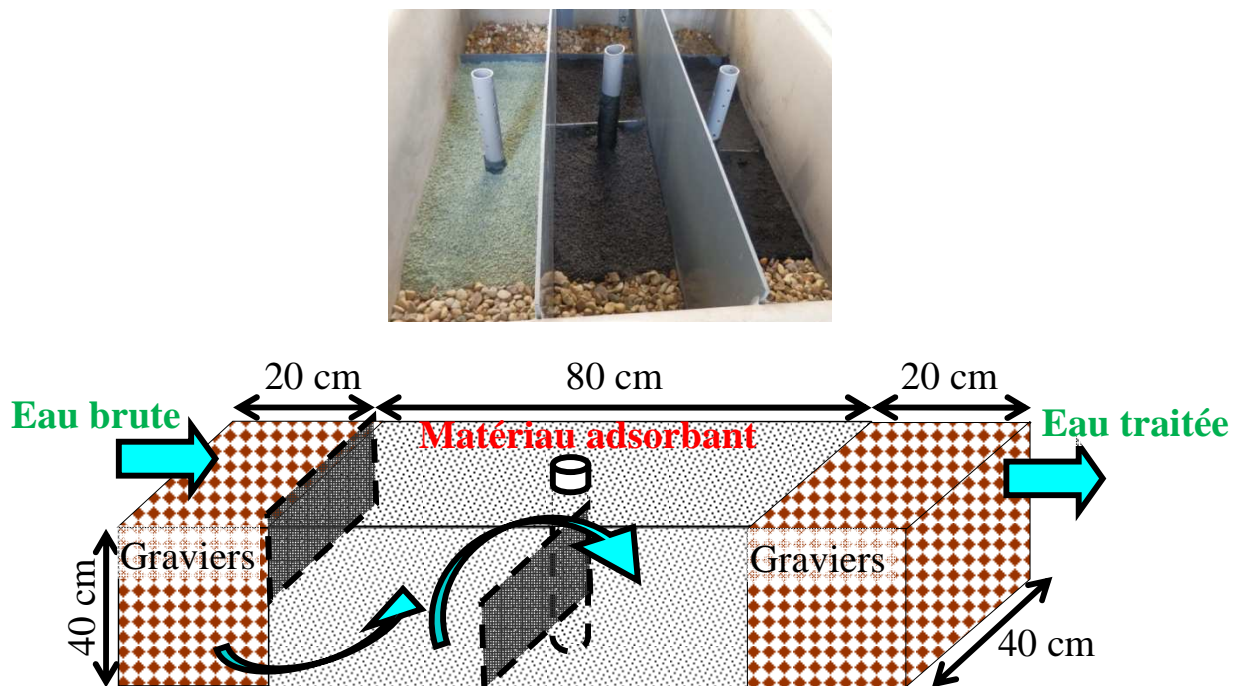


Figure 9 : Photo et schéma de l'installation pilote avec les 3 filtres à écoulement horizontal (en haut) et géométrie d'un des filtres (en bas)

Les filtres ont été alimentés par de l'eau de sortie d'une STEU boue activée aération prolongée (site Dw) située en zone urbaine. L'insertion globale dans la filière de traitement est présentée Figure 10.

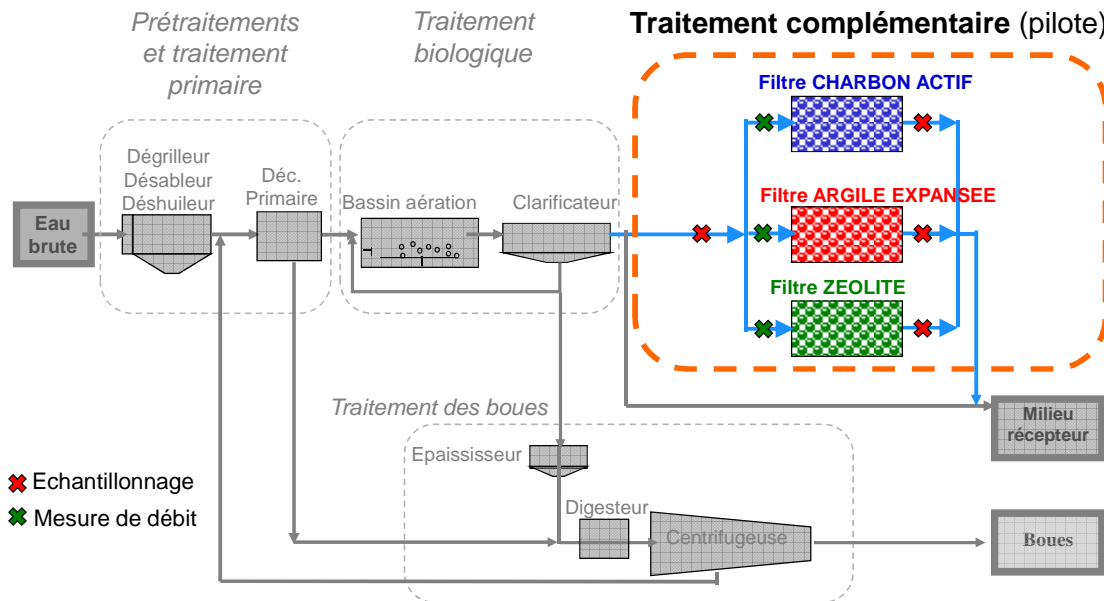


Figure 10 : Schéma de la STEU et insertion dans la filière de l'installation pilote étudiée (site Dw)

6.3.1.2. Conditions de fonctionnement

Deux périodes de fonctionnement (Tableau 4) ont été appliquées correspondant à deux débits différents : Période 1 du 30 nov. 2011 au 23 mars 2012, avec un volume d'eau appliqué de 720 L/j pour les 3 filtres ; Période 2 du 6 juin au 21 nov. 2012, avec un volume d'eau appliqué de 2000 L/j pour le filtre à charbon actif, et de 100 L/j pour l'argile expansée et la zéolite. Les matériaux des filtres ont été changés dans le cas de l'argile expansée et de la zéolite en raison de leur saturation pressentie.

Tableau 4 : Conditions de fonctionnement appliquées aux 3 filtres du pilote et dates des campagnes d'échantillonnage

Date d'échantillonnage		Filtre à charbon actif	Filtre à argile expansée	Filtre à zéolite
Période 1	30/11/2011	Q = 720 L/j HRT = 4 h (J0 à J114)	Q = 720 L/j HRT = 4 h (J0 à J114)	
	13/12/2011			
	24/01/2012			
	23/03/2012			
Période 2	06/06/2012	Pas de renouvellement du matériau Q = 2000 L/j ; HRT = 1,5 h (J114 à J282)	Renouvellement des matériaux Q = 100 L/h ; HRT = 24 h (J0 à J160)	
	09/07/2012			
	06/09/2012			
	21/11/2012			

Avec Q : débit de l'effluent appliqué ; HRT : temps de séjour hydraulique

6.3.1.3. Échantillonnage

Huit campagnes d'échantillonnage ont été réalisées pour déterminer les rendements d'élimination des micropolluants de chaque filtre. Pour chaque campagne, 4 échantillons ont été prélevés (1 entrée commune aux 3 filtres et 1 en sortie de chaque filtre), proportionnellement au débit admis pendant 24 h lors de la première période de fonctionnement, et pendant 48 h lors de la seconde période de fonctionnement.

Les dates d'échantillonnage sont indiquées dans le Tableau 4.

6.3.1.4. Calculs des performances d'adsorption

Le rendement d'adsorption (notée R_w), exprimé en %, a été calculé selon l'équation 2, selon la méthodologie présentée au paragraphe 6.2.1.4.

6.3.2. Résultats des essais en pilotes

Les concentrations (moyenne et CV) en micropolluants mesurées en entrée et sortie des pilotes à matériaux adsorbants sont présentées dans le Tableau 5 (paramètres majeurs), Tableau 6 (métaux) et Tableau 7 (micropolluants organiques). Pour l'entrée, nous avons moyenné les concentrations mesurées pour la totalité du fonctionnement (périodes 1 et 2) en raison de la similarité des concentrations pour la majorité des substances (plus des $\frac{3}{4}$) ; Pour les sorties nous avons dissocié les valeurs moyennes par période en raison des différences observées en sortie. Les valeurs de rendements R_w (moyenne et écart type) obtenus sont également précisées dans ces tableaux pour chaque période 1 et 2.

6.3.2.1. Caractérisation chimique des eaux d'entrée et de sortie des filtres

Le rejet de la STEU Dw (i.e. entrée des filtres) est composé, en moyenne, de 9,4 mg COD/L, de 1,1 mg N-NH₄⁺/L, 3,5 mg N-NO₃⁻/L et de 2,7 mg P-PO₄³⁻/L. Après passage dans le filtre à charbon actif, les concentrations moyennes ont diminué à 1,8 mg COD/L et 0,7 mg N-NH₄⁺/L probablement en raison de la nitrification car il y a une légère production de nitrates. Après passage dans le filtre à argile expansée fonctionnant à 4 h de temps de séjour, on constate une diminution de l'ammonium à 0,7 mg N-NH₄⁺/L et une augmentation de la concentration moyenne en nitrates de 1 mg N-NO₃⁻/L ; les concentrations en COD et P-PO₄³⁻ restent similaires. Avec un temps de séjour de 24 h, les concentrations moyennes en COD et phosphates ont diminué à 6,3 mg COD/L et 1,2 mg P-PO₄³⁻/L respectivement ; la concentration en ammonium augmente (ammonification) et celle en nitrates diminue à 2,3 mg N-NO₃⁻/L probablement par dénitrification. Après passage dans le filtre à zéolite fonctionnant à 4 h de temps de séjour, on constate une diminution de l'ammonium à 0,6 mg N-NH₄⁺/L et une augmentation de la concentration moyenne en nitrates de 1 mg N-NO₃⁻/L ; les concentrations en COD et P-PO₄³⁻ restent inchangées. Avec un temps de séjour de 24 h, les concentrations moyennes en COD et ammonium ont diminué à 6,2 mg COD/L et 0,1 N-NH₄⁺/L respectivement ; les autres concentrations sont restées similaires.

42 micropolluants ont été presque toujours quantifiés dans les échantillons d'eau en entrée des filtres (fréquence de quantification > 70%). En revanche, 9 micropolluants ont été quantifiés avec des fréquences < 100% (i.e. Cd, Sn, diazépam, anthracène, benzo(a)anthracène, 2,1 benzo-naphthothiophène, benzo(b+j+k)fluoranthène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène), et 11 micropolluants organiques n'ont jamais été quantifiés (5 HAP et 6 médicaments).

Les métaux sont retrouvés à des concentrations moyennes généralement plus élevées que celles des micropolluants organiques : 87,8 µg/L pour le zinc, 18,5 µg/L pour le baryum, 14,9 µg/L pour le nickel, 2,3 µg/L pour le cuivre, 1,8 µg/L pour le chrome, 1,2 µg/L pour le titane. Le NP1EC (acide nonylphénoxyacétique) et l'isoproturon sont les micropolluants organiques qui atteignent les concentrations moyennes les plus élevées avec 1,2 µg/L et 0,98 µg/L. Suivent le diclofénac, l'aténolol, la carbamazépine, le sotalol, et la roxythromycine qui ont été quantifiés en moyenne à 777, 731, 661, 565 et 400 ng/L respectivement. Les autres pesticides et médicaments sont quantifiés à des concentrations plus faibles (< 400 ng/L). Et enfin, les HAP ont des concentrations très faibles (toujours < 4 ng/L) ; en effet, ces substances sont en grande partie transférées vers les boues lors du traitement biologique.

Les concentrations mesurées en entrée des filtres (sortie de la STEU Dw) sont, pour la plupart, voisines des valeurs obtenues dans le cadre du projet AMPERES pour les procédés conventionnels biologiques situés en zones urbaines. Néanmoins, pour quelques micropolluants les concentrations mesurées en entrée des filtres sont plus élevées que celles mesurées lors du projet AMPERES, comme par exemple pour la roxythromicine et l'isoproturon (6 et 53 fois supérieures respectivement). D'autres micropolluants, comme le titane, l'ibuprofène, le NP1EO et NP2EO et l'octylphénol ont des concentrations de 10 à 20 fois plus faibles à celles mesurées lors du projet AMPERES ; enfin, deux HAP (fluoranthène, benzo(b+j+k)fluoranthène) ont des concentrations de 60 à 100 fois inférieures.

L'effluent traité issu du filtre à charbon actif contient un nombre de micropolluants quantifiés plus faible que l'eau d'entrée du filtre : 11 sont systématiquement quantifiés (principalement des métaux), 34 sont quantifiés avec des fréquences <100%, et 14 jamais quantifiés. Les effluents des filtres à argile expansée et zéolite contiennent le même nombre de micropolluants quantifiés que dans l'eau d'entrée (38 micropolluants). Avec un HRT de 24 h, le nombre de micropolluants systématiquement quantifiés diminue à 34, et 4 sont quantifiés avec des fréquences < 100%.

Tableau 5 : Concentrations en paramètres majeurs en entrée et sortie des filtres à matériaux adsorbants (site Dw), et rendements d'élimination R_w

code couleur : R_w < à 30% en rouge (■) ; compris entre 30 et 70% en orange (■) ; entre 70 et 90% en vert (■) ; supérieur à 90% en bleu (■) ; non calculable (NC)

	Entrée			Sortie filtre charbon actif – Période 1 et 2					Sortie filtre argile exp. (HRT = 4h) – Période 1					Sortie filtre argile expansée (HRT = 24h) – Période 2					Sortie filtre zéolite (HRT = 4h) – Période 1					Sortie filtre zéolite (HRT = 24h) – Période 2									
	Eaux entrée			Eaux sortie					Eaux sortie					Eaux sortie					Eaux sortie					Eaux sortie									
	Conc.	Dissous		Conc.	Dissous	R _w	ET	n	Conc.	Dissous	R _w	ET	n	Conc.	Dissous	R _w	ET	n	Conc.	Dissous	R _w	ET	n	Conc.	Dissous	R _w	ET	n	Conc.	Dissous	R _w	ET	n
mg/L	%		mg/L	%	%	%		mg/L	%	%	%		mg/L	%	%	%		mg/L	%	%	%		mg/L	%	%	%		mg/L	%	%	%		
COD	9,4	23	27	1,8	18	18	79	3	18	7,9	20	17	8	7	17	6,3	34	10	40	25	10	8,1	17	15	7	7	15	6,2	15	10	43	13	9
NNH ₄ ⁺	1,1	100	27	0,7	110	18	47	27	18	0,7	123	17	63	30	16	1,9	226	10	15	65	6	0,6	89	15	53	44	14	0,1	73	11	67	26	9
NNO ₃ ⁻	3,5	55	27	3,8	39	18	8	43	16	4,5	37	17	-9	11	17	2,3	60	10	19	46	7	4,4	39	15	-5	12	15	3,0	63	11	3	56	7
PO ₄ ³⁻	2,7	40	27	2,2	41	18	10	39	18	2,5	45	17	6	15	17	1,2	62	10	58	24	10	2,8	42	15	2	20	15	2,6	35	11	2	43	1

Tableau 6 : Concentrations en métaux (phase dissoute) en entrée et sortie des filtres à matériaux adsorbants (site Dw), et rendements d'élimination R_w

Métaux	Entrée			Sortie filtre charbon actif – Période 1 et 2					Sortie filtre argile exp. (HRT = 4h) – Période 1					Sortie filtre argile expansée (HRT = 24h) – Période 2					Sortie filtre zéolite (HRT = 4h) – Période 1					Sortie filtre zéolite (HRT = 24h) – Période 2									
	Eaux entrée			Eaux sortie					Eaux sortie					Eaux sortie					Eaux sortie					Eaux sortie									
	Conc.	Dissous		Conc.	Dissous	R _w	ET	n	Conc.	Dissous	R _w	ET	n	Conc.	Dissous	R _w	ET	n	Conc.	Dissous	R _w	ET	n	Conc.	Dissous	R _w	ET	n	Conc.	Dissous	R _w	ET	n
μg/L	%		μg/L	%	%	%		μg/L	%	%	%		μg/L	%	%	%		μg/L	%	%	%		μg/L	%	%	%		μg/L	%	%	%		
Li	6,0	21	9	6,2	22	9	-4	7	9	6,3	23	4	-6	9	4	8,4	21	5	-53	77	5	6,4	25	4	-7	8	4	6,3	15	5	-12	46	5
B	130	24	9	103	67	9	18	54	9	140	22	4	0	4	4	120	11	5	-2	26	5	139	25	4	1	2	4	112	14	5	5	24	5
Ti	1,2	46	9	1,1	50	9	10	5	5	1,0	18	4	1	4	4	1,3	53	5	11	12	5	1,0	23	4	-2	10	4	1,2	45	5	11	11	5
V	1,0	43	9	2,5	38	9	-205	214	6	0,8	43	4	-	-	0	1,9	35	5	-120	151	3	1,0	40	4	-	-	0	1,7	15	5	-40	-	1
Cr	1,8	104	9	0,21	60	4	92	7	7	2,3	90	4	7	22	4	0,43	52	5	64	16	5	2,2	106	4	20	13	4	0,46	42	5	60	14	5
Co	2,5	85	9	1,0	185	9	71	20	9	3,5	89	4	17	42	4	1,6	29	5	-32	54	5	4,8	88	4	-13	40	4	1,1	33	5	12	31	5
Ni	14,9	50	9	6,3	58	9	56	20	9	12,4	74	4	-3	19	4	23,1	46	5	-31	25	5	14,2	66	4	-25	28	4	12,1	29	5	27	11	5
Cu	2,3	15	9	0,38	33	8	84	5	8	2,5	17	4	-9	6	4	2,0	39	5	12	43	5	2,6	34	4	-20	51	4	1,8	29	5	20	24	5
Zn	87,8	35	9	42,3	79	9	49	36	9	124	29	4	-30	49	4	42,9	57	5	46	22	5	138	18	4	-40	33	4	45,6	21	5	38	10	5
As	0,80	10	9	1,7	111	9	-107	217	9	1,3	42	4	-64	53	4	2,8	28	5	-261	108	5	1,5	54	4	-82	87	4	2,3	39	5	-189	112	5
Mo	1,9	60	9	1,8	71	9	-1	73	9	1,6	24	4	-8	13	4	3,4	53	5	-80	117	5	1,6	16	4	-10	11	4	2,5	55	5	-24	55	5
Cd	0,02	33	4	0,01	17	2	-	-	0	0,02	47	4	-	-	0	0,02	41	4	-	-	0	0,01	7	2	-	-	0	0,05	55	5	-427	-	1
Sn	0,27	28	5	<LQ	-	0	-	-	0	0,23	-	1	-	-	0	<LQ	-	0	-	-	0	0,21	5	2	-	-	0	<LQ	-	0	-	-	0
Ba	18,5	11	9	23,6	33	9	-28	38	9	13,6	39	4	25	23	4	17,8	32	5	5	35	5	18,3	41	4	0	30	4	15,5	17	5	18	12	5
Pb	0,40	27	9	0,02	-	1	97	-	1	0,38	24	4	3	14	4	0,15	44	5	63	13	5	0,36	57	4	15	16	4	0,62	24	5	-62	54	5
U	0,25	57	9	0,45	168	7	-51	226	6	0,38	73	4	-48	52	3	0,27	57	5	6	31	3	0,29	48	4	-16	13	3	0,53	63	5	-43	69	4

		Entrée			Sortie filtre charbon actif – Période 1 et 2					Sortie filtre argile expansée (HRT = 4h) – Période 1					Sortie filtre argile expansée (HRT = 24h) – Période 2					Sortie filtre zéolite (HRT = 4h) – Période 1					Sortie filtre zéolite (HRT = 24h) – Période 2									
		Eaux entrée			Eaux sortie					Eaux sortie					Eaux sortie					Eaux sortie														
		Conc. Dissous			Conc. Dissous			R _w		Conc. Dissous			R _w		Conc. Dissous			R _w		Conc. Dissous			R _w		Conc. Dissous			R _w						
		moy.	CV	n	moy.	CV	n	moy.	ET	n	moy.	ET	n	moy.	ET	n	moy.	CV	n	moy.	ET	n	moy.	CV	n	moy.	ET	n						
		ng/L	%		ng/L	%		%	%		ng/L	%	%	%		ng/L	%	%	%	%		ng/L	%	%	%	%		ng/L	%	%	%			
Alky/iphénols	4-NP1EO	66,1	72	7	<LQ	-	0	-	-	0	46,8	42	4	-	-	0	50	104	2	-	-	0	45,9	49	4	-	-	0	22,2	74	3	-	-	0
	4-NP2EO	87,3	128	7	<LQ	-	0	-	-	0	61,1	58	2	-	-	0	36,4	52	2	-	-	0	89,7	22	2	-	-	0	14,7	28	3	-	-	0
	nonylphénols (4NP)	129	21	8	39,6	67	8	76	13	7	112,1	8	4	20	20	4	82,3	24	4	28	12	4	101	26	4	31	6	4	79,6	28	4	31	13	4
	octylphénol (4t-OP)	23,0	31	8	<LQ	-	0	-	-	0	17,3	34	4	-	-	0	<LQ	-	0	-	-	0	19,5	63	3	-	-	0	<LQ	-	0	-	-	0
	4-NP1EC (4tBP) 4-tert-butylphénol	1174	40	8	34,0	134	6	98	3	8	1100	52	4	2	22	4	711	113	4	46	53	4	1070	66	4	7	29	4	839	25	4	27	20	4
		36,4	33	8	<LQ	-	0	90	0	2	31,7	24	4	-	-	0	13,3	9	2	-	-	0	26,5	36	4	-	-	0	22,1	37	2	-	-	0
Pesticides	atrazine	26,2	138	7	<LQ	-	1	92	1	5	10,8	9	3	6	1	2	13,3	103	3	71	23	4	11,2	22	3	11	16	2	22,5	79	4	19	25	4
	diuron	263	67	8	2,9	55	5	99	1	8	201	26	4	7	9	4	21,0	78	4	90	7	4	164	50	4	24	26	4	270	79	4	12	14	4
	simazine	28,4	135	7	35,9	132	3	91	8	2	6,1	72	4	-	-	0	17,0	67	2	83	6	3	6,9	81	4	0	-	1	36,0	112	3	44	33	2
	isoproturon	978	209	8	104	137	3	99	1	7	1145	141	4	19	15	4	66,3	72	4	61	20	4	993	128	4	17	24	4	99,0	29	4	30	23	4

Substances jamais quantifiées : Sulfadiazine, sulfaméthazine, sulfadiméthazine, clindamicyne, tylosine, érythromycine (pharmaceutiques) ;
 Naphtalène, pérylène, indéno(c-d)pyrène, dibenzo(a,h + a,c)anthracène, benzo(ghi)pérylène (HAP).
 Substances non analysées : paracétamol (pharmaceutique), glyphosate, AMPA (pesticides)

6.3.2.1. Élimination des paramètres majeurs

Le comportement des paramètres majeurs au sein des filtres à matériaux adsorbants est synthétisé dans le Tableau 5 et présenté de manière détaillée en annexe (paragraphe 13).

Aucun rendement d'élimination n'est supérieur à 90% pour les paramètres majeurs.

On observe une très bonne élimination du COD par le filtre à charbon actif (environ 80% en moyenne), maintenue régulière (écart-type inférieur à 3 unités de rendement) pendant la période 1 et une partie de la période 2 (330 jours). Puis pendant les 90 jours suivants, le rendement a diminué pour atteindre 40%. Avec les filtres à argile et zéolite, nous observons une élimination partielle du COD avec le temps de séjour de 24 h uniquement (période 2), et pendant 160 jours. Le rendement a ensuite progressivement diminué pour atteindre 20% au bout des 90 jours suivants. Les rendements sont toutefois plus variables (écart-type de 25 et 13 unités de rendement pour l'argile expansée et la zéolite).

Une élimination partielle de l'ammonium (47 à 63% en moyenne) a été mesurée pour presque tous les filtres et HRT testés (sauf pour l'argile expansée avec un HRT de 4 h). L'ammonium est adsorbé sur le charbon actif (pas de production de nitrates). En revanche, l'ammonium semble nitrifié avec l'argile expansée et la zéolite fonctionnant avec un HRT de 4 h (production de nitrates de 1 mg N-NO₃⁻/L). Enfin, l'ammonium semble avoir été adsorbé par la zéolite fonctionnant avec un temps de séjour hydraulique de 24 h.

Les nitrates n'ont été ni adsorbés ni dénitrifiés dans le filtre à charbon actif, ni même dans les filtres à argile expansée et la zéolite fonctionnant avec un HRT de 4 h, probablement en raison du HRT très court, empêchant de passer en condition anoxique. La dénitrification semble s'être mise en place dans les filtres à argile expansée et zéolite fonctionnant avec un HRT de 24 h (consommation de nitrates).

Les phosphates ont été partiellement éliminés (56% en moyenne) par adsorption au sein du filtre à argile expansée fonctionnant avec un HRT de 24 h. Ils ne sont pas éliminés dans les autres filtres et HRT testées.

6.3.2.2. Élimination des métaux

Le comportement des métaux au sein des filtres à matériaux adsorbants est synthétisé dans le Tableau 6.

Certains métaux ont été mesurés à des concentrations inférieures dans les eaux traitées des filtres à matériaux adsorbants, indiquant un phénomène **d'adsorption** des métaux. Le filtre à charbon actif a bien adsorbé le chrome, le cobalt et le cuivre (R_w moyen de 92, 71 et 84% respectivement), et partiellement adsorbé le nickel et le zinc (R_w moyen de 56 et 49% respectivement). Le plomb semble également bien éliminé mais une seule valeur de rendement a été calculée du fait des faibles concentrations.

Les filtres à argile expansée et à zéolite fonctionnant avec HRT de 4 h n'ont pas adsorbé de métaux. Le filtre à argile expansée fonctionnant avec HRT de 24 h a partiellement adsorbé le chrome, le zinc et le plomb (R_w moyen de 64, 46 et 63% respectivement). Le filtre à zéolite fonctionnant avec HRT de 24 h a partiellement adsorbé le chrome et le zinc (R_w moyen de 60 et 38% respectivement).

D'autres métaux ont été mesurés à des concentrations supérieures dans les eaux de sortie des filtres à matériaux adsorbants par rapport aux concentrations dans l'eau d'entrée, indiquant un phénomène de **relargage** provenant de la composition chimique des matériaux (Cf. tableau de synthèse en annexe, paragraphe 14). Le filtre à charbon actif a relargué, notamment au début du fonctionnement, du vanadium, de l'arsenic et de l'uranium (avec un doublement des concentrations). Les filtres à argile expansée et zéolite ont relargué de l'arsenic, du molybdène et de l'uranium ; le filtre à zéolite a aussi relargué du cadmium. Les augmentations de concentrations sont de l'ordre de 2 à 3 fois au maximum et semblent être influencées par le HRT.

6.3.2.3. Élimination des médicaments

Le comportement des médicaments au sein des filtres à matériaux adsorbants est synthétisé dans le Tableau 7, et présenté de manière détaillée en annexe (paragraphe 15).

Des valeurs de rendement ont été calculées pour toutes les substances pharmaceutiques quantifiées.

Avec le charbon actif, 9 médicaments sont très bien éliminés (R_w moyen > 93%), de manière régulière (écart-type inférieur à 7 unités de rendements). Le sulfaméthoxazole et le diazépam sont bien éliminés (R_w moyen > 87%), mais de manière plus variable au cours de l'expérimentation (écart-type de 31 et 11 unités de rendements, respectivement).

Avec les filtres à argile expansée et à zéolite fonctionnant avec un HRT de 24 h, 6 médicaments sont très bien ($R_w > 90\%$) ou bien éliminés ($R_w > 70\%$) aux cours de l'expérimentation pour les deux matériaux : l'aténolol, le métoprolol, le propranolol, la triméthoprime, le diazépam et l'ibuprofène. Le sotalol est bien éliminé pour l'argile expansée seulement ; et la roxythromicine est très bien éliminée pour la zéolithe seulement. En comparaison, 4 substances sont seulement partiellement éliminées (le sulfaméthoxazole et le diclofénac pour les deux matériaux ; la roxythromicine et la carbamazépine, pour l'argile expansée ; le sotalol pour la zéolite). Toutefois, les écarts-types sont plus importants qu'avec le charbon actif (10 à 30 unités de rendements), indiquant que les performances ont varié pendant l'expérimentation. Les résultats détaillés présentés en annexe (paragraphe 14) montrent que les rendements ont diminué au cours du temps, au fur et à mesure que les matériaux se sont saturés.

L'élimination avec les filtres à argile expansée et zéolite opérés à un HRT de 4 h a été faible pour la majorité des substances, notamment pour la zéolite, mais aussi pour l'argile expansée, sauf durant les premiers jours de l'expérimentation pour l'aténolol, le métoprolol et le propranolol. Les valeurs de rendements ont très rapidement diminué en raison de la saturation rapide des matériaux alternatifs au charbon actif.

6.3.2.4. Élimination des HAP

Aucune valeur de rendement n'a pu être calculée pour 7 HAP (anthracène, pyrène, benzo(a)anthracène, 2,1 benzo-naphtothiophène, benzo(b+j+k)fluoranthène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène) en raison des faibles niveaux de concentrations (compris entre LQ et 5xLQ).

Le pyrène est bien éliminé et le fluoranthène et le chrysène+triphénylène sont partiellement éliminés par les 3 matériaux adsorbants. Le phénanthrène est partiellement éliminé uniquement pour l'argile et la zéolite et un HRT de 24 h. Une seule valeur de rendement a pu être calculée pour le dibenzothiophène. Les autres HAP ne sont pas éliminés lors de leur passage dans les filtres (Cf. tableau 7).

Aucun HAP n'a été mesuré à des concentrations supérieures dans les eaux de sortie des filtres par rapport aux concentrations dans l'eau d'entrée, indiquant qu'il n'y a pas de phénomène de relargage provenant de la composition chimique des matériaux.

6.3.2.5. Élimination des alkylphénols

Le comportement des alkylphénols au sein des filtres à matériaux adsorbants est synthétisé dans le Tableau 7, et présenté de manière détaillée en annexe (paragraphe 15).

Aucune valeur de rendement n'a pu être calculée pour les alkylphénols éthoxylates (NP1EO, NP2EO) en raison des faibles niveaux de concentrations (compris entre LQ et 5xLQ).

Le nonylphénol est bien éliminé par le filtre charbon actif (76% en moyenne), avec des valeurs supérieures à 76% pendant 100 jours, puis en diminution pour atteindre 50% au bout de 360 jours de fonctionnement. Le nonylphénol est seulement partiellement éliminé par le filtre à zéolite (R_w moyen = 31%).

Le NP1EC qui provient en partie de la dégradation des polyéthoxylates est très bien éliminé par le filtre charbon actif (R_w moyen = 90%), et partiellement éliminé par le filtre à argile expansée fonctionnant avec un HRT de 24 h (R_w moyen = 46%). En revanche, l'élimination avec le filtre à zéolite est faible.

6.3.2.6. Élimination des pesticides

Le comportement des pesticides au sein des filtres à matériaux adsorbants est synthétisé dans le Tableau 7, et présenté de manière détaillée en annexe (paragraphe 15).

Les rendements d'élimination des pesticides obtenus avec le filtre à charbon actif sont très stables (écart-type inférieur à 5 unités de rendement) pendant les périodes 1 et 2 (360 jours de fonctionnement). Les valeurs de R_w sont supérieures à 90% en moyenne : 91 et 92% pour la simazine et l'atrazine, et 99% pour le diuron et l'isoproturon.

Les pesticides ne sont pas éliminés par les filtres à argile expansée et la zéolite fonctionnant avec un HRT de 4 h. Une bonne élimination a été mesurée avec le filtre à argile expansée fonctionnant avec un HRT de 24 h pour l'atrazine, la simazine et le diuron, pour lesquels les rendements moyens sont de 71, 83 et 90% respectivement. Ces valeurs ont été maintenues pendant toute l'expérimentation pour le diuron et la simazine, alors que celle de l'atrazine a diminué à la fin de l'expérimentation. En revanche, une élimination seulement partielle a été mesurée pour la simazine et le l'isoproturon avec le filtre à zéolite fonctionnant avec un HRT de 24 h.

6.4. Discussion

Le travail réalisé a permis de mesurer les performances d'adsorption de micropolluants pour trois matériaux adsorbants à deux échelles : en laboratoire (eau traitée de STEU dopée en micropolluants, expérimentations de courte durée, à 18°C et à l'obscurité) et en pilote (flux piston au travers du matériau fixe, alimenté pendant une longue durée en eau traitée de STEU non-dopée).

Les résultats obtenus pour les matériaux adsorbants démontrent le maintien pendant une très longue durée de fonctionnement (330 jours) de très bonnes performances d'élimination par le charbon actif (proches de 100%) fonctionnant avec un temps de séjour hydraulique de 1,5 h. Un kilogramme de charbon actif a adsorbé des micropolluants contenus dans plus de 8 m³ d'eau. Le rendement du nonylphénol a chuté à 50% en fin de période de fonctionnement et de très faibles performances d'adsorption ont été mesurées pour les HAP et plusieurs métaux. De plus, le charbon actif a relargué, en faible quantité, quelques métaux.

Malgré des surfaces spécifiques 40 à 300 fois inférieures à celles du charbon actif, l'argile expansée et la zéolite ont montré de réelles capacités d'adsorption, notamment pour certains médicaments et pesticides, mais ont relargué quelques métaux. Ces matériaux ont des capacités d'adsorption moindres qu'avec le charbon actif, et nécessitent de fonctionner avec un HRT de 24 h pour être efficace, puisque leur efficacité est très nettement diminuée pour un HRT de 4 heures. Un kilogramme d'argile expansée ou de zéolite a adsorbé des micropolluants contenus dans plus de 0,3 m³ d'eau.

Les rendements les plus élevés ont été mesurés pour l'argile expansée à des niveaux de concentrations usuels des eaux de traitées de STEU (< 1 µg/L). Ils se maintiennent supérieurs à 80% pendant 140 jours pour 5 micropolluants (aténolol, propranolol, métoprolol, simazine, diuron), et restent supérieurs à 50% pendant une cinquantaine de jours pour tous les micropolluants étudiés. En revanche, la zéolite a adsorbé beaucoup moins bien à ces niveaux de concentrations (des rendements élevés sont obtenus seulement pour des concentrations supérieures à 100 µg/L), ce qui ne fait pas de la zéolite un bon candidat pour un traitement complémentaire de STEU. Les rendements d'adsorption sont inférieurs à 30% pour la carbamazépine, le diclofénac, le diazépam, la simazine, l'atrazine, l'isoproturon, le diuron et le nonylphénol et le NP1EC.

Par comparaison au projet AMPERES qui avait étudié les rendements de filtre à sable, à gravier ou à apatite, les rendements d'élimination obtenus par les filtres garnis de chacun des trois matériaux testés sont supérieurs (Choubert *et al.*, 2012). Le filtre à sable avait des rendements d'élimination des micropolluants très faibles. Pour la plupart des médicaments [propranolol, sotalol, sulfaméthoxazole, diazépam, ibuprofène, carbamazépine (sauf avec la zéolite)], les rendements d'élimination des filtres à argile et zéolite sont supérieurs à ceux obtenus avec les filtres à graviers ou à apatite (surplus de rendement de 30 à 50 unités) en raison de l'adsorption. L'aténolol et la roxythromicine sont éliminés avec le même rendement qu'avec le filtre à gravier et à apatite, probablement par biodégradation de ces molécules. Pour les pesticides (atrazine et simazine), les rendements d'élimination des filtres à charbon actif et argile expansé sont équivalents à ceux des filtres à graviers ou à apatite (le filtre à zéolite a des rendements d'élimination inférieurs). Le nonylphénol et l'octylphénol sont mieux éliminés avec le filtre à charbon actif, et tous les autres filtres ont des rendements similaires (élimination

partielle). Aucun rendement de HAP n'avait été calculé dans le projet AMPERES. Pour la majorité des métaux, les rendements moyens obtenus avec les filtres à argile et zéolite sont proches de ceux obtenus avec les filtres à graviers et apatite. Pour le titane, le cobalt, le cuivre et le molybdène, l'élimination par le filtre à apatite est plus importante (R_w 40%) qu'avec l'argile ou la zéolite. Pour le chrome, le cobalt, le cuivre, et le plomb, l'élimination par le filtre à charbon actif est la plus importante ($R_w > 80\%$), ainsi que pour le cobalt et le nickel (R_w 70 et 56% respectivement). Cette comparaison montre que l'utilisation de matériaux adsorbants spécifiques permet d'obtenir une élimination des médicaments, de certains alkylphénols et de certains métaux.

Les conditions nécessaires à l'adsorption des micropolluants contenus dans un rejet de STEU par l'argile expansée (faible durée avant saturation, HRT de 24 h) nécessiteraient un volume d'argile expansée beaucoup plus important que celui nécessaire avec le charbon actif placé en traitement complémentaire. On estime qu'1 m³ de charbon actif serait capable de très bien adsorber ($R_w > 90\%$) les micropolluants réfractaires contenus dans 8760 m³ d'eau usée traitée (c'est-à-dire le volume d'eau rejeté par 50 équivalents-habitants pendant 3 ans). Pour adsorber les micropolluants d'un même volume d'eau, 20 m³ d'argile expansée, renouvelés deux fois (soit 60 m³ en tout), seraient nécessaires. Dans ce scénario, le coût d'achat de l'argile serait trois fois plus élevé que le coût d'achat du charbon actif (Cf. détails du calcul en annexe, paragraphe 16). Pour un rendement d'adsorption visé de 50%, la fréquence de renouvellement diminue. Le coût d'achat de l'argile expansée devient équivalent à celui du charbon actif. Malgré le faible coût d'achat de l'argile expansée, le calcul technico-économique est donc peu favorable à son utilisation en traitement complémentaire.

Une fois saturé, le charbon actif est régénérable par voie thermique (900°C) avec une perte de 20%, environ nécessitant de compléter par du charbon actif neuf avant de remettre en place le matériau dans un traitement tertiaire. Pour l'argile expansée, la filière de retraitement/régénération n'est pas en place, et les solutions techniques sont à étudier pour limiter l'enfouissement relativement coûteux. Pour progresser sur les techniques de régénération des matériaux alternatifs, certains laboratoires développent des matériaux équipés de capsules de titane, détruisant les micropolluants organiques adsorbés lorsqu'ils sont exposés à la lumière solaire, en vue d'une régénération *in-situ*.

7. Conclusions et perspectives

Le **Tableau 8** synthétise les résultats de rendements d'élimination obtenus pour tous les procédés étudiés dans l'action B du projet ARMISTIQ.

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des rendements d'élimination des micropolluants

code couleur : R_w inférieur à 30% en rouge (■) ; compris entre 30 et 70% en orange (■) ; entre 70 et 90% en vert (■) ; supérieur à 90% en bleu (■)

	Fossé construit sur sol imperméable	Filtre à argile expansée (HRT = 24 h)	Filtre à zéolite (HRT = 24 h)	Filtre à charbon actif (HRT = 1,5 h)
Métaux (16)				Cr, Pb
				Co, Cu
	Co, Zn, Cd	Cr, Zn, Pb	Cr, Zn	Zn
	Li, B, Ti, V, Cr, Ni, Cu, As, Mo, Ba, Pb	Li, B, Ti, V, Co, Ni, Cu, As, Mo, Ba, U	Li, B, Ti, V, Co, Ni, Cu, As, Mo, Cd, Ba, Pb, U	Li, B, Ti, V, Ni, As, Mo, Ba, U
Médicaments (10)		PROP, IBP	ROX, DIAZ, IBP	ATE, Met, PROP, SOT, ROX, triméthoprim, CBZ, IBP, DCL
	PARA (le jour)	ATE, MET, SOT, triméthoprim, DIAZ	ATE, MET, PROP triméthoprim	SMX, DIAZ
	IBP, PARA	SMX, ROX, CBZ, DCL	SOT, SMX, DCL	
	ATE, MET, PROP, SOT, SMX, triméthoprim, CBZ, DIAZ, DCL		CBZ	
HAP (19)	Pyr	Pyr	Pyr, DBT	Pyr
	Fluo, Chrys+Triph	Fluo, DBT, Phe	Fluo, Phe	Fluo, Chrys+Triph
	DBT, Phe, An, Acé, Fluoren	Acy, Acé, Fluoren	Acy, Acé, Fluoren	DBT, Phe, Acy, Acé, Fluoren
AKP (6)				NP1EC, 4-t-BP
		NP1EC	4-NP	4-NP
	NP1EO, NP2EO, 4-NP, NP1EC	4-NP	NP1EC	
Pesticides (6)		DIU		ATR, DIU, SIM, ISO
		ATR, SIM		
		ISO	SIM, ISO	
	DIU, ISO		ATR, DIU	

Rendements non-calculables pour : ROX, 4-t-OP, 4-t-BP, ATR, SIM (fossé) ; PARA, An, NP1EO, NP2EO, 4-t-OP, 4-t-BP, glyphosate, AMPA (argile expansée) ; PARA, An, BaP, BeP, BbF+BkF+BjF, NP1EO, NP2EO, 4-t-OP, 4-t-BP, glyphosate, AMPA (zéolite) ; PARA, An, BaP, BeP BbF+BkF+BjF, NP1EO, NP2EO, 4-t-OP, glyphosate, AMPA (charbon actif) ; N, BaP, 2,1 BNT, PER, IND, DacA + DahA, BP (tous procédés)

Pour le fossé de faible HRT (site Cw), les rendements d'élimination mesurés sont inférieurs à 30% pour une majorité des micropolluants. Seuls les rendements d'élimination de quelques substances sont compris entre 30 et 70%, comme c'est le cas pour le cobalt, le zinc et le cadmium (adsorption sur argile), ainsi que pour le paracétamol (photodégradation). Ainsi, ce procédé a montré une efficacité

limitée d'élimination de micropolluants réfractaires au traitement secondaire. Néanmoins, ces résultats sont à relativiser car notre étude a porté sur une seule installation, présentant une pente importante et un temps de séjour hydraulique très court (quelques minutes).

Concernant le filtre à charbon actif placé en aval d'une STEU conventionnelle (site Dw), nous avons déterminé des rendements d'élimination par adsorption proches de 100% pendant plus de 330 jours de fonctionnement avec un temps de séjour de 1,5 heure. Seul le nonylphénol a des rendements plus faibles, de l'ordre de 80%.

Concernant les filtres à argile expansée et à zéolite, également placés en aval d'une STEU, de bons à très bons rendements d'adsorption ($R_w > 70\%$) ont été mesurés pour plusieurs substances pharmaceutiques et phytosanitaires. La saturation est intervenue au bout d'une vingtaine de jours avec un temps de séjour de 4 h, et en quelques mois pour un temps de séjour de 24 h. En l'état actuel des coûts d'achat, le calcul des coûts d'exploitation ne semble pas à l'avantage de l'argile expansée pour l'élimination des micropolluants en traitement complémentaire, mais cette solution alternative pourrait s'avérer intéressante si le coût du charbon actif venait à augmenter de manière très importante. En perspective, on peut mentionner la nécessité de mettre au point des argiles modifiées avec un réseau poreux plus développé.

Les résultats de l'action B du projet ARMISTIQ ont permis de contribuer au montage du programme Irstea/Onema ZRV (2013-2015). Il s'agira d'étudier l'élimination des micropolluants par différents procédés complémentaires : le premier est un site réel comprenant une succession de bassins de différentes profondeurs construits sur sol imperméable ; le deuxième site, équipé de pilotes de grande dimension, permettra d'étudier les procédés de type prairie et fossé sur sol perméable, et les filtres à matériaux adsorbants ; et le troisième site permettra d'étudier le rôle du sol. Ces travaux permettront d'appréhender les processus de photodégradation directe ou indirecte, d'adsorption et de biodégradation par les bactéries du sol, et d'absorption par les plantes, avec du matériel de prélèvement adapté au compartiment sol implanté dès la construction des ouvrages.

8. Glossaire

Substance : tout élément chimique et ses composés, à l'état naturel ou fabriqué, y compris les additifs nécessaires à leur stabilité et les impuretés qui résultent du processus de fabrication

Adsorption : Transfert de matière depuis un fluide (ex. phase liquide) vers la surface interne d'un solide. L'adsorption provient d'interactions spécifiques (thermodynamique et/ou cinétique), privilégiée et sélective, entre la surface d'un matériau (dit adsorbant) et une substance chimique (dite adsorbat). L'adsorption physique, régie par des forces de Van Der Waals avec une énergie relativement faible, est une réaction réversible car elle n'implique aucune altération chimique des substances adsorbées. L'adsorption chimique met en jeu la formation de liaisons chimiques avec une énergie de liaison forte, et est généralement irréversible (Sun et Meunier, 2003 ; Limousin *et al.*, 2007).

C'est un processus appliqué dans le domaine de la séparation liquide-solide. En traitement des eaux, l'adsorption a pour but de découpler le temps de séjour d'une substance chimique du temps de séjour hydraulique.

Photodégradation : Processus de transformation photochimique des substances chimiques, à voie directe ou indirecte (Andreozzi *et al.*, 2003). La voie directe consiste en l'absorption d'un rayonnement (ex : lumière solaire, UV, ...), cédant à une molécule chimique l'énergie nécessaire pour rompre une ou plusieurs de ces liaisons chimiques. La voie indirecte implique des molécules réactives intermédiaires (ex. radicaux hydroxyle $\text{OH}\bullet$ ou alkyle peroxyde $\text{ROO}\bullet$) à partir de molécules organiques ou inorganiques (ex. nitrates, matière organique) exposée à un rayonnement. Le radical $\text{OH}\bullet$ est un intermédiaire non sélectif, très réactif, capable de remplacer un atome d'hydrogène ou d'ouvrir des doubles liaisons de carbone. Il est particulièrement efficace sur les molécules possédant un cycle aromatique et fonction chimique chromophore également sensible à la photodégradation directe. Les acides humiques et les matières en suspension absorbent également les rayonnements lumineux et jouent le rôle de filtre ou de générateur de radicaux oxydants (Ji *et al.*, 2012).

Saturation : Un matériau adsorbant est dit "saturé" lorsque tous les sites d'adsorption sont remplis. Prolonger le contact avec le fluide à traiter ne permet plus de jouer le rôle épuratoire, et une désorption (relargage) peut se produire lorsque le fluide à traiter est moins concentré que d'habitude. Il faut donc changer le matériau adsorbant saturé, ou le régénérer, pour prolonger l'utilisation du procédé. Le matériau saturé est considéré comme un déchet dangereux et doit être traité par des services spécialisés.

Zone de rejet végétalisée (ZRV) : Aménagement construit entre le point de rejet d'une station de traitement des eaux usées (STEU) et le milieu récepteur superficiel. Elles sont en général pourvues d'un grand nombre de végétaux et sont classées en quatre catégories : prairie, bassin, fossé / noue et autres utilisant des matériaux rapportés (Boutin et Prost-Boucle, 2012). Ces installations ont pour vocation première de réaliser un tampon hydraulique permettant de réduire les flux envoyés au milieu récepteur superficiel en période d'étiage. D'aucun suppose un rôle d'amélioration de la qualité de l'eau vis à vis des polluants classiques, voire même de certains micropolluants.

9. Sigles & Abréviations

Sigles

AMPERES	Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles (Projet ANR PRECODD 2006-2009)
ARMISTIQ	Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (Projet ONEMA 2010-2013)
CA	Charbon actif
C0	Concentration initiale en phase liquide
Ce	Concentration résiduelle à l'équilibre en phase liquide
CV	Coefficient de variation (ou écart type relatif), équivalent RSD pour « relative standard deviation ») (%)
DCE	Directive cadre sur l'eau
EC	Argile expansée
EH	Equivalent habitant
ET	Ecart-type (équivalent SD pour « standard deviation »)
HRT	Temps de séjour hydraulique
LQ	Limite de quantification
MES	Matières en suspension
ONEMA	Office national de l'eau et des milieux aquatiques
R _w	Rendement d'élimination associée à la filière eau (%)
SP	Substance prioritaire
SPD	Substance prioritaire dangereuse
STEU	Station de traitement des eaux usées
UE	Union européenne
Vréacteur	Volume de liquide dans chaque réacteur (test d'adsorption)
ZE	Zéolite
ZRV	Zone de rejet végétalisée

Méthodes d'analyses

ASE	Extraction accélérée par solvant
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 couplée à la spectrométrie de masse en tandem
SPE	Extraction sur phase solide
Min.MO	Minéralisation sous champ de micro-ondes
SPME	Micro-extraction sur phase solide

Substances ou familles de substances

2,1 BNT	2,1 benzonapthothiophène	DIU	Diuron
4-NP	4-nonylphénol	F	Fluor
4-t-BP	4-terbutyl phénol	Fe	Fer
4-t-OP	4-ter-octylphénol	Fluo	Fluoranthène
ACE	Acébutolol	Fluoren	Fluorène
Acé	Acénaphène	FLX	Fluoxétine
Acy	Acénaphylène	Hg	Mercure
AKP	Alkylphénols	HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
AMITR	Amitriptyline	IBP	Ibuprofène
AMPA	Acide aminométhylphosphonique	IND	Indéno(1,2,3-cd)pyrène
An	Anthracène	IP	Indéno(c,d)pyrène
APEO	Alkylphénols polyéthoxylés	ISO	Isoproturon
As	Arsenic	Li	Lithium
ATE	Aténolol	MES	Matières en suspension
ATE	Aténolol	Mo	Molybdène
ATR	Atrazine	MVS	Matières volatiles en suspension
B	Bore	MET	Métoprolol
Ba	Baryum	N	Naphtalène
BaA	Benzo(a)anthracène	NAP	Naproxène
BaP	Benzo(a)pyrène	NH ₄ ⁺	Ammonium
BbF+BkF+BjF	Benzo(b+j+k)fluoranthène	Ni	Nickel
BeP	Benzo(e)pyrène	NO ₃ ⁻	Nitrates
BET	Bétaxolol	NP1EC	Acide nonylphénoxyacétique
BIS	Bisoprolol	NP1EO	Nonylphénol monoéthoxylate
BP	Benzo(g,h,i)pérylène	NP2EO	Nonylphénol diéthoxylate
Br	Brome	PARA	Paracétamol
BZP	Bromazépam	Pb	Plomb
CBZ	Carbamazépine	PER	Pérylène
Cd	Cadmium	Phe	Phénanthrène
Chrys+Triph	Chrysène + triphénylène	PROP	Propranolol
Co	Cobalt	Pyr	Pyrène
COD	Carbone organique dissous	ROX	Roxithromycine
Cr	Chrome	Se	Sélénium
Cu	Cuivre	SIM	Simazine
DacA+DahA	Dibenzo(a,h+a,c)anthracène	SMX	Sulfaméthoxazole
DBT	Dibenzothiophène	Sn	Etain
DCF	Diclofénac	SOT	Sotalol
DCO	Demande chimique en oxygène	Ti	Titane
DCO _{filtrée}	Demande chimique en oxygène après filtration	U	Uranium
DIAZ	Diazépam	V	Vanadium
		Zn	Zinc

10. Bibliographie

- Andreozi R., Raffaele M., Nicklas P. (2003) Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50 (10), 1319-1330.
- Bendz D., Paxéus N.A., Ginn T.R., Loge F.J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 195-204.
- Boutin C., Prost-Boucle S. (2012). Les Zones de rejet végétalisées, *Sciences Eaux et Territoires*, 9, 36-43.
- Carballa M., Omil F., Lema J.M., Llombart M., García-Jares C., Rodríguez I., Gómez M., Ternes T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38, 2918-2926.
- Choubert J.M., Martin Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Lagarrigue C., Coquery M. (2012). Removal of micropollutants by various aerobic energy-free treatment processes, IWA eco-STP, Santiago de Compostela, ESP, 4 p.
- Choubert J.M., Martin Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Lagarrigue C., Coquery M. (2011). Rendements d'élimination de micropolluants par les filières d'épuration conventionnelles et avancées : apports méthodologiques et résultats du projet de recherche AMPERES. *Techniques Sciences et Méthodes*, 1/2, 44-62.
- Choubert J.M., Martin Ruel S., Coquery M. (2009). Prélèvement et échantillonnage des substances prioritaires et émergentes dans les eaux usées. Les prescriptions techniques du projet de recherche. AMPERES. *Techniques Sciences et Méthodes*, 4, 88-101.
- Coquery M., Pomiès M., Martin Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Choubert J.M. (2011). Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *Techniques Sciences Méthodes*, 1/2, 25-43.
- Crétollier C., Choubert J.M., Coquery M. (2013). Réduction des concentrations en micropolluants par le procédé zone de rejet végétalisée (ZRV) - type fossé. Campagne de mesure sur la station d'épuration de Valfleury (42) réalisée du 20 au 22 septembre 2010. Rapport d'étude. 26 p.
- Gabet V., Miège C., Choubert J.M., Martin Ruel S., Coquery M. (2010). Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment* 408(19), 4257-4269.
- EC (2013). Directive 2013/39/CE du Parlement Européen et du Conseil du 12 Août 2013 modifiant les Directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau, 17 p.
- EC (2008). Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. JO L 348 du 24.12.2008, 84-97.
- EC (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. JO L 327 du 22/12/2000, 73 p.
- 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. 85 p.
- Ji Y., Zeng C., Ferronato C., Chovelon J.M., Yang X. (2012). Nitrate-induced photodegradation of atenolol in aqueous solution: kinetics, toxicity and degradation pathways. *Chemosphere* 88, 644-649.
- Karvelas M., Katsoyiannis A., Samara C. (2003) Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere*. 53, 1201-1210.
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, 36, 1202-1211.
- Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S., Barthès V., Krimissa M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275.
- Lishman L., Smyth S.A., Sarafin K., Kleywegt S., Toito J., Peart T., Lee B., Servos M., Beland M., Seto P. (2006). Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by

municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Science of the Total Environment*, 367, 544-558.

Martin Ruel S., Choubert J.M., Esperanza M., Miège C., Navalón Madrigal P., Budzinski H., Le Ménach K., Lazarova V., Coquery M. (2011). On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced and conventional treatments for re-use applications. *Water Science and Technology* 63(11), 2486-2497.

Matamoros V., Duhec A., Albaigés J., Bayona J.M. (2009). Photodegradation of carbamazepine, ibuprofen, ketoprofen and 17 α -ethinylestradiol in fresh and seawater. *Water, Air, and Soil Pollution*, 196 (1-4), 161-168.

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. *Environnemental Pollution*, 157, 1721–1726.

Pal A., Yew-Hoong Gin K., Yu-Chen Lin A., Reinhard M. (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment* 408, 6062–6069.

Palmer P.M., Wilson L.R., O'Keefe P., Sheridan R., King T., Chen C.Y. (2008). Sources of pharmaceutical pollution in the New York City Watershed. *Science of the Total Environment*, 394, 90-102.

Pham T.T., Proulx S., Brochu C., Moore S. (1999) Composition of PCBs and PAHs in the Montreal urban community wastewater and in the surface water of the St. Lawrence River (Canada). *Water Air and Soil Pollution*, 111(1-4), 251-270.

Rakić V., Rajić N., Daković A., Auroux A. (2013). The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166, 185-194.

Soulier C., Gabet V., Lardy S., Lemenach K., Pardon P., Esperanza M., Miège C., Choubert J.M., Martin Ruel S., Bruchet A., Coquery M., Budzinski H. (2011). Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration. *Techniques Sciences et Méthodes*, 1/2, 63-77.

Spongberg A.L., Witter J.D. (2008). Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio. *Science of the Total Environment*, 397, 148-157.

Sun L.M., Meunier F. (2003). Adsorption. Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, ISSN 1762-8725, vol. J2, n°J2730, 16 p.

Tahar A., Choubert J.-M., Molle P., Coquery M. (2010). Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires – Caractéristiques et éléments de choix, Rapport bibliographique. Cemagref, 42p.

Tahar A. (2013). Amélioration de l'élimination des micropolluants organiques des eaux usées par traitements secondaire et tertiaire. Thèse de doctorat de l'université Montpellier 1, Spécialité Génie des procédés, 330 p.

Tahar A., Choubert J.M., Coquery M. (2013). Xenobiotics removal by adsorption in the context of tertiary treatment- a mini review. *Environmental Science and Pollution Research*. 20, 5085-5095.

Tchobanoglous G., Leverenz H. (2011). Challenges and opportunities for small communities in the 21st century. 3e conférence Smallwat, 21-25 avril 2011, Séville (Espagne), 42 p.

Ternes T., Janex-Habibi M.L., Knaker N., Kreuzinger N., Siegrist H. (2004). Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse (projet POSEIDON), 61 p.

Togola A., Budzinski H. (2008). Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 1177, 150-158.

Vieno N.M., Tuhkanen T., Kronberg L. (2006). Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A*, 1134, 101-111.

11. Table des illustrations

Figures

Figure 1 : Méthodologie pour l'obtention de rendements consolidés à partir des données de concentrations en entrée (E) et en sortie (S) de traitement tertiaires (adapté de Choubert et al., 2011). NC : non-calculable ; LQ : limite de quantification ; Rw : rendement de la phase eau ; ● : incertitude sur le rendement Rw.	17
Figure 2 : Photos des filtres à sable en alimentation (à gauche) et de la ZRV type fossé (à droite)	19
Figure 3 : Schéma de l'installation étudiée et localisation des points de prélèvement	19
Figure 4 : Equipement utilisé pour la mesure de débit (canal venturi à gauche) et préleveur automatique réfrigéré (à droite)	21
Figure 5 : Association de 4 réacteurs, remplis d'eau usée traitée, dopés à un niveau donné de concentrations en micropolluants, et dont 3 réacteurs contiennent également un matériau adsorbant	27
Figure 6 : Masse retenue vs. masse appliquée pour 5 concentrations (0,1 à 1000 µg/L)	29
Figure 7 : Masse retenue vs. masse appliquée pour 3 concentrations (0,1 à 10 µg/L)	29
Figure 8 : Rendements d'élimination de micropolluants pour les 3 matériaux (à gauche, aux faibles niveaux de dopage ; à droite aux forts niveaux de dopage)	30
Figure 9 : Photo de l'installation pilote (à gauche) et géométrie d'un des filtres (à droite)	31
Figure 10 : Schéma et insertion dans la filière de l'installation pilote étudiée	32
Figure 11 : Rendements d'élimination du COD, de l'ammonium et des phosphates par le filtre à charbon actif	53
Figure 12 : Elimination du COD, de l'ammonium et du phosphore par les filtres à argile expansée et zéolite	55
Figure 13 : Rendements d'élimination de 14 micropolluants organiques par le filtre à charbon actif ...	58
Figure 14 : Rendements d'élimination de 14 micropolluants organiques obtenus avec l'argile expansée et la zéolite, pour deux temps de séjour hydraulique	61

Tableaux

Tableau 1 : Micropolluants analysés, méthodes analytiques et limites de quantification	16
Tableau 2 : Concentrations en micropolluants mesurées en phase dissoute dans les eaux usées brutes et traitées du fossé (site Cw), et rendements d'élimination (RW)	22
Tableau 3 : Principales caractéristiques physiques des matériaux adsorbants étudiés	26
Tableau 4 : Conditions de fonctionnement appliquées aux 3 filtres du pilote et dates des campagnes d'échantillonnage.....	32
Tableau 5 : Concentrations en paramètres majeurs en entrée et sortie des filtres à matériaux adsorbants (site Dw), et rendements d'élimination Rw	35
Tableau 6 : Concentrations en métaux (phase dissoute) en entrée et sortie des filtres à matériaux adsorbants (site Dw), et rendements d'élimination Rw	35
Tableau 7 : Concentrations en micropolluants organiques (phase dissoute) en entrée et sortie des filtres à matériaux adsorbants (site Dw), et rendements d'élimination Rw	36
Tableau 8 : Tableau récapitulatif des rendements d'élimination des micropolluants.....	42
Tableau 9 : Substances ciblées, limites de quantification (LQ), laboratoires en charge de l'analyse pour la phase dissoute dans les eaux d'entrée et sortie de traitement tertiaire.....	51
Tableau 10 : Métaux et HAP concernés par un relargage au passage dans les filtres à matériaux adsorbants	56
Tableau 11 : Estimation des coûts d'achat des matériaux adsorbants	62

12. ANNEXE 1 : Méthodes d'analyse et limites de quantification des micropolluants étudiés

Tableau 9 : Substances ciblées, limites de quantification (LQ), laboratoires en charge de l'analyse pour la phase dissoute dans les eaux d'entrée et sortie de traitement tertiaire

Famille de substances	Substances	Laboratoire	Préparation / Extraction	Techniques analytiques	LQ	Unité
Métaux (16)	Lithium (Li)				0,05	µg/L
	Bore (B)				2	µg/L
	Titane (Ti)				0,2	µg/L
	Vanadium (V)				0,4	µg/L
	Chrome (Cr)				0,05	µg/L
	Cobalt (Co)				0,05	µg/L
	Nickel (Ni)				0,05	µg/L
	Cuivre (Cu)	LAMA (Irstea Lyon)	Min.MO	ICP-MS	0,05	µg/L
	Zinc (Zn)				0,5	µg/L
	Arsenic (As)				0,05	µg/L
	Molybdène (Mo)				0,05	µg/L
	Cadmium (Cd)				0,01	µg/L
	Etain (Sn)				0,1	µg/L
	Baryum (Ba)				5	µg/L
	Plomb (Pb)				0,05	µg/L
	Uranium (U)				0,05	µg/L
Médicaments (19)	Aténolol (ATE)				1	ng/L
	Métoprolol (MET)	LAMA (Irstea Lyon)	SPE	LC-MS/MS	1	ng/L
	Propranolol (PROP)				1	ng/L
	Sotalol (SOT)				1	ng/L
	Sulfaméthazine				2	ng/L
	Sulfadiméthazine				2	ng/L
	Sulfaméthoxazole				10	ng/L
	Sulfadiazine				2	ng/L
	Triméthoprime	CIRSEE Suez Environnement	SPE	LC-MS/MS	10	ng/L
	Erythromycine				100	ng/L
	Roxythromicine				2	ng/L
	Clindamicyne				2	ng/L
	Lincomycine				10	ng/L
	Tylosine				200	ng/L
	Carbamazépine (CARBA)				1	ng/L
	Diazépam (DIAZ)				1	ng/L
	Ibuprofène (IBU)	EPOC LPTC Univ. Bdx 1	SPE	LC-MS/MS	1	ng/L
	Diclofénac (DICLO)				0,5	ng/L
	Paracétamol (PARA)				2	ng/L
HAP (19)	Naphtalène (N)				1,5	ng/L
	Dibenzothiophène (DBT)				0,1	ng/L
	Phénanthrène (PHE)				0,1	ng/L
	Anthracène (An)				0,1	ng/L
	Acénaphthylène				0,1	ng/L
	Acénaphène	EPOC LPTC Univ. Bdx 1	SPME	GC-MS	0,1	ng/L
	Fluorène				0,1	ng/L
	Fluoranthène (Fluo)				0,1	ng/L
	Pyrène (PYR)				0,1	ng/L
	Benzo(a)anthracène (BaA)				0,1	ng/L
	Chrysène + Triphénylène (CHRYS +TRIPH)				0,1	ng/L
2,1 BNT				0,1	ng/L	

	Benzo(b+j+k)Fluoranthène (BbF+BkF+BjF)			0,1	ng/L
	Benzo(e)pyrène (BeP)			0,1	ng/L
	Benzo(a)pyrène (BaP)			0,1	ng/L
	Pérylène (PER)			0,1	ng/L
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène (IP)			0,1	ng/L
	Dibenzo(a,h + a,c)Anthracène (DacA + DahA)			0,1	ng/L
	Benzo(g,h,i)perylène (BP)			0,1	ng/L
Alkylphénols (6)	Nonylphénol monoéthoxylate (4-NP1EO)		SPE	LC-MS/MS	10 ng/L
	Nonylphénol diéthoxylate (4-NP2EO)				10 ng/L
	Nonylphénols (4-NP)	EPOC LPTC	SPE ou	LC-MS/MS ou	10 ng/L
	Octylphenol (4-t-OP)	Univ. Bdx 1	SPME	GC-MS	10 ng/L
	Acide 4-nonylphénoxyacétique (4-NP1EC)		SPE	LC-MS/MS	10 ng/L
	4-tert-butylphénol (4tBP)		SPME	GC-MS	10 ng/L
Pesticides (6)	Atrazine				2 ng/L
	Simazine	CIRSEE Suez			2 ng/L
	Diuron	Environnement	SPE	LC-MS/MS	2 ng/L
	Isoproturon				2 ng/L
	Glyphosate	sous-traitance	Dérivation	LC-MS/MS	100 ng/L
	AMPA				100 ng/L

SPE : Extraction sur phase solide ; SPME : micro-extraction sur phase solide ; Min.MO : Minéralisation dans un four à micro-onde ; 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.

13. ANNEXE 2 : Evolution des paramètres majeurs lors du passage dans les filtres à matériaux adsorbants

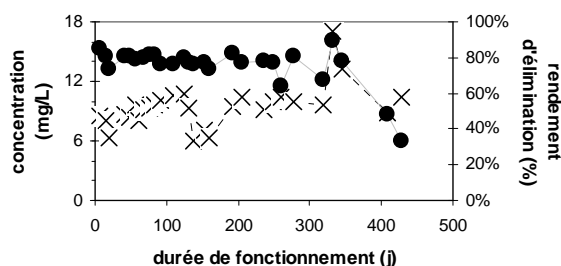
Filtre à charbon actif en grain

La Figure 11 présente les rendements d'élimination du COD, et des nutriments (NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-}). Le charbon actif a éliminé le COD avec des rendements proches de 80% (COD entrée filtre = 10 mg/L COD) pendant 330 jours. La concentration est maintenue inférieure à 3 mg/L COD, et inférieure à 2 mg/L pendant 236 jours. Le rendement en COD diminue ensuite de 80 à 40% pendant les 90 jours suivants (les prélèvements des paramètres conventionnels ont été poursuivis pendant 3 mois après la dernière campagne de prélèvements dédiée aux micropolluants). La concentration en COD dans le rejet a augmenté jusqu'à 7 mg/L.

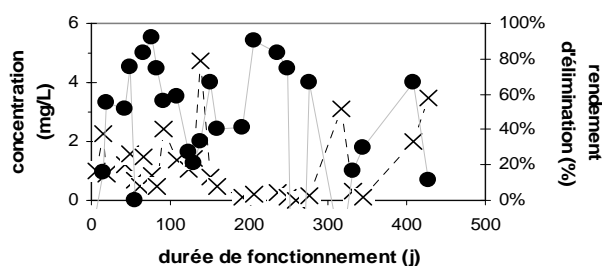
Légende :

--X-- concentration entrée filtre
 —●— rendement d'élimination

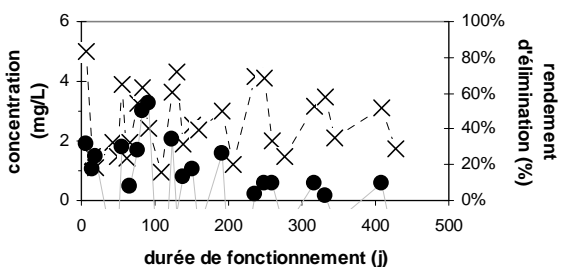
COD



AMMONIUM



PHOSPHATES



NITRATES

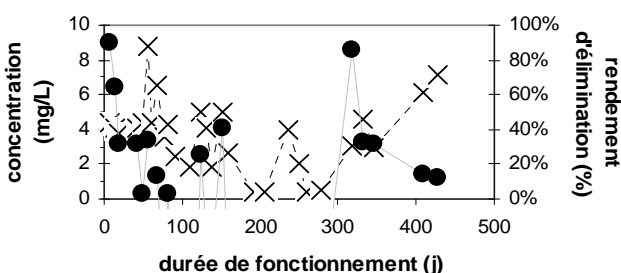


Figure 11 : Rendements d'élimination du COD, de l'ammonium et des phosphates par le filtre à charbon actif

La concentration en ammonium (Figure 11), comprise entre 2 et 5 mg/L N-NH_4^+ à l'entrée du filtre, a diminué au passage dans le filtre : les concentrations sont voisines de 0,5 mg/L N-NH_4^+ en sortie (rendement de 50 à 80%). A titre de comparaison, aucune diminution de concentration n'avait été mesurée par la colonne de charbon actif alimentée par une eau à 0,5 mg/L N-NH_4^+ lors du projet AMPERES. Les concentrations en nitrates, comprises entre 1 et 4 mg/L N-NO_3^- dans l'entrée du filtre, ont diminué au passage dans le filtre avec un rendement de 80% pendant les 20 premiers jours, puis un rendement de 20 à 30% les jours suivants. Des rendements élevés avaient été mesurés sur la colonne de charbon actif étudiée lors du projet AMPERES. Les concentrations en phosphates, comprises entre 1 et 5 mg/L P-PO_4^{3-} dans l'entrée du filtre, ont faiblement diminué au passage dans le

filtre à charbon actif ($R_w < 30\%$ diminuant au cours du temps), et confirment les résultats observés lors du projet AMPERES.

L'absence d'augmentation des rendements d'élimination de l'ammonium d'une part, et l'absence de diminution des rendements des nitrates, d'autre part, au cours du fonctionnement du filtre suggèrent qu'il n'y a pas eu de mise en place de nitrification dans le filtre à charbon actif. Si la dénitrification pouvait également expliquer l'élimination des nitrates en filtre horizontal, la forte adsorption observée en réacteur fermé milite pour désigner l'adsorption comme force motrice de l'élimination des nitrates dans le filtre à charbon actif.

Filtre à argile expansée et filtre à zéolite

La Figure 12 présente les rendements d'élimination du COD et des nutriments (NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-}) pour deux temps de séjour hydrauliques moyens : 4 h pour la période 1 et 24 h pour la période 2.

Le COD a été faiblement éliminé avec un HRT de 4 h, avec un rendement égal à 20% pendant 50 j, puis voisin de 0%. Un rendement de 40 à 60 % a été observé pendant 160 jours avec un HRT de 24 h pour les deux matériaux, avant de décroître à 20% au bout de 250 jours. En sortie des filtres la concentration était de 7 mg/L COD.

La concentration en ammonium (Figure 12), comprise entre 2 et 5 mg/L N- NH_4^+ à l'entrée des filtres, a diminué au passage dans les filtres à argile et zéolite : les concentrations sont voisines de 0,6 mg/L N- NH_4^+ en sortie (rendement > 80%). Après le jour 100 du fonctionnement à HRT de 4 h, le rendement du filtre à argile a chuté à 40%, alors que celui du filtre à zéolite s'est maintenu à 80%. Avec un fonctionnement à HRT de 24 h, l'ammonium est bien éliminé par le filtre à zéolite (rendement proche de 100%) contrairement à celui de l'argile qui est de 80% maximum. Les concentrations en nitrates, comprises entre 1 et 4 mg /L N- NO_3^- dans l'entrée des filtres, n'ont été pas réduites avec un HRT de 4 h, probablement en raison d'une faible nitrification (production de nitrates). Avec un HRT de 24 h, les nitrates ont été éliminés avec un rendement de 20 à 50%. Les concentrations en phosphates, comprises entre 1 et 5 mg /L P- PO_4^{3-} dans l'entrée des filtres, diminuent faiblement au passage dans les filtres ($R_w < 20\%$) avec un HRT de 4 h. En revanche, avec un HRT de 24 h, les rendements d'élimination des phosphates sont compris entre 50 et 90% pour l'argile, alors que les rendements sont inférieurs à 40% pour la zéolite.

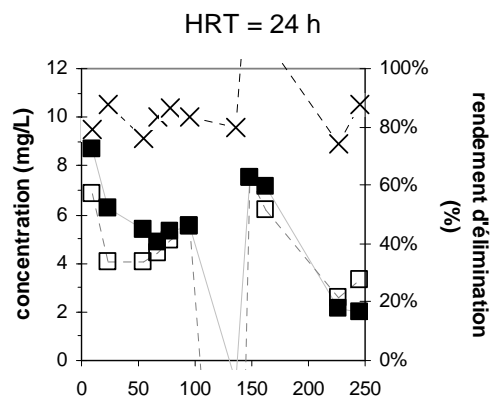
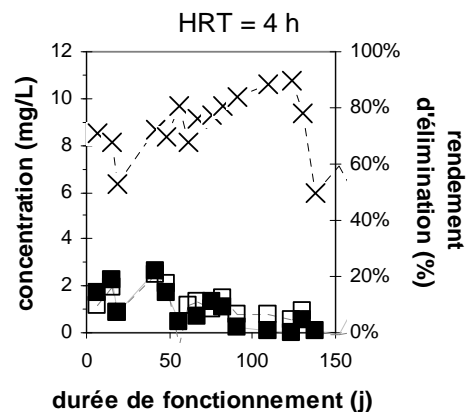
Avec un HRT de 4 h, les valeurs négatives des rendements d'élimination des nitrates suggèrent le déroulement de la nitrification dans les filtres, pour les deux matériaux. Cette nitrification s'expliquerait par un HRT court, et un apport d'oxygène via l'eau apportée au filtre. Avec un HRT de 24 h, on constate que les rendements d'élimination des nitrates sont positifs et compris entre 20 et 40%. Ces rendements peuvent s'expliquer par la dénitrification ou bien par l'adsorption. La dénitrification aurait cependant provoqué une élimination du COD dans le filtre que nous n'avons pas constaté.

Légende : --X-- concentration entrée filtres

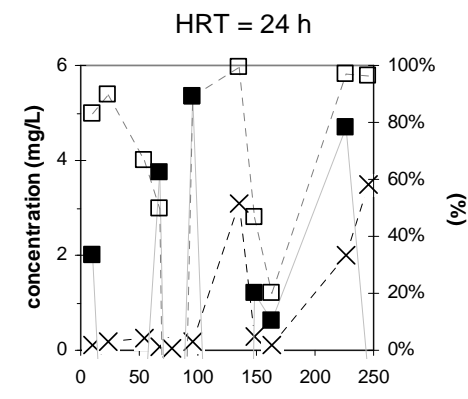
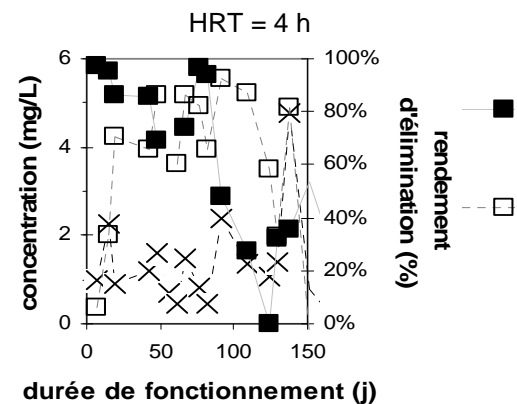
—■— rendement filtre argile

--□-- rendement filtre zéolite

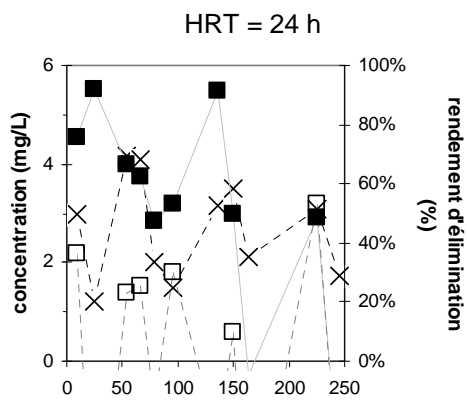
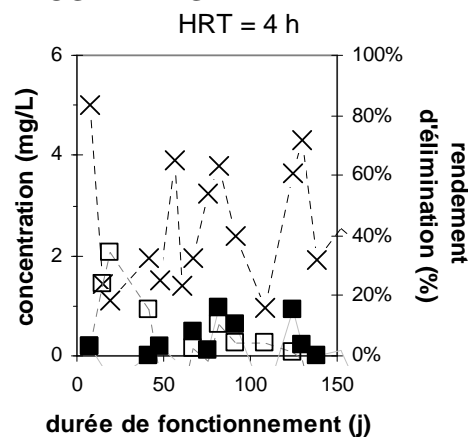
COD



AMMONIUM



PHOSPHATES



NITRATES

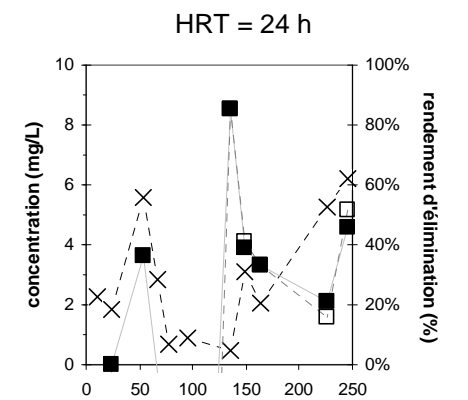
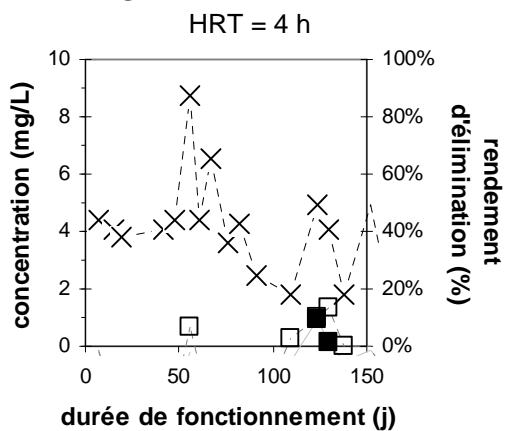


Figure 12 : Elimination du carbone organique dissous (COD), de l'ammonium, des nitrates et des phosphates par les filtres à argile expansée et zéolite

14. ANNEXE 3 : Relargage en métaux lors du passage dans les filtres à matériaux adsorbants

Le Tableau 10 présente les métaux pour lesquels des concentrations plus élevées ont été mesurées en sortie de filtres à matériaux adsorbants, par comparaison aux concentrations d'entrée.

Tableau 10 : Métaux concernés par un relargage au passage dans les filtres à matériaux adsorbants (le chiffre entre parenthèses indique la durée observée du relargage)

Filtre à charbon actif	Filtre à argile expansée	Filtre à zéolite
U, Al, Mo (7 j aux deux HRT testés)		V (7 j aux deux HRT testés)
As (120 j aux deux HRT testés)	Fe, Co (7 j avec HRT = 24 h)	As (toute la durée des expérimentations aux deux HRT testés)
Ba (196 j aux deux HRT testés)	As (120 j avec HRT = 4 h) 175 j avec HRT = 24 h)	U (120 j avec HRT = 4 h, 175 j avec HRT = 4 h)
V (360 j aux deux HRT testés)	U (120 j avec HRT = 4 h, 175 j avec HRT = 24 h)	Rb (175 j avec HRT = 24 h)

Certains métaux ont été mesurés à des concentrations supérieures dans les eaux de sortie des filtres à matériaux adsorbants par rapport aux eaux d'entrée, indiquant un phénomène de **relargage** progressif provenant probablement de la composition chimique des matériaux. Ainsi, pendant toute la durée de l'expérimentation, les 3 matériaux ont libéré de l'arsenic (+ 0,08 à +5,8 µg/L pour le charbon actif, +0,08 à +3,0 µg/L pour l'argile expansée et +0,2 à +3,1 µg/L pour la zéolite). Au début du fonctionnement, le charbon actif, l'argile expansée et la zéolite ont libéré de l'uranium (respectivement +1,88 µg/L, +0,40 µg/L et +0,07 µg/L) ; l'argile expansée et la zéolite ont libéré du rubidium (+17 µg/L et +22 µg/L respectivement).

15. ANNEXE 4 : Evolution des médicaments, pesticides et alkyphénols lors du passage dans les filtres à matériaux adsorbants

Adsorption de micropolluants organiques par le filtre à charbon actif

La Figure 13 présente les rendements d'élimination mesurés pour le filtre à charbon actif au cours du temps (J0 à J114 - période 1 : HRT de 4 h ; J114 à J282 - période 2 : HRT de 1,5 h, comme présenté Tableau 4). Les valeurs de rendements sont présentées pour 14 micropolluants organiques. La figure 13 présente également les concentrations mesurées en entrée du filtre.

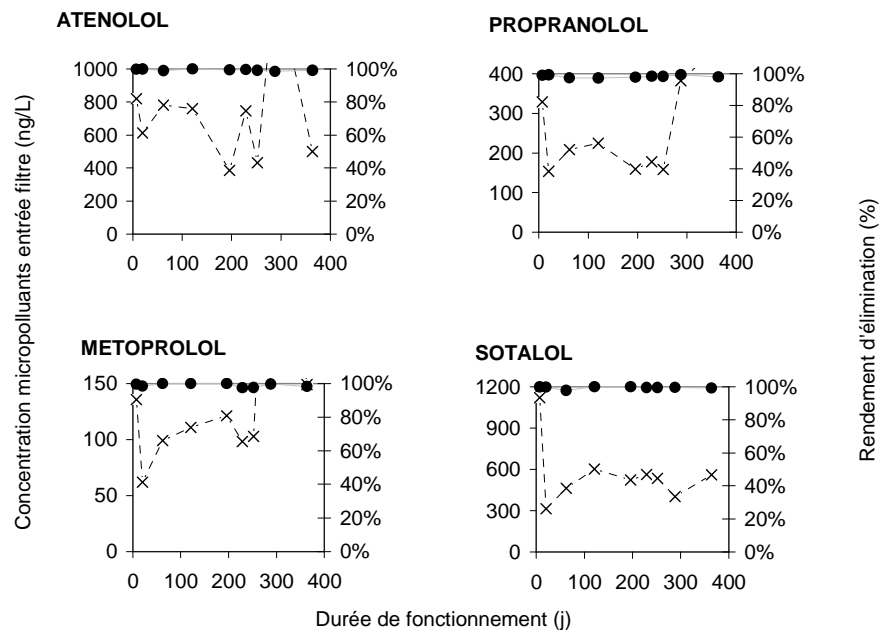
Les rendements sont proches de 100% pour 13 substances, ceci pendant les 360 jours de fonctionnement du filtre à charbon actif. Le rendement du 4-NP était de 80% pendant 100 jours, puis a diminué pour atteindre 50% au bout de 360 jours de fonctionnement. Les résultats obtenus au cours des premiers jours de fonctionnement sont en accord avec les observations du projet AMPERES (Martin Ruel *et al.*, 2011). Ces nouveaux résultats démontrent le maintien de très bonnes performances d'adsorption du charbon actif dans le temps (sauf pour le 4-NP).

Ces données suggèrent que le charbon actif n'était pas saturé lors de la dernière campagne d'échantillonnage (nov. 2012), alors que les diminutions des rendements d'adsorption du COD (paragraphe 13) et du 4-NP étaient amorcées.

-- X -- concentration entrée filtre

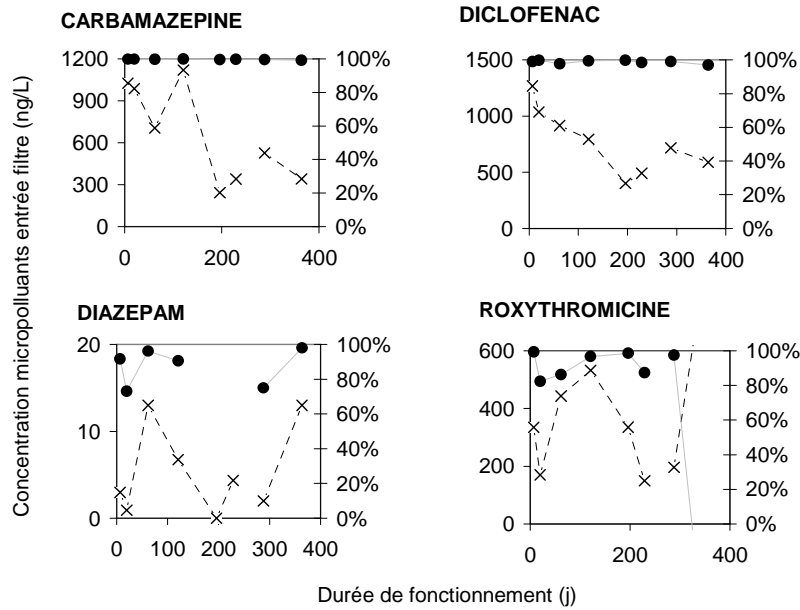
—●— rendement d'élimination

Bêtabloquants

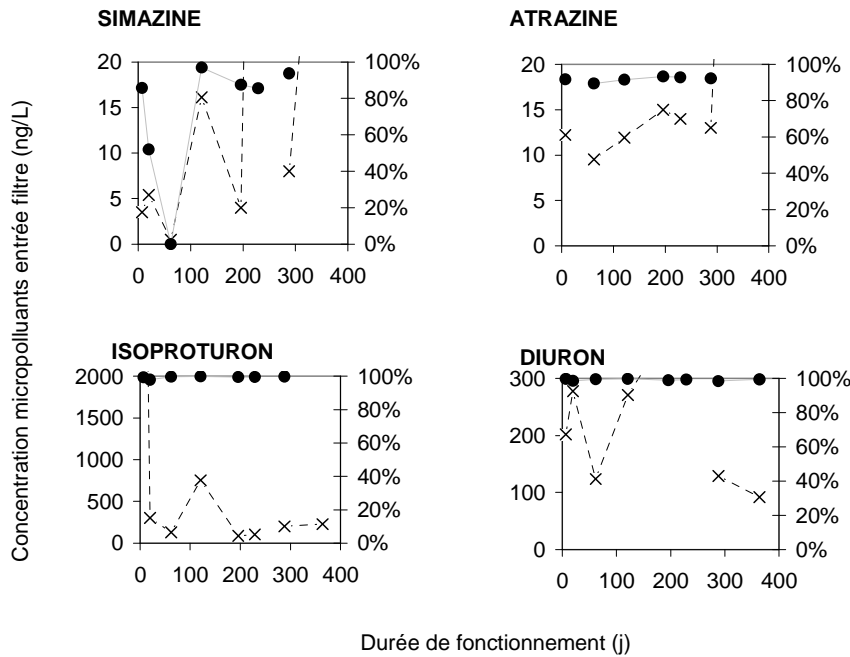


(Poursuite de la figure page suivante)

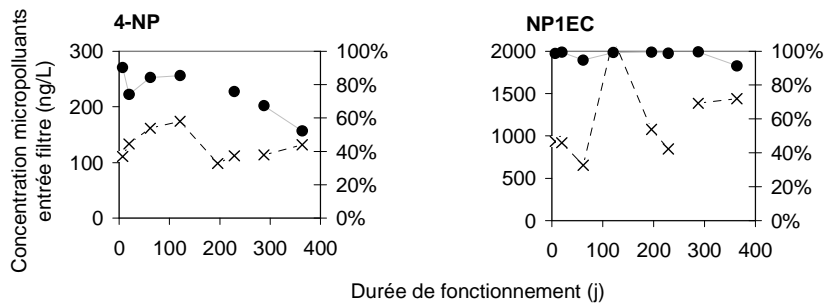
Autres pharmaceutiques



Pesticides



Alkylpphénols



Légende : Aténolol (ATE); Propranolol (PROP), Métoprolol (MET), Sotalol (SOT), Carbamazépine (CBZ), Diclofénac (DCL), Diazépam (DIAZ), Roxythromicine (ROX), Simazine (SIM), Atrazine (ATRA), Isoproturon (ISO), Diuron (DIU), Nonylphénol (4-NP), acide nonylphénoxyacétique (NP1EC)

Figure 13 : Rendements d'élimination de 14 micropolluants organiques par le filtre à charbon actif

Adsorption par les filtres à argile expansée et à zéolite

La Figure 14 est constituée d'une série de graphiques présentant les rendements d'élimination de 14 micropolluants organiques, mesurés pour les filtres à argile expansée et zéolite. Les différentes valeurs de rendement mesurées au cours du temps sont présentées pour un HRT de 4 h (J0 à J114 = période 1) et un HRT de 24 h (J0 à J160 = période 2). Chaque graphique présente également les concentrations en micropolluants mesurées en entrée de filtre.

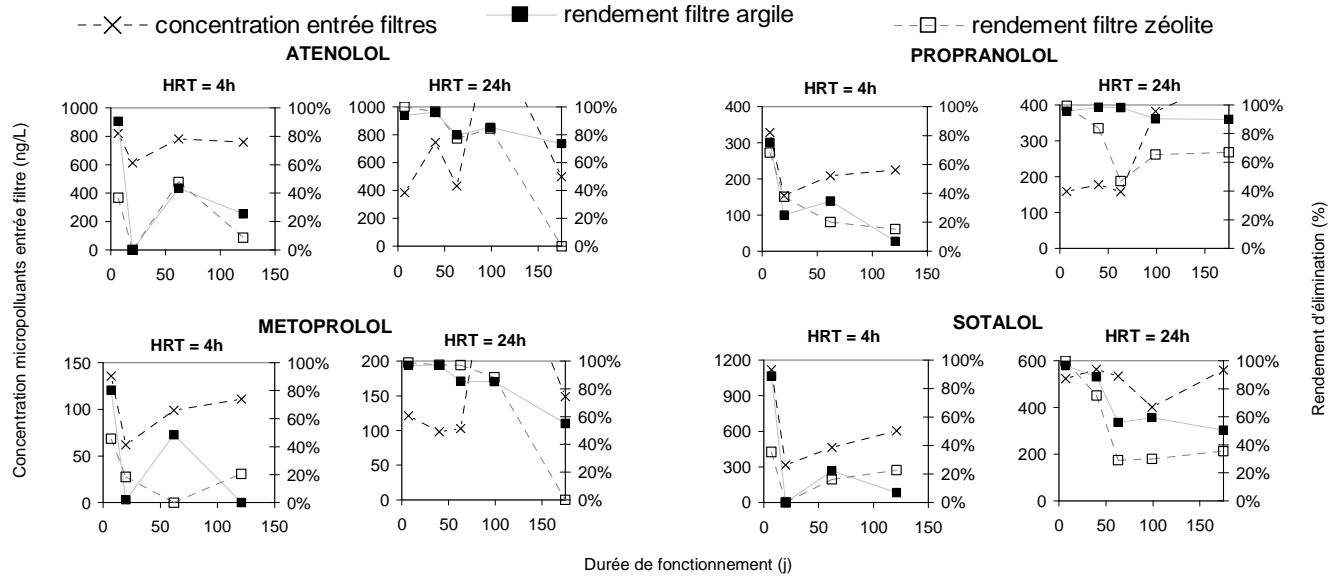
Au temps de séjour hydraulique de 4 h (Période 1), les diminutions de rendements ont concerné la plupart des substances (i.e., aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol et l'isoproturon) pour les deux matériaux, et le diuron pour le filtre à zéolite. 6 substances ne sont pas du tout adsorbées (i.e., carbamazépine, diclofénac, simazine, atrazine, nonylphénol, et acide nonylphénoxyacétique) avec des rendements inférieurs à 30%.

Après 7 jours de fonctionnement, l'argile expansée a montré des performances d'élimination plus importantes (x2) par rapport à celles obtenues mesurées pour la zéolite, ceci pour l'aténolol, le métoprolol, le sotalol et la roxythromycine avec respectivement des valeurs de rendements de (90% / 37%), (80% / 46%), (89% / 36%) et (100% / 30%). Par contre, l'argile expansée n'a pas adsorbé le diuron ($R_w < 20\%$), alors que la zéolite l'a adsorbé avec un rendement de 60%. A partir du 19ème jour de fonctionnement, les rendements d'élimination ont nettement diminué, avec des rendements inférieurs à 40%. Au bout de 100 jours, ces substances n'étaient plus adsorbées, révélant la saturation des deux matériaux.

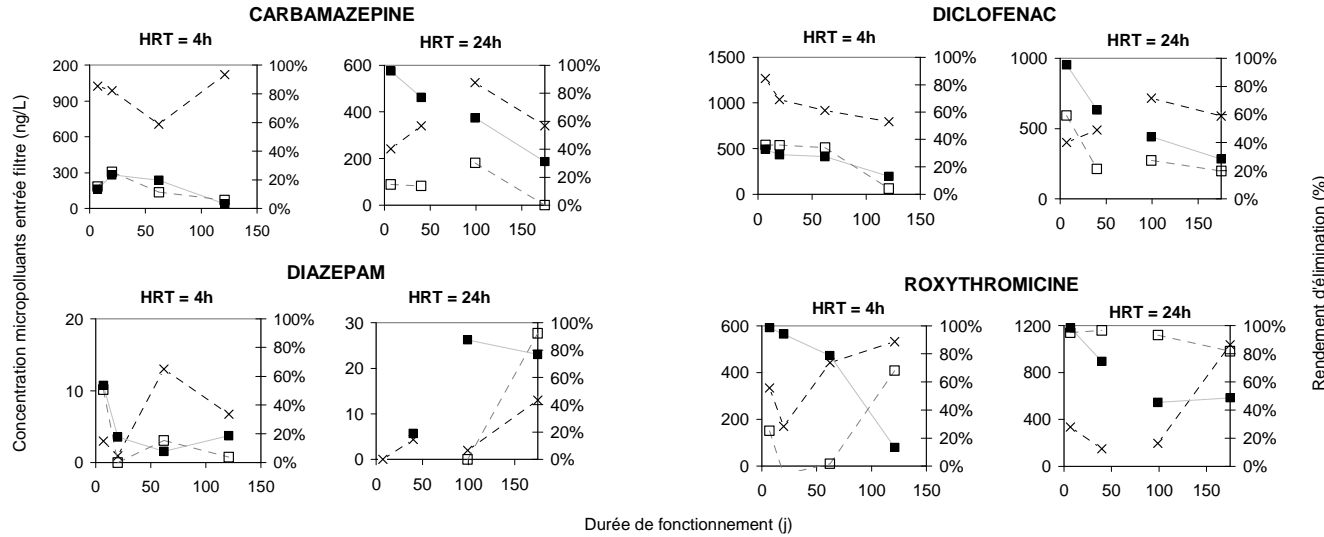
Au temps de séjour hydraulique de 24 h (Période 2), les diminutions de rendements ont concerné la plupart des substances : 2 bêtabloquants (métoprolol, sotalol), diclofénac, carbamazépine, roxythromycine, isoproturon (pour les deux matériaux), le diuron (pour la zéolite). L'argile a adsorbé 10 micropolluants organiques avec un rendement supérieur à 80% pendant les 7 premiers jours de fonctionnement. Ce rendement a été maintenu pendant 143 jours pour l'aténolol, le propranolol et le diuron. Une diminution du rendement à 60% a été observée pour le métoprolol et l'acide nonylphénoxyacétique après 98 jours de fonctionnement, et après 50 jours de fonctionnement pour le sotalol, la carbamazépine, la roxythromycine et l'isoproturon. Pour la zéolite, nous avons mesuré des rendements de 80% pour aténolol, propranolol, métoprolol, sotalol et roxythromycine pendant les 7 premiers jours de fonctionnement. Ces rendements se sont maintenus dans le temps. Mais une diminution du rendement a été mesurée de 80 à 40% pour le sotalol. Une élimination négligeable a été mesurée pour la carbamazépine, le diclofénac, le diazépam, la simazine, l'atrazine, l'isoproturon et le diuron ($R < 30\%$) y compris au démarrage. L'élimination par l'argile a été la plus importante pour la carbamazépine, le diclofénac et l'isoproturon, et s'est atténuée au fur et à mesure du fonctionnement des filtres.

Les différences de rendement entre l'argile et la zéolite ont été mesurées pour le diuron, le propranolol, le diclofénac, la carbamazépine et l'acide nonylphénoxyacétique. Des rendements similaires ont été obtenus après 143 jours de fonctionnement pour les deux matériaux. Pour les autres substances, les mêmes rendements d'adsorption ont été mesurés pour les deux matériaux tout au long de l'expérimentation.

Bétabloquants



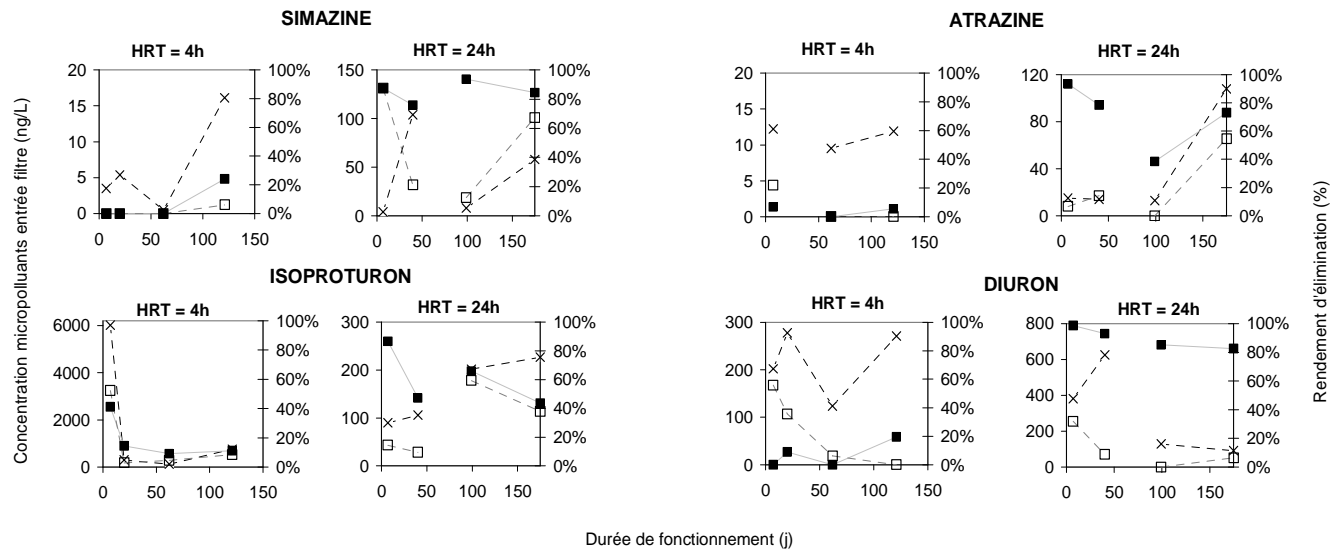
Autres pharmaceutiques



(Poursuite de la figure ci-dessous)

--X-- concentration entrée filtres ■ rendement filtre argile --□-- rendement filtre zéolite

Pesticides



Alkypphénols

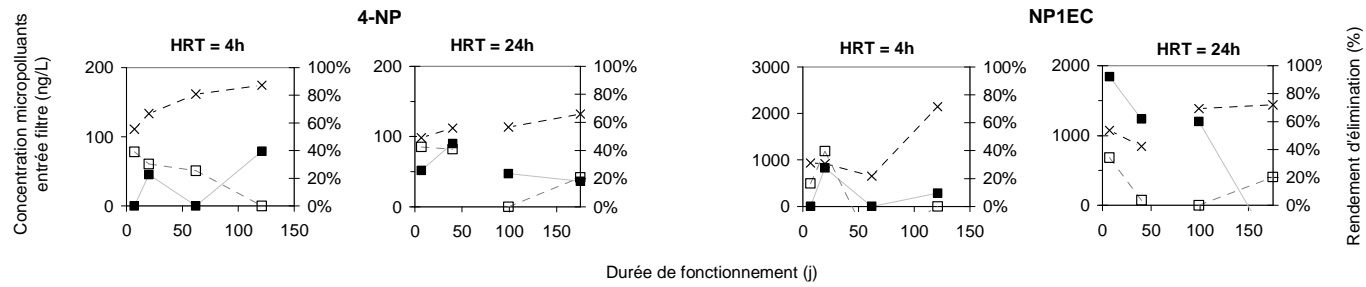


Figure 14 : Rendements d'élimination de 14 micropolluants organiques obtenus avec l'argile expansée et la zéolite, pour deux temps de séjour hydraulique

16. ANNEXE 5 : Approche technico-économique pour les filtres à matériaux adsorbants

Sur l'hypothèse d'un traitement complémentaire avec matériaux adsorbants, un calcul technico-économique a été réalisé à partir des coûts d'achat des matériaux à la tonne mentionnés dans Rakić *et al.* (2013), et des périodicités de renouvellement des matériaux déterminées grâce aux résultats de ce travail :

- pour le charbon actif (1000 €/ tonne), fonctionnement avec temps de séjour hydraulique (HRT) de 1,5 h, avec un renouvellement du matériau 1 fois tous les 3 ans.
- pour l'argile expansée (30 €/ tonne), fonctionnement à un HRT de 24 h, avec un renouvellement du matériau 1 fois par an.

L'approche proposée inclue donc une différenciation des coûts d'achat des matériaux adsorbants incluant les capacités d'adsorption mesurés dans l'étude expérimentale de ce travail. L'approche considère des coûts de construction équivalents pour les deux types d'ouvrages (même transport, même main d'œuvre pour le renouvellement des matériaux adsorbants saturés, même coût de destination finale). Cependant, vues les différences de volumes de matériaux impliquées, cette hypothèse est à l'avantage des matériaux alternatifs. Le **Tableau 11** les informations considérées pour chaque type d'ouvrage.

Tableau 11 : Estimation des coûts d'achat des matériaux adsorbants

Matériau utilisé dans les filtres	Volume de matériau (m ³)	HRT (h)	Coût d'achat des matériaux (€/an)	Volume d'effluent traité (m ³)
Charbon actif en grain	1	1,5	150	8760
Argile expansée	60	24	480	8760

On calcule qu'un m³ de charbon actif permettrait d'adsorber les micropolluants contenus dans 8760 m³ d'eau traitée de STEU boues activées, c'est-à-dire le volume d'eau rejeté par 50 équivalents-habitants pendant 3 ans. Pour traiter les micropolluants du même volume d'eau cumulé, 60 m³ d'argile expansée seraient nécessaires, avec par exemple un filtre de 20 m³ dont le matériau serait renouvelé deux fois. Sous ces conditions de fonctionnement, le coût d'acquisition annuel du charbon actif serait de 150 € contre 480 € pour l'argile expansée, soit un coût 3,3 fois plus élevé pour l'argile expansée par rapport au charbon actif. Un coût de transport du charbon actif très nettement supérieur à celui pourrait rendre les coûts d'achat des matériaux équivalents.

17. Remerciements

Les auteurs remercient l'Onema pour son soutien financier au projet ARMISTIQ.

Les auteurs adressent également leurs remerciements à Philippe Bados, Corinne Brosse, Dominique Gorini, Julie Iaciancio, Paul Lepimpec, Loïc Richard, Hélène Sanejouand, Séverine Schiavone, Caroline Michard, Marion-Justine Capdeville, Eloïse Vray (Irstea); Cyril Gogot (Suez-Environnement); Pierre Labadie, Patrick Pardon, Sylvie Augagneur (LPTC, université Bordeaux 1), pour leurs contributions aux analyses chimiques, ainsi qu'à Patrice Vernay et Didier Coupet pour leurs interventions sur le pilote. Nous adressons aussi nos remerciements à Pascal Molle et Catherine Boutin pour les conseils lors de la recherche des sites d'études.

Les auteurs remercient le maître d'ouvrage et l'exploitant, la DDA et le Satese 42 pour avoir facilité l'accès et aidé à l'instrumentation du site Cw.

Les auteurs remercient également Christelle Wisniewski pour la co-direction de la thèse d'Alexandre, ainsi Fabienne Serveto et Marion-Justine Capdeville (Irstea), Céline Lagarrigue (AE RMC) et Céline Lacour (Onema) pour la relecture du document.

Onema
Hall C – Le Nadar
5 square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

Irstea
Parc de Tourvoie
BP 44,
92163 Antony cedex
01 40 96 61 21
www.irstea.fr