



**HAL**  
open science

# Élimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation-digestion anaérobie

Arodi Bernal-Martinez

► **To cite this version:**

Arodi Bernal-Martinez. Élimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation-digestion anaérobie. Sciences du Vivant [q-bio]. Université Montpellier 2 (Sciences et Techniques), 2005. Français. NNT : . tel-02833550

**HAL Id: tel-02833550**

**<https://hal.inrae.fr/tel-02833550>**

Submitted on 7 Jun 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.



**UNIVERSITE MONTPELLIER II  
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

**T H E S E**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II**

*Discipline : Génie des Procédés.  
Formation Doctorale : Génie des Procédés  
Ecole Doctorale : Science et Procédé Biologiques et Industriels.*

présentée et soutenue publiquement

par

**Arodí BERNAL-MARTINEZ**

Le mercredi 14 Septembre 2005

---

***Elimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques  
présents dans les boues d'épuration par couplage  
ozonation – digestion anaérobie***

---

**JURY**

<b>Mr Alain GRASMICK,</b>	Professeur Université Montpellier 2	Président
<b>Mme Valérie CAMEL,</b>	MCF HDR, INA Paris-Grignon	Rapporteur
<b>Mr Etienne PAUL,</b>	Professeur INSA Toulouse	Rapporteur
<b>Mr Alain LAPLANCHE,</b>	Professeur ENSC Rennes	Examineur
<b>Mme Hélène CARRERE,</b>	CR HDR INRA Narbonne	Directrice de Thèse
<b>Mr Paulo FERNANDES</b>	Ingénieur, Anjou Recherches	Invité
<b>Mr Thierry LEBRUN</b>	Ingénieur DEGREMONT	Invité



***Avec tout mon amour***

*A Germán et à notre  
petite Amélie*

*A ma famille*



## REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement (LBE) de l'INRA de Narbonne. Je tiens à remercier Monsieur Jean-Philippe DELGENES, pour m'avoir accueillie et pour l'intérêt qu'il a manifesté envers ce travail.

Je remercie ma directrice de thèse, Madame Hélène CARRERE, pour tout l'aide et le soutien de tous les instants qu'elle m'a apportés, pour son encadrement scientifique très formateur et de qualité, ainsi que pour les conseils et astuces qui ont permis de faciliter le travail. Merci pour ta gentillesse. Merci pour tout.

Je tiens à remercier Madame Dominique PATUREAU pour sa participation dans la direction de cette thèse et pour son soutien professionnel avec une approche scientifique toujours critique et pédagogique.

Je remercie l'ensemble du jury, Messieurs Alain GRASMICK, Professeur de l'Université de Montpellier II, Alain LAPLANCHE, Professeur à l'ENSC de Rennes, Paulo Fernandes, Ingénieur Anjou-recherches et Thierry LEBRUN Ingénieur de Degrémont, et plus particulièrement aux rapporteurs Mme Valérie CAMEL Maître de conférence INA Paris-Grignon, M. Etienne PAUL, Professeur à l'INSA de Toulouse, pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Nadine DELGENES, Philippe SOUSBIE, Diana GARCIA et Nicolas BERNET, Eric LATRILLE, Patrick DABERT, Audrey BATTIMELLI, Guillermina HERNANDEZ, Thierry CONTE, Denis LOISEL, Emmanuelle ZUMSTEIN, Nathalie WERY.

Je remercie à Nadine LE THINH, Annie VIDAL, Sylvie FARINE, Veronique MAUGENET et Francine FARDOUET pour leur gentillesse et leur accompagnement sur le plan administratif.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Alice ANTONELLI, Thibault FORESTIER et Julien ALESSI pour leur participation à la réalisation du travail expérimental.



Un grand merci à tous mes amis, thésards et stagiaires du laboratoire, et tout particulièrement à Séverine, Daisy, Ana, Omar, Marina, Pornpimol, Abdul, Claire, Lucie, Marie, Gustavo, Raul, Romain, Mathieu. Un grand merci aussi à Gaby, Edith, Valentina, Luis, Julio, Rosita et Oscar, pour leur soutien et leur amitié.

Je voudrais remercier au «Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT» et la «Société française de ressources éducatives SFERE» pour leur financement.

Enfin, je souhaite adresser ma gratitude à Mme Liliane DEMUTRECY, chef du Service Petite Enfance et particulièrement Mme Colette FONTES et l'ensemble du personnel de la « Crèche Pichoun Accueil » pour m'avoir aidé en tout moment, MERCI.





# TABLE DES MATIERES

<b>TABLE DES MATIERES</b> .....	<b>1</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>5</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>7</b>
<b>ABREVIATIONS</b> .....	<b>9</b>
<b>ABREVIATIONS (HAPS)</b> .....	<b>11</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>15</b>
<b>CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>19</b>
<b>CHAPITRE A. LES BOUES URBAINES DE STATIONS D'EPURATION</b> .....	<b>21</b>
A.1 ORIGINE DES BOUES URBAINES .....	21
A.2 CARACTÉRISTIQUES DES BOUES .....	23
A.2.1 <i>La matière organique</i> .....	24
A.2.2 <i>Les nutriments</i> .....	24
A.2.3 <i>Les pathogènes</i> .....	25
A.2.4 <i>Les métaux</i> .....	26
A.2.5 <i>Les composés traces organiques</i> .....	27
A.3 FILIÈRES DE VALORISATION OU D'ÉLIMINATION DES BOUES .....	29
A.3.1 <i>La mise en décharge</i> .....	31
A.3.2 <i>L'incinération</i> .....	32
A.3.3 <i>L'épandage agricole</i> .....	32
A.4 CONCLUSION .....	35
<b>CHAPITRE B. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES</b> .....	<b>36</b>
B.1 DÉFINITION ET CARACTÉRISTIQUES .....	36
B.2 ORIGINE .....	38
B.3 TOXICITÉ .....	39
B.4 PRÉSENCE ET TENEURS EN HAPS DANS LES BOUES .....	41
B.5 RÉGLEMENTATION .....	44
B.6 CONCLUSION .....	45
<b>CHAPITRE C. LES VOIES D'ÉLIMINATION DES HAPS</b> .....	<b>46</b>
C.1 VOIES BIOLOGIQUES .....	46
C.1.1 <i>Biodégradation aérobie des HAPS</i> .....	46
C.1.2 <i>Biodégradation anaérobie des HAPS</i> .....	52
C.1.3 <i>Les facteurs affectant la biodégradation</i> .....	57
C.1.4 <i>Conclusion</i> .....	60
C.2 VOIES PHYSICOCHIMIQUES .....	60
C.2.1 <i>Méthode Fenton</i> .....	60
C.2.2 <i>Ultrasons</i> .....	65
C.2.3 <i>L'ozonation</i> .....	71
C.2.4 <i>Autres techniques appliquées pour l'élimination des HAPS</i> .....	86
C.3 COUPLAGE DE PROCÉDÉS BIOLOGIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES .....	87

C.3.1	<i>Action de l'ozone sur la matrice boues</i> .....	88
C.3.2	<i>Couplage ozonation/méthanisation dans le traitement des boues</i> .....	90
C.3.3	<i>Conclusion</i> .....	92
<b>CHAPITRE D.</b>	<b>MATERIEL ET METHODES</b> .....	<b>97</b>
D.1	ORIGINE ET CARACTÉRISTIQUES DES BOUES .....	97
D.2	MATÉRIEL ET SOLUTIONS STANDARDS .....	97
D.2.1	<i>Solvants et verrerie</i> .....	97
D.2.2	<i>Préparation des solutions standards d'HAPs</i> .....	98
D.3	RÉACTEURS DE DIGESTION ANAÉROBIE .....	99
D.3.1	<i>Réacteur témoin</i> .....	100
D.3.2	<i>Procédés en série</i> .....	101
D.3.3	<i>Procédés avec recirculation</i> .....	103
D.4	DISPOSITIF D'OZONATION .....	105
D.5	MÉTHODES ANALYTIQUES .....	108
D.5.1	<i>Mesures classiques de suivi de réacteurs de digestion anaérobie</i> .....	108
D.5.2	<i>Méthode d'analyses des HAPs</i> .....	109
D.5.3	<i>Test de biodégradabilité</i> .....	113
D.6	MÉTHODES D'ANALYSE DES RÉSULTATS .....	114
D.6.1	<i>Performances d'élimination</i> .....	114
D.6.2	<i>Tests statistiques</i> .....	114
D.6.3	<i>Régression PLS</i> .....	115
<b>RESULTATS ET DISCUSSION</b> .....		<b>117</b>
<b>CHAPITRE E.</b>	<b>DIGESTION ANAEROBIE DES BOUES CONTAMINEES</b> .....	<b>119</b>
E.1	PERFORMANCES DE RÉDUCTION DES MATIÈRES SOLIDES ET VOLATILES, DE LA DCOT ET DE LA DCOS .....	119
E2.	ÉLIMINATION DES HAPs PAR DIGESTION ANAÉROBIE.....	121
<b>CHAPITRE F.</b>	<b>OZONATION DES HAPs DANS LES BOUES DIGÉRÉES</b> .....	<b>123</b>
F.1	CONDITIONS OPTIMALES D'OZONATION POUR L'ÉLIMINATION DES HAPs DANS LES BOUES DIGÉRÉES .....	123
F1.1	<i>Effet de la dose d'ozone</i> .....	123
F.1.2	<i>Effet du pH sur l'ozonation des HAPs</i> .....	127
F.1.3	<i>Effet de l'ajout de peroxyde d'hydrogène sur l'ozonation des HAPs</i> .....	129
F.1.4	<i>Effet de l'ajout de surfactants sur l'ozonation des HAPs</i> .....	130
F.1.5	<i>Biodégradabilité des boues ozonées</i> .....	135
F.1.6	<i>Synthèse des résultats</i> .....	136
F.2	MÉCANISMES D'ACTION DE L'OZONE SUR LES HAPs DANS LES BOUES DIGÉRÉES .....	137
F.3	CONCLUSION .....	144
<b>CHAPITRE G.</b>	<b>COMBINAISON DE L'OZONATION AVEC LA DIGESTION ANAÉROBIE</b> .....	<b>145</b>
G.1	PROCÉDÉS EN SÉRIE .....	145
G.1.1	<i>Conditions d'opération des réacteurs</i> .....	145
G.1.2	<i>Performances d'élimination de la matière totale</i> .....	147
G.1.3	<i>Dégradation des HAPs</i> .....	156
G.1.4	<i>Conclusion</i> .....	174
G.2	PROCÉDÉS AVEC RECIRCULATION.....	174
G.2.1	<i>Conditions d'opération des réacteurs</i> .....	175
G.2.2	<i>Performances d'élimination des boues</i> .....	176
G.2.3	<i>Dégradation des HAPs</i> .....	180

G.2.4 Conclusion.....	187
G.3 CONCLUSION .....	188
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>193</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>197</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>215</b>
ANNEXE I. LISTE DES PUBLICATIONS ET TRAVAUX.....	215
ANNEXE II. CHROMATOGRAMMES .....	216
ANNEXE III. SUIVI DU REACTEUR DE DIGESTION ANAEROBIE (R1) .....	217
ANNEXES IV. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES TESTS EN BATCH DE L'OZONATION .....	219
ANNEXE V. SUIVI DES REACTEURS EN SERIE .....	220
ANNEXE VI. SUIVI DES REACTEURS AVEC RECIRCULATION.....	222



## LISTE DES FIGURES

<b>Figure A1.</b> Schéma d'une filière traditionnelle de traitement d'eau usée. ....	22
<b>Figure A2.</b> Etapes dans la filière de traitement des boues de station d'épuration. ....	30
<b>Figure B1.</b> Les structures des 16 HAPs prioritaires dans la liste de l'EPA. ....	36
<b>Figure B2.</b> Schéma d'activation métabolique du Benzo[a]pyrène chez les mammifères (Sutherland et al., 1995). ....	40
<b>Figure C1.</b> La voie métabolique de dégradation du Naphtalène par <i>Pseudomonas sp</i> et <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> (Sutherland et al., 1995). ....	48
<b>Figure C2.</b> La voie aérobie de dégradation bactérienne de l'antracène par <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (Sutherland et al., 1995). ....	49
<b>Figure C3.</b> La voie aérobie de dégradation bactérienne du Pyrène par <i>Mycobacterium spp</i> (Sutherland et al., 1995). ....	50
<b>Figure C4.</b> Métabolisme du phénanthrène par différentes espèces de champignons (Sutherland et al., 1995). ....	51
<b>Figure C5.</b> Activation de la réaction de dégradation anaérobie du naphtalène par l'addition de CO <sub>2</sub> (Meckenstock et al., 2000). ....	54
<b>Figure C6.</b> Voie réductrice proposée de la biodégradation du naphtalène (Annweiler, et al., 2002). ....	55
<b>Figure C7.</b> La voie de dégradation de Phénanthrène proposée par Little et al. (2002). ....	70
<b>Figure C8.</b> Mode d'action de l'ozone en milieu aqueux (RH=composé à oxyder, R* =composé radicalaire, Sc: piège à radicaux, θ : piège à radicaux oxydé), d'après Doré, 1984. ....	73
<b>Figure C10.</b> Voie de dégradation de benzo[a]anthracène par ozonation (Yao et al., 1998). ....	84
<b>Figure C11.</b> Profil d'évolution de la concentration en ozone de part et d'autre de l'interface gaz/liquide. ....	89
<b>Figure C12.</b> Couplage de l'ozonation avec la digestion anaérobie (ozonation tel que pré-traitement). ....	90
<b>Figure C13.</b> Couplage de l'ozonation avec la digestion anaérobie (post-traitement et prétraitement). ....	91
<b>Figure C14.</b> Couplage de la ozonation et digestion anaérobie (post-ozonation et recirculation). ....	92
<b>Figure D1.</b> Schéma du réacteur de digestion anaérobie. ....	100
<b>Figure D2.</b> Réacteur de digestion anaérobie traditionnelle (R1). ....	101
<b>Figure D3.</b> Schéma des configurations des procédés en série. ....	102
<b>Figure D4.</b> Photographie des réacteurs R2, R3, R4. ....	103
<b>Figure D5.</b> Schéma des configurations avec recirculation. ....	103
<b>Figure D6.</b> Schéma du dispositif d'ozonation. ....	105
<b>Figure D7.</b> Photographie du dispositif d'ozonation. ....	106
<b>Figure D8.</b> Schéma de l'analyse des HAPs présents dans des boues urbaines contaminées. ....	110
<b>Figure E1.</b> Evolution des HAPs au cours de la digestion anaérobie. ....	121
<b>Figure F1.</b> Effet de la dose d'ozone sur les 13 HAPs dans la phase solide des boues digérées. ....	124
<b>Figure F2.</b> Effet de la dose d'ozone sur la DCO totale et soluble. ....	125
<b>Figure F3.</b> Distribution de HAPs en phase solide, liquide et gaz après ozonation (dose: 0,12 gO <sub>3</sub> /gMS) de boues digérées. ....	126
<b>Figure F4.</b> Effet du pH sur l'élimination des HAPs avec une dose d'ozone de 0,12 gO <sub>3</sub> /gMS. BO <sub>3</sub> (boue digérée ozonée). ....	128
<b>Figure F5.</b> Effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène sur l'élimination des HAPs. ....	129
<b>Figure F6.</b> Effet du peroxyde d'hydrogène sur l'élimination de chaque HAP. ....	130
<b>Figure F7.</b> Effet de l'ajout des surfactants pendant l'ozonation (0,12 gO <sub>3</sub> /gMS), sur l'élimination de 13 HAPs à partir de boues digérées. ....	132

<b>Figure F8.</b> Performances d'élimination après ozonation (0,12 gO <sub>3</sub> /gMS) et ajout de surfactant (1g/L).....	133
<b>Figure F9.</b> Mesure d'oxygène dissous au cours du temps dans les boues digérées et les boues digérées additionnées de 1 g/L de surfactants.....	134
<b>Figure F10.</b> Cercle de corrélations entre les paramètres utilisés. M : masse molaire, Naro: nombre de cycles aromatiques, N5C: nombre de cycles à 5 atomes de carbone, logs : logarithme de la solubilité dans l'eau, log Kow : logarithme du coefficient de partage l'octanol-eau.....	139
<b>Figure F11.</b> Régression PLS pour les performances d'élimination des HAPs. a) Erreur de prédiction moyenne en fonction de la dimension, b) Coefficient de régression (variables centrées et normalisées) pour la dimension du modèle 3.....	140
<b>Figure F12.</b> Taux d'élimination expérimental et calculés (modèle PLS dimension 3) pour chaque HAPs.....	141
<b>Figure F13.</b> Taux d'élimination expérimentaux (points) et calculés (lignes) pour chaque HAP en fonction de la solubilité et du nombre de cycles à 5 carbones.....	143
<b>Figure G1.</b> Evolution des différents paramètres pour les trois configurations (moyenne sur 5 points après stabilisation).....	147
<b>Figure G2.</b> Calcul des performances de l'ozonation.....	148
<b>Figure G3.</b> Evolution de la DCO soluble après ozonation des boues digérées (0,10 gO <sub>3</sub> /gMS).....	149
<b>Figure G4.</b> Calcul des performances de la digestion anaérobie des boues digérées et boues digérées ozonées.....	150
<b>Figure G5.</b> Calcul des performances du système ozonation + digestion anaérobie.....	153
<b>Figure G6.</b> Calcul des performances du procédé global DA→O <sub>3</sub> →DA.....	154
<b>Figure G7.</b> Comparaison de l'effet de la dose d'ozone sur la dégradation des HAPs à deux concentrations différentes du substrat (boues digérées : C1=211, C2=484,5 µg/L) ...	157
<b>Figure G8.</b> Comparaison de l'effet de la dose d'ozone sur la DCO totale et soluble à différentes concentrations du substrat (boues digérées : C1=211, C2=484,5 µg/L) ...	158
<b>Figure G9.</b> Performance d'élimination de chacun des HAPs lors de la DA; R2, R3 et R4. .	161
<b>Figure G10.</b> Facteur d'efficacité de la DA des boues digérées (BD2) et de boues digérées ozonées (BD3 et BD4). .	162
<b>Figure G11.</b> Performances d'élimination de chaque HAP par ozonation et DA (BD1→BO <sub>3</sub> →BD).....	164
<b>Figure G12.</b> Facteur d'efficacité obtenu par ozonation et DA (BD1→BO <sub>3</sub> →BD).....	165
<b>Figure G13.</b> Performances d'élimination des HAPs par les procédés globaux.....	167
<b>Figure G14.</b> Importance relative des différents coefficients (PLS, modèle dimension 1) obtenus pour les différentes configurations. Le signe des coefficients est conservé. ...	169
<b>Figure G15.</b> Taux d'élimination expérimentaux et calculés (PLS) pour BD1.....	171
<b>Figure G16.</b> Taux d'élimination expérimentaux et calculés (PLS) pour BD3.....	171
<b>Figure G17.</b> Facteur d'efficacité du procédé global pour chaque HAP.....	172
<b>Figure G18.</b> Evolution des concentrations résiduelles des HAPs compris dans la réglementation française actuelle.....	173
<b>Figure G19.</b> Résumé de l'évolution de différents paramètres dans les différentes configurations (moyenne sur 5 points après stabilisation).....	176
<b>Figure G20.</b> Calcul des performances de la digestion anaérobie.....	177
<b>Figure G21.</b> Performances d'élimination de chaque HAP lors de la digestion anaérobie (R1) et des procédés combinés.....	183
<b>Figure G22.</b> Importance relative des différents coefficients (PLS, modèle dimension 1) obtenus pour les différentes configurations. Le signe des coefficients est conservé. ...	184
<b>Figure G23.</b> Facteur d'efficacité des différents procédés de traitement pour chaque HAP.	185
<b>Figure G24.</b> Teneurs des HAPs compris dans la réglementation actuelle et leur comparaison avec les concentrations après les différents traitements.....	187

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau A1.</b> Composition chimique typique des boues fraîches et digérées (Metcalf et Eddy, 1996). .....	25
<b>Tableau A2.</b> Concentration moyennes des pathogènes dans les boues d'épuration urbaines dans l'Europe de l'Ouest et France Métropolitaine (Elissalde et al., 1994). .....	26
<b>Tableau A3.</b> Valeurs de la teneur en métaux lourds des boues résiduares (Eckenfelder, 1989). .....	26
<b>Tableau A4.</b> Principaux groupes des micropolluants dosés sur 40 stations d'épuration (Feix et Wiart, 1995). .....	28
<b>Tableau A5.</b> Filières de production et d'élimination de boues en Europe et aux Etats Unis (Duvaud <i>et al</i> , 1999). .....	33
<b>Tableau A6.</b> Risques sanitaires potentiels et impacts environnementaux par le type d'élimination des boues d'épuration (Mathevon, 1999). .....	34
<b>Tableau B1.</b> Propriétés physiques des HAPs (Shuttleworth and Cerniglia, 1995; Feix et al. 1995). Pf=point fusion, Pe=point ebulltion, j=jours, m=mois, a=années. ....	37
<b>Tableau B2.</b> Teneurs dans les boues résiduares urbaines (Feix, et al., 1995). ....	43
<b>Tableau B3.</b> Teneurs limites des HAPs pour l'épandage des boues en France. ....	44
<b>Tableau C1.</b> Principales souches bactériennes aérobies qui participent à la dégradation des HAPs. ....	47
<b>Tableau C2.</b> Constantes de vitesses de réaction d'ordre 2 des HAPs avec l'ozone en solution aqueuse. ....	76
<b>Tableau C3.</b> Résumé des produits intermédiaires de la dégradation des HAPs par ozonation. ....	82
<b>Tableau D1.</b> Conditions d'opération pour les quatre réacteurs de DA. ....	102
<b>Tableau D2.</b> Conditions d'opération pour les quatre réacteurs de DA. ....	104
<b>Tableau E1.</b> Performances d'élimination de MS, MV, DCOt, DCOs pendant toute l'opération du réacteur R1. ....	120
<b>Tableau E2.</b> Performances d'élimination des HAPs du R1 pendant toutes les étapes. ....	122
<b>Tableau F1:</b> Production de biogaz en 34 jours par digestion anaérobie en batch. Concentrations avant ozonation: surfactants: 1g/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 3mol/mol O <sub>3</sub> , dose d'ozone: 0,12gO <sub>3</sub> /gMS. ....	136
<b>Tableau F2.</b> Elimination de HAPs par digestion anaérobie et ozonation (0,12gO <sub>3</sub> /gMS et avec l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et surfactants (somme des concentrations de 13 HAPs). Concentrations initiales de l'ozonation: surfactants : 1g/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 3mol/mol O <sub>3</sub> . ....	137
<b>Tableau F3.</b> Propriétés physiques des HAPs (Feix et al. 1995; Shuttleworth and Cerniglia, 1995). Concentration initiale dans phase solide, performances d'élimination après ozonation avec 0,12gO <sub>3</sub> /gMS. ....	138
<b>Tableau F4.</b> Corrélacion PLS dimension 3 pour décrire les taux d'élimination des HAPs. ...	140
<b>Tableau G1.</b> Taux d'élimination obtenus lors de l'ozonation des boues digérées. ....	148
<b>Tableau G2.</b> Taux d'élimination obtenus lors de la digestion anaérobie des boues digérées et des boues digérées ozonées. ....	150
<b>Tableau G3.</b> Rendements de biogaz dans les réacteurs de digestion anaérobie. ....	152
<b>Tableau G4.</b> Taux d'abattement, à partir des boues digérées, obtenus par le témoin R2 (digestion anaérobie) et les systèmes combinés ozonation/digestion anaérobie (R3 et R4). ....	153
<b>Tableau G5.</b> Taux d'abattement, à partir des boues fraîches, obtenus par le témoin R1(digestion anaérobie) et R2 (DA→DA) et les systèmes combinés ozonation/digestion anaérobie (R3 et R4). ....	155
<b>Tableau G6.</b> Concentrations des stocks de boues fraîches et élimination par digestion anaérobie dans le réacteur R1. ....	156
<b>Tableau G7.</b> Taux d'élimination des HAPs lors de l'ozonation des boues digérées. ....	159
<b>Tableau G8.</b> Taux d'élimination des HAPs lors de DA des boues digérées et des boues digérées ozonées. ....	159
<b>Tableau G9.</b> Taux d'élimination des HAPs lors du procédé BD1→BO <sub>3</sub> →BD2,3 et4. ....	163



<b>Tableau G10.</b> Résumé des performances d'élimination des HAPs par les procédés globaux. .....	166
<b>Tableau G11.</b> Concentrations de chaque HAP dans les différentes configurations exprimées en mgHAPs/KgMS.....	173
<b>Tableau G12.</b> Performances d'élimination dans les réacteurs de digestion anaérobie.....	178
<b>Tableau G13.</b> Performances d'élimination des boues .....	180
<b>Tableau G14.</b> Résumé des performances des différents procédés calculées à partir des BF. .....	181
<b>Tableau G15.</b> Concentrations de chaque HAP dans les différentes configurations exprimées en mgHAPs/KgMS.....	186

## **ABREVIATIONS**

AGV	Acides Gras Volatils
ANOVA	Test statistique de comparaison de variances multiples
ASE	Extraction accélérée par solvant (Accelerated Solvent Extraction)
BD	Boues digérées
BO <sub>3</sub>	Boues digérées ozonées
CMC	Concentration Micellaire Critique (en mM ou en g/L)
CVA	Charge volumique appliquée
DA	Digestion anaérobie
DCOt	Demande Chimique en Oxygène totale (en g/L)
DCOs	Demande Chimique en Oxygène soluble (en g/L)
EPA	Agence de Protection de l'Environnement (USA) ( <i>environmental protection agency of the United-States</i> ).
ETM	Eléments traces métalliques
HAPs	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
MO	Matière organique
MS	Matières Sèches (en g/L)
MV	Matières Volatiles (en g/L)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammonium
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrite
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrate
NPP	Nombre le plus probable
O <sub>3</sub>	Ozone
PCB	PolyChloroByphényls
POP	Polluants Organiques Persistantes
RP-HPLC	Chromatographie Liquide Hautes Performances en phase inverse (Reverse Phase-High Performamance Liquid Chromatography)
SPE	Extraction sur phase solide (Solid Phase Extraction)
TSH	Temps de Séjour Hydraulique
UFC	Unité Formant Colonie



## ABREVIATIONS (HAPs)

Fluo	Fluorène
Phé	Phénanthrène
Ant	Anthracène
Fluor	Fluoranthène
Pyr	Pyrène
B[a]A	Benzo[a]anthracène
Chr	Chrysène
B[b]F	Benzo[b]fluoranthène
B[k]F	Benzo[k]fluoranthène
B[a]P	Benzo[a]pyrène
DB	Dibenzo[ah]anthracène
B[ghi]P	Benzo[ghi]pérylène
Ind	Indéno[1,2,3cd]pyrène



# ***INTRODUCTION***



---

## INTRODUCTION

Les boues de stations d'épuration sont considérées comme un déchet par la réglementation française. Ils constituent des déchets volumineux (95 à 99% d'eau) dont la composition est problématique: des substances hautement fermentescibles, une charge pathogène élevée (virus, bactéries, parasites...) et des composés toxiques (éléments traces métalliques, composés traces organiques). En France, actuellement sont produits chaque année, 850 000 t de MS et ces tonnages ne font que croître du fait de l'augmentation du nombre de stations d'épuration. Il faut donc des processus d'élimination qui soient adaptés. Il existe trois filières d'élimination des boues ; l'épandage en agriculture, l'incinération et la mise en décharge, réservée aux déchets ultimes depuis 2002. A l'heure actuelle, l'épandage agricole des boues reste en France et en Europe la principale filière d'élimination. Toutefois, la présence possible de certains micropolluants est un sujet de préoccupation. Ainsi, les principaux risques liés à la valorisation agricole des boues urbaines se situent au niveau de l'accumulation dans les sols de composés toxiques pour l'environnement comme les métaux lourds et les micropolluants organiques. Parmi l'ensemble des molécules organiques retrouvées dans les boues urbaines et susceptibles d'induire des effets toxiques sur l'homme et son environnement, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) sont particulièrement suivis par les procédures législatives en raison de leurs propriétés toxiques et carcinogènes à faibles concentrations. En effet, en raison de leur relative ubiquité dans l'environnement, de leur transport par l'atmosphère, les pluies et les eaux de ruissellement, et de leur présence dans les rejets industriels, les HAPs convergent vers les stations d'épuration. De plus, dû à leur faible solubilité dans l'eau et leur faible biodégradabilité, les HAPs ont tendance à se concentrer dans les fractions solides et plus particulièrement dans les boues urbaines. Ainsi, l'épandage agricole de boues contaminées représente une source significative de contamination des sols et augmente le risque d'un impact potentiel tant au niveau environnemental qu'au niveau sanitaire (Feix et al., 1995). Pour être reconnues comme boues de qualité agronomique et pouvoir être épandues, elles doivent respecter des limites en éléments traces et micropolluants organiques.



La réglementation française (arrêté du 8 janvier 1998) a fixé des limites maximales admissibles pour trois HAPs 5-2,5 et 2 mgHAPs/KgMS pour le fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène et le benzo[a]pyrène respectivement. L'étude du devenir de ces composés lors du traitement des boues est donc particulièrement intéressant si l'objectif est de valoriser les boues par épandage.

Toujours réalisée en amont de leur valorisation agronomique, la stabilisation des boues a pour objectif de réduire leur pouvoir fermentescible et les nuisances olfactives. Alors que la stabilisation chimique à la chaux est le plus souvent utilisée dans les petites stations d'épuration, les grandes stations utilisent plus la stabilisation biologique par voie aérobie (compostage) ou anaérobie (méthanisation). Le principal avantage du compostage est de transformer les boues qui ont un statut de déchet en produit qui suscite moins de réticence de la part des agriculteurs et consommateurs.

La digestion anaérobie des boues, quant à elle, permet leur valorisation sous forme d'énergie (biogaz) et d'amendement organique. Au travers d'une analyse de cycle de vie, Suh et Rousseau (2002) ont comparé divers scénarios combinant l'incinération, la mise en décharge ou l'épandage agricole avec la stabilisation à la chaux, le compostage ou la digestion anaérobie. Ils ont ainsi montré que le traitement le plus favorable aussi bien au niveau de la consommation d'énergie que des rejets est la digestion anaérobie suivie de la valorisation agricole.

Des travaux récents ont montré le potentiel de la digestion anaérobie pour dégrader les HAPs. Trably (2002) a mis en évidence le potentiel naturel d'élimination de 13 HAPs par des écosystèmes adaptés lors de la digestion anaérobie de boues urbaines naturellement contaminées. En même temps, Chang et al. (2002) démontrent sur cultures discontinues anaérobies inoculées avec des sédiments pollués par des HAPs la dégradation du phénanthrène, de l'acénaphthène, de l'anthracène, du fluorène et du pyrène. Les deux études ont souligné l'importance de la biodisponibilité des HAPs vis à vis des microorganismes susceptibles de les dégrader. Il est donc nécessaire de trouver un procédé qui permettra d'augmenter la biodisponibilité des HAPs dans les boues.

Par ailleurs, le potentiel des procédés d'oxydation pour dégrader les HAPs est largement présenté dans la littérature. Toutefois ces procédés (ozonation, réactif de Fenton et ultrasons) ont été essentiellement appliqués aux solutions liquides.

Très peu d'études concernent la dégradation des HAPs adsorbés sur des sols ou sédiments (ozonation et réactif de Fenton) ou dans les boues d'épuration (procédé de Fenton). En outre, ces procédés (ozonation, ultrasons) ont été couplés à la digestion anaérobie des boues afin de réduire la production des boues. En effet, la digestion anaérobie des boues conduit à l'élimination d'environ 50 % de la matière organique (MO). Des techniques physico-chimiques de lyse cellulaire sont donc utilisées afin d'améliorer ce taux d'élimination ou d'accélérer cette dégradation biologique. Toutefois, aucune donnée n'est disponible sur l'impact de ces procédés couplés sur l'élimination des micropolluants organiques tels les HAPs. Nous avons donc étudié l'élimination des HAPs présents dans les boues par couplage de la digestion anaérobie et de l'ozonation. Cette dernière a été retenue en raison du caractère «oxydant puissant» de l'ozone, de sa forte réactivité avec les HAPs en milieu liquide et des travaux antérieurs du laboratoire sur ce couplage (Battimelli et al. 2003).

Les objectifs de ce travail sont:

- la mise en évidence de la dégradation des HAPs adsorbés sur les boues digérées, par ozonation et étude des mécanismes mis en jeu
- l'étude de différentes configurations de couplage de la digestion anaérobie et de l'ozonation. Des configurations «série» comprenant une digestion anaérobie, l'ozonation et une seconde digestion anaérobie seront considérées. Elles pourraient être facilement adaptées dans des stations d'épuration comprenant 2 digesteurs, comme c'est souvent le cas. Ensuite des configurations avec recirculation partielle des boues digérées ozonées seront étudiées. Nous chercherons à analyser l'impact de chaque opération unitaire sur l'élimination des HAPs et également sur la réduction des boues.

Ce travail se décompose en sept chapitres. Les trois premiers correspondent à l'étude bibliographique. Ils traitent respectivement de la situation des boues urbaines, de l'origine et des propriétés des HAPs et des principales voies d'élimination biologiques et physico-chimiques des HAPs.

Le quatrième chapitre présente les matériels et les méthodes utilisés dans cette étude en intégrant la description des dispositifs et protocoles expérimentaux et techniques analytiques.

La présentation et la discussion des résultats est divisée en trois chapitres. Le premier concerne l'élimination des HAPs par digestion anaérobie des boues contaminées en HAPs. Y seront présentées les caractéristiques des boues digérées qui serviront comme substrat pour les essais d'ozonation en batch et pour la combinaison des réacteurs en continu. Le deuxième chapitre met en évidence le potentiel d'élimination des HAPs par ozonation des boues digérées. Il y sera abordé la détermination de conditions «optimales» (dose d'ozone, ajout de peroxyde d'hydrogène, de surfactants) et les mécanismes qui ont le plus d'influence dans l'élimination des HAPs. Le troisième chapitre évalue la faisabilité des combinaisons en série et avec recirculation de l'ozonation et de la digestion anaérobie en réacteurs continus.

Les conclusions et les perspectives de ce travail de thèse seront présentées en dernière partie.

## **CONTEXTE**

## **BIBLIOGRAPHIQUE**

*Chapitre A : Les boues urbaines de stations d'épuration*

*Chapitre B : Les hydrocarbures aromatiques polycycliques*

*Chapitre C : Les voies d'élimination des HAPs*



## **CHAPITRE A.**

### **LES BOUES URBAINES DE STATIONS D'EPURATION**

#### **A.1 ORIGINE DES BOUES URBAINES**

Les boues de stations d'épuration sont des produits résiduaux qui résultent du traitement des eaux usées dans les stations d'épuration. Les effluents urbains, comprenant les eaux résiduaux urbains d'origine domestique et éventuellement industrielle et les eaux pluviales, subissent un traitement de dépollution avant leur rejet dans le milieu naturel. L'épuration consiste essentiellement à éliminer les pollutions organique, minérale des effluents et ce par le biais de divers pré-traitements et traitements (figure A1):

- Le pré-traitement: il s'agit d'un traitement physique qui vise à extraire de l'eau brute les matériaux en suspension. Il compte principalement les trois étapes suivantes :

-le dégrillage est la première étape du traitement des eaux, son objectif est la séparation des grosses particules, des plastiques, des fibres, etc.

-le dessablage a pour objectif l'extraction du sable et des substances minérales, ceci afin d'éviter l'abrasion et le colmatage des installations,

-le déshuilage consiste à séparer les produits de densité inférieure à l'eau par effet de flottation.

- Le traitement primaire: il consiste à éliminer une grande partie des matières en suspension qui n'ont pas été retenues par dégrillage ou dessablage. Ces particules ont généralement des densités relatives proches de 1 et leur vitesse de décantation est plus faible que celle du sable. Il est nécessaire de construire des décanteurs relativement grands avec des volumes qui correspondent à des temps de séjour hydraulique (TSH) de quelques heures.

Le traitement secondaire: pendant ce traitement s'effectue principalement la dégradation de la matière organique. Des procédés biologiques (aérobie, anaérobie) et physico-chimiques (coagulation/floculation) peuvent être mis en place. Le principe des procédés biologiques est de faire dégrader les substances organiques présentes dans l'eau par les microorganismes qu'elle contient. Le procédé le plus répandu est le procédé par boues activées.

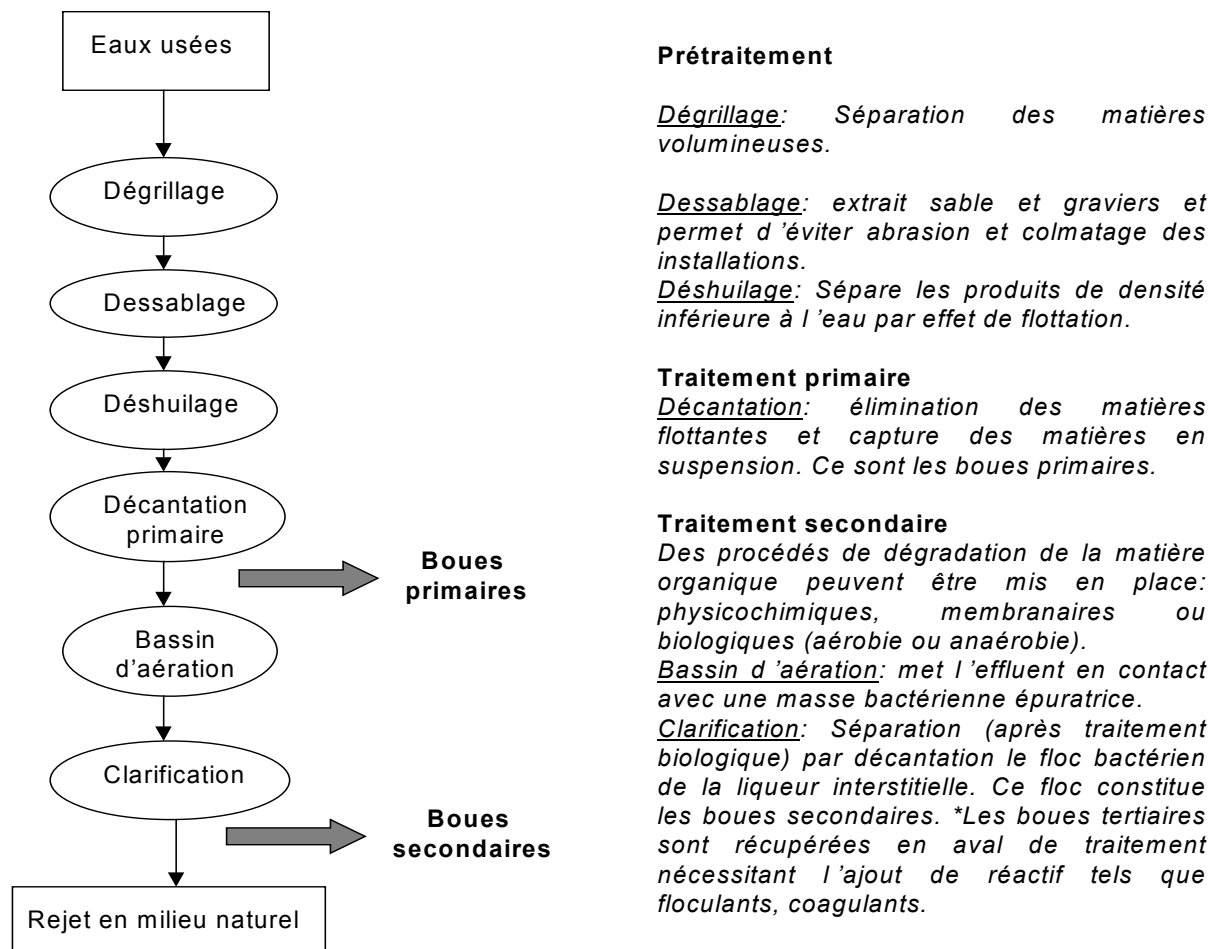


Figure A1. Schéma d'une filière traditionnelle de traitement d'eau usée.

Au cours des traitements primaires et secondaires des boues sont produites. Elles sont classées en trois grandes catégories de boues urbaines (figure A1) qui diffèrent par une grande hétérogénéité de nature et de composition (Chassande *et al.*, 2000).

**Les boues primaires**, sont obtenues au niveau du décanteur primaire, après séparation physique des matières en suspension par décantation. De nature fortement organique, les boues primaires sont très fermentescibles et présentent de forts risques de nuisances olfactives.

**Les boues secondaires**, proviennent des traitements biologiques des eaux usées. Elles sont issues des purges en sortie des bassins d'aération et sont également appelées boues activées en excès. Elles sont essentiellement composées de bactéries épuratrices floculées.

**Les boues mixtes**, correspondent au mélange de boues primaires et de boues secondaires. Ce mélange est généralement réalisé avant leur stabilisation.

Les boues tertiaires, sont les agrégats formés après des traitements physico-chimiques. Ceux-ci sont réalisés afin d'améliorer la décantation grâce à l'addition de faibles quantités de réactifs chimiques (sels de Fer ou d'Aluminium).

La quantité de boues résiduaires produites et qui doivent subir un traitement dépend du type de station d'épuration, des caractéristiques des eaux résiduaires, de l'opération du système et de la stabilisation. Toutefois, l'EPA (Agence de Protection de l'Environnement, USA (1989)) cite des productions moyennes d'environ 80 g de matière sèche (MS) par personne et par jour ce qui correspond à une production annuelle de  $8 \cdot 10^6$  t MS/an en Europe.

## **A.2 CARACTERISTIQUES DES BOUES**

Les différents procédés de traitement des effluents produisent différentes quantités et qualités de boues. Dans une station d'épuration, les caractéristiques changent pendant l'année ou même pendant une journée à cause des variations de la composition de l'eau brute. Quelle que soit leur origine, les boues urbaines sont constituées de l'ensemble des matières organiques et minérales qui s'accumulent au cours des étapes de traitement de l'eau et leur composition varie donc en fonction des effluents et des traitements effectués. Néanmoins, elles sont en général constituées de 95% d'eau et de 5% de matière sèche ce qui leur confère un pouvoir fermentescible très élevé. Le tableau A1 présente la composition des différents types de boues produits au cours du traitement des eaux usées.



Les constituants les plus importants pour classer et déterminer la qualité des boues, leur traitement, et leur destination finale sont:

La matière organique (matière volatile)

Les nutriments

Les pathogènes

Les métaux

Les composés organiques traces

### **A.2.1 La matière organique**

Elle est constituée de carbohydrates, protéines, graisses (Metcalf et Eddy, 1996). La matière organique dans les boues s'exprime généralement par le pourcentage des matières sèches qui sont volatiles. Les matières volatiles sont les composés organiques qui sont éliminés quand les boues sont chauffées à 550 degrés sous conditions oxydantes. La plupart des boues fraîches sont constituées de 75 à 85% de matière volatile. La matière volatile est importante puisqu'elle peut générer des odeurs désagréables. Elle peut être valorisée quand les boues sont utilisées comme fertilisant.

### **A.2.2 Les nutriments**

Les boues urbaines contiennent trois nutriments essentiels pour la croissance des plantes: l'azote, le phosphore et le potassium. Les concentrations typiques dans les boues sont plus faibles que celles d'un fertilisant commercial. Un nutriment peut être présent dans les boues sous distinctes formes chimiques. L'azote est sous formes azote organique, ammoniacal ou nitrates et le phosphore sous forme de phosphates ou orthophosphates.

**Tableau A1.** Composition chimique typique des boues fraîches et digérées (Metcalf et Eddy, 1996).

Caractéristique	Boues primaires fraîches		Boues primaires digérées		Boues activées
	Intervalle	Valeur typique	Intervalle	Valeur typique	Intervalle
Matière Sèche (MS)%	2 – 8	5	6-12	10	0.83-1.16
Matière organique ( % MS)	60 -80	65	30-60	40	59-88
Graisses et huiles (% MS)		-			
Solubles dans l'éther	6-30	-	5-20	18	-
Extractibles à l'éther	7-35	-	-	-	5-12
Protéines (% MS)	20-30	25	15-20	18	32-41
Azote (N, % MS)	1.5-4	2.5	1.6-6	3	2.4-5
Phosphate (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % MS)	0.8-2.8	1.6	1.5-4	2.5	2.8-11
Potasse (K <sub>2</sub> O, % MS)	0-1	0.4	0-3	1	0.5-0.7
Cellulose (% MS)	8-15	10	8-15	10	-
Silicium (SiO <sub>2</sub> , % MS)	15-20	-	10-20	-	-
pH	5-8	6.0	6.5-7.5	7	6.5-8.0
Alcalinité (mg/L equivalent CaCO <sub>3</sub> )	500-1500	600	2500-3500	3000	580-1100
Acides organiques (mg/L )	200-2000	500	100-600	200	1100-1700
Pouvoir calorifique (MJ/Kg)	23000-29000	25500	9000-13500	11500	18500-23000

### A.2.3 Les pathogènes

Les boues résiduelles concentrent une grande quantité de microorganismes (virus, bactéries et parasites). Ils sont éliminés de l'eau avec les boues qui décantent. Une proportion de ceux-ci sont pathogènes et dangereux. La concentration de pathogènes peut être réduite significativement par les procédés de traitement des boues, comme la digestion anaérobie, aérobie et le compostage. Le tableau A2 montre la concentration de pathogènes dans les boues.

**Tableau A2.** Concentration moyennes des pathogènes dans les boues d'épuration urbaines dans l'Europe de l'Ouest et France Métropolitaine (Elissalde et al., 1994).

Organisme	Boues primaires Organismes/L.
Coliformes totales	$10^8$ à $10^{10}$
Coliformes fécaux	$10^5$ à $10^7$
Streptococos fécaux	$10^7$ à $10^9$
<i>Salmonella sp</i>	30 NPP/L
Œufs de cestodes	0 à $10^3$
Œufs de nématodes	10 à $10^4$
Kystes de <i>Giardia sp</i>	$10^2$ à $10^4$
Virus entériques	$10^8$
Boues secondaires	
Œufs d' <i>Ascaris spp</i>	50-100 /kg
Œufs de <i>Toxocara spp</i>	10-50 /kg
Œufs de <i>Trichuris spp</i>	10-50 /kg
Œufs de <i>Hymenolepis spp</i>	10-50 /kg
Œufs de <i>Taenia spp</i>	5-10 /kg
Virus entériques	$10^2$ à $10^3$ UFC/L

#### A.2.4 Les métaux

La concentration des métaux dans les boues dépend du type de l'eau résiduaire qui est traitée. Le cadmium, chrome, cuivre, plomb, nickel, mercure, argent et zinc peuvent être présents (Eckenfelder, 1989). Le Tableau A3 présente la concentration des métaux dans les boues.

**Tableau A3.** Valeurs de la teneur en métaux lourds des boues résiduaires (Eckenfelder, 1989).

Boues sèches mg/Kg		
Métaux	Intervalle	Moyenne
Arsenic	1,1-230	10
Cadmium	1-35	10
Chrome	10-99000	500
Cobalt	1,3-2490	30
Cuivre	84-17000	800
Fer	1000-154000	17000
Plomb	13-26000	500
Manganèse	32-9870	260
Mercure	0,6-56	6
Molybdène	0,1-214	4
Nickel	2-5300	80
Sélénium	1,7-17,2	5
Zinc	101-49000	1700

### **A.2.5 Les composés traces organiques**

Il s'agit de composés organiques généralement présents en faible quantité dans les déchets (de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$ ). Il peut toutefois s'agir de composés à risque pour l'environnement et/ou inhibiteurs de l'activité bactérienne de fermentation. De manière générale, les composés traces organiques ne sont pas solubles dans l'eau, ont une grande affinité pour les matières organiques des boues et des sols et sont peu biodégradables. Ces caractéristiques de corps lipophiles peu dégradables prennent de l'ampleur avec l'augmentation du poids moléculaire. Les composés sont ainsi concentrés au niveau des boues d'épuration et pourront s'accumuler progressivement au niveau du sol. Le tableau A4 décrit les principaux groupes de micropolluants organiques, grâce à des données obtenues sur 40 stations d'épuration en France.

**Tableau A4.** Principaux groupes des micropolluants dosés sur 40 stations d'épuration (Feix et Wiart, 1995).

Micropolluants famille	par	Concentration Maximale entrée µg/L	Concentration Maximale sortie µg/L	Facteur concentration Boues Conc.boue/conc.entrée
Benzène		31-1560	72	0,1
1,1,1 Trichloroéthane		38-30000	29-3500	0,2
Chloroforme		11-430	15 à 87	0,08 – 0,9
1,2 transDichloroéthylène		2,6-200	0,8-17	ND
Ethylbenzène		15-730	0,7-49	0,3 – 2,8
Dichlorométhane		90-49000	41-62000	0,37
Naphtalène		5-150	24	0,1 – 45
Phénol		89-1400	ND	9
Bis-2-ethylhexyl phtalate		52-670	19-370	15 – 130
Butylbenzyl phtalate		9-560	34	3 – 244
di-n-butyl phtalate		140-506	31 à 97	79
Diethyl phtalate		7 à 42	7	15
Phénanthrène		5 à 93	32	1 – 122
Pentachloroéthylène		23-5700	7 – 1200	0,19
Toluène		54-13000	1 – 1100	ND
Trichloroéthylène		21-18000	12 – 230	ND
Acénaphthène		21	7	84
Fluoranthène		5 à 12,6	0,6 – 5	4 – 173
Benzo[a]anthracène		2,5-15	11	8 – 136
Chrysène		3,8-5	11	7 – 154
Anthracène		0,8-93	32	3 – 138
Fluorène		2 à 5	5	1 – 103
Pyrène		13 à 84	5	3 – 218
Heptachlore		0,5	1,5	19 – 68
Toxaphène		ND	ND	19 – 173
Lindane		3,9	0,05 – 1,4	25
di-n-octyl phtalate		12-210	13	187
betaBHC (lindane)		1000	1,7	ND
deltaBHC (lindane)		1400	1,3	ND
Chloroéthylène (Cl. Vinyl)		3900	200	ND
Pentachlorophénol		640	440	1 à 54
Tetrachlorométhane		1900	67	ND
Monochlorobenzène		1500	9	ND
1,2,4 trichlorobenzène		4300	310	6,8
1,2 dichloroéthane		76000	13000	ND
1,2 dichlorobenzène		440	27	ND
1,3 dichlorobenzène		270	5	0 – 6,2
1,4 dichlorobenzène		200	9	ND
1,1 dichloroéthylène		243	11	ND
1,2 dichloropropane		2600	8	ND
Chlorométhane		1900	540	0
Dichlorodifluorométhane		1000	58	
Drines		0,04-5	0,04 – 6	
DDT DDD DDE		1,2-2,7	0,3	
Endosulfane		2,7		
Hexachlorobenzène		20	10	
Polychlorobiphényles		0,4-46	0,11 – 2,6	
Chlorophénol		5	5	
2,4 dichlorophénol		25	3	0 à 0,8
Trichlorophénol		11	3	

DDE (dichloro-1,1 bis(chloro-4 phényl)-2,2 éthylène); DDD (dichloro-1,1 bis(chloro-4 phényl)-2,2 éthane); DDT (trichloro-1,1,1 bis (chloro-4 phényl)-2,2 éthane). ND=non déterminé

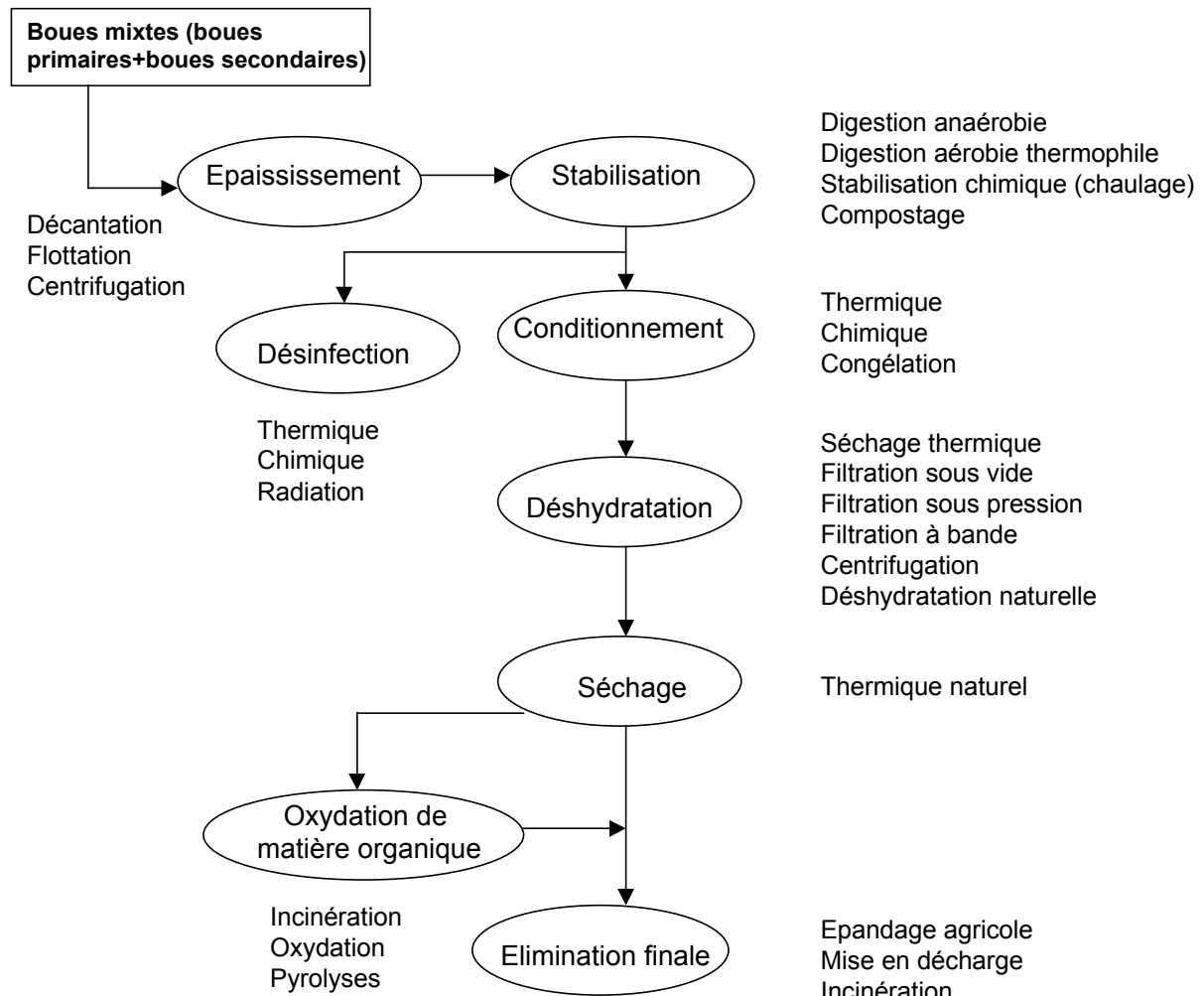
La contamination des boues d'épuration par les micropolluants organiques a fait l'objet de nombreuses études dans les pays industrialisés. Leurs propriétés (composés hydrophobes) font qu'ils ont tendance à fortement s'associer avec les particules organiques du sol, en diminuant leur disponibilité à la dégradation et en augmentant leur persistance. Les micropolluants organiques contenus dans les boues pourront être présents dans le sol lors de l'épandage sur les terres agricoles.

### **A.3 FILIERES DE VALORISATION OU D'ELIMINATION DES BOUES**

Une fois collectées, les boues doivent subir un traitement spécifique avant leur rejet dans le milieu naturel. Trois objectifs doivent être impérativement atteints en sortie de la filière de traitement:

- la réduction de volume des boues pour diminuer les coûts de gestion,
- la réduction du pouvoir fermentescible afin de limiter les nuisances olfactives,
- l'élimination poussée des germes pathogènes.

La figure A2 montre les différentes options et la classification des procédés pour le traitement de boues.



**Figure A2.** Etapes dans la filière de traitement des boues de station d'épuration.

L'épaississement est le premier stade de la réduction du volume des boues. Il est réalisé

- soit par décantation : les boues sont introduites dans un épaisseur où le temps de séjour est élevé

- soit par flottation, essentiellement pour les boues activées. Les micro-bulles d'air injectées se fixent aux particules de boues qui, plus légères, remontent en surface et sont raclées.

La stabilisation a pour objectif de réduire le pouvoir fermentescible des boues et leur nuisance olfactive. Elle peut être réalisée par:

- voie chimique avec addition de chaux ou plus rarement d'acide nitrique. C'est le choix le plus onéreux en exploitation et le moins satisfaisant d'un point de vue écologique,
- voie biologique : digestion anaérobie ou aérobie ou encore par compostage, procédé aérobie à l'état solide,
- rarement par traitement thermique ou séchage.

Le conditionnement est une étape facultative en fonction de la nature et de la composition des boues. Le plus souvent réalisée par ajout d'additifs chimiques (minéraux tels que les sels de fer ou la chaux ou polymères cationiques), elle permet de préparer les boues «stabilisées » à l'étape de déshydratation mécanique par filtration ou centrifugation.

La déshydratation est la deuxième étape de la réduction de volume des boues. Elle conduit à l'élimination d'environ 40-50% de phase liquide. Elle est réalisée:

- par centrifugation,
- par filtration (filtre à plateaux, sacs filtrants, tamis d'égouttage),
- par séchage (lits de séchage naturel, séchoirs thermiques directs ou indirects).

Les boues issues du traitement des eaux usées posent actuellement de réels problèmes environnementaux et économiques pour les collectivités locales. Néanmoins, plusieurs filières d'élimination sont actuellement proposées aux producteurs de boues urbaines (Mathevon,1999).

### **A.3.1 La mise en décharge**

C'est le moyen le plus simple, il suffit de disposer d'un terrain de grande superficie pour lequel on doit effectuer une étude géologique préalable pour éviter la pollution du sol et de l'eau. Les inconvénients de ce procédé sont de deux ordres : l'absence de réduction du volume des déchets et le danger de mettre en décharge certains produits toxiques ou pyrophoriques.



Depuis 2002, seuls les déchets ultimes (ne pouvant être valorisés dans les conditions locales) peuvent être stockés en décharge. Le stockage des boues est donc réglementé.

### **A.3.2 L'incinération**

Ce traitement fait appel à des réactions de combustion qui mettent en œuvre des phénomènes d'oxydation. Les boues doivent être injectées dans une chambre maintenue en température pendant un temps assez long pour détruire les molécules organiques et les réduire en éléments radicalaires. L'apport en oxygène doit être suffisant pour oxyder les radicaux formés en composés simples (gaz carbonique et eau, principalement). Une combustion efficace nécessite un temps de séjour contrôlé, une température optimale et uniforme, ainsi qu'une turbulence élevée. Pour être incinérées, les boues doivent présenter une siccité minimale de 25 à 35%.

### **A.3.3 L'épandage agricole**

L'épandage sur les sols agricoles est une pratique courante qui ne concerne pas que les boues d'épuration, mais plusieurs centaines de millions de tonnes ou de mètres cubes de matières diverses. Ce procédé consiste à épandre des boues préalablement stabilisées sur des terres agricoles pour tirer parti de leur pouvoir fertilisant. Réalisé en accord avec l'agriculteur, l'épandage doit être organisé par le producteur des boues, c'est-à-dire l'exploitant des unités de collecte et de traitement des eaux usées. L'épandage est encadré par une réglementation stricte, qui en fixe les modalités techniques et administratives, ainsi que la traçabilité. La réglementation française (arrêté du 8 janvier 1998) a introduit des valeurs limites en micropolluants pour 10 molécules (fluoranthène, benzo[b]fluoranthène, benzo[a]pyrène et le total de 7 PCB) dans les boues et des flux maximums cumulés apportés par les boues sur 10 ans.

Actuellement, sont produites chaque année, 850 000 t de MS en France et 7 500 000 t de MS au niveau de l'Union européenne. Il existe en France trois filières d'élimination, 60% des boues urbaines sont éliminées par épandage agricole, 25% sont mises en décharge et 15% sont incinérées (Duvaud, 1999). Toutefois, l'épandage des boues utilise seulement 2% de la surface agricole utile et la quantité épandue (510 000 t MS/an) est bien plus faible que la quantité de lisier épandue (21 000 000 t MS/an, Germon et al., 1999)

A l'heure actuelle, l'épandage agricole des boues reste en Europe la principale filière d'élimination (voir Tableau A5). La valeur fertilisante des boues permet de couvrir une partie des besoins des cultures en azote, phosphore, magnésium et calcium. Elle peut également corriger des carences en oligo-éléments (Zinc, Cuivre...). Cet intérêt est variable selon le pH des sols et les caractéristiques des différents types de boues.

**Tableau A5.** Filières de production et d'élimination de boues en Europe et aux Etats Unis (Duvaud *et al*, 1999).

Pays	Population (millions d'habitants)	Production de boues (10 <sup>3</sup> t MS/an)	Filières d'élimination (%)			
			Mise en décharge	Incinération	Epandage	*Autres
Allemagne	82	2 700	48	11	40	1
Autriche	8	200	32	33	22	13
Belgique Flandres	6	45	60	20	20	0
Belgique Wallonie	3	15	10	0	90	0
Danemark	5	200	13	20	67	0
Espagne	39	703	25	5	47	24
Finlande	5	150	38	0	31	31
<b>France</b>	<b>58</b>	<b>850</b>	<b>25</b>	<b>15</b>	<b>60</b>	<b>0</b>
Grèce	11	80	90	0	10	0
Irlande	4	43	42	0	12	46
Italie	57	800	81	1	18	0
Luxembourg	0,40	8	30	0	70	0
Pays-Bas	16	350	48	24	4	24
Portugal	10	25	29	0	11	60
Royaume-Uni	59	1 100	11	10	46	22
Suède	9	240	35	0	35	10
Suisse	7	210	0	55	45	0
<b>* Total Europe</b>	<b>377</b>	<b>7 719</b>	<b>38</b>	<b>11</b>	<b>40</b>	<b>11</b>
Etats-Unis	267	8 000	39	17	55	17

\*rejet en mer, eaux de surface, compost.

La présentation des principales techniques d'élimination des boues ne saurait aujourd'hui être complète sans aborder les notions de risques sanitaires et d'impacts environnementaux. Celles-ci pèsent en effet de plus en plus dans l'acceptabilité de l'une ou l'autre des filières (voir Tableau A6).

**Tableau A6.** Risques sanitaires potentiels et impacts environnementaux par le type d'élimination des boues d'épuration (Mathevon, 1999).

Type d'élimination	Risques sanitaires potentiels	Principaux impacts environnementaux défavorables
Mise en décharge	-Inhalation de composés volatils et gazeux -Ingestion d'eaux souterraines ou de surface contaminées	-Effet de serre -Dispersion de substances toxiques dans l'air -Acidification
Incinération	-Inhalation de polluants émis dans l'atmosphère -Ingestion de produits animaux ou végétaux contaminés après rejet et dépôt atmosphériques	-Dispersion de substances toxiques dans l'air -impact des toxiques sur les écosystèmes aquatiques -Utilisation des ressources naturelles
Epandage	-Ingestion de produits végétaux et animaux avec polluants bioaccumulés -Inhalation -Contact dermique avec les boues -Ingestion d'eaux souterraines ou de surface contaminées	-Impacts sur les écosystèmes terrestres -Dispersion de substances toxiques dans l'air.

La présentation de chacune des filières sous les aspects réglementaires, techniques, opératoires, mais aussi sanitaires et environnementaux, montre qu'il est difficile de les comparer et qu'il n'existe pas dans l'absolu de bonne filière d'élimination de boues. Une bonne filière ne s'apprécie que dans le contexte donné. Néanmoins, la valorisation agricole demeure la filière prédominante en France et en Europe. L'application stricte de la réglementation en vigueur est une première étape pour maîtriser et minimiser les risques de cette filière, ceci étant également vrai pour chacune des autres filières. Mais, en ce qui concerne l'épandage agricole, les impacts sanitaires et environnementaux sont directement liés à la qualité des boues et notamment à la présence de polluants. La contamination des boues d'épuration par les HAPs est très variable d'un pays à l'autre d'un site à l'autre avec des concentrations comprises entre 1 et 300 mg/kg de boues sèches.

Les HAPs représentent un groupe de composés très important de par leurs propriétés cancérigènes et mutagènes qu'il faut considérer dans la composition des boues car ils s'accumulent sur la matière organique et persistent au cours de la filière de traitement des boues.

#### **A.4 CONCLUSION**

L'utilisation des boues provenant du traitement des eaux usées a soulevé des interrogations, notamment la dissémination dans l'environnement d'ETM (éléments traces métalliques), d'organismes pathogènes et de polluants organiques persistants (POPs), présents à l'état de trace. Ces composés sont considérés comme toxiques pour l'environnement, ont la particularité de se déplacer sur de grandes distances et de s'accumuler dans la chaîne alimentaire. Le respect des seuils réglementaires en éléments trace (métalliques ou organiques ou pathogènes) dépend essentiellement de la qualité des eaux résiduaires arrivant sur la station d'épuration et de l'efficacité des procédés de traitement. L'ensemble des traitements des eaux résiduaires et des boues auront des effets non pas sur les teneurs d'une boue en éléments traces, mais essentiellement sur les germes et la texture de la boue épandue. En France, les seuls polluants organiques pris en compte sont les PCB et les HAPs et leurs teneurs limites admissibles sont fixées par l'arrêté du 8/01/98. Ces substances ont été retenues car elles sont résistantes à la biodégradation, et donc persistantes dans les sols.

## CHAPITRE B.

### LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

#### B.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont des composés organiques constitués de plusieurs cycles aromatiques (2 à 10) non substitués et condensés (figure B1). Ce sont des molécules planes dont la structure se rapproche de celle en feuillet du graphite pour les hauts poids moléculaires. La condensation de plusieurs cycles benzéniques implique qu'il existe une liaison commune entre chaque cycle et que le rapport H/C de la molécule diminue avec le poids moléculaire. Les HAPs sont donc des molécules neutres et très réduites.

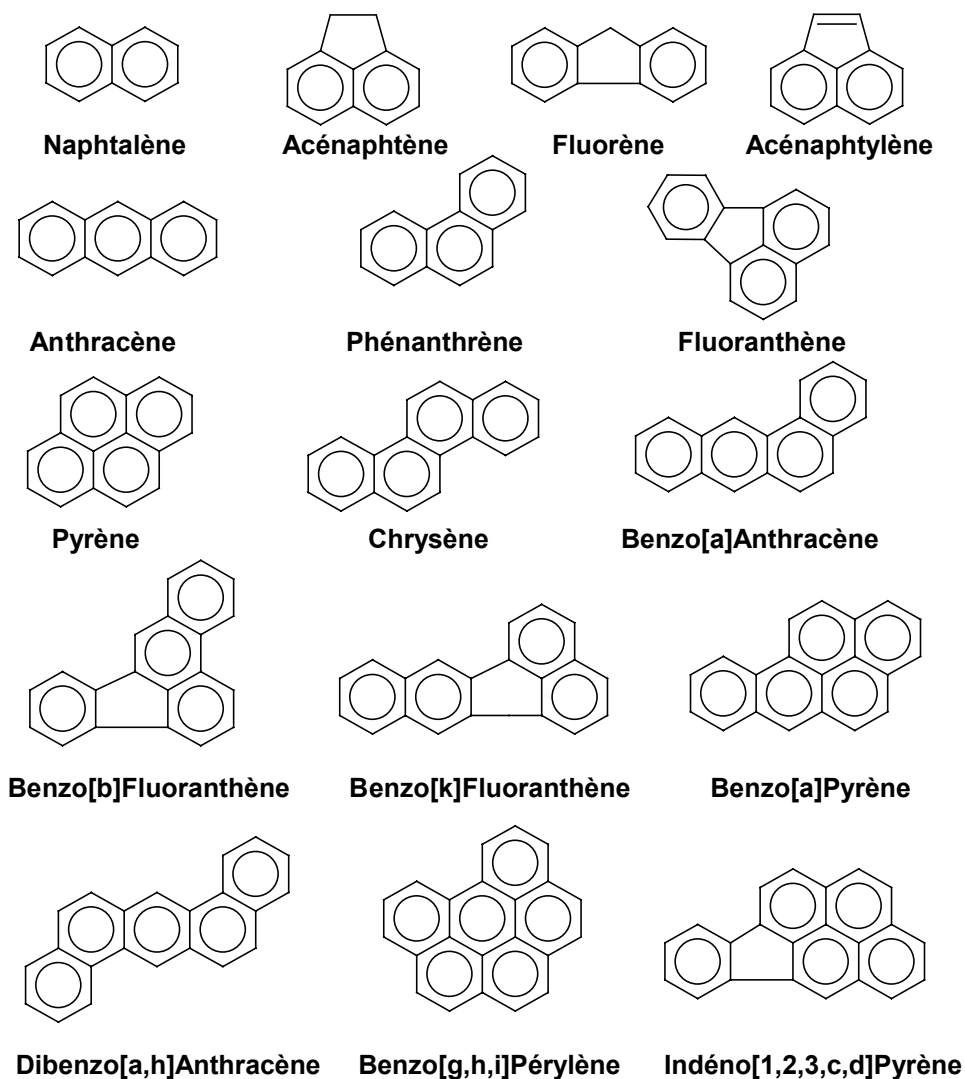


Figure B1. Les structures des 16 HAPs prioritaires dans la liste de l'EPA.

Excepté le naphthalène, les HAPs sont peu volatils et se présentent à l'état pur sous forme de solide ou de liquide plus ou moins visqueux (Miège et al., 1999). Le tableau B1 présente les propriétés physiques des HAPs (Shuttleworth and Cerniglia, 1995). Les caractéristiques communes de ces composés sont : des points de fusion et d'ébullition élevés, la solubilité dans l'eau faible. Cette dernière diminue lorsque le poids moléculaire augmente. Les HAPs présentent également des coefficients de partage octanol/eau très élevés. Ces composés sont donc lipophiles et solubles dans de nombreux solvants organiques. Ainsi, ils sont potentiellement bioaccumulés et concentrés dans les sédiments et les sols. La persistance des HAPs augmente avec le nombre de cycles de la molécule. Par exemple, le naphthalène et les composés de faible poids moléculaire, étant plus solubles et plus volatiles sont peu persistants et donc peu bioaccumulables (Kanaly et Harayama, 2000). En revanche, les composés de poids moléculaires élevés sont très persistants et par conséquent bioaccumulables. Par exemple, la demi-vie dans les sols (tableau B1) du benzo[k]fluoranthène est de plusieurs années (jusqu'à 9 selon les sources) alors que celle du fluoranthène est de 1 à 2 mois.

**Tableau B1.** Propriétés physiques des HAPs (Shuttleworth and Cerniglia, 1995; Feix et al. 1995). Pf=point fusion, Pe=point ebulltion, j=jours, m=mois, a=années.

COMPOSES	Poids Moléculaire	Solubilité dans l'eau à 25°C (en mg.l <sup>-1</sup> )	Pf (°C)	Pe (°C)	Densité	Coefficient de partage octanol/eau (log Kow)	Demi-vie dans les sols
Naphtalène	128	31,7	80	218	1,02	3,37	20-50 j
Fluorène	166	1,68	114	298	1,2	4,18	30-60 j
Phénanthrène	178	1,0	101	338	1,18	4,46	2-200 j
Anthracène	178	0,045	215	340	1,25	4,5	2-20 m
Fluoranthène	202	0,206	107	384	1,20	4,9	30-60 j
Pyrène	202	0,132	151	396	1,27	4,88	1-5 a
Benzo[a]anthracène	228	0,0094	435	438	1,27	5,63	1-3 a
Chrysène	228	0,0018	258	441	1,27	5,63	1-3 a
Benzo[b]fluoranthène	252	0,0015	167	487	1,27	6,04	1-2 a
Benzo[k]fluoranthène	252	0,0080	217	481	-	6,21	2-6 a
Benzo[a]pyrène	252	0,0016	178	496	1,35	6,06	2-20 m
Dibenzo[ah]anthracène	278	0,0050	263	498	1,28	6,86	1-2 a
Benzo[ghi]pérylène	276	0,0007	278	500	1,3	6,78	1-2 a
Indéno[123cd]pyrène	276	0,0002	164	505	1,07	6,58	1-2 a

## **B.2 ORIGINE**

Les HAPs sont en général présents dans l'environnement sous forme de mélanges. Ils sont généralement produits lors de la combustion incomplète des matières organiques ou des processus de pyrolyse (Costes and Druelle, 1997 ; Ineris, 2000). Ils peuvent être d'origine naturelle et sont notamment produits lors des feux de forêts et des éruptions volcaniques (Edwards, 1983). Mais les principales sources de pollution par les HAPs sont anthropiques: combustion des matières fossiles (charbon, fuel, pétrole), transport routier et fluvial, certaines activités industrielles, fuites de produits pétroliers, fumée de cigarette, produits alimentaires fumés (poissons, viandes)... (Dennis et al., 1983 ; Wild et al., 1990, Feix et al., 1995).

Les principales sources des HAPs dans l'environnement sont:

-les moteurs à explosion et notamment ceux des véhicules. Les HAPs se trouvent dans les gaz d'échappement et dans les matières particulaires (Ineris, 2000). Les principaux composés libérés sont le benzo[a]pyrène, le benzo[k]fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[g,h,i]pérylène, le benzo[a]anthracène et le fluorène. Le naphthalène et l'acénaphthalène sont fréquents dans les gaz des moteurs diesels (Léotz-Gartziandia, 2000). Les émissions des HAPs des véhicules à moteur diminuent considérablement avec l'installation des catalyseurs.

-le chauffage domestique. Les principaux composés émis sont le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène et le chrysène. Les émissions des fours à bois sont de 25 à 1000 fois supérieures à celles issues de la production de fours à charbon.

-l'industrie pétrolière et les procédés industriels d'élaboration du charbon (cokeries, liquéfaction du charbon). Les émissions des HAPs dans l'air provenant de la cokéfaction du charbon ont diminué dans les dernières années grâce aux meilleures installations, à la fermeture des usines anciennes et à la diminution de la production du coke (Costes and Druelle, 1997).

-la combustion en incinérateurs, où la production d'HAPs est favorisée par les températures élevées et les faibles taux d'aération.

L'importance du compartiment atmosphérique comme agent de dispersion des HAPs a été démontrée (Granier, 1991; Eisenreich and Strachan, 1992; Chevreuil et al., 1995).

Dès leur émission dans l'atmosphère, les HAPs se distribuent entre les phases gazeuses et particulaires. Ils sont soumis à divers processus de transformation tels que des réactions d'oxydation ou de photolyse et de transfert ou d'élimination par l'intermédiaire des dépôts secs et humides. Une fois déposés, ils peuvent être réactivés et transportés par les masses d'air sur de longues distances et se retrouver dans des sites éloignés. Le transport atmosphérique constitue donc une source importante d'apport des HAPs aux écosystèmes.

Les HAPs ont peu d'usage industriel à l'exception des composés de faible poids moléculaire, comme le naphthalène, qui interviennent comme intermédiaires de fabrication dans de nombreux secteurs de l'industrie chimique tels que les colorants, les produits de traitement du bois. Le naphthalène est également utilisé comme antimite domestique (Feix, 1995; Juhasz and Naidu, 2000).

La multitude des sources des HAPs permet d'expliquer leur ubiquité dans l'environnement et leur présence dans les poussières atmosphériques (gaz d'échappement et rejets industriels), dans les sols (retombées atmosphériques) et les sédiments, les eaux de ruissellement (lessivage de l'asphalte par les pluies) et les boues (Feix, 1995; Juhasz and Naidu, 2000).

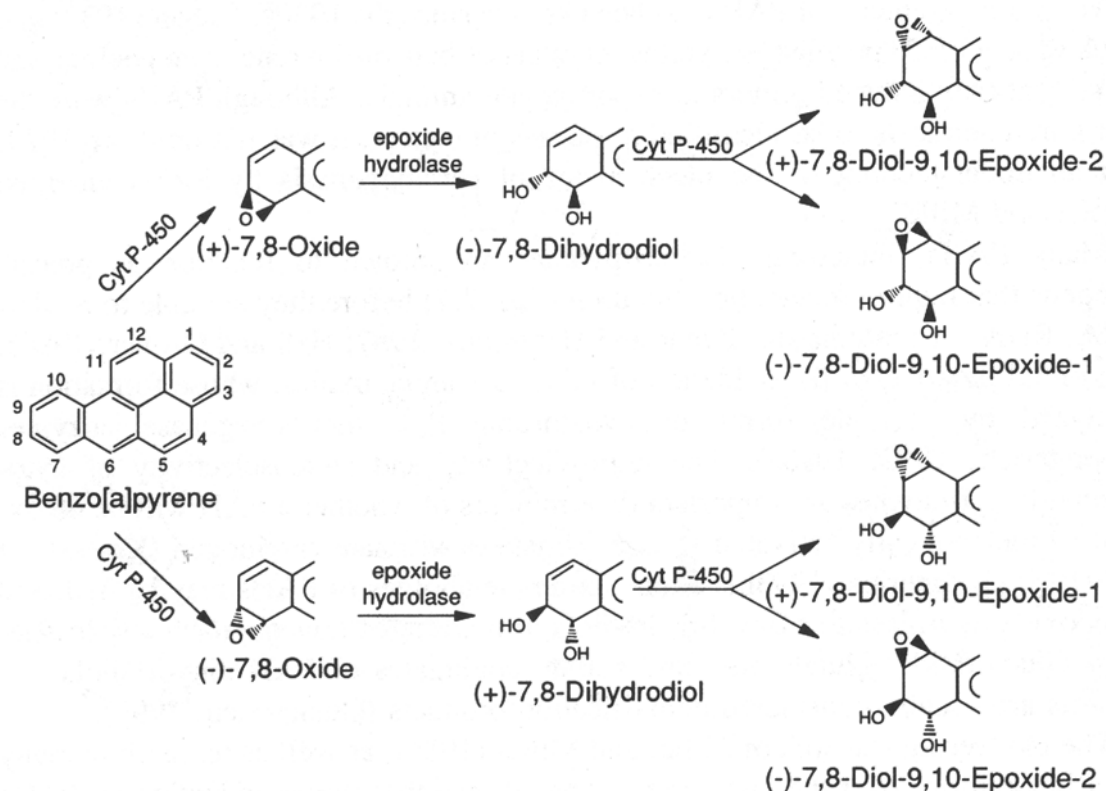
### **B.3 TOXICITE**

Le principal risque que présentent ces composés sur la santé, est leur capacité à induire le développement de cancer dans les organismes exposés. L'induction du cancer chez les mammifères par les HAPs passe par la participation d'un groupe d'enzymes capables de transformer les composés xénobiotiques en produits solubles dans l'eau. Ces enzymes sont des mono oxygénases qui appartiennent au groupe cytochrome P450 (voire figure B2). Les HAPs sont transformés en HAPs diol-époxyde qui sont alors particulièrement réactif avec l'ADN, l'ARN et les protéines



cellulaires, créant ainsi de nombreuses mutations irréversibles et induisant la formation de tumeur. Ce système enzymatique est stimulé dans un organisme par exposition aux composés lipophiles persistants.

Les expositions répétées à ces composés induisent de grandes quantités d'enzymes. La capacité d'induction de ces enzymes dépend de chaque organisme. Les mammifères par exemple, ont une grande capacité d'adaptation à ces agents mutagènes et une exposition chronique aux HAPs provoque à terme la production d'anticorps dégradant les composés lipophiles persistants. Par contre, les poissons ont une capacité limitée de dégradation (Sutherland et al., 1995).



**Figure B2.** Schéma d'activation métabolique du Benzo[a]pyrène chez les mammifères (Sutherland et al., 1995).

Le benzo[a]pyrène est potentiellement le plus cancérigène (Phillips et Boffetta, 1994). D'autres HAPs sont également reconnus comme étant fortement génotoxiques et cancérigènes, comme le fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[k]fluoranthène, le chrysène, le benzo[g,h,i]pérylène et l'indéno[123cd]pyrène (Feix et al., 1995).

Le naphthalène est peu toxique car, en général, l'ingestion d'une dose correspondant à une boule d'antimoine (4 grammes) n'entraîne qu'une irritation des muqueuses et éventuellement quelques troubles neurobiologiques réversibles.

Les HAPs sont absorbés par l'homme par (Boffetta et al., 1997; Wornat et al., 2001):

- les voies respiratoires via l'inhalation de particules atmosphériques contaminées ou de fumées de cigarettes. Le taux d'absorption par les poumons dépend du type d'HAPs, de la taille et de la composition des particules sur lesquelles ils sont adsorbés.
- le système digestif via l'ingestion de produits alimentaires contaminés, notamment les produits grillés ou fumés. Le poisson fumé peut contenir jusqu'à 80µg d'HAPs par kilogramme.
- la peau.

Les personnes travaillant dans l'industrie du bois, dans des locaux confinés contenant des fourneaux ou utilisant du goudron ou de l'asphalte présentent un risque accru de cancer des poumons, de l'œsophage et de la peau (Boffetta et al., 1997; Partanen et Boffetta, 1994; Wornat et al., 2001).

La valeur limite moyenne d'exposition indicative fixée par le Ministère du Travail en France dans l'air des locaux de travail est de 10 ppm (50 mg/m<sup>3</sup>) pour le naphthalène (Sutherland et al., 1995).

#### **B.4 PRESENCE ET TENEURS EN HAPS DANS LES BOUES**

En raison d'une part de leur ubiquité dans l'environnement et d'autre part de leur faible solubilité et leur forte adsorption sur les matières organiques, les HAPs sont détectés dans les boues d'épuration.

Trois sources potentielles peuvent être distinguées (Miège et al., 1999):

-les HAPs associés aux gaz d'échappement d'automobiles que l'on retrouve dans les eaux de ruissellement urbaines associés à ceux générés par l'usure des pneumatiques et ceux générés par l'asphalte, surtout à l'aval des zones de stationnement et axes de circulation,

-les HAPs générés par les unités thermiques industrielles, au niveau des fumées et qui, par les précipitations, se retrouvent de manière diffuse au niveau du sol et s'ajoutent aux précédents dans les eaux de ruissellement,

-les HAPs associés à des déchets ou rejets de l'industrie, que l'on retrouve anormalement dans les eaux usées (raccordements industriels ou déversements accidentels).

Les concentrations des HAPs dans les boues résiduaire des stations d'épuration sont variables. En effet, l'hétérogénéité des boues résiduaire rend l'échantillonnage délicat et les variations dans le temps de la qualité des boues s'ajoutent au fait précédent. De plus, les protocoles analytiques utilisés ainsi que les étapes de préparation des échantillons restent très variés par manque de textes normatifs unificateurs et l'extraction des composés peut être incomplète (Feix, et al., 1995). Les stations de traitement des eaux usées ne recherchant pas à éliminer spécifiquement ce type de composés, l'efficacité d'un traitement biologique secondaire vis-à-vis des micropolluants organiques est très variable d'un composé à l'autre et, pour un même composé, d'une station à l'autre. Le tableau B2 donne une indication des teneurs trouvées dans les boues résiduaire urbaines, grâce à des données obtenues aux Etats-Unis dans des stations d'épuration urbaines et mixtes, au Canada, au Royaume-Uni, en Allemagne et en France par l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse sur un certain nombre de stations d'épuration urbaines (Feix et al., 1995).

**Tableau B2.** Teneurs dans les boues résiduaires urbaines (Feix, et al., 1995).

Composés	mg/kg MS de boues			Abattement dans les eaux usées (%)	Facteur de concentration	
	Minimum	Maximum	Moyenne		dans les boues primaires	Dans les boues secondaires
Naphtalène	T	6700	11	96	25	1,4
Acénaphthylène	T	8,3	T			
Anthracène	T	260	4,3	97	140	3,0
Phénanthrène	T	260	4,6	97	76	1,7
Fluoranthène	T	250	2,8	95	110	8,7
Fluorène	T	33	2,0	98	100	1,0
Pyrène	T	43	3,1	94	130	4,4
Chrysène	T	38	1,8	97	150	7,0
Benzo[a]anthracène	T	38	T	98	140	5,0
Dibenzo[ah]anthracène	T	13	T	ND	ND	ND
Indéno[1,2,3cd]pyrène	T	8,0	1,3	ND	ND	ND
Benzo[b]fluoranthène	T	60	2,0	ND	ND	ND
Benzo[k]fluoranthène	T	9,5	1,8	ND	ND	ND
Benzo[a]pyrène	0,020	25	4,2	ND	ND	ND
Benzo[ghi]pérylène	T	9,2	0,73	ND	ND	ND

T=traces, ND=non déterminé

Les HAPs sont généralement éliminés à plus de 95% des eaux usées (tableau B2). La majeure partie des HAPs présents dans les eaux usées sont éliminés lors de la décantation primaire. En effet, en raison de leur faible solubilité dans l'eau et de leur caractère fortement lipophile, les HAPs s'adsorbent sur la matière organique en suspension dans les eaux usées. Ils vont donc être majoritairement retirés des eaux lors de la sédimentation avec les boues primaires. Ils se concentrent donc dans les boues primaires avec un facteur de concentration de 25 à 150 représentant environ 65 % des HAPs. Les boues activées en contiennent moins, avec un facteur de concentration de 1 à 10 représentant environ 10% des HAPs. Le naphtalène est le moins retenu au niveau des boues (25 % environ) alors que les composés les plus lourds sont intégralement retrouvés dans les boues (Wild et al., 1990 ; Feix et al 1995).

## B.5 REGLEMENTATION

Considérant les propriétés cancérigènes des HAPs, l'agence américaine de protection de l'environnement (l'US EPA) a inclut 16 HAPs (Figure B1) à la liste des polluants prioritaires : naphthalène, acénaphtylène, acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, indéno[1,2,3-cd]pyrène, dibenzo[ah]anthracène et benzo[ghi]pérylène (Menzie et al., 1992).

Actuellement en France, les teneurs limites admissibles dans les boues de stations d'épuration pour les HAPs sont fixées par l'arrêté du 8 janvier 1998. Des seuils de concentration sont fixés pour 3 HAPs (fluoranthène, benzo[b]fluoranthène et benzo[a]pyrène) et des flux maximums cumulés sont imposés (Tableau B3). Ces substances ont été choisies car elles sont résistantes à la biodégradation, et donc persistantes dans les sols (cf tableau B1, demi-vie dans les sols).

**Tableau B3.** Teneurs limites des HAPs pour l'épandage des boues en France.

	Valeur limite dans les boues (mg /kg de MS)	Flux maximum cumulé, apporté par les boues en 10 ans (mg/m <sup>2</sup> )
Fluoranthène	5	7,5
Benzo(b)fluoranthène	2,5	4
Benzo(a)pyrène	2	3

La prochaine étape de la réglementation devrait aboutir à une concentration maximale de 6 mg/kg MS pour la somme de 11 HAPs: acénaphène, phénanthrène, fluorène, fluoranthène, pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, benzo[ghi]pérylène, indéno[123-cd]pyrène (législation européenne en préparation).

Ces réglementations résultent de la volonté de pérenniser la valorisation agronomique des boues d'épuration. Toutefois, il convient de souligner que la principale contamination des sols agricoles par les HAPs ne provient pas spécifiquement de l'épandage des boues mais des retombées atmosphériques (Wild et Jones 1992).

## **B.6 CONCLUSION**

Les caractères ubiquistes et carcinogènes des HAPs en font des composés d'intérêt depuis plusieurs années. Ces composés via les eaux de ruissellement ou la contamination d'eaux industrielles transitent au sein des stations d'épuration et se concentrent dans les boues. Il serait intéressant de mesurer le potentiel des procédés biologiques et physico-chimiques de traitement des boues à éliminer ces composés afin de réduire leur impact à plus ou moins long terme sur les écosystèmes récepteurs.

## **CHAPITRE C.**

### **LES VOIES D'ELIMINATION DES HAPs**

#### **C.1 VOIES BIOLOGIQUES**

Les HAPs sont des composés relativement réfractaires à la dégradation biologique. Les trente dernières années, les recherches sur la dégradation des HAPs ont permis l'isolement de nombreuses espèces de bactéries, de champignons et d'algues capables de dégrader les HAPs de petit poids moléculaire (2 à 3 cycles benzéniques). Les plus gros HAPs sont généralement récalcitrants à l'attaque microbienne, quelques champignons et algues sont capables de les transformer. A l'heure actuelle, quelques bactéries ont été isolées ayant la capacité à dégrader les HAPs de 4 cycles comme unique source de carbone et d'énergie. Pour les HAPs de 5 cycles la participation d'un cométabolisme est rapportée. La biodégradation des HAPs dépend de leurs propriétés physico-chimiques, de leurs concentrations, des taux de diffusion dans le sol ou l'eau, et de leur disponibilité.

Dans ce chapitre, seront détaillées les différentes voies de dégradation (aérobies, anoxiques et anaérobies) mises en évidence jusqu'à présent dans la littérature.

##### **C.1.1 Biodégradation aérobie des HAPs**

###### **C.1.1.1 Voies biologiques bactériennes**

La plupart des expériences ont été réalisées avec des cultures pures issues d'enrichissement à partir de sols, de sédiments ou d'eaux naturelles. Les principales souches bactériennes isolées et les produits de dégradation des HAPs sont listés sur le tableau C1.

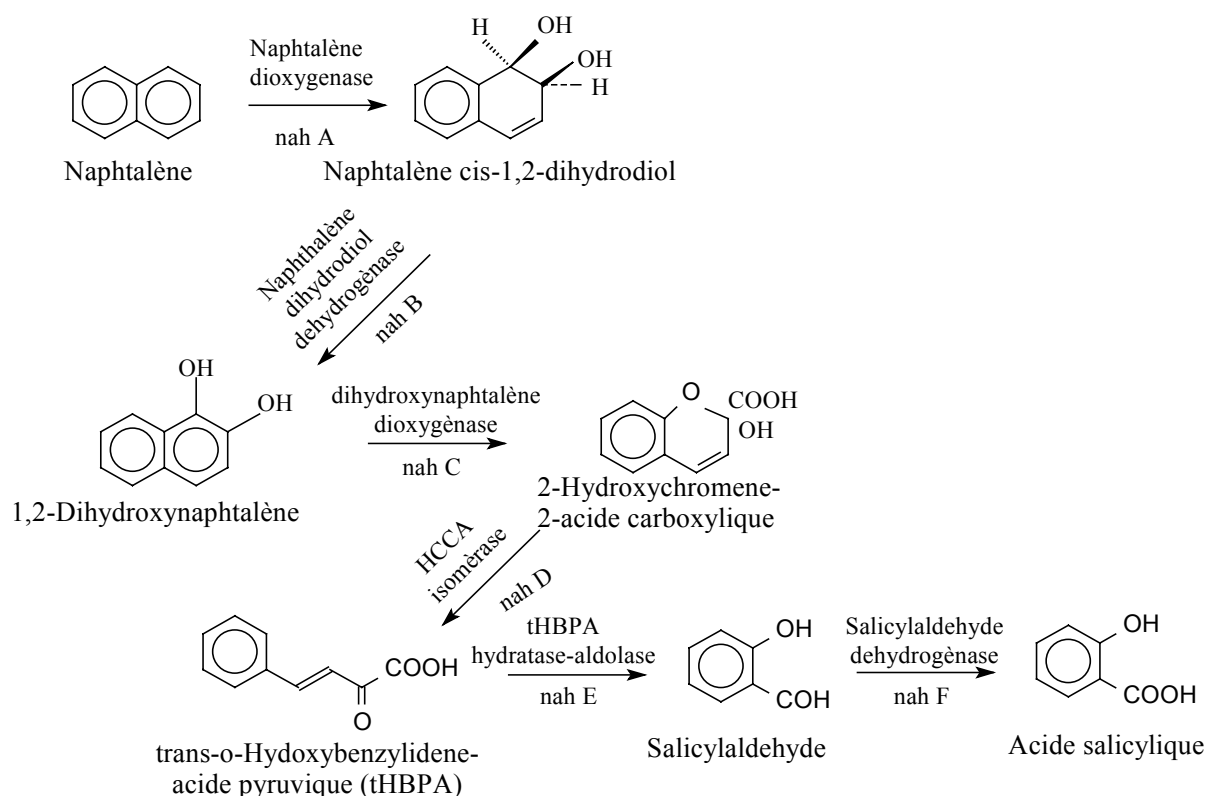
**Tableau C1.** Principales souches bactériennes aérobies qui participent à la dégradation des HAPs.

COMPOSE	MICROORGANISMES	PRODUITS	REFERENCE
Naphtalène	<i>Pseudomonas sp</i>	Acide salicylique, catéchol, acide gentisique	Davies and Evans, 1964; Utkin <i>et al.</i> , 1990; Eaton and Chapman, 1992.
	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	Acide salicylique	Ryu <i>et al.</i> , 1989.
	<i>Mycobacterium sp</i>	Acide salicylique, catéchol,	Heitkamp <i>et al.</i> , 1988a ; Kelley <i>et al.</i> , 1990.
Fluorène	<i>Rhodococcus sp</i>	Acide salicylique, acide gentisique	Walter <i>et al.</i> , 1991 ; Grund <i>et al.</i> , 1992.
	<i>Pseudomonas sp</i>	1,1a-dihydroxy-1-9 hydrofluorénone	Selifonov <i>et al.</i> , 1993
	<i>Rhodococcus sp</i> et <i>Mycobacterium sp</i>	9-fluorenil, 9-fluorénone, 1-indanone	Walter <i>et al.</i> , 1991; Boldrin <i>et al.</i> , 1993.
Anthracène	<i>Staphylococcus auriculans</i>	4- et 1-hydroxy-9-fluorénone.	Monna <i>et al.</i> , 1993.
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Acide salicylique et catéchol	Evans <i>et al.</i> , 1965 ; Dagley and Gibson, 1965 ; Yamamoto <i>et al.</i> , 1965.
	<i>Rhodococcus sp</i>	-	Walter <i>et al.</i> , 1991.
Phénanthrène	<i>Pseudomonas sp</i>	1,2-dihydroxynaphtalène	Evans <i>et al.</i> , 1964; Jerina <i>et al.</i> , 1976.
	<i>Pseudomonas paucimobilis</i> et <i>P. fluorescens</i>	CO <sub>2</sub>	Weissenfels <i>et al.</i> , 1990 ; Menn <i>et al.</i> , 1993.
Fluoranthène	<i>Pseudomonas paucimobilis</i> et <i>Alcaligenes denitrificans</i>	3-hydroxyméthyl-4,5-benzocoumarique	Mueller <i>et al.</i> , 1990; Weissenfels <i>et al.</i> , 1990, 1991.
Pyrène	<i>Mycobacterium spp.</i>	CO <sub>2</sub>	Heitkamp <i>et al.</i> , 1988 a,b ; Boldrin <i>et al.</i> , 1993).
Benzo[a]anthracène	<i>Beijerinckia sp</i>	Cis-10,11-dihydrodiol	Gibson <i>et al.</i> 1975, Jerina <i>et al.</i> 1984.
Chrysène	<i>Rhodococcus sp</i>		Walter <i>et al.</i> 1991
Benzo[a]pyrène	<i>Beijerinckia sp</i>	Cis-7,8-et cis 9,10-dihydrodiols	Gibson <i>et al.</i> 1975
	<i>Pseudomonas spp</i>		Barnsley, 1975.

Le naphtalène est l'un des HAPs les plus simples et les plus facilement biodégradables. Ainsi, les voies métaboliques de dégradation par des souches de *Pseudomonas sp.* ont été les premières voies étudiées et sont très connues (Sutherland *et al.*, 1995). La figure C1 montre la voie métabolique de dégradation du Naphtalène. Par *Pseudomonas sp* et *Acinetobacter calcoaceticus*. La première étape de la dégradation aérobie fait intervenir une dioxygénase qui oxyde l'un des cycles benzéniques pour former un cis-dihydrodiol (Cerniglia, 1992).

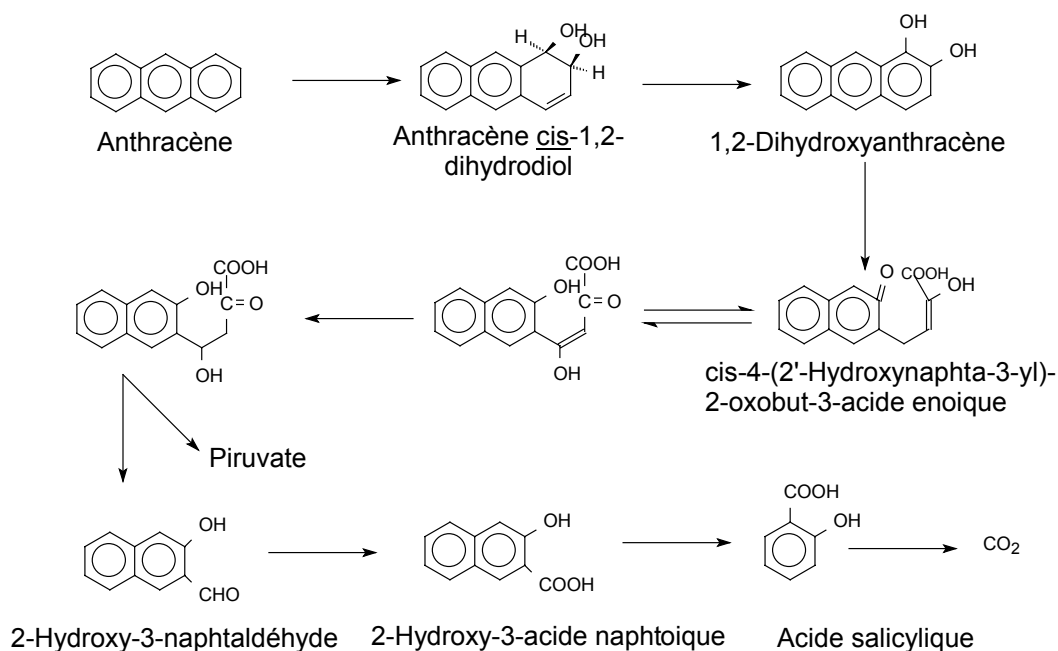


Les dihydrodiols sont ensuite transformés en biphenols, lesquels sont attaqués par d'autres dioxygénases. De la même manière, tous les cycles sont alors dissociés et dégradés les uns après les autres pour conduire à des intermédiaires à simple cycle, comme l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'acide phthalique ou le catéchol (Figure C1).



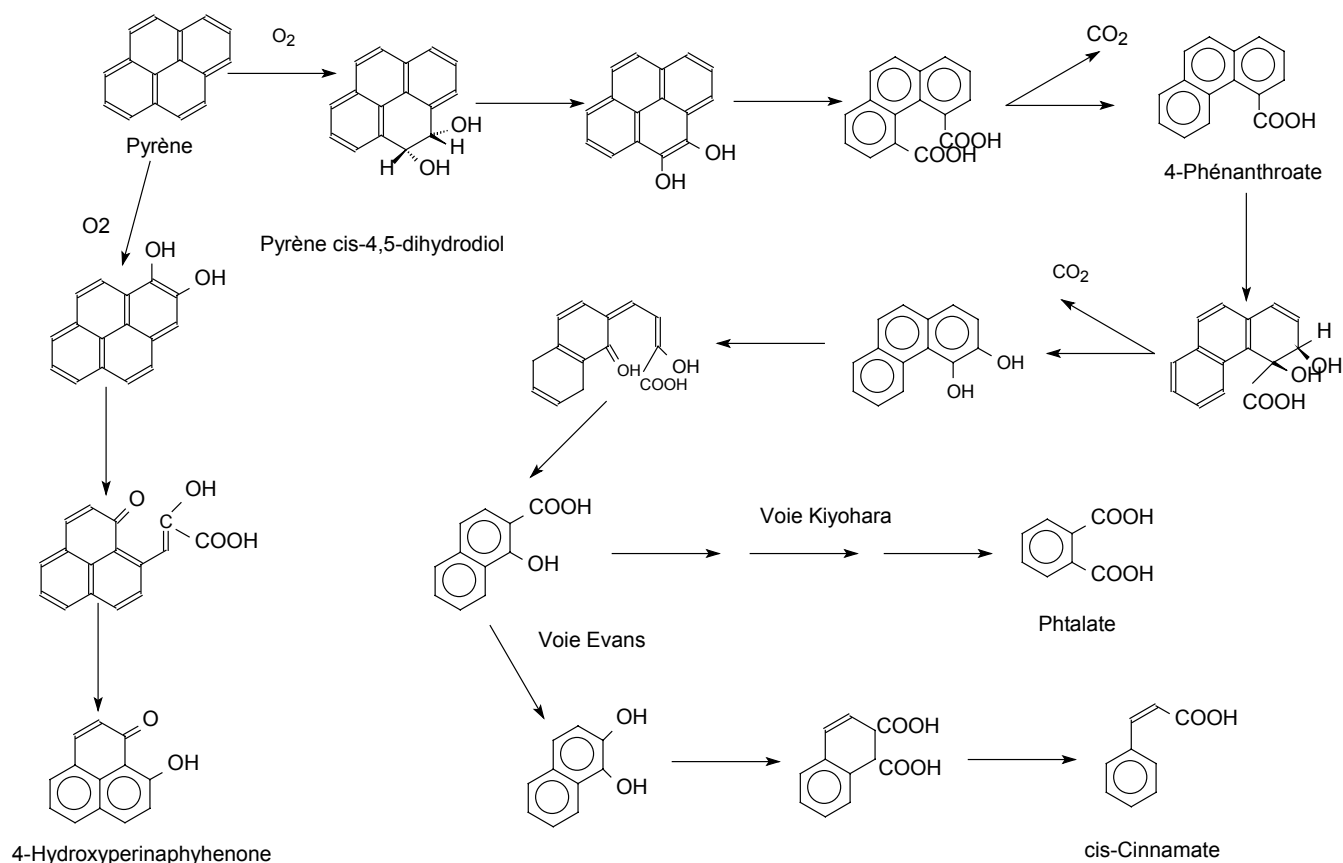
**Figure C1.** La voie métabolique de dégradation du Naphtalène par *Pseudomonas sp* et *Acinetobacter calcoaceticus* (Sutherland et al., 1995).

Les voies de dégradation pour les HAPs avec trois cycles, comme l'acénaphthylène, le fluorène, l'anthracène et le phénanthrène suivent le même modèle avec action des dioxygénases pour former des dihydrodiols. L'anthracène est métabolisé par *Pseudomonas aeruginosa* selon le même schéma (figure C2).



**Figure C2.** La voie aérobie de dégradation bactérienne de l'anthracène par *Pseudomonas aeruginosa* (Sutherland et al., 1995).

Actuellement, les voies de dégradation pour les HAPs de gros poids moléculaire tels que le fluoranthène, le pyrène, le benzo[a]anthracène, le chrysène, le benzo[a]pyrène ont été moins étudiées, relativement peu de données existent sur les bactéries qui sont capables de les dégrader (Juhász and Naidu, 2000), mais divers auteurs ont démontré que leurs voies métaboliques ressemblent à celles du naphthalène avec incorporation initiale d'une molécule de dioxygène par une dioxygénase suivie d'une dégradation en chaîne des cycles benzéniques. Le pyrène est ainsi catabolisé par *Mycobacterium spp.* pour produire du CO<sub>2</sub> (figure C3). (Heitkamp et al., 1988 ; Boldrin et al., 1993).



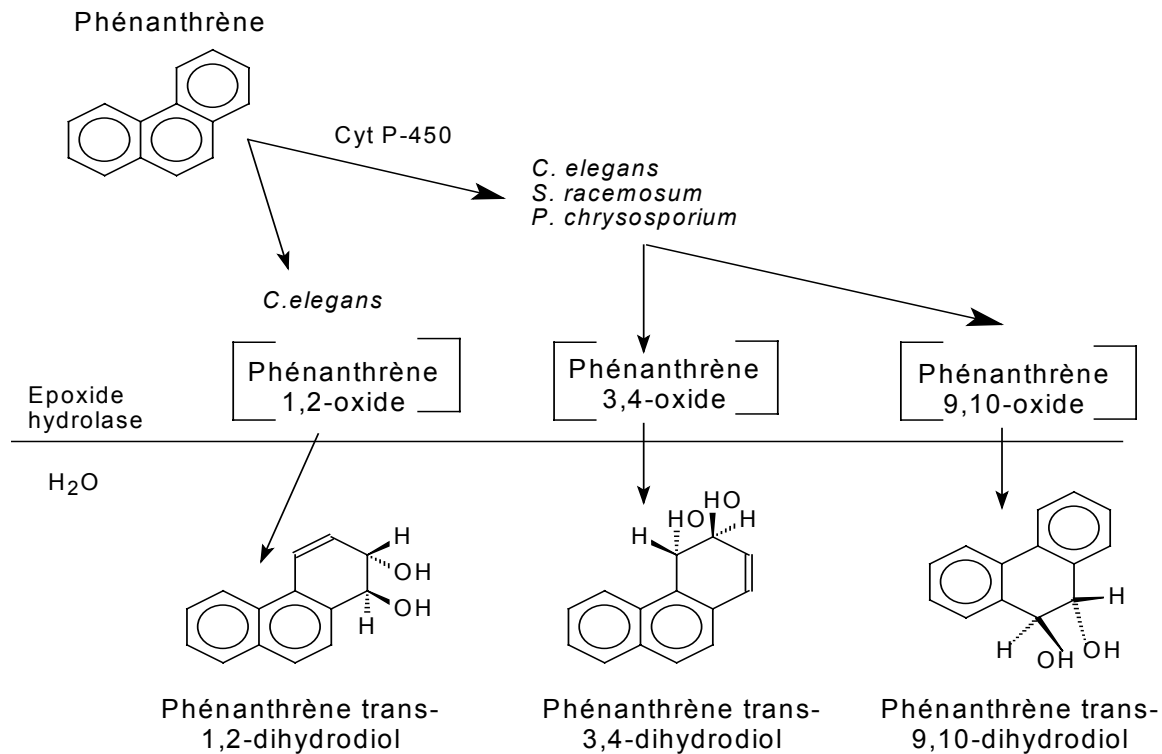
**Figure C3.** La voie aérobie de dégradation bactérienne du Pyrène par *Mycobacterium* spp (Sutherland et al., 1995).

Le benzo[a]pyrène est métabolisé avec difficulté, dû à sa faible solubilité dans l'eau, sa forte énergie de résonance et sa toxicité (Cerniglia, 1992 ; Wild and Jones, 1993). Kelley et al. (1993) ont montré que la dégradation du benzo[a]pyrène par *Mycobacterium* sp, en mélange avec six autres HAPs est insuffisante. *S. paucimobilis* peut toutefois dégrader les HAPs de cinq cycles comme le dibenzo[a,h]anthracène et le benzo[b]fluoranthène avec des rendements respectifs de 7,5% à 33%.

### C.1.1.2 Voies biologiques fongiques

Certains champignons (*Cunninghamella elegans*, *Penicillium* sp, *Aspergillus* sp) produisent des cytochromes P450 monooxygénases qui leur permettent de transformer un certain nombre de molécules y compris les HAPs.

Ces monooxygénases transforment directement les HAPs par incorporation d'une molécule d'oxygène en formant un trans-dihydrodiol-HAP. La figure C4, montre le métabolisme du phénanthrène par différentes espèces de champignons. Le phénanthrène est métabolisé via la production de trans-1,2-, trans-3,4-, et trans-9,10-dihydrodiols et d'un conjugué glucoside (Cerniglia and Yang, 1984 ; Cerniglia et al., 1989 ; Sutherland et al., 1995).



**Figure C4.** Métabolisme du phénanthrène par différentes espèces de champignons (Sutherland et al., 1995).

La production d'enzymes extracellulaires à l'action peu spécifique permet de transformer aussi bien les plus gros HAPs que les plus légers, les différences de potentiel de dégradation étant fonction des activités métaboliques bactériennes (Gramss et al., 1999). En effet, ces champignons ne se développent qu'en présence d'une source de carbone annexe et ne participent le plus souvent qu'à un cométabolisme des HAPs (Sutherland et al., 1995).

Toutefois, Salicis et al. (1999) et Ravelet et al. (2000) ont récemment montré la capacité de certains Deutéromycètes des genres *Aspergillus sp.*, *Penicillium sp.* et

*Rhizopus sp.* d'utiliser le fluoranthène et le pyrène comme seules sources de carbone et d'énergie.

Une autre famille de champignons, dit de la pourriture blanche participent à la dégradation des HAPs en milieu naturel. Les principales espèces (*Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Pleurotus ostreatus* et *Bjerkandera sp.*) excrètent les lignines peroxydases dans le milieu, lesquelles créent une double liaison entre un atome de carbone du cycle benzénique et un atome d'oxygène, formant une quinone (Boyle et al., 1998 ; Harayama, 1997 ; Kotterman et al., 1998 ; Mercier, 1998 ; Rama-Mercier, 1998). Certains champignons dits de la pourriture blanche (*Pycnoporus cinnabarinus*, *Bjerkandera adusta* et *Pleurotus ostreatus*) produisent, les laccases (Mercier, 1998 ; Rama et al., 1998 ; Schützendübel et al., 1999). Sous l'action de l'ensemble de ces enzymes, la transformation initiale des HAPs augmente significativement leur biodégradabilité, l'attaque du cycle par les systèmes enzymatiques bactériens étant facilitée par la présence d'un groupe réactif (quinone) (Gramms et al., 1999 ; Kotterman et al., 1998).

Il existe d'autres familles de microorganismes capables de transformer ou dégrader les HAPs. Il a notamment été montré que certaines algues unicellulaires pouvaient métaboliser les plus petits HAPs (naphtalène). De même, Romero et al. (1998) ont isolé des souches de levure (*Rhodotorula glutinis*) utilisant le phénanthrène comme seule source de carbone et d'énergie. Le rôle de ces microorganismes dans le catabolisme des HAPs au sein d'écosystèmes complexes reste encore mal connu (Kirso et Irha, 1998; Semple et al., 1999).

### **C.1.2 Biodégradation anaérobie des HAPs**

La biodégradation des HAPs par voie anaérobie est moins étudiée. Longtemps considérée comme irréalisable, les récents résultats montrent qu'il y a un potentiel réel des flores anaérobies à dégrader ces composés.

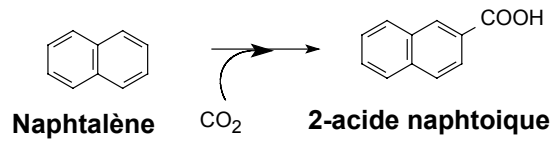
### **C.1.2.1 Conditions dénitrifiantes**

Mihelcic et Luthy, (1988) ont mis en évidence la dégradation du naphthalène et de l'acénaphthène, sous conditions dénitrifiantes en aquifères et sols pollués. La minéralisation a été confirmée par la production de  $^{14}\text{CO}_2$  à partir de  $^{14}\text{C}$ -naphthalène : près de 90% des HAPs peuvent être minéralisés en  $\text{CO}_2$ , mais aucune donnée n'existe sur les intermédiaires (Holliger et Zehnder, 1996). D'autres études plus récentes ont confirmé que les HAPs peuvent se dégrader en absence d'oxygène si le nitrate est disponible comme accepteur d'électrons (Coates et al., 1996 ; Coates et al., 1997 ; Rockne et Strand, 1998 ; Rockne et Strand, 2001). Ainsi, les conditions de réduction des nitrates paraissent favorables à la dégradation des HAPs.

### **C.1.2.2 Conditions sulfato-réductrices**

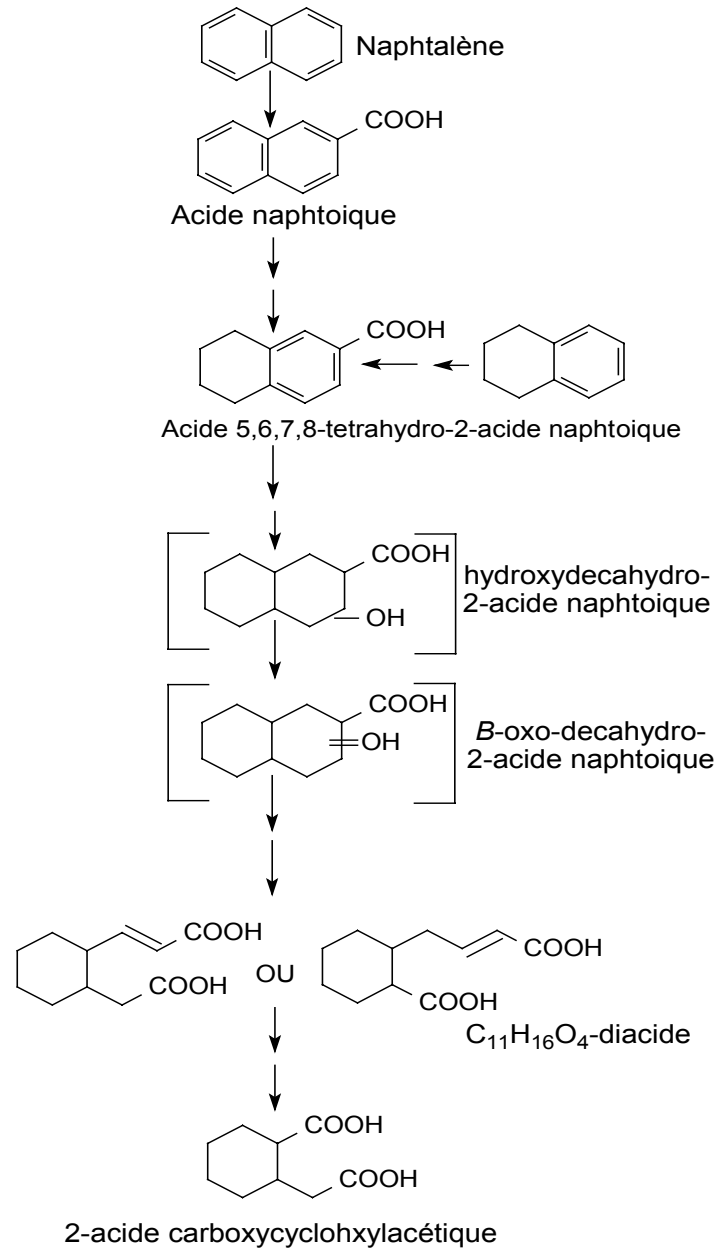
Plus récemment, la dégradation des HAPs sous conditions sulfato-réductrice a été démontrée (Bedessem et al., 1997; Coates et al., 1996, 1997; Zhang et Young, 1997). Ces auteurs ont montré une biodégradation significative du naphthalène, du phénanthrène et du fluoranthène dans le cas de sédiments marins contaminés. Les études de Chang et al. (2001) mettent en évidence le potentiel de dégradation anaérobie du phénanthrène par des bactéries sulfato-réductrices dans des sédiments.

Les premiers résultats sur les métabolites de la dégradation du naphthalène furent publiés en 1997 (Zhang et Young, 1997). Les auteurs ont travaillé sur la biodégradation du naphthalène et du phénanthrène sous condition sulfato-réductrices. Les intermédiaires identifiés sont : l'acide 2-naphtoïque et l'acide phénantroïque. L'étape initiale de dégradation correspondait à l'incorporation d'un groupe chimique réactif par carboxylation (figure C5) ou par scission d'une molécule d'eau (hydroxylation).



**Figure C5.** Activation de la réaction de dégradation anaérobie du naphtalène par l'addition de CO<sub>2</sub> (Meckenstock et al., 2000).

Le cycle non substitué est alors à son tour réduit avec des hydrogénations successives permettant d'obtenir un carboxylate, qui est minéralisé (Zhang et al., 2000 ; Meckenstock et al., 2000 ; Annweiler et al., 2000; Morasch et al., 2000). La figure C6 montre la voie réductrice de la biodégradation du naphtalène avec les intermédiaires suivants : l'acide 2- naphtoiq, le 1,2,3,4-tetrahydro-acide-2-naphtoiq, le 5,6,7,8-tetrahydro-2-acide naphtoiq, l'hexahydro-2-acide naphtoiq, l'octahydro-2-acide-naphtoiq, et le decahydro-2-acide naphtoiq.



**Figure C6.** Voie réductrice proposée de la biodégradation du naphtalène (Annweiler, et al., 2002).

Les connaissances acquises sur la biodégradation anaérobie des HAPs ont montré que les microorganismes dégradant peuvent utiliser le naphtalène et le phénanthrène comme seule source de carbone sous conditions sulfato-réductrices ou nitrate-réductrices. Le cas des HAPs avec trois ou plusieurs cycles est moins clair, soit ils sont utilisés comme seule source de croissance soit ils sont co-métabolisés (Meckenstock et al., 2004).



### **C.1.2.3 Conditions méthanogènes**

Trably (2002) a mis en évidence le potentiel naturel d'élimination de 13 HAPs par des écosystèmes adaptés lors de la digestion anaérobie de boues urbaines naturellement contaminées (pas de dopage des boues) dans des réacteurs continus. Cette disparition semble toutefois fortement liée au taux de réduction des matières sèches laissant supposer que le facteur limitant est la biodisponibilité. Un certain nombre de paramètres fut alors testé afin d'améliorer cette biodisponibilité et donc la biodégradation : augmentation de la température, ajout de surfactants ou de solvants. La température a un effet positif sur l'augmentation de la biodégradation. Par contre les ajouts de surfactants et de solvant entraînent une altération de la biodégradation par perturbation de la flore impliquée (modification radicale des profils microbiens). L'utilisation de molécules marquées au  $^{14}\text{C}$  a permis de montrer que les HAPs étaient réellement dégradés sous conditions anaérobies méthanogènes, sans toutefois montrer la minéralisation totale des HAPs, ni les intermédiaires de la réaction. L'analyse de la population par méthode moléculaire a révélé la présence d'un consortium microbien particulier adapté à la dégradation des HAPs. L'identification des souches a révélé la présence de microorganismes proches de ceux impliqués dans la dégradation de diverses molécules aromatiques.

Dans le même temps, Chang et al. (2002) démontrent sur des cultures discontinues anaérobies inoculées avec des enrichissements issus de sédiments pollués par des HAPs la dégradation de divers HAPs, seul ou en mélange, dans des sols. Le consortium utilisé dans cette étude est capable de biodégrader le phénanthrène, l'acénaphthène, l'anthracène, le fluorène et le pyrène avec des rendements de 80 à 100% en 90 jours. Les conditions sulfato-réductrices semblent être plus favorables à la dégradation des HAPs que les conditions méthanogènes. L'ajout de boues semble être aussi favorable à la biodégradation sans qu'il y ait de réelles mesures des pertes abiotiques par simple adsorption des HAPs ajoutés sur la matière organique des boues. Toujours sur des systèmes discontinus simplifiés et dopés, Chang et al. (2003) ont montré la capacité d'écosystèmes anaérobies à dégrader les HAPs ajoutés seuls ou en mélange en présence de boues urbaines ou industrielles.

Un des résultats intéressants est que les vitesses de dégradation de chaque HAP sont supérieures lorsqu'ils sont ajoutés en mélange, impliquant un effet stimulant du mélange par rapport à la présence d'un seul HAPs.

### **C.1.3 Les facteurs affectant la biodégradation**

#### **C.1.3.1 *Interactions des HAPs avec la matrice solide (notion de biodisponibilité)***

D'une manière générale, les HAPs de faibles poids moléculaires sont plus facilement dégradés que ceux de hauts poids moléculaires (Goodin et Webber, 1995 ; Mueller et al., 1997 ; Potter et al., 1999). La biodégradabilité des HAPs est liée aux caractéristiques et aux capacités métaboliques des écosystèmes, mais aussi dépend de leur biodisponibilité vis à vis des microorganismes susceptibles de les dégrader : les plus petits HAPs étant les plus solubles, ils sont plus accessibles aux microorganismes et donc plus biodégradables (Straube et al., 1999 ; Wild et Jones, 1993). La biodisponibilité des HAPs aux microorganismes est donc le facteur essentiel à prendre en compte lors de l'étude de leur biodégradation en milieu complexe, aussi bien pour les procédés aérobie qu'anaérobie. En effet, dans les cas de faibles concentrations en HAPs (quelques  $\text{mg.kg}_{\text{MS}}^{-1}$  ou quelques dizaines de  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ), les cinétiques de biodégradation sont le plus souvent limitées par des facteurs physicochimiques liés au transfert de matière des HAPs vers les compartiments aqueux, et non par les performances intrinsèques de biodégradation de l'écosystème (Cuny et al., 1999 ; Lamoureux et al., 1999, Leduc et al., 1992 ; Limbert et Betts, 1994 ; Liu et al., 1995 ; Weigand et al., 1999 ; Yeom et Ghosh, 1998 ; Harms et Bosma, 1997). Le transfert de masse possède alors d'autant plus d'influence que la contamination en HAPs est faible et que l'aire spécifique et la concentration en solides sont importantes (Brouwer et al., 1997 ; Johnson et al., 2001 ; Villholth, 1999).

En milieu aqueux, du fait de leurs propriétés hautement hydrophobes, les HAPs sont localisés entre la phase aqueuse et la matière organique, se regroupent d'eux-mêmes à l'intérieur de structures micellaires ou NAPL (Non Aqueous Phase Liquid) par conséquent, ils sont potentiellement peu disponibles à la dégradation microbienne (les bactéries dégradent généralement les composés dissous dans le milieu aqueux). La cinétique de biodégradation est alors limitée par la vitesse de diffusion des HAPs à l'interface de ces systèmes non aqueux (Stelmack et al., 1999).

En milieu complexe comme les sols, la distribution des HAPs est hétérogène : ils peuvent être adsorbés sur les particules organiques, localisés dans des petits pores inaccessibles aux bactéries (Johnsen et al., 2005). La présence de sites spécifiques d'adsorption à l'intérieur de ces pores conduit également à la création de liaisons fortes avec les HAPs qui ne sont pas alors soumis à une loi de diffusion simple (Kohl et Rice, 1999). De plus, les HAPs possèdent une plus forte affinité pour les substances organiques que pour les substances minérales. Leur disponibilité dépend de la richesse de la matrice en composés organiques (Breedveld et Karlsen, 2000b ; Kopinke et al., 2001).

La biodisponibilité des HAPs dépend également du temps de contamination du milieu (Johnson et al., 2001 ; Northcott et Jones, 2001). En effet, des HAPs ajoutés dans des sols déjà contaminés sont plus rapidement dégradés que les HAPs dits, anciens, vraisemblablement plus intimement liés à la matrice (Eggen et Majcherczyk, 1998).

#### *C.1.3.1.1 Effet des surfactants sur la biodisponibilité des HAPs*

Une possibilité pour augmenter la disponibilité des composés organiques hydrophobes est l'application de (bio) surfactants. Ces molécules forment des micelles pour des concentrations supérieures à leur CMC (concentration micellaire critique), à l'intérieur desquels les HAPs sont parfaitement solubles.

La dégradation des HAPs est limitée en milieu aqueux par leur vitesse de diffusion vers les micelles puis dans l'eau, toutefois plus rapide que leur désorption simple du sol vers les compartiments aqueux.

L'ajout de surfactants peut donc posséder soit un effet positif, soit négatif, soit nul sur la dégradation des HAPs. Différentes études montrent qu'en conditions de laboratoire, les surfactants anioniques (Dowfax, 8390) et non-ioniques (Triton X100, Tergitol NP10, Tyloxapol, Brij 35....) affecteraient l'adhésion des microorganismes aux micelles et inhiberaient leur croissance mais ne présenteraient pas de réelle toxicité, contrairement aux surfactants cationiques, plus toxiques mais possédant une plus grande efficacité de solubilisation des HAPs (Boonchan et al., 1998. Dur et al., 1999).

#### **C.1.3.2      *Effet de la température et pertes abiotiques***

L'effet de la température représente un facteur primordial concernant l'amélioration de la diffusion des HAPs en milieu complexe étant donné que la solubilité des composés, les coefficients de diffusion et les vitesses de diffusion au sein du support sont fortement liés à la température (Ghosh et al., 2001; Zhang et al., 1995). De même, les coefficients de partage carbone organique (Koc) indicateur de la répartition des HAPs dans la matière organique sont très sensibles à la température (Krauss et Wilcke, 2001). Cependant, l'influence de ce paramètre augmente également significativement les pertes abiotiques par volatilisation pour les plus petits HAPs, celles-ci pouvant représenter la majorité des pertes pour les HAPs de moins de 4 cycles (Leduc et al., 1992 ; Vergé-Leviel, 2001). Ces pertes peuvent même devenir majoritaires (jusqu'à 90%) pour des HAPs comportant 2 à 3 cycles benzéniques. D'autres phénomènes non biologiques peuvent être à l'origine des pertes dans des milieux complexes, la photolyse, même pour de faibles intensités de lumière, ou des réactions d'estérification dues à la présence de radicaux libres dans le milieu (Berstein et al., 1999 ; Matsuzawa et al., 2001 ; Wang et al., 1999).

Il faut de plus considérer que les mécanismes de biodégradation des HAPs sont affectés par des aspects physico-chimiques comme l'hydrophobicité des molécules et leur distribution dans les compartiments aqueux-solides.

#### **C.1.4 Conclusion**

La biodégradation des HAPs peut être réalisée aussi bien par voie aérobie que par voie anaérobie. Le facteur limitant dans tous les cas est la biodisponibilité de ces composés fortement hydrophobes. Les plus petites molécules sont généralement plus facilement biodégradables que celles de plus haut poids moléculaire.

## **C.2 VOIES PHYSICOCHEMIQUES**

Les procédés biologiques pour l'élimination des HAPs (dégradation métabolique par quelques espèces de microorganismes) ont montré leurs limites. Les meilleurs résultats de dégradation sont obtenus pour les HAPs les plus petits, quelle que soit la voie (aérobie ou anaérobie). Il faut envisager l'application de nouvelles technologies pour la dégradation des HAPs. Les procédés physicochimiques (réactif de Fenton, ultrasons, ozone, UV) représentent une bonne alternative en raison de leur possibilité de générer des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  qui présentent un fort pouvoir oxydant. Mais leur limite réside aussi dans la potentielle production d'intermédiaires toxiques.

### **C.2.1 Méthode Fenton**

La méthode de Fenton ou l'oxydation au peroxyde d'hydrogène catalysée par le fer ferreux peut être utilisée pour la dégradation des HAPs. Ce réactif permet la formation en milieu aqueux de radicaux hydroxyles (équation 1), entités fortement oxydantes et susceptibles de dégrader des polluants persistants tels que les HAPs.



Les radicaux hydroxyles formés oxydent les composés organiques soit par l'élimination d'hydrogène (équation 2) ou par l'addition d'hydroxyles (équation 3).



Les conditions expérimentales sont très importantes : la valeur du pH doit être autour de 3 pour éviter la précipitation de fer, et le rapport des concentrations  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ , doit être optimisé pour éviter la consommation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par les réactions suivantes (selon les équations 4 et 5) :



### **C.2.1.1 Paramètres influençant la dégradation des HAPs**

#### *C.2.1.1.1 Influence de la matrice*

Le réactif de Fenton est efficace pour dégrader les HAPs en **solution aqueuse** (Beltran et al., 1998 ; Flotron et al., 2003). Toutefois, Flotron et al. (2003) ont montré que la dégradation des HAPs par oxydation pouvait être en compétition avec leur adsorption sur les parois du réacteur, cette adsorption pouvant être réduite par l'ajout d'un surfactant ou d'éthanol. Par ailleurs, la présence de matière organique naturelle ou de substances humiques dans les effluents détériore les cinétiques d'oxydation par les radicaux hydroxyles, d'autant plus que la concentration en acides humiques est élevée (Lindsey et Tarr, 2000 ; Beltran et al., 1998). L'effet étant conséquent pour des concentrations supérieures ou égales à 10 mg/L (Beltran et al., 1998). Lindsey et Tarr, (2000) expliquent cette inhibition par une diminution de la concentration en radicaux hydroxyles à proximité des HAPs.

La dégradation des HAPs dans **des sols ou des boues** contaminés est également étudiée (Nam et al., 2001, Watts et al., 2002, Bogan et Trbovic, 2003, Flotron et al., 2005). Tous ces travaux mentionnent des conditions d'oxydation fortes avec des concentrations en peroxyde d'hydrogène pouvant atteindre 15 M (Watts et al., 2002). Ces auteurs affirment que, avec de telles concentrations, les molécules de benzo[a]pyrène adsorbées sur les sols peuvent être minéralisées sans désorption préalable. En revanche, travaillant avec une concentration de 0,4M de peroxyde d'hydrogène mais en large excès par rapport à la concentration en HAPs, Flotron et al. (2003) soulignent l'importance de l'étape de désorption des HAPs initialement adsorbés sur des **boues**.

Nam et al. (2001) obtiennent de meilleurs taux de dégradation dans un sol modèle dopé que dans un sol naturellement contaminé. Ils expliquent cette différence par la présence d'autres composés organiques (autres polluants et substances humiques) en compétition avec les HAPs qui peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles. L'effet négatif croissant avec la concentration en carbone organique du sol a également été montré par Bogan et Trbovic, (2003) mais uniquement pour les concentrations en carbone organique supérieures à 5%. Pour des concentrations inférieures à 5%, les HAPs sont adsorbés sur les micropores et sont moins disponibles que lorsqu'ils sont adsorbés sur les substances humiques.

Flotron et al. (2005) présentent l'oxydation d'HAPs (benzo[a]pyrène, fluoranthène, benzo[b]fluoranthène) dans des échantillons **de sols, sédiments et boues** et confirment l'importance de l'effet matrice. Dans des échantillons naturellement contaminés, des taux d'élimination compris entre 36 et 48% ont été obtenus sur les boues (36 % de matière organique). Dans les sédiments (10% de matière organique) uniquement le benzo[b]fluoranthène était dégradé (85%). Aucune dégradation n'a été observée sur les échantillons du sol (4 % de matière organique), confirmant leur forte adsorption dans les micropores. En revanche, dans des échantillons dopés, le taux d'élimination des HAPs était plus faible pour les boues que pour les sols et sédiments, soulignant à nouveau l'importance des matières organiques dissoutes.

*C.2.1.1.2 Influence des concentrations en peroxyde d'hydrogène et fer-ferreux et de leur rapport*

Une oxydation optimale des composés organiques peut être obtenue si la consommation des radicaux hydroxyles est limitée (réactions 4 et 5). Les travaux de Beltran et al. (1998) sur la dégradation de 3 HAPs (acénaphène, fluorène et phénanthrène) en solutions aqueuses, indiquent une concentration optimale  $\text{H}_2\text{O}_2$  de l'ordre de  $10^{-3}$  M pour une concentration de  $7 \times 10^{-5}$  M pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$ . En effet, les molécules de peroxyde d'hydrogène agissent comme initiateurs de radicaux hydroxyles mais aussi comme inhibiteur de radicaux si leur concentration est trop élevée. En revanche, Watts et al. (2002) appliquent des concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  très élevées (15 M) pour oxyder le benzo[a]pyrène adsorbé dans des sols. La concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$  associée était égale à  $6,6 \times 10^{-3}$  M pour un sol constitué de sable (silice) tandis que le traitement d'un sol limoneux n'a pas nécessité l'ajout de  $\text{Fe}^{2+}$  naturellement présent. La même observation a été faite par Flotron et al. (2005) pour diverses matrices solides (sols, boues et sédiments).

Nam et al. (2001) ont retenu un rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$  égal à 10:1 pour dégrader les HAPs présents dans des sols.

*C.2.1.1.2 Influence du pH*

Généralement, la réaction doit être contrôlée à un pH de 2-3 pour éviter la précipitation de sels (Kuo, 1992). Nam et al. (2001) montrent de meilleurs résultats à pH acide (2-3) qu'à un pH proche de la neutralité. En revanche, Beltran et al. (1998) conseillent un pH initial égal à 7 pour la dégradation des HAPs en solution aqueuse. Lorsque le pH est inférieur à 7, la formation de radicaux hydroxyles diminue tandis que des valeurs supérieures favorisent l'oxydation par l'oxygène dissous plutôt que celle par le peroxyde d'hydrogène. Dans d'autres études (Watts et al., 2002 et Flotron et al., 2005), les auteurs travaillent sans ajuster le pH et obtiennent de bonnes minéralisations du benzo[a]pyrène, fluoranthène, et du benzo[b]fluoranthène respectivement.



#### **C.2.1.1.3 Influence de la masse moléculaire des HAPs et de leur structure**

Travaillant sur le sol d'un site industriel contaminé, Nam et al. (2001) ont observé de meilleurs taux de dégradation des HAPs de faibles masses moléculaires (80 % pour les composés à 2 ou 3 cycles contre 20% pour les composés à 4 et 5 cycles).

Après l'étude de leurs cinétiques d'oxydation par le système de Fenton en solution aqueuse et de leurs cinétiques d'adsorption sur les parois du réacteur, Flotron et al. (2005) obtiennent le classement de réactivité décroissante : benzo[a]pyrène > fluoranthène > benzo[b]fluoranthène. Ils justifient ce classement par une structure aromatique du premier composé alors que les 2 derniers contiennent un cycle à 5 carbones plus difficilement oxydable. Cette observation se retrouve également dans le classement de réactivité en solution aqueuse obtenu par Beltran et al. (1998): phénanthrène (aromatique) > fluorène (1 cycle à 5 atomes de carbone) > acénaphthène (1 cycle à 5 atomes de carbone).

#### **C.2.1.2 Voies de dégradation des HAPs**

Certains travaux identifient les produits de la dégradation des HAPs. Beltran et al. (1998) identifient les intermédiaires de la dégradation du fluorène (anhydride phtalique, dibenzofurane, 9-fluorénone, 9-fluorénol), du phénanthrène (9-phenanthréol) et de l'acénaphthène (anhydride phtalique, 2(H) 2-one-3,4-dihydro 1-benzopyrène, 2-éthyl-1-naphtalénol et 0-hydroxybiphenyl). Flotron et al. (2005) tentent d'identifier les produits d'oxydation du fluoranthène et du benzo[a]pyrène en solution aqueuse, ils observent en chromatographie un faible nombre de produits dont la polarité est supérieure à celle des composés parents indiquant l'introduction d'atomes d'oxygène dans les molécules. Un dérivé di-hydroxylé du benzo[a]pyrène a été identifié.

### **C.2.1.3 Conclusion**

La dégradation des HAPs par la méthode de Fenton semble efficace en solution mais nécessite de plus fortes concentrations de réactifs lorsque les HAPs sont adsorbés sur des sols, des sédiments ou des boues. On peut noter de plus fortes réactivités pour les HAPs de faible masse moléculaire et ne comprenant pas de cycles à 5 carbones. Il faut en outre souligner la forte réactivité du benzo[a]pyrène.

### **C.2.2 Ultrasons**

Les ultrasons peuvent être utilisés pour la dégradation des HAPs en solution. Mais en raison de leur faible solubilité dans l'eau, les essais sont réalisés sur des solutions aqueuses très diluées (Little et al., 2002 ; Taylor et al., 1999 ; Laughrey et al., 2001 ; Wheat et Tumeo., 1997) ou dans des mélanges solvant/eau en diverses proportions. Les solvants utilisés sont l'éthanol (Park et al., 2000), le benzène (Park et al., 2000), l'acétonitrile (Psillakis et al., 2003, 2004).

La sonication favorise la formation de bulles de cavitation dans le liquide (Gonze, 2000). Ces bulles grossissent, vibrent et finissent par imploser violemment lorsqu'elles atteignent une taille critique, ce qui entraîne des phénomènes de turbulence et de forts cisaillements au sein du liquide se traduisant, localement, par de fortes élévations de température et de pression. Comme conséquence de ces phénomènes, il est possible d'observer des réactions radicalaires, des phénomènes de combustion, de pyrolyse ou d'oxydation supercritique (Taylor et al., 1999). Les hautes fréquences favorisent les réactions radicalaires tandis que les basses fréquences favorisent les phénomènes mécaniques et physiques (Gonze et al., 1999).

Dans les procédés d'ultrasons se distinguent trois zones avec différentes réactivités (Laughrey, 2001):

1) la première, se trouve dans la bulle de cavitation (phase gazeuse), siège de fortes températures (3000 à 5000K) et pression (500 à 10000 atm, Taylor et al., 1999). Dans cette région s'effectue la décomposition thermique de l'eau, avec production d'atomes d'hydrogène et de radicaux hydroxyles hautement réactifs. Les réactions de pyrolyse des polluants peuvent également se produire.

2) la deuxième est l'interface gaz-liquide localisée autour de la bulle de cavitation. Cette région contient une concentration significative de radicaux hydroxyles.

3) la troisième est la solution, où se trouve la plus faible réactivité.

La plupart des auteurs attribuent la dégradation des HAPs aux mécanismes radicalaires (Wheat et Tumeo, 1997; Park et al., 2000; Laughrey et al., 2001 ; Taylor et al., 1999 ; Psillakis et al., 2004) ou aux mécanismes thermiques pour les HAPs semi-volatils pouvant pénétrer dans les bulles de cavitation (Psillakis et al., 2004).

L'initialisation des réactions radicalaires se fait par la sonolyse de l'eau (Chitra et al., 2004).



Les réactions de propagation s'écrivent :



Les réactions de terminaison sont :



### **C.2.2.1 Paramètres influençant la dégradation des HAPs**

#### *C.2.2.1.1 Fréquence des ultrasons*

Alors que la plupart des études sont menées à faibles fréquences (20 ou 30 kHz, Wheat et Tumeo, 1997; Park et al., 2000 ; Laughrey et al., 2001 ; Taylor et al., 1999 ; Little et al., 2002), Psillalakis et al. (2004) soulignent l'amélioration de la dégradation des HAPs avec l'augmentation de la fréquence des ultrasons de 24 à 80 kHz.

#### *C.2.2.1.2 Concentration des radicaux hydroxyles*

Park et al. (2000) ont montré l'effet positif, sur la dégradation d' HAPs (1-methylnaphtalène, anthracène, phénanthrène, pyrène, 1,1,2-benzopérylène et coronène) de l'augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles. Celle-ci a été réalisée par ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , par diminution des ratios solvant/eau ou par augmentation de la puissance des ultrasons (également observé par Psillakis et al. 2004).

#### *C.2.2.1.3 Influence du pH*

En solutions acides les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  ont un fort potentiel d'oxydation. Le potentiel d'oxydo-réduction est  $E^0=+1,8$  V en solutions neutres ( $\text{OH}^\bullet + e^- \longrightarrow \text{OH}^-$ ) et +2,7 en solutions acidifiés ( $\text{OH}^\bullet + \text{H}^+ + e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) (Klaning et al., 1985).

Park et al. (2000) ont montré que la dégradation du méthylnaphtalène est supérieure à pH = 2 (75%) que sous des conditions basiques (pH=12, 50% de dégradation).

#### *C.2.2.1.4 Influence de la température*

Little et al. (2002) ont montré que, dans la dégradation de phénanthrène, la température joue un rôle important. Alors que ce composé n'était quasiment pas dégradé à 20°C après 4 heures de sonication à 30 kHz, son taux de dégradation a atteint 52% à 30°C et 88% à 40°C. Par ailleurs, Psillakis et al. (2003) ont étudié l'effet de la température lors de la dégradation de 16 HAPs en solution aqueuse. Lorsque la température n'était pas régulée (variation de 25 °C initialement à 51,2 °C après 240 min) le taux d'élimination des HAPs a augmenté par rapport à l'essai régulé à 25°C. Les auteurs ne précisant pas s'il y a des pertes par volatilisation.

#### *C.2.2.1.5 Durée de la sonication*

Le taux d'élimination des HAPs augmente avec la durée de sonication, les cinétiques étant du premier ordre par rapport à la concentration en HAPs (Psillakis et al., 2003 ; Laughrey et al., 2001 ; Taylor et al., 1999 ; Park et al., 2000).

Excepté Taylor et al. (1999) qui reportent des temps de sonication de 5 minutes, les durées varient de 2 à 4 heures.

#### *C.2.2.1.6 Effet de la masse moléculaire des HAPs*

Les HAPs de faible masse moléculaire sont plus facilement dégradés par les ultrasons que les composés de hauts poids moléculaires (Park et al., 2000 ; Psillakis et al., 2003). Selon Psillakis et al. (2003) uniquement les HAPs les plus petits (naphtalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène et pyrène) sont dégradés en 120-180 min sous les conditions de sonication : 80kHz, 130 W/L de densité de puissance, concentration initiale 30µg/L.

#### **C.2.2.1.7**      *Présence d'autres composés dissous*

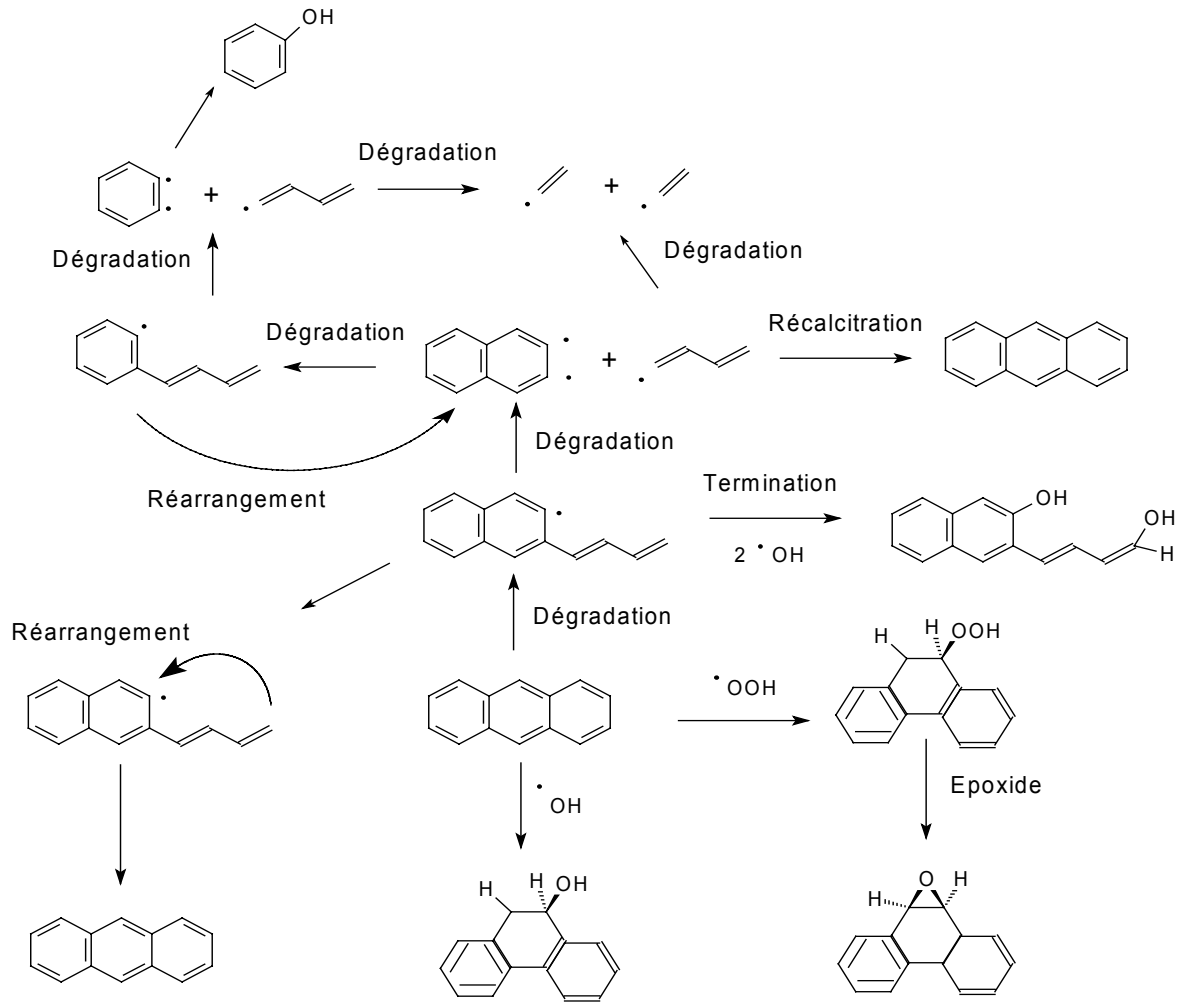
Psillakis et al. (2004) montrent que la présence de butanol (inhibiteur de radicaux libres) réduit considérablement la dégradation des HAPs, confirmant le caractère prépondérant des mécanismes radicalaires.

De plus la dégradation des HAPs a été améliorée par l'addition d'ions ferreux à faible concentration, soulignant l'analogie avec le système de Fenton.

Les travaux de Taylor et al. (1999) et Laughrey et al. (2001) regardent l'effet de la présence de matière organique dissoute (pouvant être présente dans les effluents réels) sur la cinétique de dégradation de 3 HAPs (anthracène, phénanthrène et pyrène). Ils ont montré une forte diminution (d'un facteur 2,3 à 3,7) des constantes de dégradation des HAPs.

#### **C.2.2.2**      *Voies de dégradation des HAPs*

Certains travaux identifient les produits de dégradation des HAPs. Wheat et Tumeo, (1997) reportent que le principal produit de la dégradation du phénanthrène a été le phénanthrènediol. Park et al. (2000) mentionnent que les produits de dégradation du pyrène en solutions méthanol-eau ont été : le tetrahydro-2,5-dimethylfurane, le tetrahydro-2-methylfuranol, le 2,2-diméthyl-3-propyloxirane, le 3,4-dihydro-6-méthyl-2H-pyrane et le 1,2-acide benzenedicarboxylique. Bien qu'ils soulignent qu'elle n'a pas été totalement démontrée, Little et al. (2002) proposent la voie de dégradation du phénanthrène présentée dans la figure C7.



**Figure C7.** La voie de dégradation de Phénanthrène proposée par Little et al. (2002).

### C.2.2.3 Conclusion

Quelques travaux relativement récents ont montré la capacité des ultrasons à dégrader les HAPs en solutions. Toutefois ces procédés nécessitent de très longues durées de sonication, ce qui implique de fortes consommations énergétiques. Ils sont en outre limités pour les HAPs de hauts poids moléculaires et lorsque le milieu contient d'autres composés organiques dissous.

### C.2.3 L'ozonation

L'ozone est un oxydant puissant, instable en milieu aqueux. C'est un composé allotropique (plusieurs formes de résonance), à forte réactivité, possédant les propriétés d'un dipôle. De ce fait, l'ozone a donc une grande capacité d'attaque des composés organiques et des métaux, à l'exception de l'or, du platine et de l'iridium.

L'ozone est un gaz instable s'il est comprimé : il est donc nécessaire de le produire sur le lieu de consommation. L'ozone est produit à partir de l'oxygène :



C'est une réaction endothermique ( $\Delta H_r^\circ = 142,1 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{O}_3$ ), il est nécessaire de lui fournir de l'énergie. La solution réside dans l'utilisation de décharges électriques. Ces dernières ne sont pas sélectives. En effet, d'autres molécules peuvent être oxydées (eau, azote). L'oxydation de l'azote conduit à un composé corrosif et l'oxydation de l'eau à des radicaux hydroxyles. Il est donc préférable d'utiliser de l'oxygène pur et sec.

#### C.2.3.1 Absorption physique de l'ozone

Le premier phénomène qui se présente lors de la mise en contact d'une solution avec l'ozone est le transfert de l'ozone de la phase gazeuse vers la phase liquide.

La théorie du double film de Whitman et Lewis, permet de prédire le mécanisme de passage d'une phase gazeuse à une phase liquide et la détermination de la vitesse de transfert. Selon cette théorie, la vitesse d'absorption dépend de la diffusion du soluté au travers d'un film de gaz et un film de liquide contigu, séparés par une surface que l'on appelle interface gaz-liquide. L'équation de transfert s'écrit :

$$\left( \begin{array}{c} \text{quantité transférée} \\ \text{par unité de temps} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{coefficient} \\ \text{de transfert} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{c} \text{surface} \\ \text{d'échange} \end{array} \right) \times \left( \begin{array}{c} \text{potentiel} \\ \text{d'échange} \end{array} \right) \quad \text{Equation 18}$$

L'équation permet de déterminer la quantité d'ozone transférée par unité de temps (Doré, 1989).



$$N = k_L \cdot a \cdot (C_L^* - C_L) \cdot V \quad \text{Equation 19}$$

où :

a= aire interfaciale spécifique

$C_L$ = concentration en ozone au sein du liquide

$C_L^*$ = concentration en ozone côté liquide de l'interface gaz-liquide

$k_L$ =coefficient de transfert côté liquide

N= quantité d'ozone transférée par unité de temps

V=volume du liquide

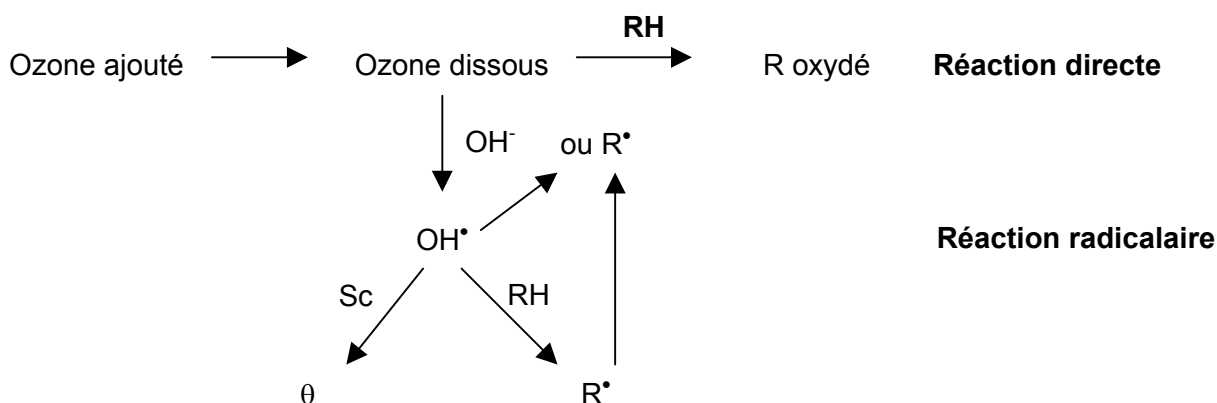
Lorsque l'ozone dissous est consommé par réactions chimiques, le transfert gaz/liquide est amélioré et E est ainsi défini, le facteur d'amélioration du transfert de matière (Gottschalk et al., 2000) :

$$E = \frac{r(O_3)}{k_L \cdot a \cdot (C_L^* - C_L)} \quad \text{Equation 20}$$

où  $r(O_3)$  représente la vitesse de consommation de l'ozone.

### **C.2.3.2 Mécanismes d'action de l'ozone**

L'ozone peut réagir selon deux voies : la voie directe et la voie indirecte. Ces deux types de réactions chimiques sont simultanées. Les propriétés physico-chimiques de l'effluent à traiter déterminent une voie préférentielle, mais les deux mécanismes coexistent.



**Figure C8.** Mode d'action de l'ozone en milieu aqueux (RH=composé à oxyder, R<sup>•</sup>=composé radicalaire, Sc: piège à radicaux, θ : piège à radicaux oxydé), d'après Doré, 1984.

#### C.2.3.2.1 Réactivité par voie directe

Il s'agit de l'action directe de l'ozone, sous forme moléculaire, sur la matière organique. De par ses formes de résonance, l'ozone peut agir comme un dipôle, un agent électrophile, et plus rarement comme un agent nucléophile. Ces réactions directes sont lentes, très sélectives : seules certaines structures chimiques telles que les liaisons insaturées et groupements aromatiques peuvent réagir avec l'ozone moléculaire (Doré et al., 1988). Cette voie réactionnelle est favorisée par les pH acides, et par la présence de pièges à radicaux (carbonates et bicarbonates, ion hydrogène-phosphate).

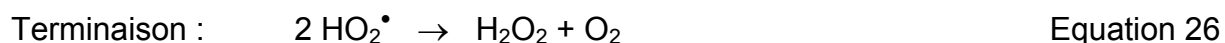
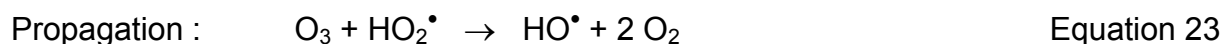
#### C.2.3.2.2 Réactivité par voie indirecte

En solution aqueuse, l'ozone peut se décomposer en espèces radicalaires, suivant les propriétés du liquide. Cette voie réactionnelle est favorisée par un milieu alcalin, et la présence d'initiateurs de radicaux, comme la lumière ultraviolette, certains cations métalliques ou le peroxyde d'hydrogène.

Cette voie réactionnelle est décomposée en trois étapes (la liste des réactions indiquées n'est pas exhaustive) :



Equation 21



Les radicaux libres n'ont pas tous la même affinité pour la matière organique. Le radical hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$  est extrêmement actif ( $E_0 = 2,8 \text{ V ENH}$ ) et le radical superoxyde  $\bullet\text{O}_2^-$  est moyennement actif sur la matière organique. En revanche, les radicaux hydroperoxydes  $\text{HO}_2^\bullet$  et ozonide  $\bullet\text{O}_3^-$  sont peu actifs. Les réactions chimiques sont rapides, mais les radicaux sont peu sélectifs : ils attaquent toute la matière organique.

Pendant l'ozonation des HAPs, peuvent intervenir les réactions directes et radicalaires à pH neutre. La vitesse de la réactions  $r$  est décrite comme (Kornmuller et Wiesmann, 2003 ; Miller et Olejnik, 2004) :

$$r = \frac{-dC_{\text{HAPs}}}{dt} = K_{\text{O}_3} C_{\text{HAPs}} C_{\text{O}_3} + K_{\text{OH}^\bullet} C_{\text{HAPs}} C_{\text{OH}^\bullet} \quad \text{Equation 28}$$

$K_{\text{O}_3}$ , est la constante de la vitesse de la réaction directe,  $K_{\text{OH}^\bullet}$  est la constante de la vitesse de la réaction radicalaire,  $C_{\text{HAPs}}$  est la concentration en HAPs,  $C_{\text{O}_3}$  est la concentration en ozone dissous et  $C_{\text{OH}^\bullet}$  est la concentration des radicaux hydroxyles. La constante de réaction directe  $K_{\text{O}_3}$  est typiquement de l'ordre de  $10^0$ - $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  tandis que la constante  $K_{\text{OH}^\bullet}$  est de l'ordre de  $10^8$ - $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Kornmuller et Wiesmann, 2003).

Dans la pratique, les études cinétiques sont souvent réalisées en présence d'inhibiteurs de radicaux (ter-butanol : Miller et Olejnik., 2004; Beltran et al., 1995 ), à pH acide (Legube et al., 1986) ou en milieu organique (dodécane où la durée de vie des radicaux est très faible Kornmuller et Wiesmann, 2003). L'équation 28 est alors réduite à

$$r = -\frac{dC_{HAPs}}{dt} = k_1 C_{HAPs} \quad \text{Equation 29}$$

avec  $k_1 = k_2 C_{O_3}$

Dans les cas où les deux mécanismes sont susceptibles de coexister à pH neutre (Trapido et al., 1995 ; Legube et al., 1986). l'équation 27 est également utilisée.

L'ordre global de la réaction par rapport aux HAPs est généralement égal à 2, avec des ordres respectifs de 1 par rapport aux HAPs et à l'ozone (Legube et al., 1986 ; Trapido et al. 1995 ; Beltran et al., 1995 ; Beltran et al., 1999).

Toutefois, Kornmuller et Wiesmann, (2003) indiquent, en milieu émulsion huile/eau, une réaction d'ordre 1 par rapport à la concentration en HAPs et d'ordre 0 par rapport à la concentration en ozone, la concentration en ozone n'ayant pas d'influence en conditions optimisées.

Le tableau C2 montre les conditions et constantes de réactions à partir de l'ozonation de HAPs dans l'eau. Ces constantes cinétiques variant dans la gamme  $10^1$ - $10^4 M^{-1} s^{-1}$  sont caractéristiques du mécanisme d'ozonation direct, ce qui est en accord avec les conditions expérimentales. Toutefois, on peut remarquer des constantes très différentes pour un même HAP, notamment le fluorène. Ceci peut s'expliquer par des conditions expérimentales différentes mais aussi par la présence de réactions radicalaires (Kornmuller et Wiesmann, 2003).

**Tableau C2.** Constantes de vitesses de réaction d'ordre 2 des HAPs avec l'ozone en solution aqueuse.

HAPs	C <sub>o</sub> (M)	K, (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Conditions	Référence
Naphtalène	0,4-0,7x10 <sup>-5</sup>	5,5x10 <sup>2</sup>	Solution aqueuse, colonne, semi-continu, V=3L, pH 5,6, T 1°C	Legube et al. (1986)
Fluorène	5,9x10 <sup>-6</sup>	3,06x10 <sup>1</sup>	Solution aqueuse, réacteur complètement mélangé, semi-continu, V=4L, pH 2 (Fluo) et 7 (Ace, Phe), T=20°C, t-butanol	Beltran et al.(1995)
Acénaphthène	16x10 <sup>-6</sup>	1,8x10 <sup>5</sup>		
Phénanthrène	5,1x10 <sup>-6</sup>	2,4x10 <sup>3</sup>		
Fluorène	2,0-4,1x10 <sup>-6</sup>	4,2x10 <sup>3</sup>	Solution aqueuse, colonne, semi-continu, V=1,5L, pH= 6,5, T=20°C	Trapido et al.(1995)
Anthracène	0,15-0,34x10 <sup>-6</sup>	2,7x10 <sup>4</sup>		
Phénanthrène	1,3-5,5x10 <sup>-6</sup>	1,0x10 <sup>4</sup>		
Fluoranthène	0,16-1,1x10 <sup>-6</sup>	9,5x10 <sup>3</sup>		
Pyrène	0,13-0,3x10 <sup>-6</sup>	3,6x10 <sup>4</sup>		
Benzo[a]pyrène	0,05-1x10 <sup>-8</sup>	5,3x10 <sup>4</sup>		
Benzo[ghi]pérylène	4,0-8,5x10 <sup>-10</sup>	8,4x10 <sup>3</sup>		
Fluorène	5,42x10 <sup>-6</sup>	4,5x10 <sup>1</sup>	Solution aqueuse, réacteur complètement mélangé, semi-continu, V=1L, pH 2, T=20°C, 0,02 M t-butanol	Miller et Olejnik. (2004)
Chrysène	5,12x10 <sup>-9</sup>	1,1x10 <sup>4</sup>		
Benzo[a]pyrène	4,76x10 <sup>-9</sup>	3,3x10 <sup>4</sup>		

### C.2.3.3 Mécanismes d'ozonation des HAPs, influence du pH

Comme nous l'avons abordé au paragraphe précédent, le mécanisme direct domine pour l'ozonation des HAPs en solution aqueuse (Rivas et al., 2000 ; Kornmüller et al., 1997 ; Trapido et al., 1995). Ces auteurs n'observent pas d'effets lors de l'addition d'initiateurs de radicaux (peroxyde d'hydrogène ou lumière UV) ou d'inhibiteur (t-butanol) sur la cinétique de dégradation des HAPs. Les cinétiques de réaction sont favorisées à pH acide et suivent le classement suivant pH=4,5 > pH=6,7 > pH= 8,8 (Kornmüller et al.,1997). A pH=11,8 aucune élimination du benzo[k]fluoranthène n'était observée dans les émulsions dodécane/eau (Kornmüller et Wiesmann, 1999). Le classement est légèrement différent pour Trapido et al. (1995) qui observent de meilleures cinétiques de dégradation en milieu neutre (pH=7> pH=3> pH=9). La prépondérance du mécanisme direct est confirmée par Legube et al. (1986) pour les essais en milieu acide. En revanche, ces derniers observent des constantes cinétiques plus élevées à pH neutre qu'à pH acide, montrant la participation des espèces radicalaires.

Finalement pour certains auteurs, les deux mécanismes coexistent à pH=7 (Zeng et al., 2000), à pH=3,7 (Yao et al., 1998a) et quel que soit le pH (Miller et Olejnik, 2004).

#### *C.2.3.3.1 Effet de la matrice*

La plupart des études sur la dégradation des HAPs par ozonation sont réalisées en milieu **liquide**. Certains auteurs travaillent en solutions aqueuses très diluées (concentrations inférieures au seuil de solubilité des HAPs dans l'eau, Legube et al., 1996 ; Haeseler et al., 1993 ; Zeng et al., 2000 ; Rivas et al., 2000). Mais afin de faciliter la solubilisation des HAPs, différents solvants organiques ont été mélangés à l'eau en différentes proportions. Les solvants utilisés ont été le dichlorométhane (Pryor et al., 1983), le méthanol (Corless et al., 1990 ; Jamroz et al., 2003), l'éthanol (Trapido et al., 1995; Miller et Olejnik, 2004), l'acétonitrile (Yao et al., 1998a,b; Luster-Teasley, 2002). L'analyse de ces travaux ne permet pas de dégager l'impact de la présence des solvants sur l'efficacité de l'ozonation des HAPs. Toutefois, Chen et al. (1979) montrent que des produits communs mais aussi des produits différents sont formés en fonction du solvant utilisé (eau, hexane, méthanol).

Marley et al. (1987) étudient l'ozonation des HAPs dans des **films de kérosène**. Ils montrent alors une attaque préférentielle des molécules aromatiques par rapport aux composés aliphatiques. Cette sélectivité de l'ozone pour les HAPs est également citée par Kornmuller et al. (1997) dans des **émulsions dodécane/eau** où le dodécane n'est pas oxydé par l'ozone. Le même groupe d'auteurs (Kornmuller et Wiesmann, 2003) obtiennent des constantes cinétiques pour la dégradation des HAPs dans les émulsions dodécane/eau dans la gamme des valeurs les plus élevées obtenues pour l'ozonation des HAPs en milieu aqueux. Ils montrent en outre que les réactions ne sont pas limitées par le transfert d'ozone.

Très peu d'études abordent l'ozonation des HAPs adsorbés sur un **support solide**. Zeng et Hong (2002) montrent la faisabilité de l'ozonation d'HAPs adsorbés sur des **sédiments**, ceux-ci étant mis en suspension dans de l'eau pour atteindre la concentration de 3% massique.

Outre l'oxydation de 50 à 100% des HAPs en 2 heures d'ozonation, les auteurs soulignent l'intérêt de l'ozonation dans la solubilisation des HAPs dans l'eau par la formation d'intermédiaires comprenant des groupements aldéhydes et carboxyliques.

Travaillant sur le traitement des **sols** contaminés ou dopés en HAPs, Nam et Kukor, (2000) et Goi et Trapido, (2004) montrent que l'efficacité de l'ozonation dépend fortement de la nature de la matrice solide avec un effet négatif dû à la présence de la matière organique, les résultats étant meilleurs sur des échantillons de sable (très faible teneur en matière organique) que sur des échantillons de tourbe.

#### *C.2.3.3.2 Effet de la température*

La plupart des études sur l'oxydation des HAPs sont réalisées à des températures comprises entre 20-25°C (Pryor et al., 1983 ; Cornell et Kuo, 1984 ; Butkovic et al., 1983 ; Trapido et al., 1995; Yao et al., 1998 ; Zeng et al., 2000 ; Calderara et al., 2001). Mais ce paramètre peut avoir une influence. En effet, l'augmentation de la température peut avoir deux effets contraires sur l'efficacité de l'ozonation : diminution de la solubilité de l'ozone dans l'eau et augmentation des constantes cinétiques, la loi d'Arrhénius étant généralement acceptée pour tous types de réactions (Gottschalk et al., 2002; Masschelein, 1991). Ainsi, Kornmüller et al. (1997) montrent que la variation de la température entre 20-40°C n'affecte pas l'ozonation en batch du benzo[k]fluoranthène, l'amélioration de la cinétique d'oxydation étant compensée par la diminution de la solubilité de l'ozone. En revanche, sous conditions continues une dépendance de la température est observée entre 14-48°C. (Kornmuller et al., 1999). Ils observent les meilleures performances d'ozonation aux plus faibles températures, soulignant l'effet limitant de la concentration en ozone dissous dans les émulsions.

En solution aqueuse, dans la gamme de 1 à 20°C, Legube et al. (1986) obtiennent des résultats différents, à savoir une amélioration de l'efficacité avec l'augmentation de la température.

L'énergie d'activation pour l'ozonation du naphthalène en solution aqueuse faiblement acide a été estimée 8 kcal/mole. Miller et Olejnik, (2004) indiquent une énergie d'activation pour l'ozonation du fluorène égale à 51 kJ/mol (pour une température comprise entre 11 et 30°C).

#### *C.2.3.3.3 Dose d'ozone*

La dose d'ozone utilisée dans toutes les études est différente et varie principalement en fonction de la concentration initiale du composé et de la matrice dans laquelle il se trouve. En solution, les doses appliquées sont de l'ordre du milligramme d'ozone par litre et varient entre 0,5 mg/L (Legube et al., 1986) et 500 mgO<sub>3</sub>/L (Yao et al., 1998b). Legube et al. (1986) obtiennent une stoechiométrie de 2 moles d'ozone pour 1 mole de naphthalène soit un ratio 0,75 mg O<sub>3</sub>/mg naphthalène. Yao et al. (1998b) appliquent une gamme d'ozone de 0,04 à 4,7 mol O<sub>3</sub>/mol<sup>-1</sup> pyrène. L'élimination du pyrène est obtenue pour une dose de 1,68 mol O<sub>3</sub>/mol<sup>-1</sup> pyrène soit 0,4 mgO<sub>3</sub>/mg de pyrène. Dans le cas du benzo[a]anthracène (Yao et al., 1998b), l'oxydation a été réalisée à des doses d'ozone variant de 0,29 à 9,88 mol O<sub>3</sub>/mol<sup>-1</sup> HAPs, l'élimination totale du benzo[a]anthracène a été obtenue pour les doses supérieures à 8,2 mol O<sub>3</sub>/mol<sup>-1</sup> (1,7 mgO<sub>3</sub>/mg benzo[a]anthracène). Les auteurs soulignent toutefois la compétition, par rapport à l'ozone, entre les sous-produits d'oxydation et le produit initial.

Les doses appliquées au film de kérosène sont du même ordre de grandeur que les doses appliquées aux solutions (1 à 3,3 mgO<sub>3</sub>/L: Marley et al., 1986), ce qui correspond à un rapport entre les nombres de moles de naphthalène et d'ozone variant de 1 à 4. Les auteurs indiquent un abattement de 88% du naphthalène avec l'utilisation de 1 équivalent d'ozone.

Dans les émulsions huile/eau, Kornmüller et al. (1997) appliquent des doses 40 mgO<sub>3</sub>/L à pH acide ou neutre et 70 mgO<sub>3</sub>/L à pH basique pour dégrader, totalement à pH neutre ou acide, un mélange de 5 HAPs concentrés à 4,1mg/L.



Dans les sédiments, Zeng et Hong, (2002) ont appliqué des doses d'ozone de 8 à 33 mgO<sub>3</sub>/g de sédiment, ce qui correspond à des doses de 0,24 à 1 gO<sub>3</sub>/L de suspension.

Pour les échantillons de sol, Nam et Kukor, (2000) ont appliqué une dose de 33 mgO<sub>3</sub>/g de sol, soit 8 mgO<sub>3</sub>/mg HAPs. A ces doses les HAPs comprenant 2 ou 3 cycles étaient significativement dégradés contrairement aux HAPs à 4 ou 5 cycles. Goi et Trapido, (2004) reportent des taux d'abattement et des doses plus élevées : 24 mgO<sub>3</sub>/mg HAPs éliminés pour les échantillons de tourbe et 7 mgO<sub>3</sub>/mg HAPs éliminés dans les échantillons de sable.

#### *C.2.3.3.4 Effet de la masse moléculaire et de la structure des HAPs*

La comparaison des constantes cinétiques d'ordre 2 déterminées lors de l'ozonation des HAPs dans l'eau conduit aux classements par réactivités décroissantes (le nombre de cycles des HAPs est indiqué entre parenthèses):

Trapido et al. (1995) benzo[a]pyrène (5) > pyrène (4) > anthracène (3) > phénanthrène (3) ≅ fluoranthène(3) > benzo[ghi]pérylène (6) > fluorène (2). Miller et Olejnik, (2003) benzo[a]pyrène (5) > chrysène (4) > fluorène (2). Beltran et al. (1995). acénaphthène (3) > phénanthrène (3) > fluorène (2).

Très peu d'explications concernant ces différences de réactivité sont données. Selon Miller et Olejnik, (2003), les mécanismes de dégradation (direct ou indirect) dépendent de la structure de la molécule. Par exemple, à pH=12, le fluorène n'est dégradé que par les radicaux hydroxyles alors que le mécanisme direct intervient à 40% et 15% pour le benzo[a]pyrène et le chrysène.

Toutefois de plus fortes réactivités pour les composés de plus forte masse moléculaire, excepté pour benzo[ghi]pérylène sont notées.

Comparant la réactivité vis à vis de l'ozone de plusieurs HAPs présents dans des émulsions huile/eau, Kornmüller et al. (1997) proposent le classement suivant : acénaphène (3 cycles) > pyrène (4 cycles) > benzo[a]pyrène et benzo[k]fluoranthène (5 cycles) et phénanthrène (3 cycles).

Ces auteurs concluent qu'il n'existe pas de relation entre réactivité et nombre de cycles ou solubilité des HAPs, c'est la structure moléculaire le facteur le plus important.

En revanche, alors qu'ils travaillaient sur des solutions aqueuses sursaturées (2 g/L d'HAPs dispersés dans l'eau), Haeseler et al. (1993) ont montré que la réactivité était directement liée à la solubilité des HAPs (naphtalène > phénanthrène > pyrène).

Selon Nam et Kukor, (2000) et Goi et Trapido, (2004), l'ozonation des HAPs dans des échantillons de sols a été plus efficace pour les HAPs comprenant deux et trois cycles (naphtalène, fluorène, phénanthrène, anthracène) que pour les composés à 4 ou 5 cycles (pyrène, chrysène et benzo[a]pyrène). Ils soulignent que la désorption des HAPs est l'étape limitante du procédé d'oxydation, ce qui peut expliquer la différence des tendances avec les essais réalisés dans l'eau ne nécessitant pas cette étape de désorption.

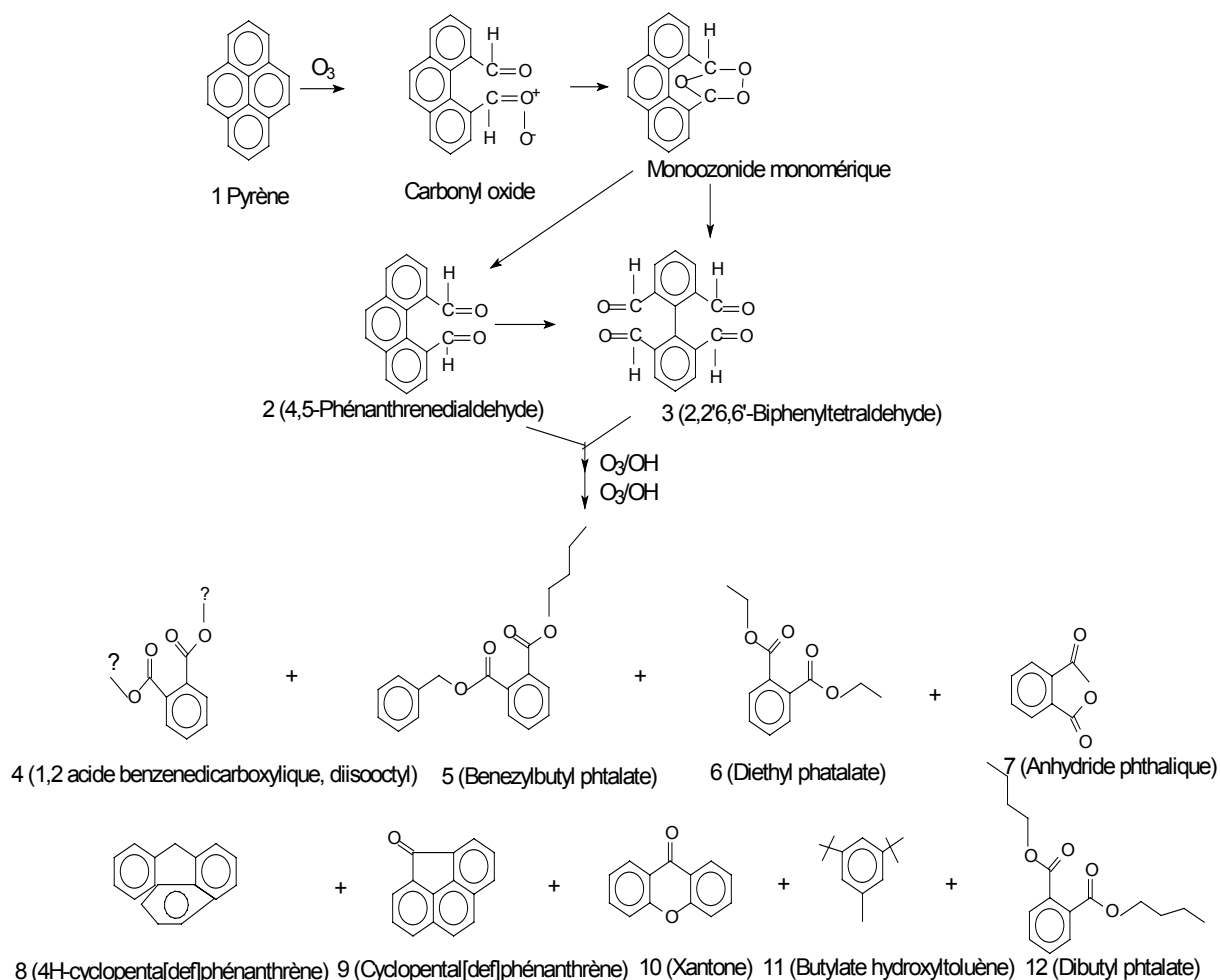
#### **C.2.3.4 Voies de dégradation des HAPs par O<sub>3</sub>**

Le tableau C3 présente un résumé des produits intermédiaires de l'ozonation pour certains HAPs.

**Tableau C3.** Résumé des produits intermédiaires de la dégradation des HAPs par ozonation.

Composé	Conditions	Produits intermédiaires	Référence
Naphtalène	Solution aqueuse (1 à 3,3 mgO <sub>3</sub> /L C <sub>0</sub> =1,6 x 10 <sup>-4</sup> M de naphtalène)	Cis et trans 2-formylcinnamaldehyde	Marley et al.(1987)
	Solution aqueuse (5 mgO <sub>3</sub> /L, C <sub>0</sub> de pyrène de 10-200 µg/L).	9-fluorenone, 9-hydroxyfluorène, 9-carboxyfluorène, 1-carboxyfluorène	Corless et al.(1990)
Pyrène	Solution aqueuse 0,02-2,35 mmol de O <sub>3</sub> , C <sub>0</sub> de pyrène de 0,5 mmol/L.	14 produits : aldéhydes et acides carboxyliques, phénanthrène et bisphényl substitués (4-carboxyl-5-phénanthrène, 2',6,6-biphényltrialdehyde 2-acide carboxylique)	Yao et al. (1998a)
	Solution aqueuse 5mg O <sub>3</sub> /L, C <sub>0</sub> de pyrène de 0,13 mg/L.	4H cyclopental[def]phénanthrène, dibutyl phthalate, xanthone, hénicosane, pyrène, 2,2',6,6'-biphényltetraaldehyde, docosane, tricosane, benzylbutyl phthalate, 4,5-phénanthrènedialdehyde, tetracosane, cyclopental[def]phénanthrène, 1,2-benenedicarboxylique acide, diisooctyl, dibutyl phtalate, pentacosane, hexacosane, 6-propyl tridecane.	Zeng et al.( 2000)
Chrysène	Solution aqueuse 0,41-5 molO <sub>3</sub> /mol de chrysène.	2-(2'-formyl) phényl-1-naphthaldehyde, 2-(2'formyl) phényl-1-acide naphthoïque, 2'-carboxyphényl-1-acide naphthoïque	Luster-Teasley et al.(2002).
Benzo[a]anthracène	Solution aqueuse (0,05, 0,011, 0,20 et 0,42 mmol O <sub>3</sub> ), avec une C <sub>0</sub> du composé de 1mM.	2-(2'-formyl)phényl-3-naphtaldehyde, produits type quinones (benzo[a]anthraquinone, produits de bas poids moléculaire (2-carboxylbenzalhedyde, 2-acide hydroxybenzoïque et acide phtalique).	Yao et al.(1998b).
Benzo[a]pyrène	Emulsions, 20 mgO <sub>3</sub> /L, C <sub>0</sub> de benzo[a]pyrène de 1 mg/L	Ozonide et oxepinone (hydroxy triphénylenol[4,5-cde]oxepin-6-(4H)	Kornmüller et al. (1999).

Yao et al. (1998a) et Zeng et al. (2000) proposent des voies de dégradation pour le pyrène. Nous reportons dans la figure C9, celle proposée par Zeng et al. (2000) qui, ayant utilisé des doses d'ozone plus importantes considèrent l'oxydation des sous-produits. La figure C10 présente la voie de dégradation du benzo[a]anthracène proposée par Yao et al. (1998b).



**Figure C9.** Voie de dégradation de pyrène par ozonation (Zeng et al., 2000).

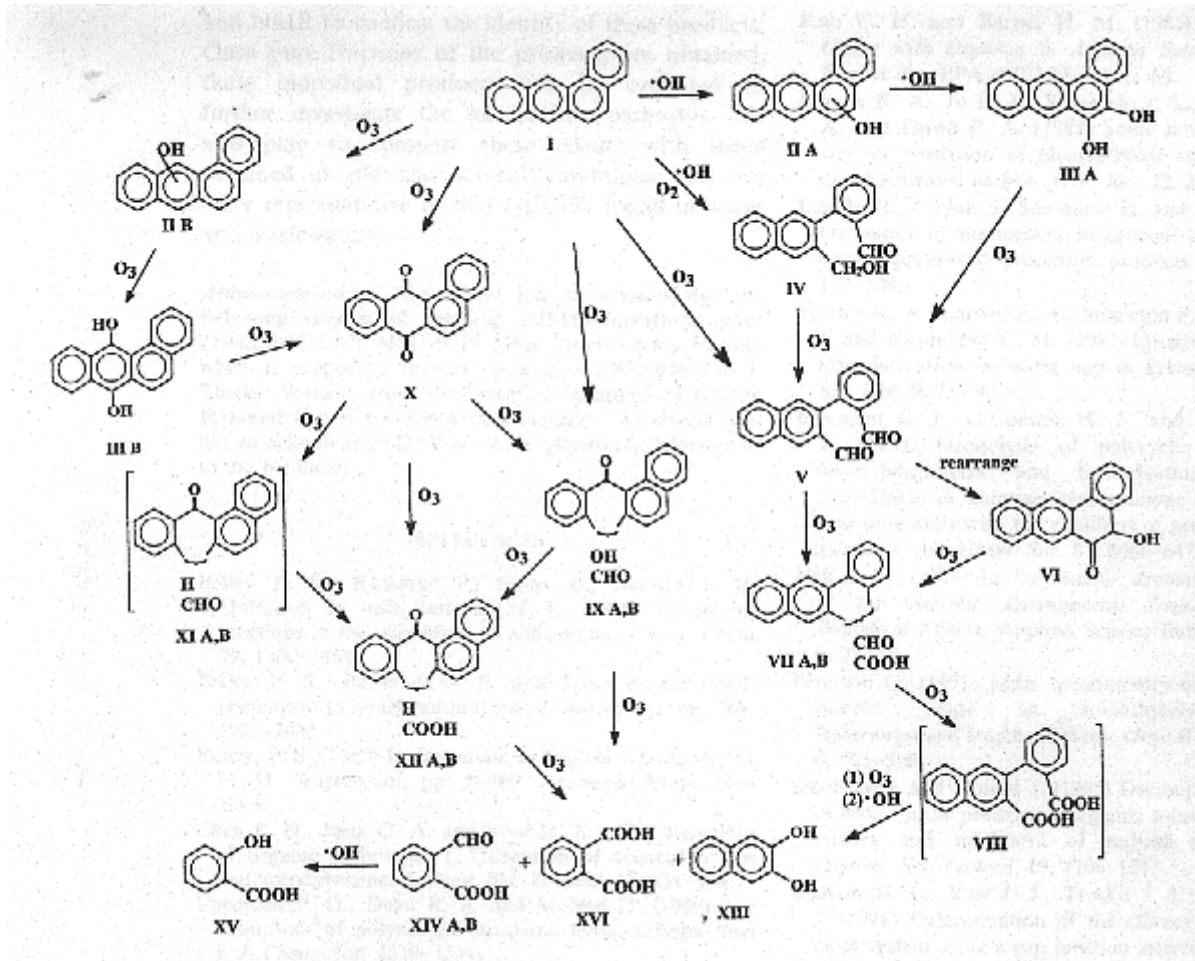


Figure C10. Voie de dégradation de benzo[a]anthracène par ozonation (Yao et al., 1998).

En résumé, il faut retenir l'ouverture des cycles aromatiques ainsi que la production de sous-produits avec des groupements aldéhydes et carboxyliques plus solubles dans l'eau (Zeng et al., 2002).

### C.2.3.6 Test de toxicité des produits de l'oxydation des HAPs

Certains travaux se sont focalisés sur la toxicité des sous produits de l'ozonation des HAPs. Jamroz et al. (2003) déterminent la toxicité du benzo[a]pyrène, du chrysène et du fluorène, et de leurs produits d'oxydation par un test de létalité de *E. coli* et *V. fischeri*. Les résultats montrent que l'oxydation des HAPs n'exerce pas d'effet négatif sur le développement de *E. coli* et *V. fischeri*.

Par ailleurs, pour évaluer les effets du chrysène et leurs produits de l'ozonation, la toxicité a été déterminée avec l'application d'un test non génotoxique qui mesure la communication intercellulaire dans des cellules épithéliales de rats (Luster-Teasley et al., 2002). Les résultats ont montré qu'une faible dose (1,75 molO<sub>3</sub>/mol chrysène) a conduit à une toxicité supérieure à la toxicité du chrysène. Pour des doses plus élevées, la toxicité a diminué et aucune toxicité n'était détectée après ozonation avec 5 molO<sub>3</sub>/mol chrysène.

Dans une autre étude, Haeseler et al. (1993) évaluent les effets écotoxicologiques de l'ozonation de divers HAPs avec un test de bioluminescence. Pour le naphthalène et le phénanthrène la toxicité de l'échantillon augmente avec la dose d'ozone. Toutefois la toxicité des dérivés du naphthalène est plus élevée que celle des dérivés du phénanthrène et atteint 100% d'inhibition lors du test de bioluminescence. En revanche aucune toxicité n'était détectée sur les produits d'oxydation du pyrène.

#### **C.2.3.7 Conclusion**

L'ozonation des HAPs en solutions (aqueuse ou mélanges eau/solvants) a été largement étudiée. Selon les conditions utilisées, les mécanismes d'ozonation directe (très sélective, notamment par rapport aux cycles aromatiques) ou indirecte par les radicaux hydroxyles (très réactifs mais non sélectifs) peuvent intervenir. Toutefois, les différentes réactivités de l'ozone pour les différentes molécules d'HAPs n'ont pas été élucidées.

Les travaux concernant l'ozonation des HAPs en milieux solides (sédiments, sols) sont moins nombreux. Ils mettent en avant l'effet négatif de la présence de substances carbonées sur l'efficacité de l'ozonation des HAPs et la nécessité d'appliquer des doses plus importantes qu'en solutions. De plus, l'étape de désorption ou le transfert des HAPs de la phase solide vers la phase aqueuse semble être le phénomène limitant. Aucune donnée n'est disponible sur l'ozonation des HAPs dans les boues.

#### **C.2.4 Autres techniques appliquées pour l'élimination des HAPs**

En plus des techniques citées ci-dessus, la photodégradation (radiation UV), l'oxydation supercritique et la radiation par les rayons gamma ont été utilisées pour dégrader les HAPs.

La photodégradation (Rivas et al., 2000; Lehto et al., 2003 ; Guieysse et al., 2004) ou photocatalyse (catalysée par  $\text{TiO}_2$ , Wen et al., 2002 ; Krauss et Wilcke, 2002) ou encore les procédés combinés UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (An et Carraway, 2002), UV/ $\text{O}_3$  (Rivas et al., 2000) ont été appliqués à la dégradation des HAPs en **solutions**. Ces procédés sont des techniques d'oxydation faisant intervenir les radicaux hydroxyles. La solution ou effluent traité doit être en fine couche et présenter une forte transmittance des rayons UV (donc une faible turbidité), (Degrémont, 1989). Ces procédés ne semblent donc pas adaptés au traitement des boues. Krauss et Wilcke (2001) ont appliqué la photooxydation aux HAPs adsorbés dans les sols. Ils n'ont observé aucune oxydation de ces composés ni dans un échantillon de sol sec, ni dans un échantillon de sol en suspension. Toutefois, des HAPs mis en contact avec du sable ont pu être dégradés.

D'autres techniques d'oxydation ont été appliquées à l'élimination des HAPs : l'oxydation par le permanganate (Brown et al., 2003), l'oxydation catalytique avec  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{TiO}_2$  (Haihal et al., 2003), l'oxydation supercritique (Lagadec et al., 2000 ; Dadkhah et Akgerman, 2002 ; Kronholm et al., 2002 ; Kronholm et al., 2003)

Finalement, citons les radiations gamma qui ont été efficaces pour le traitement des HAPs dans boues résiduaires (El-Seoud et al., 2004).

### **C.3 COUPLAGE DE PROCÉDES BIOLOGIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES**

Travaillant sur le système de Fenton, Nam et al. (2001) soulignent l'incompatibilité des faibles valeurs de pH avec un couplage avec un traitement biologique. Ainsi, le système de Fenton a été modifié de manière à maintenir le pH proche de la neutralité en utilisant du fer ferrique et des agents chélatants (catéchol ou acide gallique), avec l'objectif de stabiliser la solubilisation des ions ferriques. Les HAPs présents dans un sol contaminé ont été dégradés à 98% (composés à 2 et 3 cycles) ou à 70-85% (composés à 4 et 5 cycles) lors du traitement par la méthode de Fenton modifiée couplée à la biodégradation par un consortium prélevé dans un sol contaminé et enrichi.

Goi et Trapido, (2004) ont appliqué le système de Fenton classique (pH=3) au traitement des HAPs adsorbés dans des échantillons de sols. Toutefois le pH était neutralisé avant la dégradation aérobie. Ces auteurs observent une amélioration de la biodégradation par le prétraitement de Fenton mais cette amélioration est moindre que dans le cas d'un prétraitement à l'ozone. Dans les deux cas, les molécules les plus petites (3-4 cycles) sont mieux dégradées que les plus grosses (5 cycles). Ce résultat est confirmé par Nam et Kukor, (2000) qui utilisent un consortium aérobie adapté à la dégradation des HAPs pour l'étape biologique.

L'efficacité du couplage ozonation/procédé biologique a également été démontrée pour éliminer les HAPs en solution (Zeng et al., 2000) ou dans les sédiments (Zeng et Hong, 2002). La biodégradabilité des échantillons est alors estimée par les mesures des demandes biologiques et chimiques en oxygène.

Finalement, Haeseler et al. (1993) étudient le couplage ozonation/biodégradation aérobie par des bactéries dégradant les HAPs. Le naphthalène ozoné avec une dose élevée (temps d'ozonation de 240 minutes) a été biodégradé tandis que des doses d'ozone plus faibles ont conduit à des produits présentant un effet bactéricide sur l'inoculum.



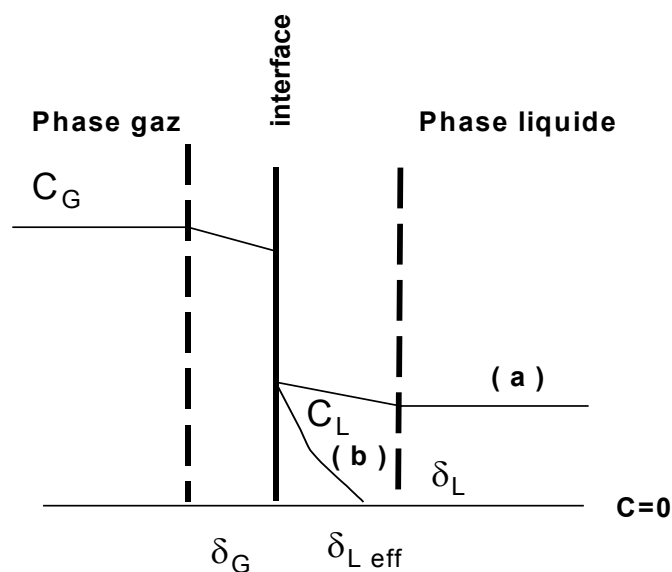
Les produits d'oxydation de phénanthrène ont été partiellement biodégradés, mais ils ont prolongé la phase de latence des bactéries. En revanche, les produits d'oxydation du pyrène ont été complètement biodégradés, et ont réduit la phase de latence.

### **C.3.1 Action de l'ozone sur la matrice boues**

Les boues sont des milieux hautement chargés en composés organiques (tableau A1), la majorité de ces composés est sous forme particulaire mais des composés solubles sont également présents. Selon Déléris (2001, cité par Salhi, 2003), les réactions entre l'ozone et les composés des boues sont plus rapides que le transfert de l'ozone vers la phase liquide.

Les réactions ont donc lieu dans le film liquide et la concentration dans le liquide est quasiment nulle. Cesbron et al. (2003) définissent une couche limite effective (figure C11)  $\delta_{Leff}$  au-delà de laquelle la concentration en ozone est nulle. Les réactions chimiques ont donc lieu uniquement dans cette couche limite. Cesbron et al. (2003) ont montré que l'ozone attaque les composés solubles avant la fraction particulaire.

La présence de composés solubles va donc fixer la taille de  $\delta_{Leff}$  :  $\delta_{Leff}$  va augmenter progressivement avec l'élimination des composés solubles, cette élimination induisant une diminution du facteur d'amélioration du transfert de matière. La matière particulaire peut réagir avec l'ozone lorsque  $\delta_{Leff}$  est suffisamment grand pour que les particules pénètrent dans la couche limite. La compétition entre les fractions solubles et particulaires dépend donc essentiellement de la concentration et de la réactivité des composés solubles et de la taille des particules.



**Figure C11.** Profil d'évolution de la concentration en ozone de part et d'autre de l'interface gaz/liquide.

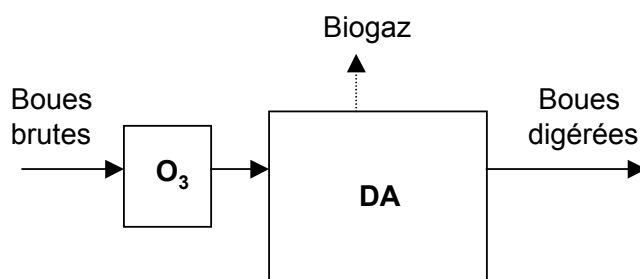
$\delta_G$ , l'épaisseur de la couche limite côté gaz ;  $\delta_L$ , l'épaisseur de la couche limite côté liquide. Le profil (a) est le profil d'ozone dans le cas où le transfert se fait en l'absence de réaction chimique dans la couche limite  $\delta_L$ . Dans le cas (b), des réactions chimiques dans la couche limite accélèrent le transfert d'ozone ; la couche limite apparente, au-delà de laquelle la concentration en ozone devient nulle, est  $\delta_{Leff}$  avec  $\delta_{Leff} < \delta_L$  (d'après Cesbron et al., 2003).

L'effet majeur de l'ozonation des boues est la solubilisation des matières particulaires. Pour des doses inférieures à  $0,15 \text{ gO}_3/\text{gDCO}_{\text{boue}}$ , Salhi, (2003) montre que la solubilisation de la DCO croît linéairement avec la dose d'ozone transférée, le rendement de solubilisation étant identique pour toutes les boues activées testées. Alors qu'ils travaillent avec des doses du même ordre de grandeur et des boues activées ou mixtes, Battimelli et al. (2003) et Weemaes et al. (2000) n'observent pas d'évolution linéaire entre la solubilisation et la dose transférée. Cependant ils mentionnent une minéralisation partielle (perte de DCO totale) à partir de doses de  $0,18 \text{ gO}_3/\text{gMES}$  (Battimelli et al. 2003), ou  $0,05 \text{ gO}_3/\text{gDCO}$  (Weemaes et al. 2000). Utilisant de fortes doses (plus de  $10 \text{ gO}_3/\text{gMVS}$ ), Délérís et al.(2000) ont montré que seulement 4% du carbone particulaire n'était pas affecté et 85% du carbone avait été minéralisé sous forme de  $\text{CO}_2$ . La minéralisation avait débuté avant que la solubilisation soit totale.

Finalement, Salhi (2003) a montré l'existence d'une dose spécifique critique égale à  $0,01 \text{ gO}_3/\text{gDCO}$ . En dessous de cette dose, l'activité bactérienne n'est pas affectée et uniquement les fractions inertes de la boue sont solubilisées par l'ozone. Au dessus de cette dose, il existe une relation linéaire entre le logarithme de la dose transférée et le taux de survie des micro-organismes.

### C.3.2 Couplage ozonation/méthanisation dans le traitement des boues

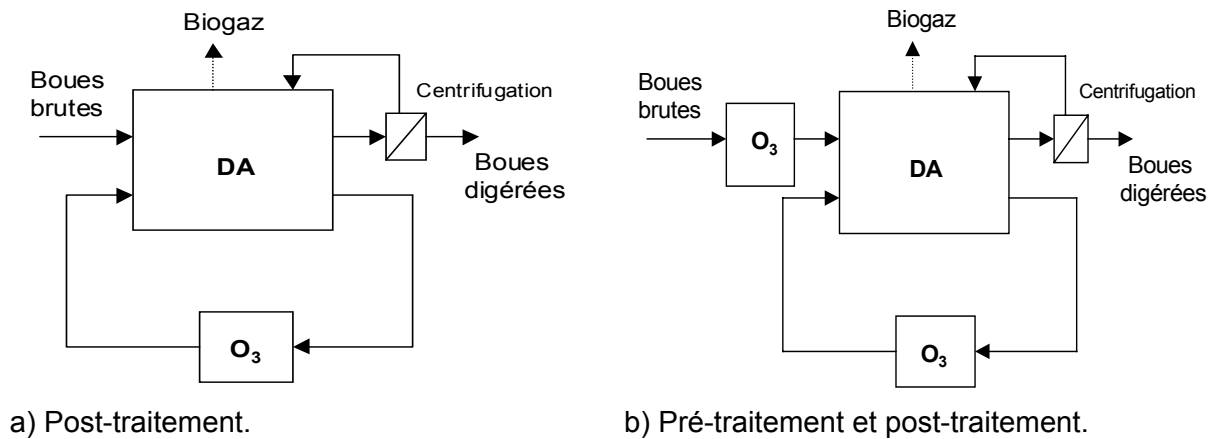
Diverses configurations de couplage entre l'ozonation et la digestion anaérobie des boues ont été étudiées. L'ozonation peut être appliquée en tant que **pré-traitement** de la digestion anaérobie (figure C12). Weemaes et al. (2000) ont opéré cette dernière en système discontinu et ont obtenu une augmentation de la production de méthane de 80% par rapport aux boues non traitées. La dose d'ozone optimale était de  $0,1 \text{ gO}_3/\text{gDCO}$  pour Weemaes et al. (2000) et  $0,2 \text{ gO}_3/\text{gMES}$  pour Yeom et al. (2002). Sur un procédé de digestion anaérobie (TSH=7jours), le pré-traitement des boues avec  $0,05 \text{ gO}_3/\text{gMS}$  a conduit à l'amélioration du taux d'élimination de la matière organique de 17% sans ozonation à 46% (Goel et al., 2002).



**Figure C12.** Couplage de l'ozonation avec la digestion anaérobie (ozonation tel que pré-traitement).

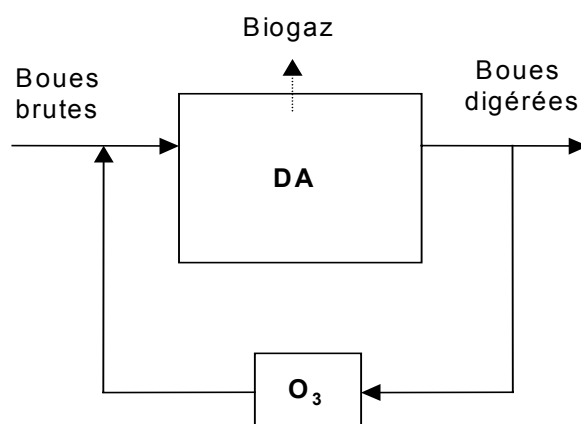
Par ailleurs, les mêmes auteurs (Goel et al., 2003b) ont montré que l'application de l'ozonation en tant que **post-traitement de la digestion anaérobie avec recyclage** (figure C13) dans le réacteur biologique était plus efficace que la configuration avec pré-traitement et post-traitement à l'ozone.

En effet, alors que les taux de réduction des matières volatiles étaient équivalents (81-86%), la consommation d'ozone pour le procédé avec post-traitement uniquement était inférieure: la dose (0,045 gO<sub>3</sub>/gMVS) était du même ordre de grandeur que dans leurs travaux avec le pré-traitement uniquement (Goel et al., 2002) mais les concentrations en MVS étaient bien sûr plus faibles en sortie de digesteur que sur les boues activées. Dans ces travaux (Goel et al., 2003a et 2003c), la totalité des boues sont ozonées et recyclées dans le digesteur, ainsi le temps de séjour des boues peut atteindre 275 jours (Goel et al., 2003c). Un taux d'élimination de 80% de MVS a été maintenu mais les matières minérales se sont accumulées dans le réacteur jusqu'à 53% de la matière sèche des boues.



**Figure C13.** Couplage de l'ozonation avec la digestion anaérobie (post-traitement et prétraitement).

Battimelli et al. (2003) ont également travaillé avec un système avec post-ozonation et recirculation des boues dans le méthaniseur (figure C14) et ont défini un taux de recirculation optimal de 25%. L'élimination des matières totales a été améliorée de 38% (sans ozonation) à 52%, la dose d'ozone transférée étant de 0,16g/gMS.



**Figure C14.** Couplage de la ozonation et digestion anaérobie (post-ozonation et recirculation).

### C.3.3 Conclusion

Parmi les procédés biologiques permettant la biodégradation des HAPs, la digestion anaérobie semble particulièrement intéressante car elle est bien intégrée dans la filière de traitement des boues. Toutefois la biodégradation de ces molécules hydrophobes est limitée par leur faible biodisponibilité ; elle pourrait être améliorée par un procédé physico-chimique. Cependant, les travaux portant sur les procédés physico-chimiques, notamment les procédés oxydatifs, de dégradation des HAPs, soulignent l'effet négatif de la présence de carbone organique dans les échantillons traités, ce qui pourra être pénalisant dans le traitement de la matrice boue. Toutefois, le procédé d'ozonation peut être mis en avant. En effet, plusieurs références bibliographiques ont souligné la capacité de l'ozone à générer des produits d'oxydation des HAPs hydrophiles et donc de biodisponibilité accrue. Par ailleurs, la co-existence des deux mécanismes d'oxydation peut être un atout. L'attaque directe par l'ozone moléculaire, spécifique des groupements aromatiques pourra être dirigée vers les HAPs alors que les radicaux hydroxyles non sélectifs pourront attaquer la matière organique des boues.

L'étude du couplage entre la digestion anaérobie et l'ozonation pour l'élimination des HAPs naturellement présents dans les boues sera d'autant plus intéressant qu'il n'existe dans la littérature aucuns travaux traitant de ce sujet.

L'étude de l'ozonation des HAPs dans la matrice boue sera également originale. En revanche, le couplage ozonation/digestion anaérobie a déjà été étudié avec l'objectif d'améliorer la méthanisation des boues et ainsi réduire leur quantité.



## ***MATERIEL ET METHODES***





## **CHAPITRE D.**

### **MATERIEL ET METHODES**

#### ***D.1 ORIGINE ET CARACTERISTIQUES DES BOUES***

La boue étudiée provient d'une station d'épuration urbaine présentant une contamination naturelle en HAPs depuis quelques années. Les échantillons de boue ont été prélevés (stock d'environ 800 litres) et correspondent à un mélange de boues primaires et secondaires (boues mixtes). Au cours de l'étude, deux lots distincts de boues fraîches (de même origine mais de concentrations différentes) ont été utilisés, le premier lors de la mise en évidence de l'élimination des HAPs par l'ozonation des boues digérées et le second pour la combinaison de l'ozonation avec la digestion anaérobie.

#### ***D.2 MATERIEL ET SOLUTIONS STANDARDS***

##### ***D.2.1 Solvants et verrerie***

Afin d'éviter toute contamination par des HAPs résiduels, la verrerie et le matériel sont soumis à un lavage poussé. Après un lavage avec de l'acétone, les récipients sont abondamment rincés à l'eau du robinet, puis à l'eau milli-Q, avant d'être rincés à nouveau à l'acétone et séchés. Les solvants utilisés pour le rinçage de la verrerie, pour l'extraction des échantillons de boues et lors de l'analyse par HPLC sont d'une pureté supérieure à 99,8% pour l'Acétonitrile (J.T. Baker 9017), 99,5% pour l'Acétone (J.T.Baker 8002), 95% pour l'Hexane (J.T. Baker 9304) et 99,5% pour le Méthanol (J.T. Baker 8492) et 99,5% pour le Toluène (J.T.Baker 8077). L'eau utilisée est de qualité nanopure (résistivité de  $18,0 \pm 0,1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

Les surfactants utilisés correspondent à des solutions de synthèse, pures à plus de 99% pour le Tergitol NP10 (Sigma<sup>®</sup>), le Tyloxapol (Acros Organics<sup>®</sup>) et le Brij35 (Acros Organics<sup>®</sup>). Le peroxyde d'hydrogène est concentré à 50% (Prolabo<sup>®</sup>).

Les solvants, ainsi que les produits et réactifs solides sont stockés à température ambiante à l'abri de l'humidité.

### **D.2.2 Préparation des solutions standards d'HAPs**

Solutions standards utilisées pour l'analyse des HAPs

La courbe de calibration pour l'analyse de l'ensemble des 13 HAPs est réalisée avec une solution standard étalon (10mg/L) préparée par Dr. Ehrenstorfer-Schäfer (Cil Cluzeau, PAH-Mix 9, pureté supérieure à 98%). Les concentrations minimales et maximales de cette courbe sont déterminées en fonction des objectifs de répétabilité et de reproductibilité de la chaîne analytique (respectivement 2% et 5%). Les dilutions sont réalisées dans de l'acétonitrile. Les courbes de calibration sont comprises entre 5 et 1000 µg/L (fluorène, phénanthrène, anthracène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenzo[ah]anthracène, benzo[ghi]pérylène), entre 10 et 1000 µg/L (fluoranthène, pyrène, benzo[b]fluoranthène et indéno[1,2,3cd]pyrène). L'erreur de la calibration correspond à la comparaison d'une solution standard de 100 µg/L avec la courbe de calibration. Les solutions diluées sont conservées à l'abri de la lumière et à une température de -20°C. Avant toute utilisation, ces dernières sont laissées au minimum 30 min à température ambiante.

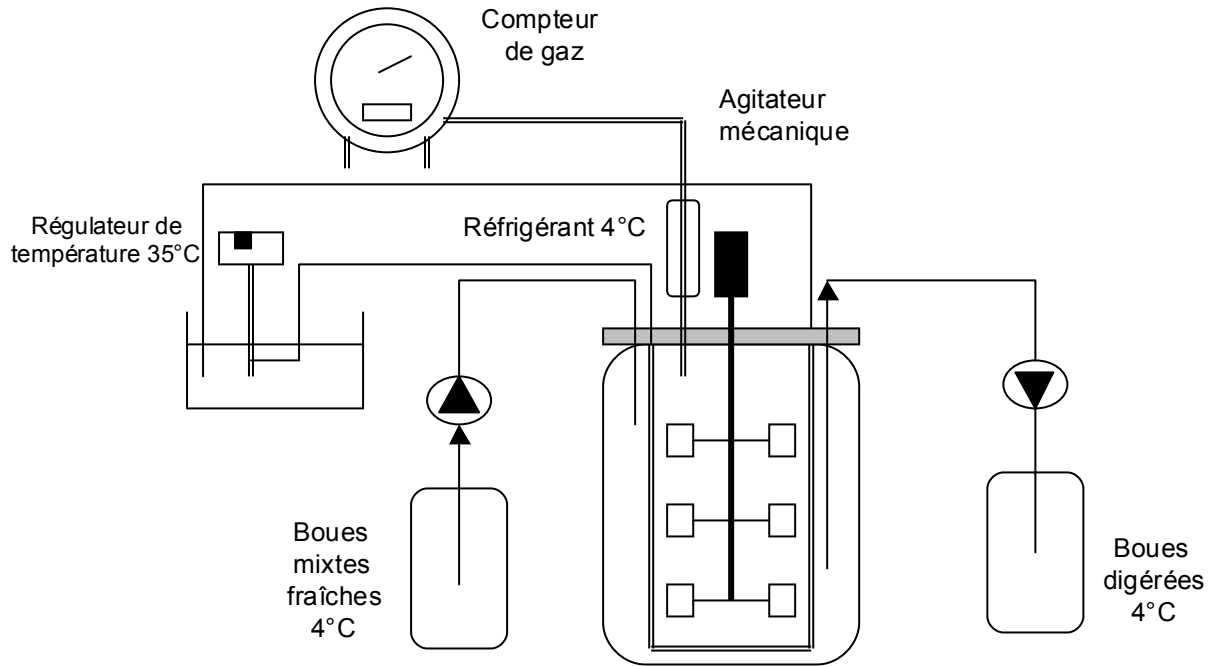
### **D.3 REACTEURS DE DIGESTION ANAEROBIE**

Le procédé biologique utilisé dans toutes les configurations mises en œuvre au cours de l'étude est la digestion anaérobie (figure D1). Il s'agit d'un procédé en cellules libres proche d'un réacteur infiniment mélangé (CSTR), simulant ainsi les conditions de fonctionnement des digesteurs industriels.

Le soutirage et l'alimentation sont réalisés successivement à l'aide de pompes péristaltiques fonctionnant à une fréquence de 4 fois par jour. Afin d'éviter la dégradation du substrat ou de la sortie (alimentation et soutirage), ils sont réfrigérés (4°C) et sont renouvelés une fois par semaine. De même, les gaz de sortie des réacteurs sont réfrigérés (4°C) pour limiter les pertes en eau et en HAPs dans le réacteur. Le biogaz est collecté en sortie de réfrigérant et le volume produit est mesuré à l'aide d'un système de colonne à bulles renversée pour les réacteurs de 5 L ou par un compteur de biogaz (Schlumberger) pour le réacteur de 20 L. La composition du biogaz est déterminée périodiquement (une fois par semaine). Les analyses sont réalisées une fois par semaine sur un échantillon de boues d'alimentation et sur un échantillon de boues digérées accumulées pendant la semaine.

La température des réacteurs est régulée à l'aide d'un bain-marie et a été initialement fixée à 35°C. Le pH (non régulé) reste relativement constant pour l'ensemble des réacteurs anaérobies (R1=7,9±0,2, R2=8,3±0,1, R3=8,1±0,2, R4=8,2±0,1, R5=7,9±0,1, R6=8,1±0,1, R7=8±0,1 unités de pH). Le système d'agitation des réacteurs anaérobies est de type magnétique pour les réacteurs de 5 L (250 rpm) et mécanique pour le réacteur de 20L.

Le temps de séjour a été fixé à 40 jours, ce qui représente le temps de séjour maximum applicable pour un digesteur industriel et devrait nous affranchir de toute limitation cinétique pour la dégradation des HAPs (Trably, 2002).



**Figure D1.** Schéma du réacteur de digestion anaérobie.

### D.3.1 Réacteur témoin

Le réacteur mère (R1)(voir figure D2) a été opéré pendant toute la durée de cette étude (951 jours). Il s'agit d'un réacteur de 20L, qui a été inoculé avec des boues provenant du digesteur anaérobie de la station d'épuration dont proviennent les boues fraîches contaminées en HAPs. Il est alimenté avec les BF. Les conditions d'opération sont présentées sur le tableau D1. Ce réacteur a été utilisé pour fournir des boues pour les essais d'ozonation et les différents couplages et représente le témoin de dégradation anaérobie des HAPs.



**Figure D2.** Réacteur de digestion anaérobie traditionnelle (R1).

### **D.3.2 Procédés en série**

Trois configurations en série ont été mises en œuvre (figure D3 et D4). Elles associent le réacteur mère (R1) avec une deuxième DA (réacteurs de volume utile de 5 L). Pour le procédé R2, l'ozonation n'est pas appliquée, il s'agit d'un contrôle comprenant deux DA en série. Pour les deux configurations avec R3 et R4, l'ozonation (ozone seul pour R3 ou avec tyloxapol (1g/L) pour R4) est appliquée en amont de la deuxième DA. Le démarrage des réacteurs a été fait avec inoculation des boues digérées provenant de R1 pour R2 et des boues digérées ozonées (BDO<sub>3</sub>) pour les réacteurs R3 et R4.

L'ozonation de boues digérées (partie D.3) est réalisée une fois par semaine. Avant leur introduction dans les réacteurs, les boues digérées ozonées sont dégazées à l'azote pendant 10 minutes pour se placer dans les conditions anaérobies.

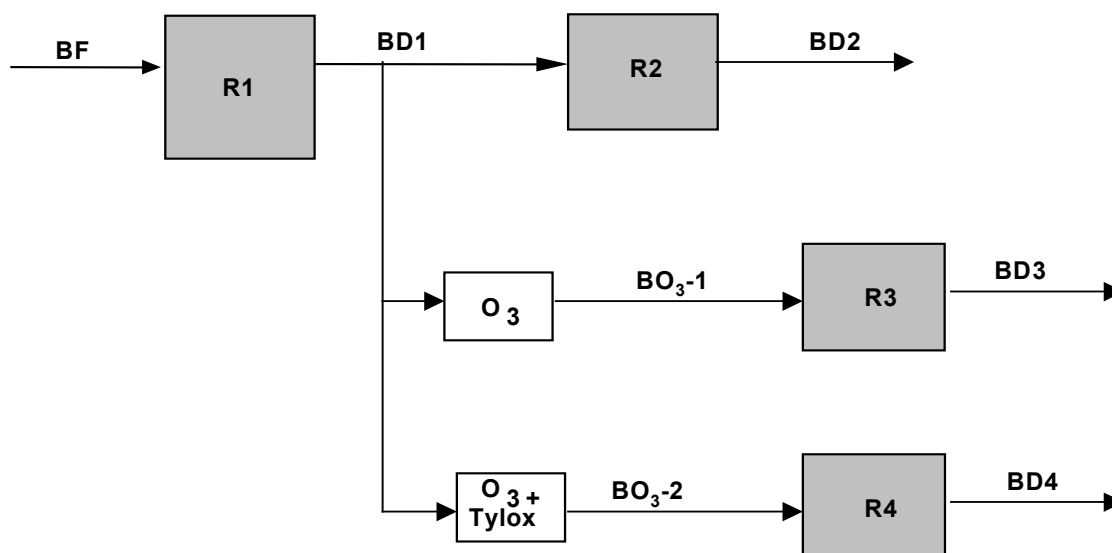


Figure D3. Schéma des configurations des procédés en série.

Le tableau D1 présente les conditions d'opération pour les quatre réacteurs de DA. Le réacteur R2 (témoin 2) est alimenté avec des BD1 (boues digérées) qui proviennent du R1. Le troisième réacteur R3, est alimenté avec des boues digérées (BD1) et ozonés avec une dose de 0,12 gO<sub>3</sub>/gMS (BO<sub>3</sub>-1). Le quatrième réacteur R4 est alimenté avec les boues digérées provenant de R1 et ozonés avec la même dose et en présence de tyloxapol (BO<sub>3</sub>-2).

Tableau D1. Conditions d'opération pour les quatre réacteurs de DA.

Boues d'alimentation		Digesteurs anaérobies				Couplage	
Caractéristiques	Dose d'ozone (gO <sub>3</sub> /gMS)	Volume (L)	TSH (jours)	CVA (gMV/L/j)	TSH (jours)	CVA (gMV/L/j)	
<b>BD1</b> Boues fraîches (BF)		20	40	0.56			
<b>BD2</b> Boues digérées (BD)		5	40	0.23	80	0.56	
<b>BD3</b> Boues digérées ozonées (BD+O <sub>3</sub> )	0,1	5	40	0.19	80	0.56	
<b>BD4</b> Boues digérées ozonées+surfactant (BD+Surf+O <sub>3</sub> )	0,1	5	40	0.21	80	0.56	

TSH=temps de séjour hydraulique, CVA=charge volumique appliquée.



Figure D4. Photographie des réacteurs R2, R3, R4.

### D.3.3 Procédés avec recirculation

Les trois configurations décrites ont pour objectif de déterminer l'effet de la recirculation des boues digérées ozonées (figure D5).

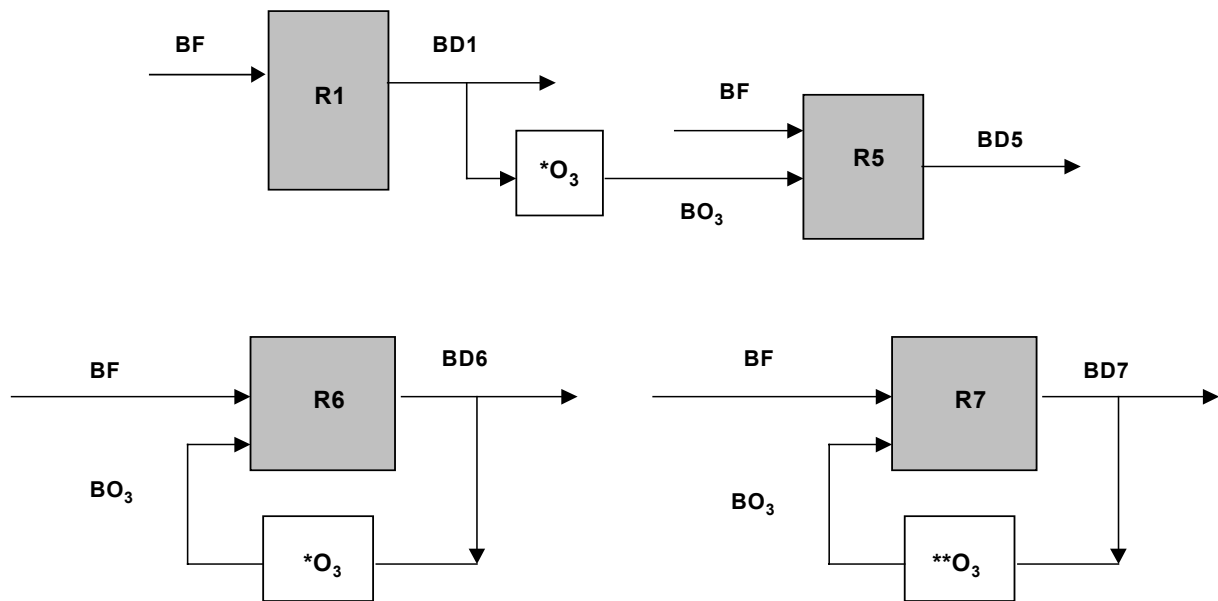


Figure D5. Schéma des configurations avec recirculation.



Les conditions opératoires sont présentées sur le tableau D2. Avant d'alimenter les réacteurs avec leurs substrats respectifs, tous les réacteurs ont été inoculés avec des boues digérées (R1) et alimentés avec des BF jusqu'à la stabilisation du système (160 jours).

L'ozonation de boues digérées (partie D.3) est réalisée une fois par semaine. Avant d'alimenter les réacteurs les boues digérées ozonées sont dégazées à l'azote pendant 10 minutes pour se placer dans les conditions anaérobies.

La configuration comprenant R5 correspond au témoin sans recirculation de boues. Il consiste en un réacteur de DA (5 L) qui est alimenté avec un mélange 50/50 de BF et de boues digérées (R1) et ozonées (0,11 gO<sub>3</sub>/gMS).

Les configurations comprenant R6 et R7 sont celles avec recirculation partielle des boues digérées qui sont ozonées avant d'être recyclées dans le digesteur. Les réacteurs R6 et R7 sont alimentés avec un mélange 50/50 de BF et de boues digérées ozonées BDO<sub>3</sub>, avec une dose de 0,11 gO<sub>3</sub>/gMS pour R6 et 0,055 gO<sub>3</sub>/gMS pour R7. Ainsi la comparaison de R6 et R7 permettra d'évaluer l'effet de la dose d'ozone, et la comparaison de R5 et R6 permettra d'évaluer l'effet de la recirculation des boues (plusieurs ozonations et digestions successives).

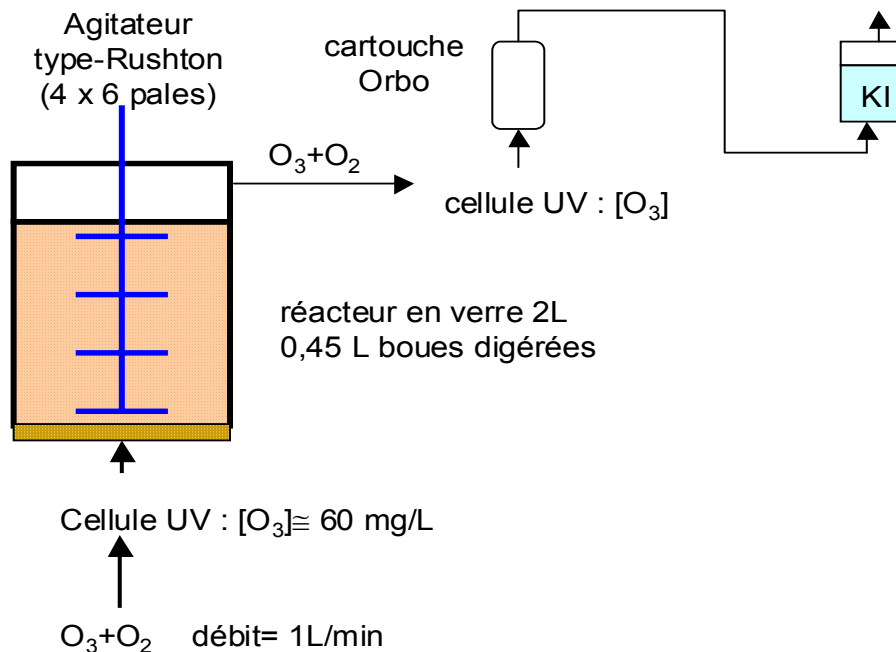
**Tableau D2.** Conditions d'opération pour les quatre réacteurs de DA.

Boues d'alimentation		Digesteurs anaérobies			Couplage	
Caractéristiques	Dose d'ozone (gO <sub>3</sub> /gMS)	Volume (L)	TSH (jours)	CVA (gMV/L/j)	TSH (jours)	CVA (gMV/L/j)
<b>BD1</b> Boues fraîches (BF)		20	40	0,48		
<b>BD5</b> BF+BD ozonées (50/50)	0,11	5	40	0,34		
<b>BD6</b> BF+recirculation BD ozonées (50/50)	0,11	5	40	0,34	80	0,25
<b>BD7</b> BF+recirculation BD ozonées (50/50)	0,055	5	40	0,34	80	0,25

TSH=temps de séjour hydraulique, CVA=charge volumique appliquée.

#### D.4 DISPOSITIF D'OZONATION

L'ozone est produit à partir de l'oxygène pur par un générateur d'Ozat CFSI et injecté dans le fond du réacteur (capacité de 2 L) par un diffuseur de bulles. Le débit de gaz est  $1 \pm 0,02$  L/min, la concentration de l'ozone dans l'oxygène est comprise entre 50 à 60 mg/l. Le réacteur d'ozonation est agité mécaniquement par un système combinant des mobiles pompant (type hélices) et cisailant (type turbines). Les concentrations en ozone dans la phase gazeuse (avant et après la réaction) sont enregistrées toutes les 30 secondes pendant l'oxydation (avec un analyseur UV de BMT 963) afin de calculer la consommation de l'ozone. L'ozone qui n'a pas réagi dans le réacteur et qui sort des analyseurs est conduit jusqu'à un système de destruction par l'iodure de potassium. Toutes les données (concentration en ozone et débit) sont enregistrées sur un ordinateur de contrôle, à l'aide du logiciel ACQOZONE développé par le laboratoire. La figure D6 montre le dispositif d'ozonation.



**Figure D6.** Schéma du dispositif d'ozonation.

Un volume de 0,45L de boue digérée de concentration en HAPs connue, est placé dans le réacteur et l'ozone est alimenté en continu.

La dose d'ozone transférée a été calculée selon l'équation

$$\text{Dose d'ozone transférée (gO}_3\text{/L)} = \frac{Q C_{\text{ent}} - Q C_{\text{sort}}}{V} \quad \text{Equation 30}$$

$$\text{Dose d'ozone transférée (gO}_3\text{/gMS)} = \frac{Q C_{\text{ent}} - Q C_{\text{sort}}}{MS} \quad \text{Equation 31}$$

Où Q est le débit gazeux,  $C_{\text{ent}}$  et  $C_{\text{sort}}$  les concentrations de l'ozone dans le gaz en entrée et en sortie du réacteur. V le volume d'échantillon de boues et MS la concentration des boues en matières sèches.

Une cartouche ORBO a été installée dans la sortie de la phase gazeuse pour mesurer la partie de HAPs perdue par volatilisation. Chaque expérience d'ozonation est reproduite deux fois. Les concentrations des HAPs dans les phases gazeuses, liquides et solides sont déterminées après l'ozonation.



**Figure D7.** Photographie du dispositif d'ozonation.

Afin de déterminer la dose optimale pour l'abattement des HAPs, huit doses d'ozone ont été testées (0,007, 0,038, 0,077, 0,116, 0,155, 0,232, 0,310 et 0,387 gO<sub>3</sub>/gMS). Les essais ont été dupliqués.

La plupart des essais ont été réalisés sans modification du pH des boues. Toutefois, pour évaluer l'impact du pH, deux essais d'ozonation (0,12 gO<sub>3</sub>/gMS) ont été réalisés en ajustant le pH à 5 et 10 unités de pH avant l'ozonation des boues digérées. Ainsi de l'acide chlorhydrique ou de la soude ont été mélangés aux boues pendant 30 minutes avant l'ozonation. Les essais ont été dupliqués.

Des essais ont été effectués avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène. Les boues digérées sont introduites dans l'ozoneur et le peroxyde d'hydrogène est ajouté avant l'ozonation, les doses testées ont été : 0,3, 0,5, 1, 2 et 3 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/molO<sub>3</sub>.

Pour les essais réalisés avec des surfactants, le Tergitol, le Brij35 et le Tyloxapol ont été ajoutés dans les boues digérées avant l'ozonation. Le mélange a été agité pendant 1h (250 rpm) avant l'ozonation. Deux concentrations de surfactants ont été testées (0,1 et 1 g/L).

Le coefficient de transfert de masse de l'oxygène ( $k_L a$ ) a été mesuré dans les mêmes conditions que les essais d'ozonation (volume de boues et agitation, 20°C, débit de gaz). Une sonde de l'oxygène CellOx 325 et un analyseur de l'oxygène Oxy340 ont été utilisés. La concentration en oxygène dans la boue est d'abord réduite à zéro par le bullage à l'azote. Puis de l'air comprimé est introduit dans le réacteur et l'augmentation de la concentration en oxygène est enregistrée. Le coefficient de transfert de masse est donné par l'équation suivante :

$$\frac{dC}{dt} = k_L a(C^* - C) \quad \text{Equation 32}$$

Où C est la concentration d'oxygène dissous dans les boues et C\* est la concentration d'oxygène dissous à l'équilibre.

## **D.5 METHODES ANALYTIQUES**

### **D.5.1 Mesures classiques de suivi de réacteurs de digestion anaérobie**

Un prélèvement de 350 ml en boues mixtes fraîches (substrat) est effectué à chaque changement d'alimentation (une fois par semaine). Pour la caractérisation de l'état du bioréacteur, les prélèvements sont effectués en sortie de chaque réacteur. Après homogénéisation du prélèvement, la détermination de la teneur en matières sèches totales est réalisée par séchage (24 heures, 105 °C) de 20 ml d'échantillon (moyenne sur 2 mesures). La teneur des matières minérales (et par différence la teneur des matières organiques volatiles) est déterminée après passage de l'échantillon à 550°C pendant 2 heures.

La teneur en Demande Chimique en Oxygène (DCO) est effectuée par l'oxydation totale de la matière organique par un excès de bichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) en milieu acide ( $H_2SO_4$ ) et à chaud. L'excès d'oxydant est ensuite titré par une solution réductrice de sel de Mohr (sulfate de fer et d'ammonium  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ , 0,25 N).

Les Acides Gras Volatils (ou AGV) sont dosés par chromatographie en phase gazeuse sous un gradient de température piloté par un appareil CHROMPACK CP900 équipé d'un détecteur à ionisation de flammes. Les conditions opératoires sont : colonne de migration Econocap FFAP (Altech®) ; gradient de température du four de 90°C à 130°C ; température de l'injecteur 250°C, température du détecteur ; 275 °C, pression du gaz vecteur (azote) : 335 kPa, pression d'hydrogène 150 kPa ; pression d'air : 150 kPa. Un volume de 0,2 µl d'un mélange (50/50 v/v) de l'échantillon et de l'étalon interne (acide éthyl-butyrique à 1 g/L) est injecté et les résultats obtenus sont traités par un logiciel informatique Chromcard.

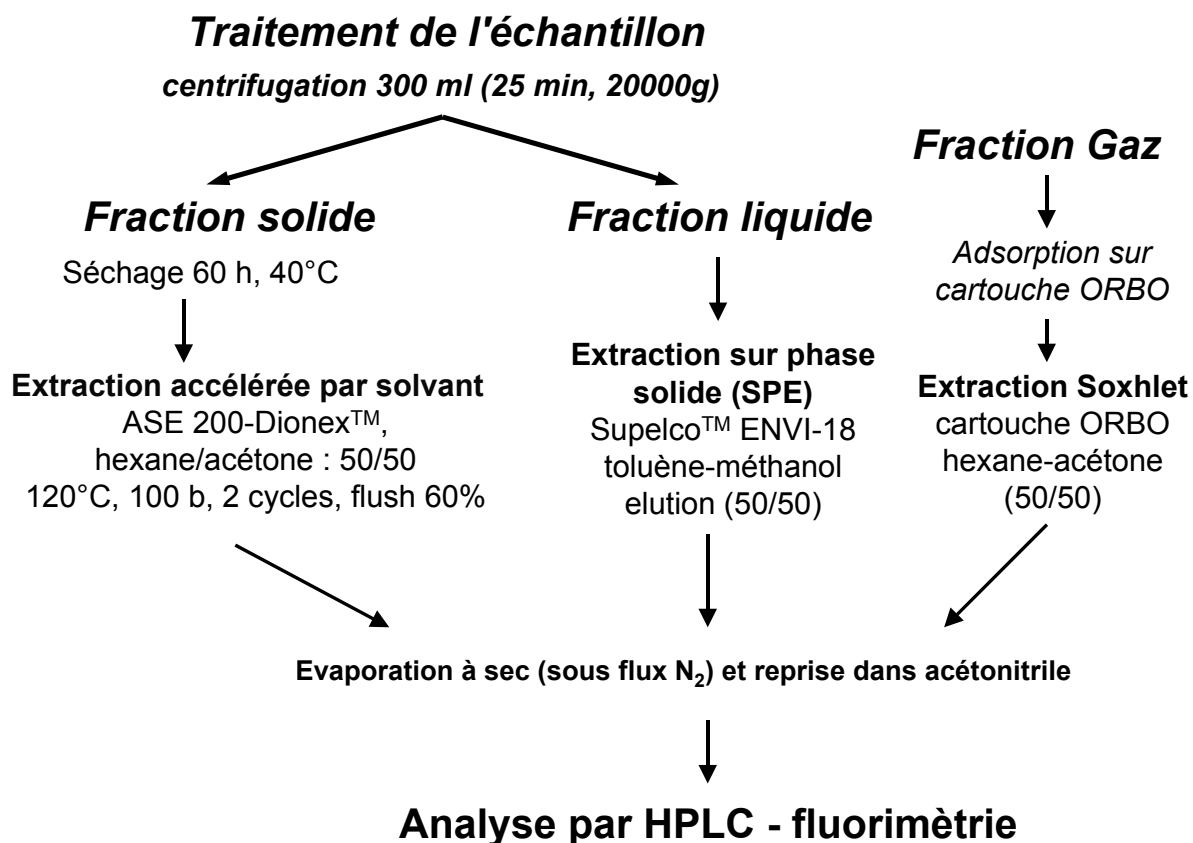
L'analyse de gaz (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) est réalisée par chromatographie en phase gazeuse (Schimadzu ® GC8A) par injection de 1 mL du biogaz produit. La séparation des différents gaz de fermentation est réalisée sur deux colonnes montées en série : le CO<sub>2</sub> est séparé sur une colonne Hayesep Q et l'O<sub>2</sub>, le H<sub>2</sub>, le N<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> sont séparés sur un tamis moléculaire de 0,5 nm. Le gaz vecteur est de l'argon (300 kPa). La température du four est de 30°C et la température de l'injecteur est fixée à 100°C. La détection est effectuée à l'aide d'un catharomètre (principe du pont Wheatstone) dont l'intensité est initialement fixée à 80 mA. L'intégration des pics est réalisée à l'aide d'un intégrateur de type Schimadzu ® CR3A. La calibration de l'appareil est préalablement réalisée avec un mélange de gaz contenant CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> en concentrations connues, respectivement (en volume) 25%, 2%, 5%, 10% et 58%.

#### **D.5.2 Méthode d'analyses des HAPs**

Toutes les méthodes d'analyse des HAPs utilisées dans ce travail ont été validées par Trably et al. (2004). L'analyse des HAPs a été réalisée dans les phases liquide, solide et gazeuse.

Suite aux analyses de la matière, l'échantillon restant (environ 300mL) est centrifugé (25 min, 2000g) afin d'obtenir une fraction liquide (phase aqueuse) et une fraction solide (phase boue). Avant analyse, la phase aqueuse est stockée à -20°C. La phase solide est préalablement dissociée à l'aide de billes de verre, puis séchée (60 heures, 40°C) dans une étuve ventilée, broyée, tamisée (tamis de 2mm) et enfin stockée à -20°C à l'abri de la lumière.

L'analyse de la phase gazeuse a été réalisée seulement à la sortie du réacteur d'ozonation. Les HAPs sont alors extraits et analysés dans chaque phase de l'échantillon (figure D8). Chaque extraction a été dupliquée.



**Figure D8.** Schéma de l'analyse des HAPs présents dans des boues urbaines contaminées.

#### **D.5.2.1 Extraction sur phase solide (SPE) des HAPs de la fraction liquide**

L'extraction des HAPs de la phase aqueuse est effectuée sur colonne d'affinité (SUPELLEAN ENVI-18 (Supelco™) de 6 ml). La colonne (0,5 g de silice greffée C18) est conditionnée par imprégnation goutte à goutte de 6 ml d'un mélange Toluène : Méthanol (50 :50) (2 fois), puis 6 ml de méthanol (3 fois) et enfin 6 ml d'eau ultrapure (3 fois). Ensuite, l'échantillon (environ 200 ml) est passé, 3 fois, goutte à goutte sans assécher la colonne entre chaque passage. Enfin, la colonne est séchée sous vide (10 min.) et les HAPs sont élués de la colonne avec 2 ml d'un mélange Toluène/Méthanol (50 :50) (2 fois). Ce mélange, avant percolation dans la colonne, est utilisé pour le rinçage de la verrerie ayant contenu l'échantillon aqueux. L'extrait ainsi obtenu est alors évaporé à sec sous courant d'azote et le résidu est repris dans 1,56 g (2 mL) d'Acétonitrile.

#### **D.5.2.2      *Extraction à l'ASE (Accelerated Solvent Extraction) des HAPs de la fraction solide***

L'extraction des HAPs de la phase solide (boues sèches) est effectuée sur un système ASE (Dionex ASE200). Le solvant d'extraction correspond à un mélange préparé manuellement d'Héxane/Acétone (50/50). L'optimisation des paramètres a été effectuée par Trably (2002), ces paramètres sont les suivants : température=120°C, Pression=100 bars, 2 cycles ; temps statique = 5 minutes ; flush= 60%, temps de purge=60 secondes.

La préparation de cellules d'extraction consiste en une série d'étapes: au fond de la cellule, un filtre de verre (diamètre 19mm-Whatmann®) est déposé afin d'empêcher l'encrassement du système ASE par les impuretés de l'échantillon ; puis 1 g d'alumine (A1522-SIGMA) tassée est ajoutée afin de purifier l'extrait en retenant les composés les plus polaires et, ensuite, 1,5g d'hydromatrix (dispersant-asséchant)(Hydromatrix-CéliteA158 VARIAN) sont ajoutés et mélangés à 0,5g de boues sèches. Après extraction, l'extrait est évaporé à sec sous un courant d'azote. Le résidu obtenu est repris dans un volume connu d'Acétonitrile (1,56 g (2 ml) ou 3,9 g (5 ml)) déterminé par pesée, puis agité (10 minutes). Après un temps de diffusion (30 minutes) à l'abri de la lumière, l'échantillon est aliquoté dans les fioles d'analyse HPLC et est immédiatement analysé.

#### **D.5.2.3      *Extraction Soxhlet des HAPs de la fraction gazeuse***

La méthode d'extraction Soxhlet a été adaptée par Trably (2002) à partir des recommandations de la pré-norme AFNOR (2001). La cartouche de polyuréthane est introduite dans le Soxhlet, et 120 mL d'un mélange Hexane/Acétone (50 :50) sont ajoutés. L'extraction des HAPs est effectuée à 50°C pendant 16 heures. L'extrait obtenu est évaporé jusqu'à 5 ml sous vide à 40°C (Rotavapor Büchi) puis l'extrait récupéré est évaporé à sec sous courant d'azote et le résidu est repris avec un volume déterminé par pesée d'Acétonitrile (2 ou 5 mL).



Les échantillons obtenus sont agités et après un temps de diffusion de 30 min (à l'abri de la lumière) sont immédiatement analysés.

#### **D.5.2.4      *Analyse des HAPs par RP-HPLC-Fluorimétrie***

La chaîne d'analyse chromatographie liquide à hautes performances comprend un passeur d'échantillon (Waters 717 plus Autosampler), un système de pompes haute pression (Waters 600 Controller), un détecteur fluorimétrique JASCO FP-1520 programmable en fonction du temps d'analyse (longueurs d'onde d'excitation et d'émission comprise entre 220 et 700nm). La liaison de la chaîne à un système informatique, par le biais du logiciel Millennium 32 (version 3.05.01), permet non seulement de piloter et d'automatiser l'ensemble de la chaîne analytique (excepté le fluorimètre JASCO FP-1520, mais également d'acquérir, de stocker et de traiter (intégration informatisée des pics d'élution) l'ensemble des données recueillies par le détecteur.

La colonne en phase inverse, greffée en C18 (Bakerbond TM PAH 16-plus) est maintenue à température constante (25°C) à l'aide d'un bain chauffant. Le système à pompes (Waters 600) permet le mélange graduel de solvants en fonction du temps d'analyse afin d'obtenir un gradient d'élution linéaire de 30 minutes pour un débit de 0,25 mL/min (d'un mélange d'Eau/Acétonitrile 40/60 (v/v) à un mélange Eau/Acétonitrile 0/100 (v/v) (Temps d'analyse de 95 minutes). L'installation en tête d'une pré-colonne de sauvegarde (BakerbondTM 7128-01) permet la préservation de la colonne de séparation.

L'étalonnage du détecteur avec les solutions standard diluées est effectué tous les 100 échantillons (erreur de reproductibilité par rapport à la courbe d'étalonnage inférieure à 2%) et une seule injection de 20 µl est suffisante (erreur de répétabilité inférieure à 1%).

Le programme du fluorimètre en fonction des HAPs détectés est le suivant : 280/330 (naphtalène), 266/312 (fluorène), 250/370 (phénanthrène), 250/400 (anthracène), 280/430 (fluoranthène), 260/410 (pyrène), 280/430 (benzo[a]anthracène), 268/384 (chrysène), 234/420 (benzo[b]fluoranthène), 270/400 (benzo[k]fluoranthène et benzo[a]pyrène), 300/407 (dibenzo[ah]anthracène et benzo[ghi]pérylène) et 300/500 (indéno[123cd]pyrène).

Chaque analyse a été dupliquée. Pour un même échantillon en sortie des réacteurs de digestion anaérobie, deux extractions ont chacune été analysées 2 fois en HPLC, Les différents chromatogrammes sont donnés en annexe II.

Pour l'étude de l'ozonation des boues digérées, les essais d'ozonation ont été dupliqués mais une seule extraction a été réalisée sur chaque échantillon. Tous les résultats présentés correspondent donc à la moyenne de quatre valeurs de concentrations en HAPs.

### **D.5.3 Test de biodégradabilité**

Ce test a été réalisé afin d'évaluer le caractère biodégradable de la matière organique contenue dans les boues digérées ozonées. Les tests ont été réalisés en fioles à pénicilline de 125 mL (volume utile de 100 mL), placées sur une table agitante (160rpm) et thermostatée à 35 °C (conditions anaérobies mésophiles). Chaque fiole, contenant initialement 100 mL d'inoculum (boues digérées issues du réacteur mère R1), a reçu un volume de boues digérées ozonées tel que la masse de DCO ajoutée soit de  $0,1 \pm g$ . Une fiole témoin positif est réalisée avec la même quantité de DCO apportée par du glucose. Une fiole témoin négatif est réalisée sans ajout de DCO à l'inoculum. Chaque fiole est alors dégazée à l'azote pendant 10 minutes pour se placer dans des conditions anaérobies, puis sertie avec un septum et une capsule d'aluminium. Le biogaz produit a été prélevé et mesuré à l'aide d'une seringue deux fois par semaine. Chaque test a été réalisé en triple.

## **D.6 METHODES D'ANALYSE DES RESULTATS**

### **D.6.1 Performances d'élimination**

Les performances d'élimination (la concentration en entrée moins la concentration en sortie divisée par la concentration en entrée) des HAPs, DCO (totale et soluble), MS, MV ont été calculées au cours de la digestion anaérobie. Nous avons considéré 5 points (correspondant à 5 semaines d'opération) après la stabilisation de chaque configuration (environ 4 TSH soit 160 jours d'opération).

L'élimination des HAPs dans la digestion anaérobie a été étroitement liée au taux de réduction des solides de l'ordre de 50%. Afin de s'affranchir de ce taux d'abattement en matière sèche, les performances d'élimination des HAPs sont divisées par le taux de réduction des solides (Trably 2002). Le facteur calculé est alors appelé facteur d'efficacité du procédé de traitement (sans unité). Il permet de voir si le procédé tend à diminuer les concentrations brutes en HAPs (en mgHAPs/KgMS, facteur >1) ou à les augmenter (facteur <1).

### **D.6.2 Tests statistiques**

Les résultats obtenus pour chaque configuration sont comparés entre eux statistiquement à l'aide d'une analyse multiple de variance (ANOVA) à un facteur (soit, DCO, MS, MV ou HAPs), toutes les moyennes étant comparées globalement entre elles pour chaque configuration. De la même manière une ANOVA à un facteur a été faite pour chaque HAPs. Si le test ANOVA indique que la série comprend des moyennes non significativement différentes, les moyennes sont comparées deux à deux à l'aide d'un test t suivant une loi de Students en supposant l'égalité des variances. Pour chaque test statistique (ANOVA et test t), les hypothèses de normalité et d'indépendance des répétitions sont préalablement posées. L'intervalle de confiance a été fixé à 95%, c'est à dire qu'il existe une probabilité de 5% de refuser l'hypothèse nulle.

### **D.6.3 Régression PLS**

La technique de régression des moindres carrés partiels (PLS) est basée en construisant des facteurs de PLS (également appelés les composantes principales) en minimisant la covariance entre les variables dépendantes (bloc de Y) et les variables explicatives (bloc de X). Ensuite, la prévision du bloc de Y est calculée avec une régression linéaire multivariable sur le bloc de X. Un des avantages de cette technique est la possibilité de considérer des variables explicatives liées. Pour chaque HAP, le taux d'abattement a été lié aux propriétés des HAPs (poids moléculaire, nombre de cycles aromatiques, nombre de cycles de 5 carbones, le logarithme de la solubilité, le logarithme de Kow) par le modèle PLS1 en utilisant la version R 1.2.2 du logiciel R pour Windows et en employant des fonctions de PLS développées par Durand et al. (1998). Ces modèles ont utilisé, comme bloc de X, les données contenant les propriétés de HAPs (données centrées et normalisées) et comme bloc de Y les taux d'abattelements de HAPs (données centrées et normalisées). L'algorithme construit les facteurs orthogonaux PLS dans chaque bloc en minimisant la covariance entre les blocs de X et de Y. Le premier facteur de PLS contient le pourcentage le plus élevé de variance, et les facteurs suivants expliquent des quantités décroissantes de variance. Le nombre de facteurs de PLS (également appelés des dimensions, dim) des modèles a été déterminé en minimisant la moyenne des carrés des erreurs de prédiction (PRESS) par une procédure de validation croisée.



## ***RESULTATS ET DISCUSSION***

*Chapitre E : Digestion anaérobie des boues contaminées*

*Chapitre F : Ozonation des HAPs dans les boues digérées*

*Chapitre G : Combinaison de l'ozonation avec la digestion anaérobie*



## **CHAPITRE E.**

### **DIGESTION ANAEROBIE DES BOUES CONTAMINEES**

En plus des avantages classiques (stabilisation et valorisation des boues sous forme d'énergie et d'amendement organique, faible coût), la digestion anaérobie (DA) des boues est un processus qui permet l'élimination des HAPs associée à l'élimination de la matière sèche (Trably, 2002). Toutefois, les performances d'élimination ne sont pas suffisantes pour atteindre les seuils limites fixés par la réglementation. Il est nécessaire de la combiner avec d'autres techniques, comme l'ozonation. La première partie de ce travail a consisté à mettre en place un système de digestion anaérobie, dans les mêmes conditions d'opération que Trably, (2002). Ainsi le TSH a été fixé à 40 jours afin de favoriser l'adaptation des micro-organismes qui dégradent les HAPs. Ce réacteur (R1) a été maintenu en opération pendant toute la durée de l'étude. Il est considéré comme réacteur témoin et a permis d'évaluer les performances de la digestion anaérobie sur la dégradation des HAPs.

#### ***E.1 PERFORMANCES DE REDUCTION DES MATIERES SOLIDES ET VOLATILES, DE LA DCOT ET DE LA DCOS***

Nous analysons, en premier lieu, les performances de réduction des matières solide et volatile puis l'élimination des HAPs au cours de la digestion anaérobie (R1). Il convient de noter que pendant l'opération (951 jours) du R1, les trois parties de cette étude ont été réalisées. La première étape a duré jusqu'au jour 510. Au jour 328, le lot de boues d'alimentation a été changé. La deuxième étape est comprise entre les jours 510 et 783 et la troisième, entre les jours 783 et 951. La première étape correspond à tous les essais d'ozonation en batch. La deuxième correspond à l'opération des réacteurs continus avec recirculation des boues digérées ozonées, et la troisième à la combinaison de digestion anaérobie continue avec l'ozonation connectées en série (DA → O<sub>3</sub> → DA).



Le tableau E1 résume les performances d'élimination pendant toute l'opération du R1. Les taux de réduction moyens sur toute la période des matières sèches et des matières organiques sont de  $51 \pm 2$  % et de  $60 \pm 2$ %. Le rapport MV/MS passant de 67% dans les BF à 56% dans les BD1. Ces performances sont en accord avec les systèmes traditionnels de digestion anaérobie avec des temps de séjour hydraulique de 15-40 jours, les performances d'élimination étant classiquement comprises entre 50-60 % (le suivi du R1 est présenté en annexe III).

Dans le cas de la DCO, les performances d'élimination ont été proches de 54%, sauf pour la deuxième étape au cours de laquelle le réacteur a subi des problèmes d'agitation. D'autre part, les Acides Gras Volatils, substrats inhibiteurs de la méthanogénèse, restent en quantité négligeable dans le milieu ( $< 0,05$  g/L), indiquant le bon aboutissement de la dégradation de la matière carbonée.

Le rendement et la composition du biogaz ont été déterminés. Les rendements moyens ont été de  $0,395$  L  $\text{CH}_4$  produits/gMV éliminée. Le taux de méthane du biogaz produit était d'environ  $74 \pm 0,2$ %, le reste étant du dioxyde de carbone. Cette valeur, normalement comprise entre 70 et 75% est hautement caractéristique de bonnes conditions de méthanogénèse (Arundel, 2000). Ainsi, le réacteur R1 a essentiellement été conduit sous conditions de méthanogénèse. Les variations trouvées dans chaque étape peuvent être dues à divers facteurs : les changements de bidons d'alimentation et du stock d'alimentation (jours 325), l'agitation du système.

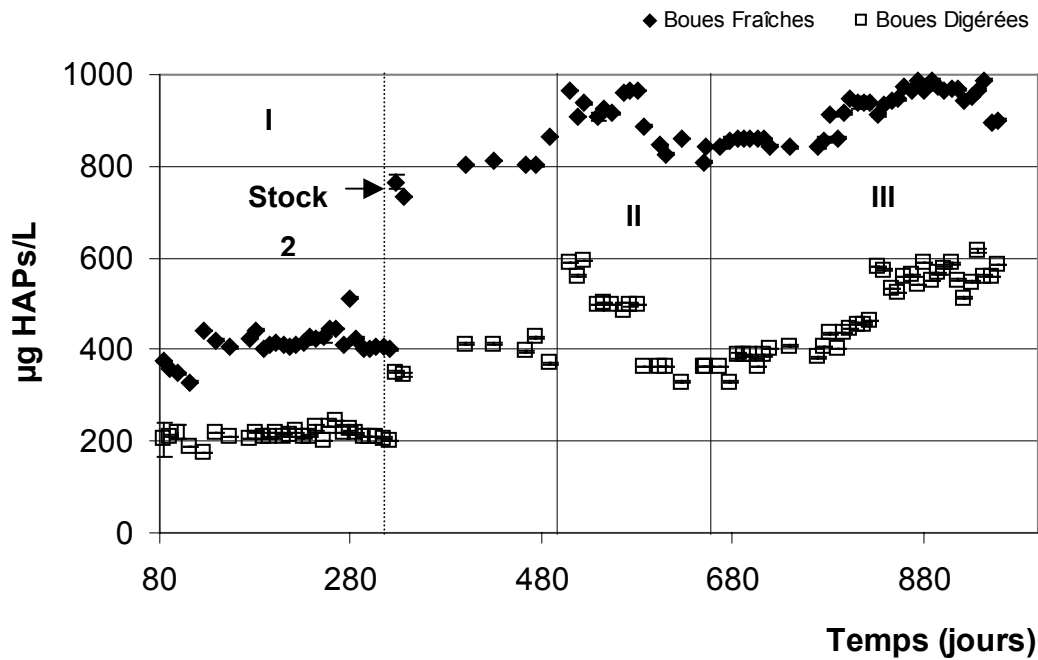
**Tableau E1.** Performances d'élimination de MS, MV, DCOt, DCOs pendant toute l'opération du réacteur R1.

Durée	1 <sup>e</sup> Etape		%	2 <sup>e</sup> Etape		%	3 <sup>e</sup> Etape		%
	BF	BD1		BF	BD1		BF	BD1	
	0-510 (510)			510-783 (273)			783-951 (168)		
MS (g/L)	28±4	12,9±1	54±8	31±0,4	15,6±0,3	50±1	28,1±1	14±1	50±3
MV (g/L)	17±1,7	6,5±1	62±2	22±0,5	9,3±0,4	58,5±2	19,3±2	7,9±0,5	59±3
DCOt (g/L)	29±5	12±4	59±10	33±0,3	17±0,5	50±0,5	28±1	13±1	53±3
DCOs (g/L)	8±2	0,5±0,3	94±5	7±0,1	0,6±0,01	91±0,3	6±1	0,5±0,1	92±2
Rendement mL $\text{CH}_4$ produit/ gMV éliminée	393±20			398±53			397±15		

% Elimination calculée sur 5 points, après 4 fois le TSH

## E2. ELIMINATION DES HAPS PAR DIGESTION ANAEROBIE

L'évolution des HAPs au cours de la digestion anaérobie est présentée sur la figure E1. La concentration des HAPs dans les boues fraîches (boues mixtes) est exprimée en  $\mu\text{g HAPs/L}$ . On peut remarquer que la concentration des HAPs n'est pas constante : pendant les 324 premiers jours (premier lot) du travail, la concentration a été en moyenne de  $402 \pm 10 \mu\text{gHAPs/L}$  et en sortie de  $211 \pm 12 \mu\text{gHAPs/L}$  ( $48 \pm 3\%$  d'élimination).



**Figure E1.** Evolution des HAPs au cours de la digestion anaérobie.

Un changement de lot de boues d'alimentation a provoqué une augmentation de la charge en entrée en HAPs. Ainsi pendant la deuxième partie du travail la concentration a été augmentée à  $870 \pm 9 \mu\text{gHAPs/L}$  (stock 2) dans l'alimentation et  $423 \pm 11 \mu\text{gHAPs/L}$  à la sortie du digesteur.

Le pourcentage d'élimination s'est cependant maintenu à  $51\pm 1\%$ . Dans la dernière partie, la concentration des HAPs a été de  $982\pm 9$   $\mu\text{gHAPs/L}$  et après digestion anaérobie de  $478\pm 1$   $\mu\text{gHAPs/L}$ , la performance d'élimination des HAPs a été de  $51\pm 1\%$ .

Cette variation de la concentration en HAPs dans les lots est liée au fonctionnement de la station d'épuration (arrivée des eaux d'orage, récupération d'effluents industriels). Mais malgré une charge en entrée variable, les performances d'élimination pendant ces trois parties sont restées autour de 50% ( $50\pm 2\%$ ). Le résumé des performances est donné sur le tableau E2. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Trably (2002). Cette élimination est donc indépendante de la concentration en HAPs en entrée. Elle montre aussi une forte adaptation du système qui répond à des doubléments de charge très rapidement. La dégradation semble fortement liée au taux de réduction des matières sèches laissant supposer que le facteur limitant est la biodisponibilité. Afin d'augmenter les performances de DA via l'amélioration de la biodisponibilité par exemple, l'ozonation est la première solution envisageable. Nous avons tout d'abord réalisé des essais batch d'ozonation sur les boues digérées provenant du R1.

**Tableau E2.** Performances d'élimination des HAPs du R1 pendant toutes les étapes.

	$\Sigma 13$ HAPs ( $\mu\text{gHAPs/L}$ )			$\Sigma 13$ HAPs ( $\text{mgHAPs/KgMS}$ )		
	BF	BD1	% Elimination	BF	BD1	% Elimination
<b>Etape I</b>	$402\pm 10$	$211\pm 12$	$48\pm 3$	$14,4\pm 1,4$	$16,3\pm 1,2$	$-0,14\pm 2$
<b>Etape II</b>	$870\pm 9$	$423\pm 11$	$51\pm 1$	$30\pm 2$	$29\pm 2$	$3\pm 3$
<b>Etape III</b>	$982\pm 9$	$478\pm 5$	$51\pm 1$	$31,5\pm 1,5$	$31\pm 0,6$	$3\pm 4$

## **CHAPITRE F.**

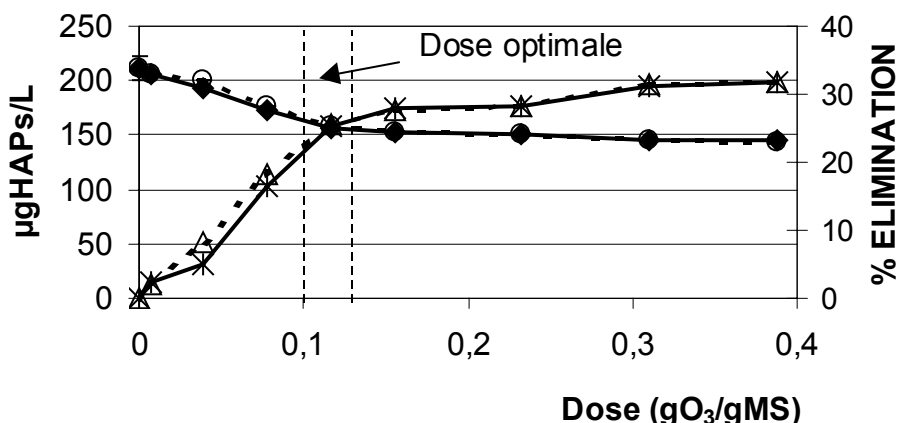
### **OZONATION DES HAPS DANS LES BOUES DIGEREES**

#### **F.1 CONDITIONS OPTIMALES D'OZONATION POUR L'ELIMINATION DES HAPS DANS LES BOUES DIGEREES**

##### **F1.1 Effet de la dose d'ozone**

Quelques travaux mettent en évidence le potentiel d'élimination par l'ozone des HAPs dans des matrices organiques ou dans des sols. Zeng et Hong (2002) ont appliqué des doses d'ozone de 8 à 33 mgO<sub>3</sub>/g de sédiment (0,24 à 1 gO<sub>3</sub>/L de suspension). Dans notre cas d'une matrice complexe type boues, 8 doses d'ozone ont été testées (0,007, 0,038, 0,077, 0,116, 0,155, 0,232, 0,310 et 0,387 gO<sub>3</sub>/gMS correspondant à la gamme 0,1 à 5 gO<sub>3</sub>/L). Elles ont été choisies dans la gamme des doses utilisées pour l'ozonation des boues (en vue de la réduction de leur quantité) et sont de fait supérieures aux doses appliquées lors de l'ozonation des HAPs en solution aqueuse.

La figure F1, montre l'effet de la dose d'ozone sur l'élimination des HAPs dans les boues digérées. On observe que, dans un premier temps, la performance d'élimination des HAPs augmente avec la dose d'ozone. Pour les doses supérieures à 0,15 gO<sub>3</sub>/gMS, les concentrations résiduelles des HAPs diminuent très peu et leur élimination reste constante avoisinant les 30%. Ceci est expliqué en considérant les réactions entre l'ozone et la matière oxydable de la boue (DCO). Pour les doses inférieures à 0,15 gO<sub>3</sub>/gMS (figure F2), l'oxydation de la boue a provoqué une solubilisation de la DCO particulaire (augmentation de la DCO soluble), alors que la DCO totale est restée constante. Mais pour les plus fortes doses, une diminution de la DCO totale a été observée, montrant une minéralisation de la matière organique.

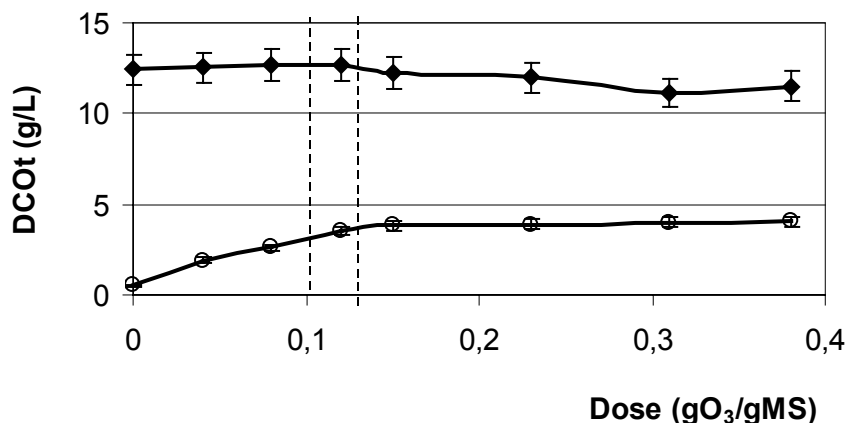


**Figure F1.** Effet de la dose d'ozone sur les 13 HAPs dans la phase solide des boues digérées.

De plus, la DCO soluble maximale observée durant ces expériences a été autour de 4 g/L et a été obtenue pour des doses d'ozone au-delà de 1,5 – 2 g/L. Nous pouvons supposer que cette matière organique soluble a été en compétition avec les HAPs pour réagir avec l'ozone. Si la concentration de DCO soluble est élevée, la probabilité de l'ozone pour réagir avec les HAPs est plus faible. Zeng et Hong (2002) ont observé que la quantité de matière humique dissoute augmentait après ozonation d'échantillons de sédiments, ce qui laisse supposer que l'ozone détruit en partie la matrice solide et contribue à la dissolution de matière humique particulaire ou colloïdale sur lesquelles les HAPs peuvent s'adsorber, ce qui peut améliorer leur disponibilité.

Notons que la concentration en HAPs totaux représente environ 5 % de la DCO soluble. Malgré leur faible concentration, les HAPs sont dégradés par l'ozone. Ceci souligne la forte sélectivité de l'ozone par rapport aux molécules aromatiques que sont les HAPs. Toutefois, nous n'avons pas les moyens techniques pour l'identification des produits des réactions entre les HAPs et l'ozone. De plus, l'étude de tels mécanismes est réalisée en solutions aqueuses, le plus souvent sur un monosubstrat comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique. Mais cette étude ne paraît pas envisageable dans notre cas en raison de la complexité de la matrice boue, des faibles concentrations en HAPs et du mélange de ces derniers.

Cependant, il semble raisonnable de supposer que les HAPs n'ont pas été minéralisés lors de l'ozonation. En effet comme la DCO totale reste quasiment constante, on peut supposer que les HAPs ont été dégradés en produits pouvant encore s'oxyder.

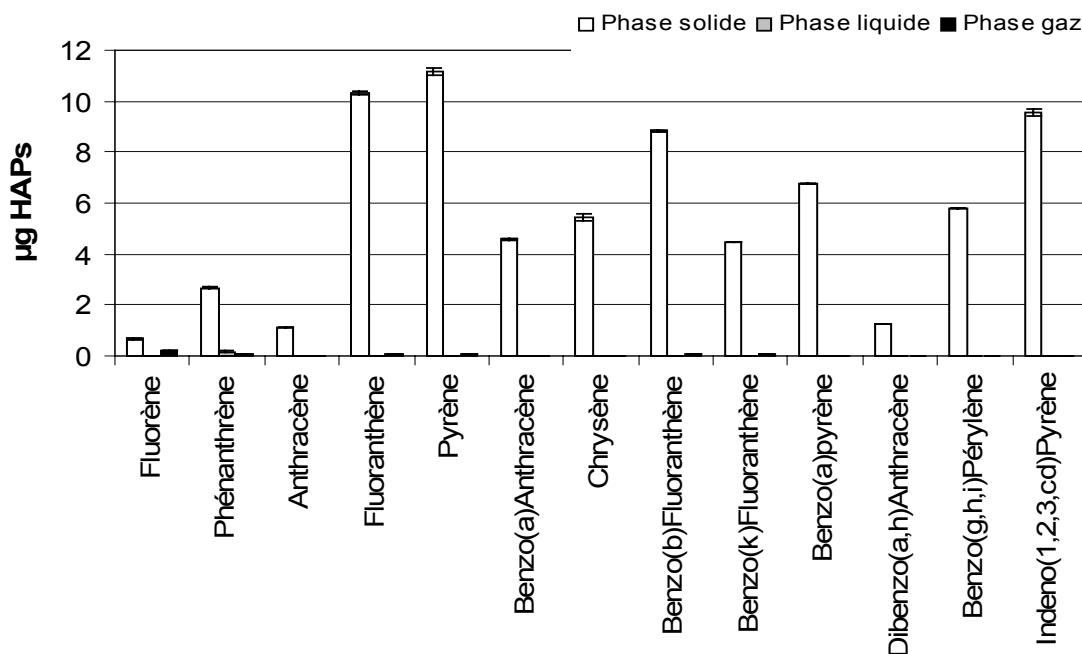


**Figure F2.** Effet de la dose d'ozone sur la DCO totale et soluble.

La compétition entre les HAPs et la matière soluble oxydable peut aussi expliquer les doses d'ozone utilisées dans cette étude qui sont plus élevées que les doses employées pour oxyder les HAPs dans des solutions aqueuses (ou dans un mélange d'acétonitrile/eau). Par exemple, une dose de 0,04 g O<sub>3</sub>/L a été suffisante pour minéraliser 0,1 g/L de pyrène (Yao *et al.*, 1998a) et 0,142 g O<sub>3</sub>/L ont oxydé 0,228 g/L de benzo[a]anthracène (Yao *et al.*, 1998b). Lors d'une réaction entre 0.16 mM (20 mg/L) de naphthalène et 0,16 mM (7,8 mg/L) d'ozone, Marley *et al.* (1987) ont observé 88 % d'élimination de naphthalène. Le rapport entre le nombre de moles d'ozone et les nombres de moles des HAPs reporté dans la littérature pour l'ozonation des HAPs dans l'eau varie entre 1 et quelques unités. Pour oxyder les HAPs qui sont adsorbés sur les boues, la valeur de ce rapport a été à peu près 10<sup>4</sup>. Une grande partie de l'ozone a été utilisée pour oxyder d'autre matière organique différente des HAPs. Nam et Kukor (2000) ont indiqué l'effet négatif du carbone organique pour le traitement des HAPs dans des sols et des sables. En effet, l'élimination des HAPs par ozonation a été plus efficace quand les HAPs étaient adsorbés sur le sable que quand les HAPs étaient adsorbés sur les sols, qui contiennent du carbone organique.

La proportion entre les nombres de moles d'ozone et d'HAPs était de l'ordre de 10 (Nam et Kukor, 2000), mais ces auteurs ont indiqué que ce n'était pas suffisant pour l'oxydation totale des HAPs.

Sur les figures F1 et F2 sont présentés uniquement les HAPs extraits de la fraction solide de la boue. En effet, ces composés sont caractérisés par une très faible solubilité dans l'eau et une haute affinité pour les composés organiques. L'extraction de la phase liquide des échantillons ozonés a révélé qu'après ozonation avec une dose de 0,12 gO<sub>3</sub>/gMS, une partie négligeable des HAPs (0,36 %) a été trouvée dans la phase liquide (figure F3). De plus, il a été vérifié que seulement une petite partie des HAPs (0,7 %) a été perdue par stripping dans la phase gazeuse au cours de l'ozonation. La perte maximale (20 %) a été observée pour le composé le plus volatil (fluorène), la perte par stripping du deuxième HAP (phénanthrène) n'a été que de 1,9 % et le stripping n'a pas été observé pour le benzo[a]pyrène et les plus gros HAPs. Ainsi, seuls les HAPs de la phase solide seront considérés dans les parties suivantes.



**Figure F3.** Distribution de HAPs en phase solide, liquide et gaz après ozonation (dose: 0,12 gO<sub>3</sub>/gMS) de boues digérées.

La répartition des HAPs dans les différentes phases a été également étudiée par Zeng et Hong (2002) lors de l'ozonation d'une suspension aqueuse de sédiment naturellement contaminé par du goudron de houille (30 g dans un litre de solution aqueuse). L'étude a été réalisée à pH 7 afin de permettre une oxydation par O<sub>3</sub> ainsi que par les radicaux hydroxyles. Les concentrations en HAPs avant et après ozonation ont été déterminées dans les phases solide et humique du sédiment, aqueuse et gazeuse. Les résultats montrent que la majorité des HAPs natifs se trouve dans la phase solide, et que 10 à 33% de certains HAPs sont plus fortement liés à la phase humique (12% du naphthalène total, 33% du phénanthrène, 20% du pyrène et 10% du benzo[a]pyrène). L'ozonation permet de réduire efficacement les concentrations en HAPs dans ces deux phases, malgré les fortes interactions entre les polluants et la phase humique. Ainsi, les abattements observés sont, après 2 h d'ozonation, de 67, 69, 62 et 55% pour le naphthalène, phénanthrène, pyrène et benzo[a]pyrène dans la phase solide, et de 62, 78, 81 et 50% pour ces mêmes composés dans la phase humique. Seul le naphthalène, le plus volatile et le plus soluble des HAP, est détecté sous forme de traces dans les phases gazeuse et aqueuse initialement, mais il disparaît après 2 h d'ozonation.

A la vue de ces résultats, il semble raisonnable de sélectionner la gamme de 0,1gO<sub>3</sub>/gMS à 0,15gO<sub>3</sub>/gMS pour la dose d'ozone, les doses plus fortes n'apportant qu'une légère amélioration de l'élimination des HAPs.

Nous avons toutefois tenté d'améliorer ce taux d'élimination des HAPs (30%) lors de l'ozonation en modifiant le pH ou par activation par ajout de peroxyde d'hydrogène. Nous avons également tenté d'augmenter la solubilisation des HAPs par ajout de surfactants. La dose d'ozone pour ces essais était de 1,5 gO<sub>3</sub>/L ou 0,12 gO<sub>3</sub>/gMS (25,5 % d'élimination des HAPs).

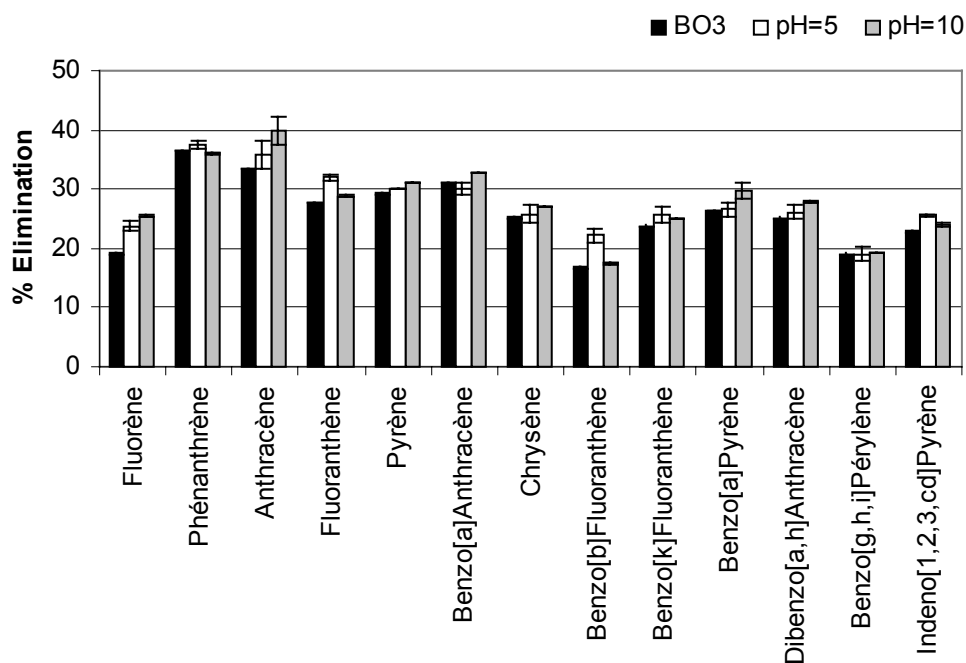
### **F.1.2 Effet du pH sur l'ozonation des HAPs**

Le pH de la boue digérée est de 7,8±0,3 et il a augmenté un peu après ozonation (8,1±0,2). Des expériences d'ozonation (0,12 gO<sub>3</sub>/gMS) ont été réalisées avec un pH



initial de 5 et 10 pour déterminer son effet sur l'ozonation des HAPs. La figure F4 montre que la variation de pH n'a conduit à aucunes différences significatives d'élimination des HAPs.

La somme totale des HAPs dans les boues digérées ozonées a été de  $155,5 \pm 0,1$   $\mu\text{g/L}$ . Pour les boues ozonées à  $\text{pH}=5$  et  $10$ , la concentration en HAPs était égale à  $151,77 \pm 1,68$  et  $152,35 \pm 0,51$   $\mu\text{g/L}$  respectivement. Cette absence d'influence du pH n'est pas conforme aux résultats observés durant l'ozonation des HAPs dans des solutions ou des émulsions. Trapido *et al.* (1995) a observé que les taux de dégradation des HAPs dans l'eau diminuent en fonction du pH de la façon suivante:  $\text{pH } 7 > \text{pH } 3 > \text{pH } 9$ . Dans des émulsions dodécane:eau, Kornmüller *et al.* (1997) ont obtenu des taux de dégradation qui diminuent dans l'ordre suivant:  $\text{pH } 4,5 > \text{pH } 6,7 > \text{pH } 8,8$ , en confirmant l'hypothèse d'une réaction de l'ozone moléculaire plutôt que des radicaux hydroxyles. Dans notre cas les deux mécanismes (réaction directe ou indirecte) pourraient coexister à  $\text{pH}=5$  et à  $\text{pH}=10$ , comme l'ont démontré certains auteurs : Zeng *et al.* (2000) mentionnent que les deux mécanismes peuvent coexister à  $\text{pH}=7$  et Yao *et al.* (1998) à  $\text{pH}=3,7$ .



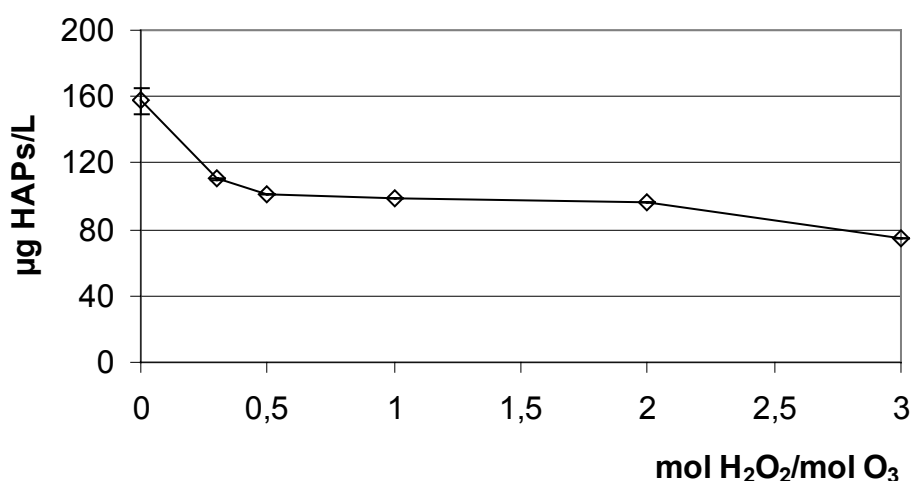
**Figure F4.** Effet du pH sur l'élimination des HAPs avec une dose d'ozone de  $0,12 \text{ gO}_3/\text{gMS}$ .  $\text{BO}_3$  (boue digérée ozonée).

### F.1.3 Effet de l'ajout de peroxyde d'hydrogène sur l'ozonation des HAPs

Si le mécanisme d'oxydation par les radicaux hydroxyles intervient, l'oxydation par l'ozone est activée par l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Différentes concentrations ont été testées (0,3; 0,5; 1; 2 et 3 mol $\text{H}_2\text{O}_2$ /mol $\text{O}_3$ ).

Les résultats (figure F5) montrent une amélioration de l'élimination des HAPs en présence de peroxyde d'hydrogène. La somme des 13 HAPs des boues digérées ozonées ( $155,5 \pm 1$   $\mu\text{g/L}$ ) diminue avec la plus faible dose de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $110,3 \pm 0,8$   $\mu\text{g/L}$  (47,8% d'élimination) et pour la plus forte dose (3 moles  $\text{H}_2\text{O}_2$ /mole  $\text{O}_3$ ) la performance d'élimination a été de 64,7 % ( $74,5$   $\mu\text{gHAPs/L}$ ). Notons toutefois qu'aux fortes concentrations utilisées, le peroxyde d'hydrogène peut agir non seulement en temps que catalyseurs de la formation de radicaux hydroxyles mais également en temps qu'oxydant.

Cette amélioration de l'élimination des HAPs n'a pas été observée dans l'eau par Trapido *et al.* (1995) qui a obtenu presque les mêmes résultats avec l'ozone et l'ozone combiné avec le peroxyde d'hydrogène.



**Figure F5.** Effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène sur l'élimination des HAPs.

La figure F6, montre que la performance d'élimination de chaque HAP augmente quand la dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente. Le phénanthrène a été le plus sensible à l'attaque par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> (jusqu'à 80% d'élimination), ensuite l'anthracène, le pyrène et le benzo[a]anthracène (60%). Les plus gros HAPs ont été plus difficilement oxydés par le couple H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, mais les concentrations en peroxyde d'hydrogène les plus élevées conduisent à des performances d'élimination autour de 60%.

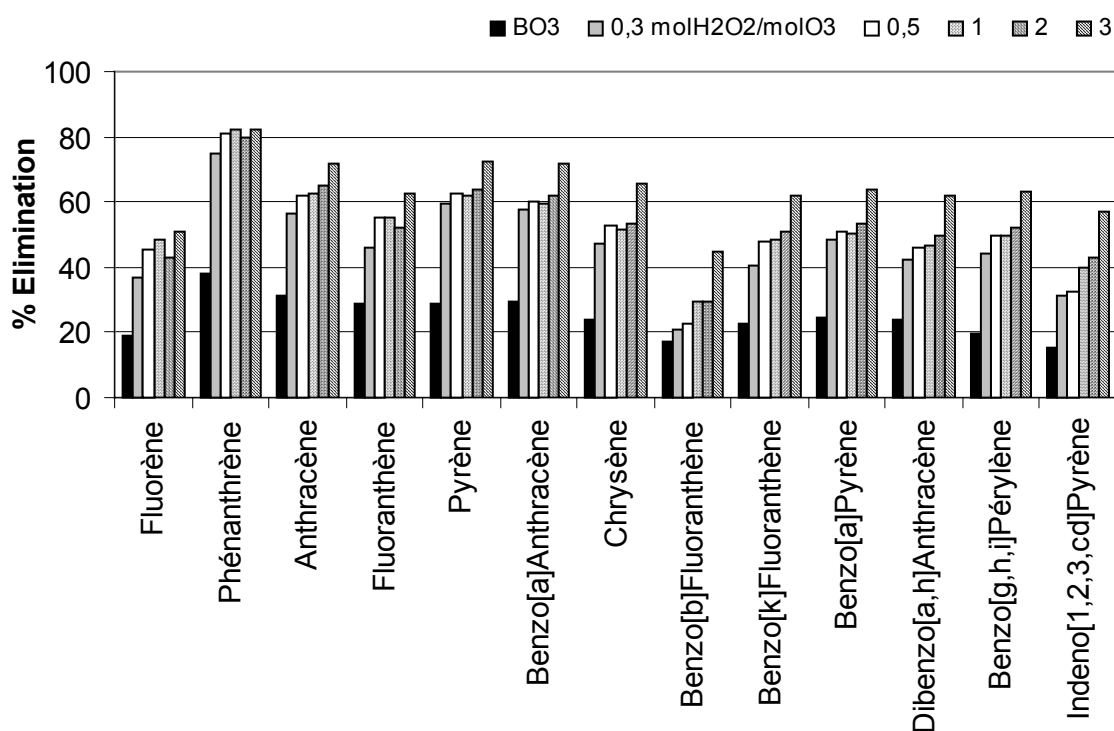


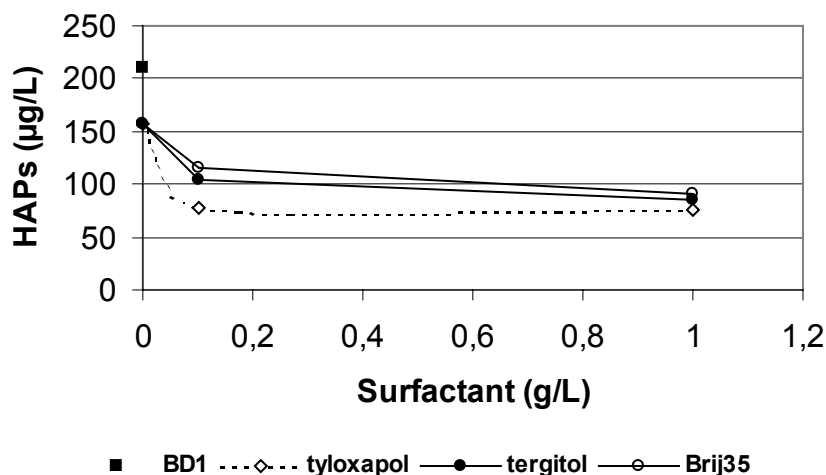
Figure F6. Effet du peroxyde d'hydrogène sur l'élimination de chaque HAP.

#### F.1.4 Effet de l'ajout de surfactants sur l'ozonation des HAPs

Les HAPs sont fortement adsorbés sur la matière organique présente dans la boue et leur solubilité dans l'eau est très basse. L'utilisation des surfactants permet d'améliorer la désorption et la mobilité de polluants organiques contenus dans une matrice solide et donc leur biodisponibilité en solution aqueuse.

La solubilisation dépend de la nature et de la concentration du surfactant utilisé, du caractère hydrophobe du contaminant, des interactions entre les surfactants et la matrice et enfin du temps pendant lequel le contaminant a été en contact avec la matrice (Vigon et Rubin, 1989). Plusieurs études ont montré une augmentation de la vitesse de désorption des HAPs et une meilleure solubilisation en présence d'un surfactant.

Deshpande et al. (1999) ont observé que les surfactants non ioniques s'adsorbent plus sur les sols que les surfactants anioniques. Les trois surfactants choisis sont le Brij 35, le Tergitol-NP10 et le Tyloxapol. Les concentrations micellaires critiques (CMC) de ces composés sont, en milieu aqueux, d'environ 75 mg/L (Brij 35), 45 mg/L (Tergitol-NP10) et 75 mg/L (Tyloxapol) (Boochan et al. 1998). Ainsi, les surfactants ont été ajoutés (0,1 g/L et 1 g/L) à la boue digérée pour augmenter la solubilité des HAPs et leur probabilité de réagir avec l'ozone ou avec les radicaux hydroxyles. Ces concentrations, supérieures aux concentrations micellaires critiques sont donc suffisantes pour former des micelles de solubilisation et favoriser la diffusion des HAPs. De plus, en accord avec les expériences de Trably (2002), les concentrations en surfactant ne doivent pas être supérieures à 1 g/L en raison de contraintes analytiques liées à leur présence dans les échantillons. En effet, pour les concentrations supérieures à 1 g/L, l'extraction des HAPs de la phase aqueuse est bloquée au niveau du passage de la colonne SPE par la formation d'une émulsion (pour le Brij et le Tyloxapol). La figure F7 montre l'amélioration significative de l'élimination des HAPs en présence des surfactants. Pour le Brij 35 et le Tergitol-NP10, les concentrations de 1 g/L ont conduit à de meilleurs résultats que les concentrations de 0,1 g/L. Cependant, une meilleure performance (64,5 % d'élimination des HAPs) a été atteinte avec le Tyloxapol pour lequel aucune différence significative n'a été observée entre les deux concentrations testées.

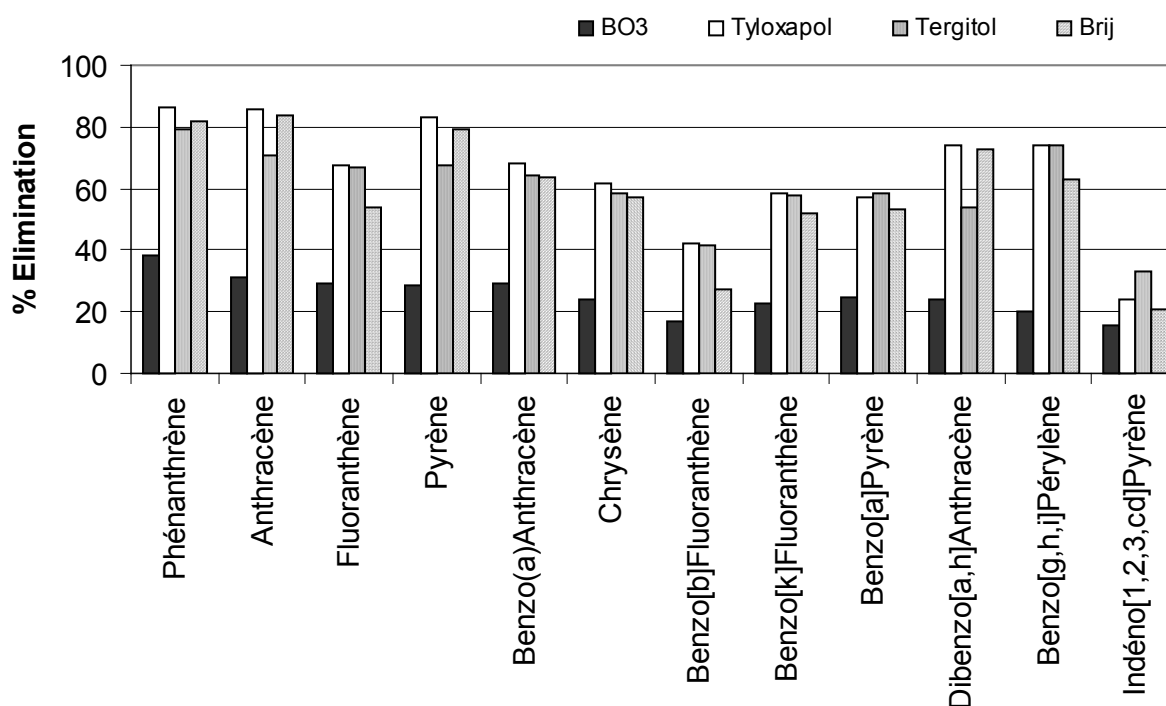


**Figure F7.** Effet de l'ajout des surfactants pendant l'ozonation (0,12 gO<sub>3</sub>/gMS), sur l'élimination de 13 HAPs à partir de boues digérées.

Néanmoins, la fraction de HAPs dans la phase liquide avant ozonation est demeurée basse (2% de HAPs total avec le Tergitol-NP10, 1,7% avec le Tyloxapol et 0,6% avec Brij 35 (Trably, 2002)). Dans tous les cas, la concentration de HAPs dans la phase liquide était très inférieure à leur solubilité dans l'eau, montrant de nouveau l'affinité élevée de HAPs pour la phase solide.

Comme la concentration totale de HAPs dans la phase liquide sans surfactant était environ de 0,4% du total des HAPs, nous pouvons conclure que la concentration en HAPs de la phase liquide n'a pas été significativement augmentée par le Brij 35 mais a été augmentée par les autres surfactants. Ceci doit être mis en parallèle avec les améliorations des taux d'élimination, plus faibles avec le Brij 35 qu'avec les deux autres surfactants (sauf pour le dibenzo[a,h]anthracène). Les taux d'élimination des HAPs sont en moyenne 2,35 fois plus élevés avec le Brij 35 que les taux d'élimination obtenus avec l'ozonation simple (figure F8). Pour le Tergitol et le Tyloxapol, les taux sont respectivement 2,47 et 2,64 fois plus élevés par rapport à l'ozonation simple.

Les HAPs les mieux éliminés par ozonation en présence de Tyloxapol ont été: le phénanthrène, l'antracène, le pyrène, le dibenzo[a,h]anthracène et le benzo[ghi]pérylène. Dans le cas de l'ozonation en présence de Tergitol, les efficacités d'élimination ont été équivalentes ou plus faibles que celles obtenues avec le Tyloxapol excepté pour l'indéno[1,2,3cd]pyrène.

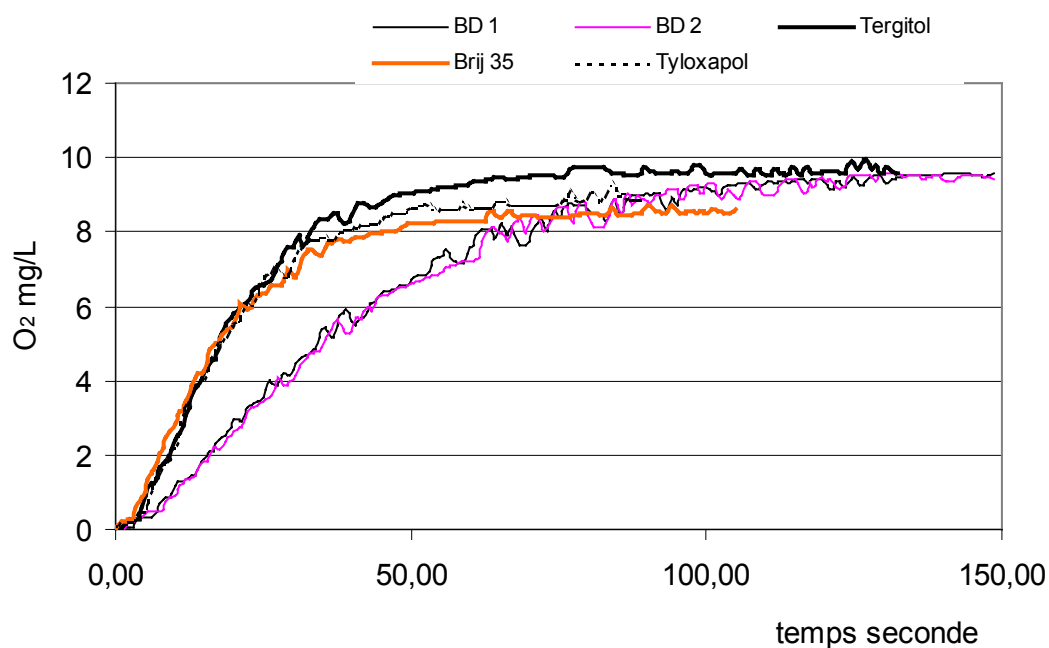


**Figure F8.** Performances d'élimination après ozonation (0,12 gO<sub>3</sub>/gMS) et ajout de surfactant (1g/L).

En conclusion, l'utilisation des surfactants améliore significativement l'élimination de l'ensemble des HAPs. Les HAPs qui ont été les plus sensibles à l'attaque par l'ozone en présence de surfactants sont en général les plus petits mais également deux des plus gros HAPs (dibenzo[a,h]anthracène et benzo[g,h,i]pérylène). Cependant, nous n'avons pas pu expliquer totalement ces améliorations en considérant uniquement les concentrations des HAPs dans la phase liquide avant l'ozonation qui donnent une image de l'amélioration du transfert des HAPs de la phase solide des boues vers la phase liquide. Or l'emploi de surfactants peut également améliorer le transfert d'ozone de la phase gazeuse vers la phase liquide.

Pour vérifier cette hypothèse, le transfert d'oxygène dans les boues à l'intérieur du réacteur et dans les conditions d'ozonation a été déterminé.

La figure F9 présente les différentes mesures d'oxygène dissout au cours du temps dans les boues digérées et avec et sans addition de 1 g/L de surfactants.



**Figure F9.** Mesure d'oxygène dissout au cours du temps dans les boues digérées et les boues digérées additionnées de 1 g/L de surfactants.

Les valeurs de  $k_L a$  ont été calculées à partir du tracé du logarithme du rapport  $(C^*-C)$  divisé par  $C^*$  en fonction du temps. La valeur du  $k_L a$  mesuré dans les boues digérées en absence de surfactant, avec un débit d'air de 1 mL/min et à température ambiante ( $21 \pm 1^\circ C$ ) a été de  $0,03 \text{ s}^{-1}$ . Après ajout des surfactants aux boues digérées la valeur de  $k_L a$  mesurée dans les mêmes conditions a été identique pour les 3 surfactants et égale à  $0,06 \text{ s}^{-1}$ . Ceci indique que la présence de surfactants augmente l'efficacité du transfert d'ozone. L'augmentation du transfert d'oxygène ou d'ozone peut s'expliquer par une augmentation de l'aire interfaciale.

En effet, la tension superficielle réduite peut provoquer la formation des petits bulles primaires à l'interface du surfactant qui peut empêcher la coalescence des bulles. Dans la région hautement turbulente, le  $k_La$  augmente significativement (Gottschalk et al. 2000).

L'addition de surfactant a donc conduit à l'augmentation des  $k_La$  d'un facteur 2. Or, l'amélioration des taux de dégradation des HAPs était toujours supérieure à 2, ce qui montre la coexistence des deux phénomènes dûs aux surfactants: amélioration du transfert gaz/liquide de l'ozone et du transfert solide/liquide des HAPs.

### **F.1.5 Biodégradabilité des boues ozonées**

L'objectif de ce travail est d'étudier le couplage des procédés d'ozonation et de digestion anaérobie des boues. Il convient donc de vérifier si l'ozonation des boues contaminées en HAPs ne conduit pas à la formation de composés toxiques pour l'écosystème anaérobie. Nous avons donc réalisé des tests de biodégradabilité des différents échantillons de boues ozonées. La biodegradabilité a été évaluée par le volume de biogaz produit pendant la digestion anaérobie en batch (Tableau F1). Une estimation de la biodegradabilité de la boue digérée a été donnée par la production de biogaz dans le contrôle (échantillon de boue digérée non ozonée). L'amélioration de la biodegradabilité des boues digérées par ozonation a été observée pour toutes les conditions d'ozonation mais dépendait de ces conditions. Les boues les plus biodégradables sont celles traitées par l'ozone et le tyloxapol, l'ozone seul, et l'ozone et le Brij 35, mais aucune différence significative n'a été observée entre ces trois échantillons. Par ailleurs, l'ajout de tergitol ou de peroxyde d'hydrogène au cours de l'ozonation a réduit la biodégradabilité de la boue comparée à la boue ozonée sans additif. Le tergitol semble être le "moins biodégradable" des trois surfactants testés. L'augmentation de la biodégradabilité anaérobie des boues ozonées a déjà été observée par Weemaes et al. (2000) qui indiquent que la production de biogaz en batch augmente d'un facteur 1,8 dans les boues traitées avec une dose d'ozone de  $0,1\text{gO}_3/\text{gDCO}$ .



Par ailleurs, Jamroz et al. (2003) ont étudié l'inhibition de *E coli* par des composés tels que le fluorène, le chrysène et le benzo[a]pyrène soumis à différents procédés d'oxydation avancée. Ils ont observé l'inhibition de la croissance de *E. coli* lors de l'ajout de peroxyde d'hydrogène.

**Tableau F1:** Production de biogaz en 34 jours par digestion anaérobie en batch. Concentrations avant ozonation: surfactants: 1g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 3mol/mol O<sub>3</sub>, dose d'ozone: 0,12gO<sub>3</sub>/gMS.

Test	Glucose	BO <sub>3</sub> + tyloxapol	BO <sub>3</sub> + Brij 35	BO <sub>3</sub>	BO <sub>3</sub> + tergitol	BO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Contrôle
Volume de biogaz (mL)	74	52	48	48	43	40	28
Ecart type (mL)	8	2	4	3	2	3	3

#### F.1.6 Synthèse des résultats

Le tableau F2 résume les performances des éliminations obtenues avec tous les traitements. La digestion anaérobie élimine 48% des HAPs, tout en éliminant à 50% des MS, ce qui confirme que leur élimination est liée à la réduction des MS (l'ensemble de paramètres physicochimiques est présenté en annexe IV). L'ozonation avec la dose de 0,12 gO<sub>3</sub>/gMS améliore l'élimination à 61%. De plus, avec l'ajout de surfactants (Brij 35, Tergitol et Tyloxapol) ou de peroxyde d'hydrogène ; les performances d'élimination augmentent jusqu'à environ 80%. Les tests de biodégradabilité en batch montrent de plus fortes productions de biogaz pour les boues ozonées que pour les boues non ozonées. Considérant les performances d'élimination des HAPs et la biodégradabilité anaérobie des boues ozonées, le surfactant retenu pour la suite du travail est le tyloxapol.

**Tableau F2.** Elimination de HAPs par digestion anaérobie et ozonation (0,12gO<sub>3</sub>/gMS et avec l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et surfactants (somme des concentrations de 13 HAPs). Concentrations initiales de l'ozonation: surfactants : 1g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 3mol/mol O<sub>3</sub>.

	Boues fraîches	Boues digérées	BO <sub>3</sub>	BO <sub>3</sub> + Brij 35	BO <sub>3</sub> + tergitol	BO <sub>3</sub> + tyloxapol	BO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Matière sèche (g/L)	28	13	11,4	10,0	10,5	9,4	11,2
HAPs extrait a partir des boues MS à µg/g	14,4	16,2	13,8	9,1	8,0	7,9	6,6
µg/L	402	211	157	91	84	75	74
Elimination par O <sub>3</sub> (%)			26	57	60	65	65
Elimination par DA et O <sub>3</sub> (%)		48	61	77	79	81	81
Biodégradabilité			++	++	+	++	+

## F.2 MECANISMES D'ACTION DE L'OZONE SUR LES HAPS DANS LES BOUES DIGEREES

L'objectif dans cette partie est d'interpréter les mécanismes d'action de l'ozone avec les différents HAPs adsorbés dans les boues. Pour cela, nous allons déterminer quels facteurs ont le plus d'influence sur les performances d'élimination des HAPs par ozonation. Les facteurs considérés sont les propriétés des HAPs:

la masse moléculaire et/ou le nombre de cycles aromatiques utilisés par Goi et Trapido, (2004) pour interpréter l'ozonation des HAPs dans le sol et par Nam et al. (2001) lors de l'étude de la biodégradation et de la réaction de Fenton des HAPs dans les sols,

le nombre de cycles à 5 atomes de carbone utilisé par Flotron et al. (2005) pour interpréter les réactions de Fenton sur les HAPs adsorbés dans les boues,

le logarithme du coefficient de partage octanol/eau K<sub>ow</sub> utilisé par Trably et al. (2005) pour la dégradation anaérobie des HAPs dans les boues et,

le logarithme de la solubilité dans l'eau utilisée par Kornmüller et al. (1997) pour l'ozonation des HAPs dans des émulsions huile/eau.

Le tableau F3 montre à la fois les performances d'élimination obtenues après ozonation avec une dose de 0,12 gO<sub>3</sub>/gMS (chapitre F1) et les caractéristiques physico-chimiques des HAPs.

En raison de ses pertes non négligeables dans la phase gazeuse observées lors de l'ozonation, le fluorène n'est pas pris en compte dans cette partie.

Le taux d'élimination le plus élevé (38%) est observé pour le phénanthrène qui présente la solubilité dans l'eau la plus élevée mais également les plus faibles poids moléculaire et coefficient de partage octanol-eau ( $K_{ow}$ ). Le taux d'élimination le plus bas (15,5%) a été obtenu pour l'indéno[1,2,3cd]pyrène qui présente la plus faible solubilité et le poids moléculaire et le coefficient de  $K_{ow}$  les plus élevés.

**Tableau F3.** Propriétés physiques des HAPs (Feix et al. 1995; Shuttleworth and Cerniglia, 1995). Concentration initiale dans phase solide, performances d'élimination après ozonation avec 0,12gO<sub>3</sub>/gMS.

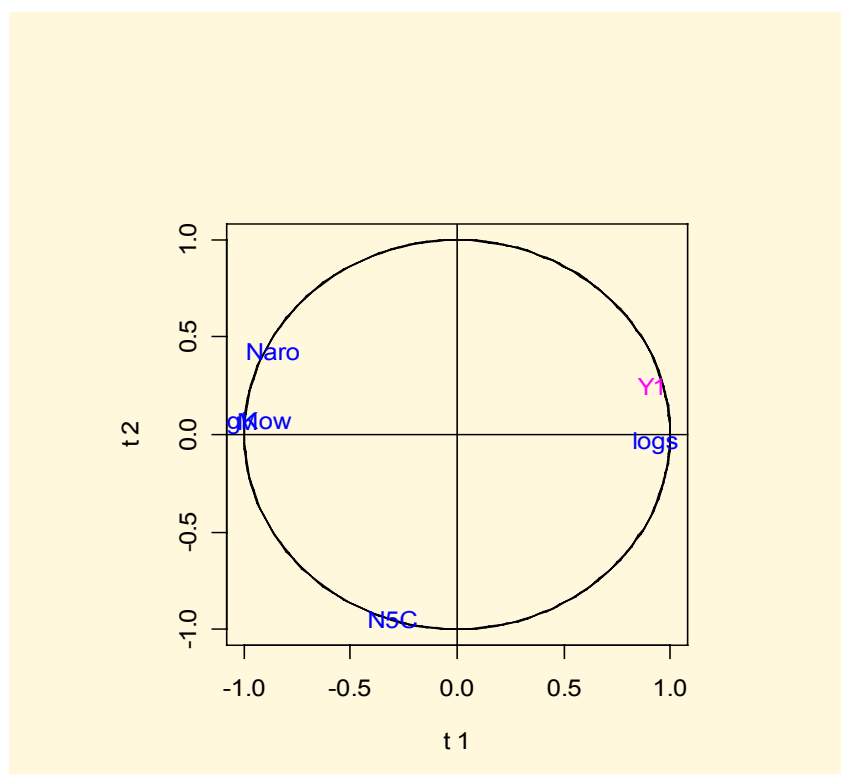
	Poids moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (25°C) (mg L <sup>-1</sup> )	log( $K_{ow}$ )	Concentration initiale (μmol L <sup>-1</sup> )	(%) Elimination
Phénanthrène	178	1,0	4,46	8,43 10 <sup>-2</sup>	38,1±0,5
Anthracène	178	0,045	4,5	1,46 10 <sup>-2</sup>	31,1±0,5
Fluoranthène	202	0,206	4,9	1,53 10 <sup>-1</sup>	29,0 ±0,1
Pyrène	202	0,132	4,88	2,05 10 <sup>-1</sup>	28,6±0,3
Benzo[a]anthracène	228	0,0094	5,63	6,10 10 <sup>-2</sup>	29,3±0,4
Chrysène	228	0,0018	5,63	6,75 10 <sup>-2</sup>	24,2±0,6
Benzo[b]fluoranthène	252	0,0015	6,04	7,70 10 <sup>-2</sup>	16,9±1,6
Benzo[k]fluoranthène	252	0,0080	6,21	4,44 10 <sup>-2</sup>	22,9±0,2
Benzo[a]pyrène	252	0,0016	6,06	9,64 10 <sup>-2</sup>	24,6±0,5
Dibenzo[a,h]anthracène	278	0,0050	6,86	9,82 10 <sup>-3</sup>	23,7±0,3
Benzo[g,h,i]pérylène	276	0,0007	6,58	4,42 10 <sup>-2</sup>	19,8±0,8
Indéno[1,2,3cd]pyrène	276	0,0002	6,78	7,28 10 <sup>-2</sup>	15,5±0,2

Si nous considérons le dibenzo[a,h]anthracène, l'indéno[1,2,3cd]pyrène et le benzo[g,h,i]pérylène qui ont presque le même poids moléculaire et des coefficients de  $K_{ow}$  du même ordre de grandeur, nous pouvons observer que le taux d'élimination diminue avec la solubilité. Toutefois, le taux d'élimination du benzo[g,h,i]pérylène (20%) est près de celui du dibenzo[a,h]anthracène (24%) et est plus élevé que celui de l'indéno[1,2,3cd]pyrène (15,5%). Mais l'indéno[1,2,3cd]pyrène et le benzo[g,h,i]pérylène ont presque la même solubilité qui est inférieure à celle du dibenzo[a,h]anthracène.

Ainsi la différence dans des taux d'élimination de HAPs ne peut être expliquée uniquement par la solubilité, la structure de HAPs doit être considérée. En effet, parmi ces trois HAPs, l'indéno[1,2,3,cd]pyrène est le seul composé à avoir un cycle à 5 carbones et présente la plus faible réactivité avec l'ozone.

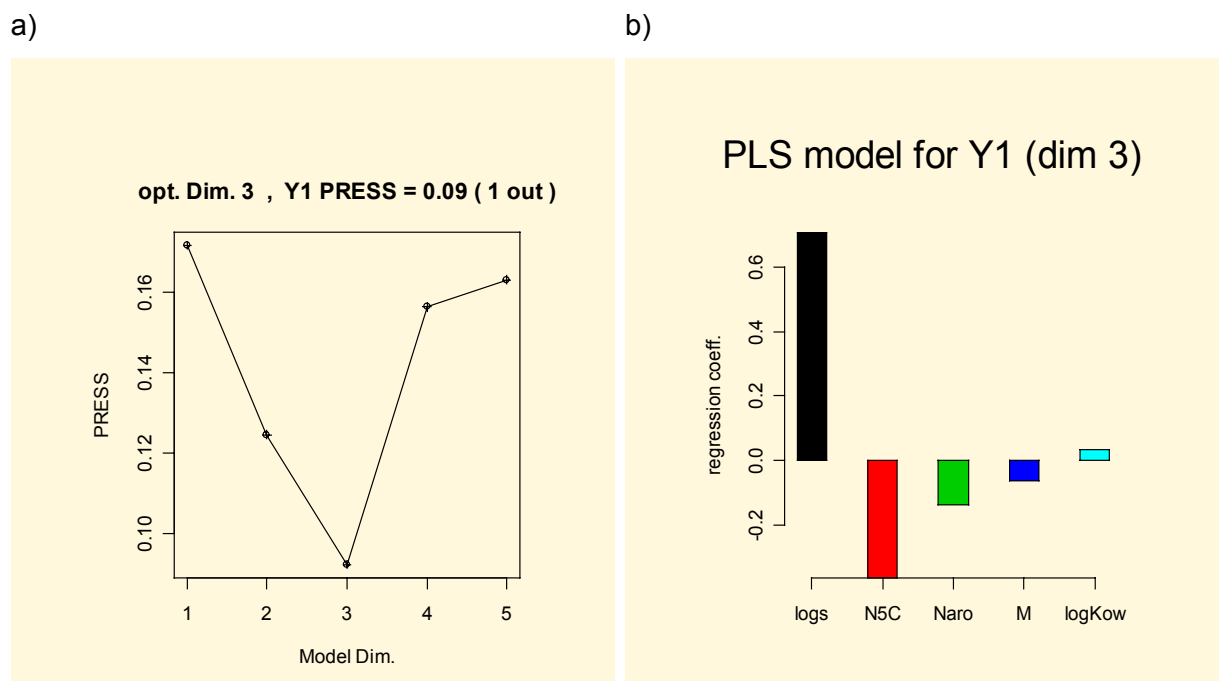
La régression de PLS a été appliquée pour modéliser le taux d'élimination de HAPs en fonction du poids moléculaire des HAPs (M), du nombre de cycles aromatiques (Naro), du nombre de cycles à 5 atomes de carbone (N5C), du logarithme de la solubilité (logs) et du logarithme du coefficient de partage l'octanol-eau (log Kow). Le cercle de corrélations entre ces paramètres est présenté sur la figure F10.

On peut remarquer que les 3 paramètres M, logKow et Naro sont corrélés entre eux et anticorrélés avec logs, ce qui paraît tout à fait normal. Ces 4 paramètres sont tous plus ou moins liés à la disponibilité des HAPs dans la phase aqueuse et à leur affinité avec la matière organique. Le N5C est un paramètre indépendant des autres.



**Figure F10.** Cercle de corrélations entre les paramètres utilisés. M : masse molaire, Naro: nombre de cycles aromatiques, N5C: nombre de cycles à 5 atomes de carbone, logs : logarithme de la solubilité dans l'eau, log Kow : logarithme du coefficient de partage l'octanol-eau.

Les résultats de l'analyse PLS sont montrés sur la figure F11 et le tableau F4. L'erreur de prédiction minimale (PRESS= 9%) a été obtenue quand le nombre de facteurs de PLS (ou la dimension du modèle) était égal à 3.



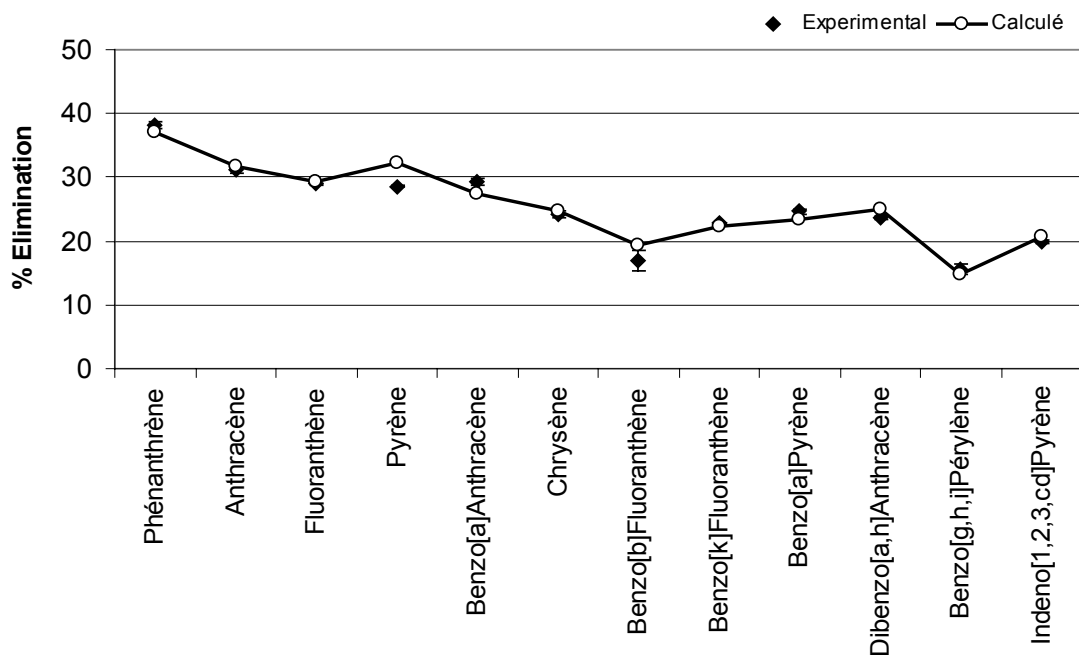
**Figure F11.** Régression PLS pour les performances d'élimination des HAPs. a) Erreur de prédiction moyenne en fonction de la dimension, b) Coefficient de régression (variables centrées et normalisées) pour la dimension du modèle 3.

**Tableau F4.** Corrélation PLS dimension 3 pour décrire les taux d'élimination des HAPs.

Données brutes	37,198cst	+3,822logs*	+(-4,685)N5C	+(-0,928)Naro	+(-0,011)M**	+0,253logKow
Données centrées normalisés		+0,701logs*	+(-0,364)N5C	+(-0,139)Naro	+(-0,064)M**	+0,033 logKow

\* en  $\mu\text{mol L}^{-1}$  \*\*en  $\text{g mol}^{-1}$

Les données modélisées ainsi que les expérimentales sont tracées sur la figure F12. Excepté le pyrène et le benzo[b]fluoranthène pour lesquels le taux d'élimination calculé est légèrement plus élevé que les données expérimentales, les valeurs prévues sont en très bon accord avec l'expérience.



**Figure F12.** Taux d'élimination expérimental et calculés (modèle PLS dimension 3) pour chaque HAPs.

Le paramètre de plus grande d'influence pour l'élimination des HAPs lors de l'ozonation est la solubilité des HAPs. Ceci peut indiquer que l'étape limitante de l'ozonation des HAPs est la désorption et le transfert des HAPs de la phase solide vers la phase liquide. C'est en accord avec les résultats de Goi et Trapido (2004) et de Nam et Kukor, (2000) qui ont étudié l'ozonation des HAPs adsorbés sur des sols. Les taux de réactivité étaient plus élevés pour les HAPs de 2 ou 3 cycles aromatiques que pour les composés les plus lourds qui ont des solubilités dans l'eau inférieures à celles des plus petits composés. Selon ces auteurs, la désorption des HAPs des sols est le phénomène limitant l'ozonation des HAPs. D'autre part, Kornmüller et al. (1997) qui ont travaillé sur l'ozonation des HAPs dans des émulsions eau:huile n'ont noté aucune dépendance de la réactivité des HAPs ni en fonction de la solubilité des HAPs, ni du nombre de cycles condensés. Ils ont conclu que des taux de réaction étaient la plupart du temps affectés par la structure moléculaire de chaque HAP.

Le deuxième paramètre est le nombre de cycles de 5 carbones. Il apparaît dans la corrélation avec un coefficient négatif. Ceci signifie que la réactivité de l'ozone est plus forte pour les HAPs qui sont totalement aromatiques que pour des composés avec un cycle à 5 atomes de carbones. Ceci peut être expliqué par la réactivité élevée de l'ozone avec les liaisons insaturées et les molécules aromatiques. D'ailleurs, ceci a été déjà observé par Flotron et al. (2005) pour l'oxydation de HAPs par le processus de Fenton. Ils ont noté que le benzo[a]pyrène (cycles aromatiques) a été dégradé plus rapidement que le fluoranthène et le benzo[b]fluoranthène qui contiennent un cycle à cinq atomes de carbones.

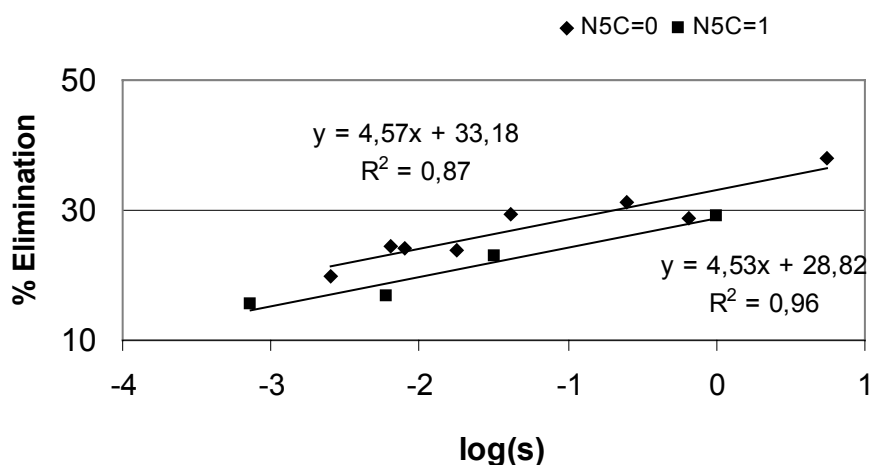
Le troisième paramètre est le nombre de cycles aromatiques. L'influence est inférieure à celle du nombre de cycles à 5 atomes de carbone et aussi apparaît également avec un coefficient négatif. Ceci montre des réactivités plus élevées des molécules de plus faible nombre des cycles aromatiques. Ce résultat est de nouveau en accord avec les résultats obtenus pendant l'ozonation de HAPs adsorbés sur les sols (Goi et Trapido, 2004; Nam et Kukor, 2000).

Finalement, le poids moléculaire et le coefficient de Kow peuvent être considérés comme des paramètres non significatifs. Le coefficient de Kow est souvent employé pour évaluer l'hydrophobicité des composés organiques mais il ne représente pas correctement l'affinité des HAPs pour la boue organique comme cela a déjà été noté par Mastrup et al. (2004) qui ont étudié les interactions entre les boues et un autre polluant organique.

Ces résultats sont différents des résultats obtenus lors de l'ozonation des HAPs en solutions. En effet, Beltran et al. (1995), Miller et Olejnik (2004) et Trapido et al. (1995) ont montré que la réactivité des HAPs diminue quand le poids moléculaire (ou nombre de cycles aromatiques) diminue. Les phénomènes limitant la réactivité des HAPs avec l'ozone sont ainsi différents dans des milieux aqueux ou si les HAPs sont adsorbés sur les boues ou les sols.

En solutions, il n'y a aucun problème d'accessibilité des HAPs et les réactions sont contrôlées par la chimie. Si les HAPs sont adsorbés sur les boues ou les sols, la réaction de l'ozone est principalement limitée par l'accessibilité des HAPs. Les HAPs doivent être désorbés et alors ils peuvent réagir avec l'ozone.

La solubilité et le nombre de cycles à 5 carbones sont ainsi les deux paramètres les plus importants pour expliquer le taux d'élimination des HAPs par ozonation. La figure F13 montre les taux d'élimination des HAPs en fonction de ces deux paramètres. Excepté le pyrène pour lequel le taux d'élimination expérimental est faible, les taux d'élimination peuvent être classés en fonction du nombre de cycles à 5 carbones. Dans chaque classe, le taux peut être corrélé avec la solubilité des HAPs par une fonction linéaire et les coefficients linéaires sont presque égaux dans les deux classes.



**Figure F13.** Taux d'élimination expérimentaux (points) et calculés (lignes) pour chaque HAP en fonction de la solubilité et du nombre de cycles à 5 carbones.



### **F.3 CONCLUSION**

Nous avons mis en évidence le potentiel de l'ozonation pour l'élimination de 13 HAPs dans une matrice complexe (boues digérées).

Il a été déterminé une gamme de dose optimale d'ozone (0,1 gO<sub>3</sub>/gMS-0,12 gO<sub>3</sub>/gMS) en fonction des performances d'élimination des HAPs.

Les résultats montrent qu'avec la dose de 0,12 g O<sub>3</sub>/gMS, il est possible d'éliminer 26% de plus d'HAPs que par simple digestion. Si on considère le schéma complet DA et ozonation, l'élimination des HAPs est de 61% par rapport aux boues fraîches. Cette valeur peut être améliorée par l'ajout de surfactants tels que le tyloxapol, l'élimination atteint alors 65% par ozonation et 81% en tenant compte de la DA. L'ajout des surfactants a augmenté l'élimination des HAPs par ozonation en améliorant le transfert gaz-liquide pour l'ozone et le transfert solide-liquide pour les HAPs.

L'ajout de peroxyde d'hydrogène a permis la formation de radicaux hydroxyles en favorisant l'oxydation par voie indirecte augmentant ainsi l'élimination des HAPs.

Le test de biodégradabilité a permis de confirmer la possibilité de combiner l'ozonation et la digestion anaérobie et de retenir le tyloxapol parmi les 3 surfactants testés.

L'analyse de PLS a permis de déterminer les facteurs qui ont le plus d'influence sur l'élimination par ozonation des HAPs dans les boues: la solubilité des HAPs dans l'eau et le nombre de cycles à 5 atomes de carbone.

La réactivité des HAPs avec l'ozone est améliorée par des valeurs élevées de solubilité, ce qui souligne que le facteur limitant est l'accessibilité des HAPs qui sont adsorbés sur les boues. L'ozone est moins réactif vers les HAPs comprenant un cycle à 5 carbones que vers les composés totalement aromatiques.

## **CHAPITRE G.**

### **COMBINAISON DE L'OZONATION AVEC LA DIGESTION ANAEROBIE**

Le chapitre E a montré le potentiel de biodégradation des HAPs par voie anaérobie. Les résultats sont en accord avec les travaux de Trably (2002) et montrent que l'élimination des HAPs est fonction des performances d'élimination de la matière sèche dans le réacteur anaérobie. Par ailleurs, nous avons mis en évidence le potentiel de l'ozonation pour l'élimination des 13 HAPs dans les boues digérées (chapitre F). Il a été déterminé la gamme de dose optimale d'ozone (0,10-0,12 g O<sub>3</sub>/g<sub>MS</sub>) par rapport à l'élimination des HAPs. Cette dernière peut-être améliorée par l'ajout de surfactants sans impact négatif dans le cas du tyloxapol sur la biodégradabilité en batch des boues ozonées.

Dans cette partie, nous étudions si la combinaison des procédés (DA et ozonation) permet d'obtenir une meilleure élimination des HAPs. Le temps de séjour hydraulique dans les réacteurs de DA sera maintenu à 40 jours. Ainsi, la digestion anaérobie des boues contaminées en HAPs peut être considérée comme complète ou presque complète et l'apport de l'ozonation sera mieux appréhendé sans limitation cinétique au niveau de la digestion anaérobie.

La première partie de ce chapitre concerne des configurations en cascade ou série : DA, ozonation, DA. Dans la seconde partie, des procédés avec recirculation des boues digérées et ozonées sont présentés.

#### **G.1 PROCÉDES EN SERIE**

##### **G.1.1 Conditions d'opération des réacteurs**

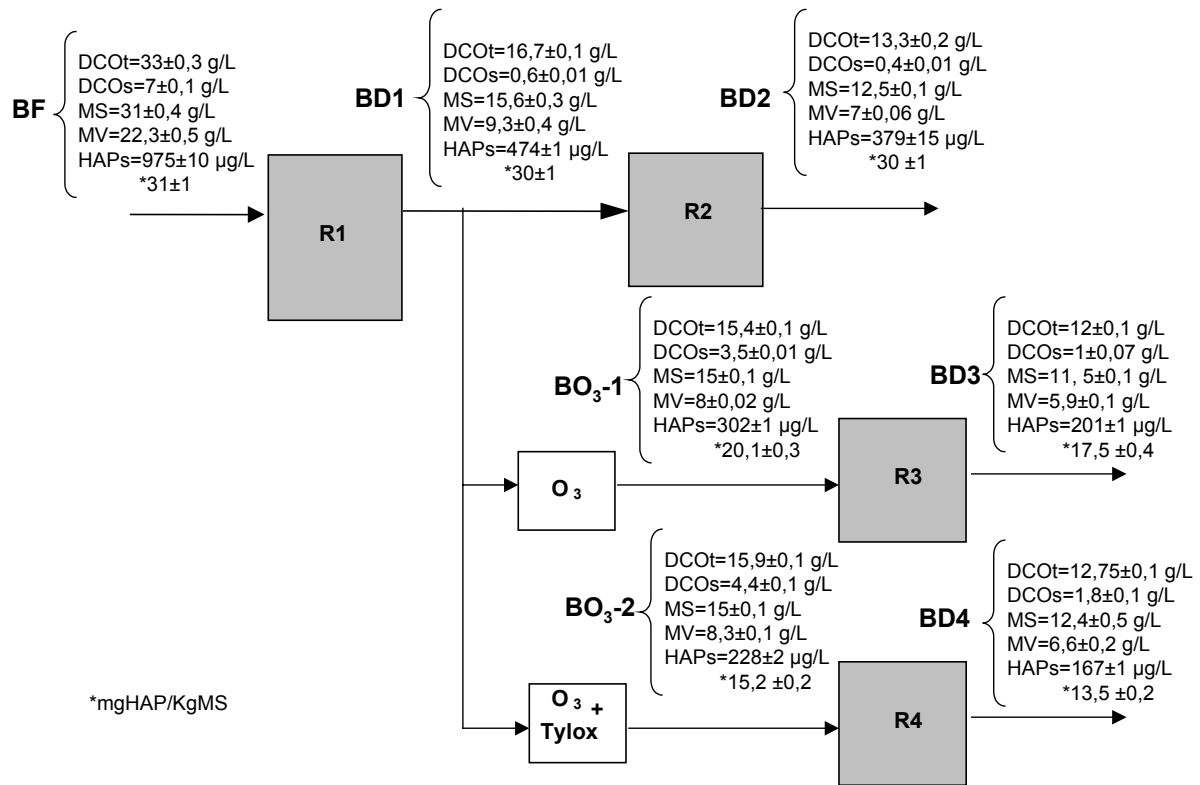
La figure G1 présente à la fois les différentes configurations et résume l'évolution des différentes concentrations (MS, MV, DCOT, DCOs et HAPs (somme de 12 HAPs) pour les trois configurations en entrée et en sortie de chaque réacteur.

Il convient de noter que le fluorène n'a pas été pris en compte dans cette partie car son dosage par HPLC ne pouvait pas être réalisé en présence de tyloxapol (interférence des pics des deux produits).

Le réacteur R1 (DA), est le réacteur mère cité dans le chapitre E: il est alimenté avec des boues fraîches et les boues digérées sont utilisées pour les trois configurations testées. La première configuration (DA→DA) consiste à coupler le réacteur R1 avec le réacteur R2: c'est la configuration témoin qui permet de montrer ou non l'efficacité de l'ozonation par les procédés en série. La deuxième configuration (DA→ozonation→DA) couple les réacteurs R1 et R3 avec une ozonation simple entre les deux.

La troisième configuration (DA→surfactant-ozonation→DA) couple R1 et R4 avec une ozonation en présence de surfactant. Elle permet de vérifier si l'application du surfactant améliore l'élimination des HAPs. Le TSH a été fixé à 40 jours pour les quatre réacteurs de DA. Toutefois, si on considère les procédés complets (DA→DA ) ou (DA→ozonation→DA), le TSH est alors de 80 jours.

Dans un premier temps, nous analyserons les performances d'élimination des paramètres physico-chimiques des boues (DCOT, DCOs, MS, MV, AGVs, pH et rendement de méthane) dans les trois configurations. Ensuite seront présentées les performances d'élimination de la somme de 12 HAPs. Finalement, seront discutées les performances d'élimination pour chacun des 12 HAPs.



**Figure G1.** Evolution des différents paramètres pour les trois configurations (moyenne sur 5 points après stabilisation).

### G.1.2 Performances d'élimination de la matière totale

Les performances d'élimination seront présentées selon quatre parties. La première est l'ozonation des boues digérées (BD1→BO<sub>3</sub>-1). Le suivi des paramètres physicochimiques est montré en annexe V.

La deuxième concerne les performances d'élimination de la DA de boues digérées ozonées (BO<sub>3</sub>-1→BD3 ou BO<sub>3</sub>-2→BD4) en comparant avec les performances du témoin R2.

La troisième partie présente les performances d'élimination du procédé ozonation/digestion anaérobie à partir des boues digérées provenant de R1 (BD1→BO<sub>3</sub>-1→BD3).

Finalement, la dernière partie traite les performances du système global à partir des boues fraîches initiales (BF→BD1→BO<sub>3</sub>-1→BD3) pour les trois configurations.

### G.1.2.1. L'ozonation des boues digérées

Les performances d'élimination sont calculées en considérant les boues digérées (BD1) et les boues digérées ozonées (figure G2).

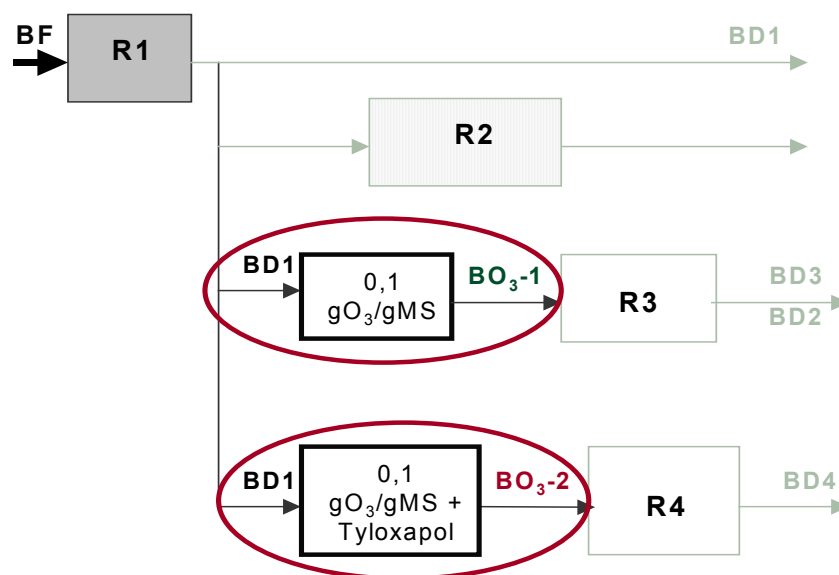


Figure G2. Calcul des performances de l'ozonation.

La DCO totale ainsi que les matières (MS et MV) ont légèrement diminué lors de l'ozonation, leurs taux d'élimination sont donnés dans le tableau G1.

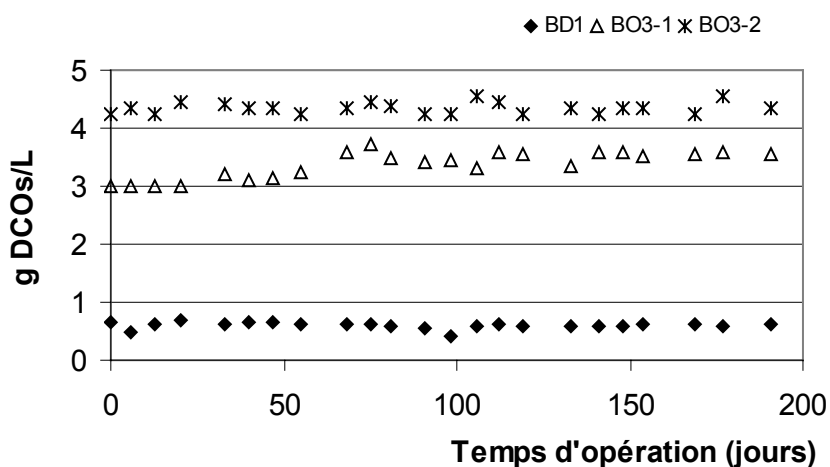
Tableau G1. Taux d'élimination obtenus lors de l'ozonation des boues digérées

Taux d'élimination (%)	DCO totale	DCO soluble	MS	MV
BO <sub>3</sub> -1	8±2	-476±11	3±1	14±2
BO <sub>3</sub> -2	5±2	-609±28	3±2	11±2

Ces pertes de la matière et de la DCOt peuvent être dues à la minéralisation des boues sous la dose d'ozone utilisée. La DCOt est passée de 16,7±0,1 g/L dans les boues digérées à 15,4±0,1 g/L après ozonation sans surfactant et 15,9±0,1 g/L pour les boues ozonées avec tyloxapol.

L'abattement de la DCOt est donc de 8 et 5 % respectivement. Toutefois, si on considère que l'ajout du surfactant apporte 1g/L de matière et  $2,72 \pm 0,09$ g/L de DCO soluble, l'abattement en DCOt est alors de 18%. Ceci semblerait montrer une forte élimination du surfactant et/ou une plus forte minéralisation des boues en raison de leur solubilisation par le surfactant.

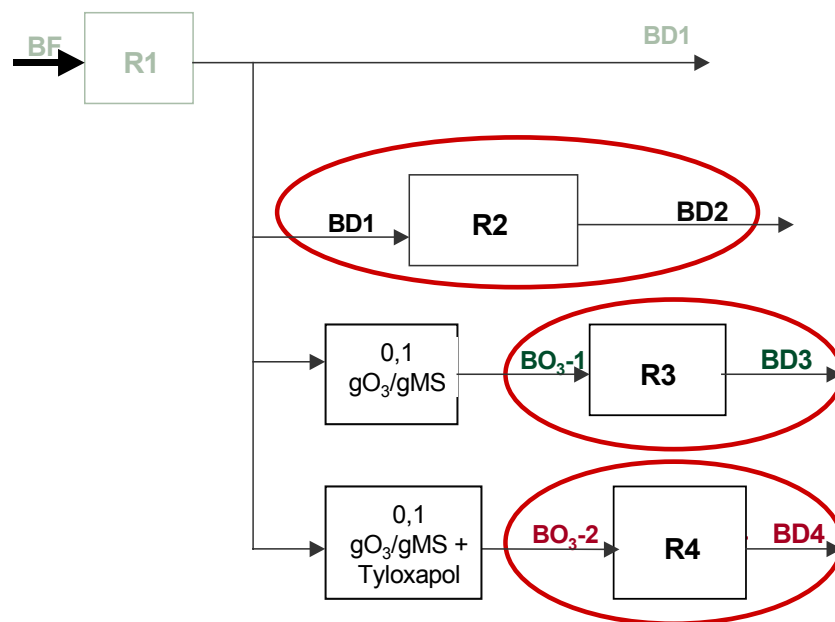
L'ozonation de boues digérées augmente la DCO soluble (figure G3). Sa concentration dans les boues digérées était de  $0,6 \pm 0,01$  g/L, après ozonation ( $0,10 \text{ gO}_3/\text{gMS}$ ) de  $3,5 \pm 0,01$ g/L et de  $4,4 \pm 0,1$  g/L après ozonation avec surfactant. Le fait d'ajouter le surfactant a donc entraîné l'augmentation de la DCOs. Ceci peut être dû à la solubilisation de composés organiques adsorbés sur la matrice solide ou simplement au fait du surfactant qui n'est pas totalement oxydé par l'ozone et qui se retrouve comme DCOs résiduelle.



**Figure G3.** Evolution de la DCO soluble après ozonation des boues digérées ( $0,10 \text{ gO}_3/\text{gMS}$ ).

### G.1.2.2 Digestion anaérobie des boues digérées et des boues digérées ozonées.

Les performances d'élimination sont calculées en considérant les boues digérées (BD1), les boues digérées ozonées (BO<sub>3</sub>) et les BD(2,3,4) (figure G4).



**Figure G4.** Calcul des performances de la digestion anaérobie des boues digérées et boues digérées ozonées.

Les boues digérées et les boues digérées ozonées ont été traitées par digestion anaérobie respectivement dans les réacteurs R2 (contrôle sans ozonation), R3 et R4. Le tableau G2 montre les taux d'élimination lors de la DA des boues digérées et des boues digérées ozonées. Le taux d'abattement n'est donc que très légèrement supérieur pour le réacteur R3 et significativement différent (95 % de confiance) des taux d'abattelements obtenus avec les réacteurs R2 et R4.

**Tableau G2.** Taux d'élimination obtenus lors de la digestion anaérobie des boues digérées et des boues digérées ozonées.

Elimination (%)	DCO totale	DCO soluble	MS	MV
BD2	20±1	33±2	19±1	23±2
BD3	22,5±1	72±2	24±2	26±1
BD4	19,6±0,2	59±1	18±1	21±1

Les mêmes résultats sont obtenus si on considère l'élimination des MS (tableau G2). L'analyse statistique ANOVA montre que la configuration R3 est significativement différente des autres configurations. Ainsi le prétraitement par ozonation améliore légèrement les performances d'élimination de la DCOt ou des matières lors de la digestion anaérobie des boues digérées. En revanche, ces performances d'élimination en présence de surfactant ne sont pas améliorées par rapport au témoin et sont légèrement réduites par rapport au procédé avec l'ozone seul. Les AGVs, restent en quantité négligeable dans le milieu (<0,05 g/L).

L'ozonation des boues a par contre conduit à la solubilisation partielle de la matière particulaire et donc à une augmentation de la DCO soluble (figure G3). Les performances d'élimination de cette DCO soluble par DA, sont significativement différentes et meilleures dans le réacteur R3 que dans le réacteur R4 (72 et 59 %). Ceci montre que la DCO solubilisée lors de l'ozonation est partiellement biodégradable.

L'ozonation des boues n'a entraîné qu'une légère amélioration de l'élimination de la DCO totale et des matières (MS et MV), probablement car le temps de séjour des boues (40 jours) était suffisamment long pour permettre la dégradation de la quasi-totalité de la DCO biodégradable, d'autant plus que les boues avaient déjà été digérées dans R1 avec un temps de séjour de 40 jours.

Selon Muller et al. (1998), l'ozone désintègre et solubilise les cellules de la boue. Ceci permet d'accélérer ou de remplacer l'hydrolyse biologique de la boue, qui est la première étape de la digestion anaérobie de boue. Ainsi, le but de l'ozonation est plutôt d'accélérer la digestion anaérobie. Cette accélération n'a pas pu être observée dans notre cas du fait du choix du long temps de rétention de boues. La légère amélioration observée serait plutôt due à **une très légère amélioration de la biodégradabilité des boues lors de l'ozonation.**

Goel et al. (2003) ont confirmé l'influence du temps de rétention des boues dans le digesteur sur l'impact de l'ozonation sur les performances de la digestion. Ils ont utilisé l'ozone (0,05 gO<sub>3</sub>/gMS) comme prétraitement de la digestion anaérobie. Pour un temps de rétention de boue de 7 jours, l'ozonation a conduit à l'amélioration de



170 % de l'élimination des MV (de 17 % sans ozonation à 46 % avec ozonation) et à l'amélioration de seulement 68 % (de 35 % à 59 %) à 28 jours du temps de rétention des boues.

#### Rendement en méthane au cours de la DA

Dans le tableau G3 sont montrés les rendements de biogaz pour chacun des réacteurs. Les rendements de CH<sub>4</sub> produit par g de MV éliminée ont été identiques pour les quatre réacteurs (95% de confiance). La valeur obtenue, de l'ordre de 400 mL CH<sub>4</sub>/ g MV éliminé (ou 338 mL/ g MS éliminé) est inférieure aux valeurs théoriques données par Kepp et Solheim, (2000): 500 mL/ g MV éliminée pour des boues activées et 577 mL/ g MV éliminé pour des boues mixtes. Trably (2002) avait observé un lien entre une diminution du rendement en biogaz et une augmentation de l'élimination des HAPs. Ainsi il obtenait un rendement de 320 mL CH<sub>4</sub>/ g MS éliminé pour un réacteur dégradant environ 50% d'HAPs.

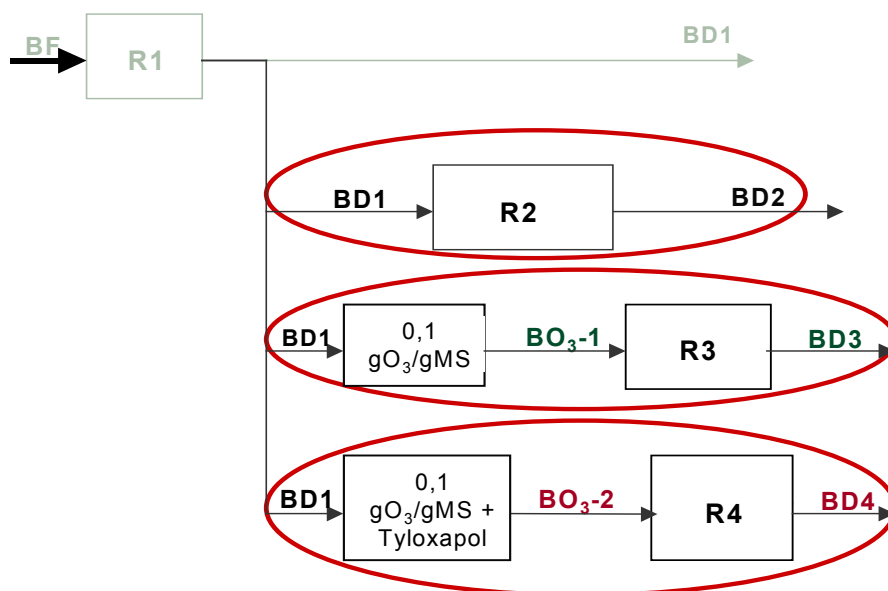
**Tableau G3.** Rendements de biogaz dans les réacteurs de digestion anaérobie.

<b>Rendement biogaz</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>
mLCH <sub>4</sub> /g MV introduite	233±4	91±7	101±12	87±3
mLCH <sub>4</sub> /g MV éliminée	397±15	407±20	411±10	416±16
Abattement MV (réacteurs DA après O <sub>3</sub> )	59±1	23±1	26±1	21±1

Le rendement de CH<sub>4</sub> par g MV introduite dans le réacteur a été meilleur pour le réacteur contrôle R1 et a été identique (95% de confiance) pour les 3 autres réacteurs R2, R3 et R4. Le R1 qui a été alimenté avec des boues fraîches a éliminé 59 % de la MV, ce qui représente la meilleure performance. Les autres réacteurs qui ont été alimentés avec des boues digérées et éventuellement ozonées, dont la matière la plus facilement biodégradable avait déjà été éliminée, ont présenté des conversions de MV en méthane plus faibles.

### G.1.2.3 Procédé (BD1→BO<sub>3</sub>→BD)

Les performances d'élimination sont calculées en considérant les boues digérées (BD1), et les BD(2,3,4) (figure G5).



**Figure G5.** Calcul des performances du système ozonation + digestion anaérobie.

Considérons maintenant les performances d'élimination dans les procédés combinés (BD1→O<sub>3</sub>→DA). Les abattements sont calculés par rapport aux boues digérées (sortie R1) et sont présentés dans le tableau G4.

**Tableau G4.** Taux d'abattement, à partir des boues digérées, obtenus par le témoin R2 (digestion anaérobie) et les systèmes combinés ozonation/digestion anaérobie (R3 et R4).

Elimination (%)	DCO totale	DCO soluble	MS	MV
BD2	20±1	34±5	19±1	23±1
BD3	28±1	-64±6	26±1	35±1
BD4	23±1	-194±9	20±2	27±1

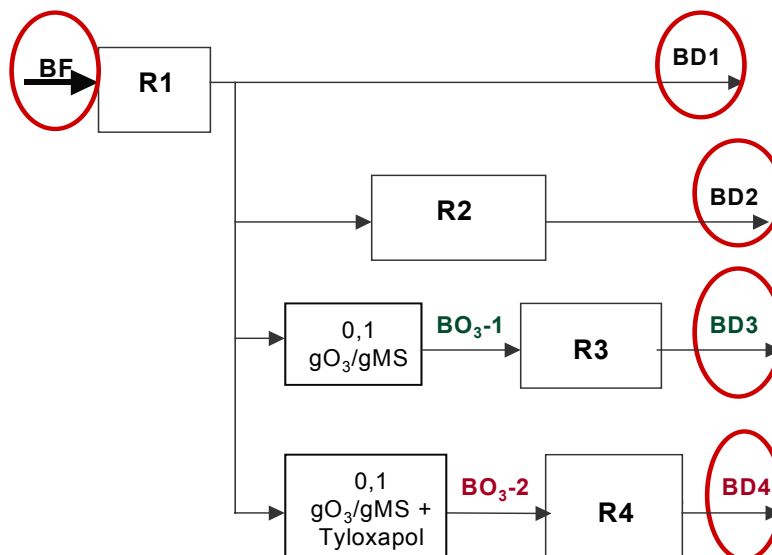
La combinaison ozonation et DA permet d'améliorer (ANOVA, 95% de confiance) l'abattement en DCOt dans les configurations R3 (22% à 28%) et R4 (19% à 24%). Les performances de R4 ont été moins bonnes que celles de R3, peut être en raison de l'ajout de matière (tyloxapol) au cours du procédé.

La DCO résiduelle est plus importante à la sortie des procédés R3 et R4 que dans le contrôle R2. La concentration de la DCO soluble augmente de 5-6 fois plus que la BD pour le R3 et 7 fois plus pour le R4, l'ajout de surfactant (1g tyloxapol/L) fait que la DCO soluble est plus élevée. Ainsi, les procédés R3 et R4 affichent des «taux d'abattement négatifs» pour la DCO soluble, la DCO solubilisée par ozonation avec et sans surfactant n'était donc pas totalement biodégradable. Goel et al. (2003) mentionnent que la pré-ozonation augmente la production de DCO hautement colloïdale.

La concentration résiduelle de DCO soluble pourrait être constituée par des composés réfractaires qui ne peuvent pas être dégradés par DA. Il conviendrait de mesurer la biodégradabilité aérobie de cette DCO afin d'envisager le retour de cette liqueur en tête de la station d'épuration.

#### **G.1.2.4 Systèmes globaux (BF→BD1→BO<sub>3</sub>→BD2,3,4)**

Les performances d'élimination sont calculées en considérant les boues fraîches (BF) et les BD(1,2,3,4) (figure G6).



**Figure G6.** Calcul des performances du procédé global DA→O<sub>3</sub>→DA.

Le bilan total nous conduit à calculer les abattements en DCO totale et en MV et MS par rapport aux boues fraîches initiales (tableau G5). Nous pouvons conclure que les procédés avec une deuxième DA en série augmentent la performance d'élimination de la DCO ou des matières d'environ 10%. Ainsi la digestion anaérobie avec un temps de séjour hydraulique de 40 jours n'est pas totale. On peut cependant considérer qu'elle est «bien avancée» puisque uniquement 10% supplémentaires de DCOt sont dégradés par une deuxième digestion anaérobie à TSH=40 jours.

Un test ANOVA avec un intervalle de confiance de 95% montre qu'il existe des différences significatives entre les performances d'élimination de la DCOt, la DCOs et la MV des différentes configurations, excepté dans le cas de la MS pour laquelle les performances d'élimination de R2 et R4 ne sont pas significativement différentes. La légère amélioration d'élimination de la DCO ou des MV observée par rapport au système R2 est en majorité dûe à l'élimination de la DCO ou de la matière pendant l'ozonation.

**Tableau G5.** Taux d'abattement, à partir des boues fraîches, obtenus par le témoin R1(digestion anaérobie) et R2 (DA→DA) et les systèmes combinés ozonation/digestion anaérobie (R3 et R4).

Elimination (%)	<b>DCO totale</b>	<b>DCO soluble</b>	<b>MS</b>	<b>MV</b>
BD1	50±0.5	91±0,3	50±1	58±2
BD2	60±1	94±0,2	60±1	68±1
BD3	64±1	86±1	63±1	73±1
BD4	62±0,5	74±1	61±1	70±1

Dans le cas de la DCO soluble, les meilleures performances d'élimination ont été obtenues avec le système R2 (DA→DA) et le procédé R1 (DA). Les performances des R3 et R4 sont plus faibles en raison de la solubilisation de la matière particulaire lors de l'ozonation, la DCO solubilisée n'étant pas totalement biodégradable.

### G.1.3 Dégradation des HAPs

Test en batch de vérification de la dose choisie avec le nouveau stock de boues.

Nous avons observé que l'utilisation du stock de boues II n'a pas entraîné de grandes modifications au niveau du fonctionnement de R1, seules les performances d'élimination (R1) en MS ont été changées de 54 à 50% et pour la DCO totale de 59 à 50%. Cette diminution des performances a été imputée à des problèmes du système d'agitation.

Alors que les concentrations en MS, MV et DCO étaient similaires pour les deux stocks de boues fraîches, la concentration en HAPs dans le deuxième lot était supérieure à celle du premier lot, le tableau G6 montre leur comparaison. On peut remarquer que les concentrations sont plus élevées pour tous les composés.

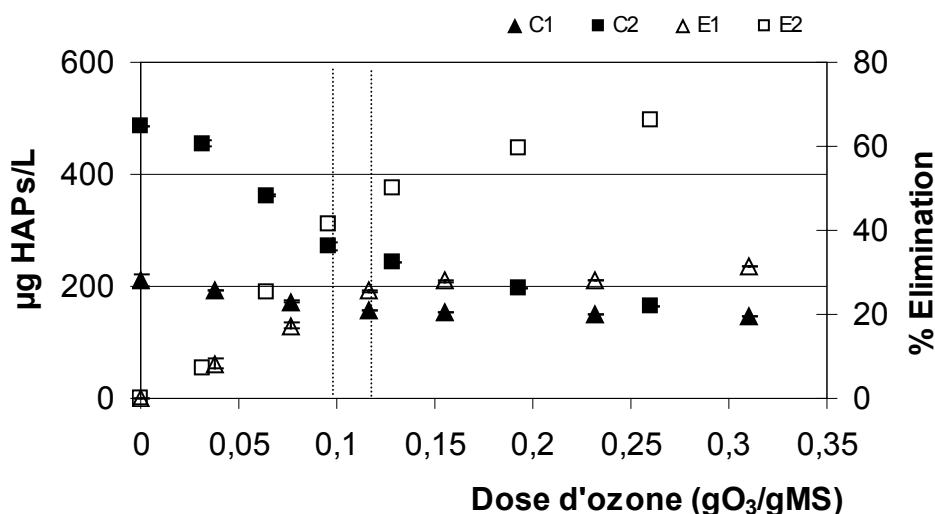
**Tableau G6.** Concentrations des stocks de boues fraîches et élimination par digestion anaérobie dans le réacteur R1.

<i>HAPs</i>	Fluo	Phé	Ant	Fluor	Pyr	B[a]A	Chr	B[b]F	B[k]F	B[a]P	DB	B[ghi]P	Ind
Lot I mg/KgMS	0,13	0,98	0,10	2,97	2,73	0,96	1,25	1,12	0,67	1,54	0,16	0,611	1,11
µg/L	3,79	27,4	2,91	83,3	76,3	27,01	35,1	31,51	18,84	43,16	4,5	17,12	31,2
% Elim.	51±4	45±3	13±11	63±2	46±2	49±3	56±1	38±3	40±2	44±4	39±1	36±6	36±3
Lot II mg/KgMS	0,23	1,7	0,43	5,9	4,52	1,87	2,78	3,4	1,6	2,96	0,4	2,45	2,87
µg/L	7,34	51	13	177	134	56	83	101	47,3	87,5	11,9	72,8	85,3
% Elim.	49±1	57±1	53±3	53±1	50±1	49±1	52±1	53±1	49±2	50±0,1	50±1	47±1	50±1

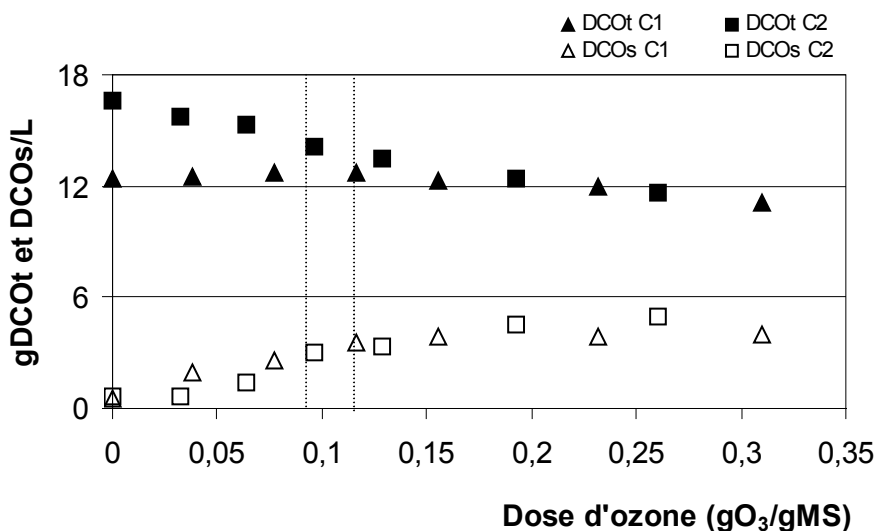
Pour vérifier si les doses d'ozone sélectionnées dans la partie E1 étaient aussi optimales pour cette boue présentant des concentrations en HAPs plus élevées ( $974 \pm 10 \mu\text{g/L}$ ), les essais pour déterminer la dose optimale d'ozone ont été répétés. La figure G7 montre la comparaison d'élimination des HAPs en fonction des différentes doses d'ozone. Dans les deux cas on observe que l'élimination des HAPs est fonction de la dose d'ozone transférée. L'élimination pour les deux concentrations initiales de substrat jusqu'à la dose de  $0,05 \text{ gO}_3/\text{gMS}$  se ressemblent. Pour des doses supérieures, des différences apparaissent.

Si on considère les doses maximales testées (0,27 à 0,30 gO<sub>3</sub>/gMS), les taux d'abattement des HAPs sont très différents (30 et 70%) mais les concentrations résiduelles en HAPs sont du même ordre de grandeur, ceci pourrait être lié à la limitation de l'ozonation par la disponibilité ou accessibilité des HAPs.

Par ailleurs, si on observe l'évolution des DCO totales et solubles (figure G8), on remarque que pour les deux substrats, la DCO soluble est directement proportionnelle à la dose d'ozone comme cela a été discuté dans la partie E1. Toutefois, la diminution de la DCOt a été beaucoup plus marquée que dans le premier essai. Le deuxième lot de boue a donc été plus facilement dégradé lors de l'attaque par ozone. En ce qui concerne les HAPs (figure G7) on peut apprécier qu'ils ont été plus facilement dégradés dans les nouvelles boues. La deuxième série d'essais présente une dose optimale supérieure à 0,25 gO<sub>3</sub>/gMS. Mais la réduction des HAPs semble ici fortement liée à l'abattement de la DCOt (figure G8) qui conduirait à l'augmentation de l'accessibilité des HAPs, la concentration en HAPs ayant peu d'impact.



**Figure G7.** Comparaison de l'effet de la dose d'ozone sur la dégradation des HAPs à deux concentrations différentes du substrat (boues digérées : C1=211, C2=484,5 µg/L).



**Figure G8.** Comparaison de l'effet de la dose d'ozone sur la DCO totale et soluble à différentes concentrations du substrat (boues digérées : C1=211, C2=484,5 µg/L).

### G.1.3.1 L'ozonation des boues digérées

Il faut remarquer que la dose transférée aux boues digérées a toujours été de 1,5 gO<sub>3</sub>/L (0,1-0,12 gO<sub>3</sub>/gMS). Cette dose n'est pas optimale pour le lot de boues les plus concentrées mais correspond à un pourcentage d'élimination de 40%. Liée à des interférences avec le surfactant (tyloxapol), la quantification du fluorène n'a pu être effectuée, donc seulement 12 HAPs sont pris en compte dans cette partie de l'étude.

Le tableau G7 donne les performances d'élimination des HAPs des boues digérées par ozonation (figure G2). Les résultats montrent que l'ozonation réduit la concentration d'HAPs de 36% pour l'ozonation sans surfactant et à 52% pour l'ozonation avec surfactant, et par rapport à la boue fraîche de 69% et 77% respectivement. Le surfactant a facilité les transferts d'ozone et des HAPs présents dans la matrice solide vers la phase liquide, ils ont ensuite été oxydés par l'ozone. Ces résultats corroborent ceux observés en partie F. Les taux d'abattelements des HAPs par l'ozonation sont très supérieurs à la réduction de la MS, ce qui montre la forte affinité de l'ozone pour les HAPs.

**Tableau G7.** Taux d'élimination des HAPs lors de l'ozonation des boues digérées.

	<i>Ozonation des Boues digérées</i>		
	Dose O <sub>3</sub> gO <sub>3</sub> /gMS	*Performances d'élimination par O <sub>3</sub>	**Performances d'élimination par O <sub>3</sub>
		*(% ) HAPs	*(% ) HAPs
BO <sub>3</sub> -1	0,1	36±1	34±2
BO <sub>3</sub> -2	0,1	52±1	64±1

\*µg/L ; \*\*mgHAPs/KgMS

### **G.1.3.2 Digestion anaérobie des boues digérées et des boues ozonées digérées**

Dans un premier temps l'ozonation seule et en présence du tyloxapol a démontré son potentiel pour augmenter les abattements d'HAPs des boues digérées. Dans cette partie nous déterminerons l'effet d'une deuxième DA (figure G4). Après 120 jours d'opération les performances d'élimination pour les réacteurs R3 et R4 ont été stabilisées et dans le cas du réacteur R2 (contrôle) après 75 jours. L'élimination des HAPs dans le réacteur R2 (contrôle sans ozonation) a été de 20 %. Nous n'avons pas déterminé les pertes par volatilisation lors de la DA. Mais Trably (2002) avait observé des pertes uniquement pour les HAPs les plus légers (phénanthrène et anthracène) et elles étaient au-dessous de 10%. La DA des boues digérées ozonées avec et sans surfactant a conduit à une amélioration significative des performances d'élimination (tableau G8).

**Tableau G8.** Taux d'élimination des HAPs lors de DA des boues digérées et des boues digérées ozonées.

<i>DA des boues digérées ozonées</i>			
	Dose O <sub>3</sub> gO <sub>3</sub> /gMS	Performances d'élimination	
		*(% ) HAPs	**(% ) HAPs
BD2	0	20±3	1±4
BD3	0,1	33±0,5	13±2
BD4 tyloxapol	0,1	27±0,5	11±2

\*µg/L ; \*\*mgHAPs/KgMS



La figure G9 présente les performances d'élimination, de chaque HAP, par digestion anaérobie des boues digérées et digérées ozonées. Les HAPs les mieux biodégradés dans le R3 ont été les 3 plus légers (phénanthrène, anthracène et fluoranthène). Le benzo[k]fluoranthène et le dibenzo[a,h]anthracène ont présenté des taux d'élimination relativement importants. Tous les HAPs ont été mieux dégradés dans le R3 (excepté le pyrène et benzo[a]anthracène qui n'ont pas présenté différences significatives) par rapport au R2. **L'ozonation des boues a donc soit amélioré la biodégradabilité des HAPs soit amélioré leur biodisponibilité en favorisant leur désorption des boues.**

Dans le cas du R4, on peut observer que la biodégradation des HAPs a été réduite en présence de tyloxapol, excepté pour les trois HAPs les plus lourds (dibenzo[a,h]anthracène, benzo[g,h,i]pérylène et indeno[1,2,3,cd]pyrène). L'ajout de tyloxapol avant ozonation serait donc favorable à la biodégradation des gros HAPs et aurait un effet négatif sur celle des plus petits. Ceci montre la présence de plusieurs mécanismes antagonistes dus au surfactant: augmentation de la biodisponibilité mais aussi perturbation de l'écosystème anaérobie. Trably (2002) a appliqué des surfactants (dont le tyloxapol) à la DA avec l'objectif d'augmenter la biodisponibilité des HAPs, mais il mentionne que l'écosystème anaérobie a été perturbé suite à l'addition d'une source de carbone supplémentaire dans le milieu réactionnel ou à une possible toxicité du surfactant vis à vis des micro-organismes dégradants. Il est possible que l'ozonation du mélange surfactant-boues génère des composés qui perturbent l'écosystème anaérobie et par conséquent l'élimination des micropolluants. De la même manière, Kastner et Mahro (1996) en appliquant un surfactant pour augmenter la solubilité et éventuellement la biodégradation du naphthalène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène et pyrène dans les sols, ont été confrontés à des problèmes associés à la biodégradabilité et à la toxicité dans les procédés.

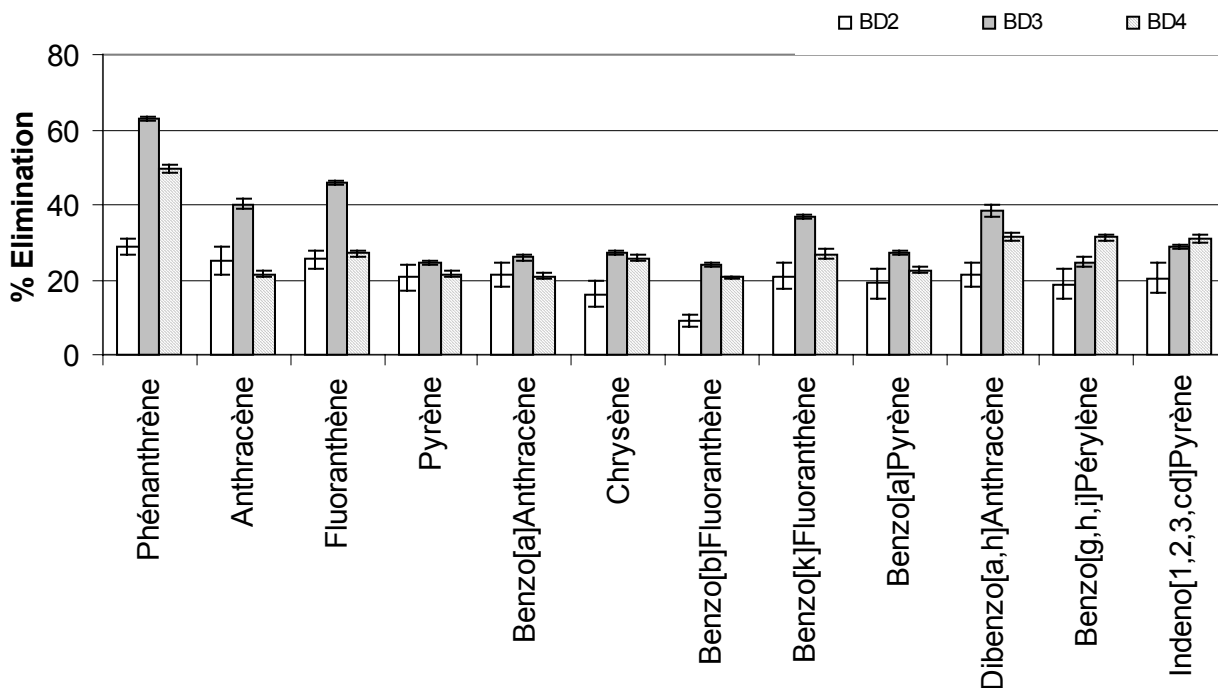


Figure G9. Performance d'élimination de chacun des HAPs lors de la DA; R2, R3 et R4.

Pour comprendre si la DA en série réduit les concentrations brutes des HAPs (par quantité de MS), le facteur d'efficacité est calculé et présenté sur la figure G10.

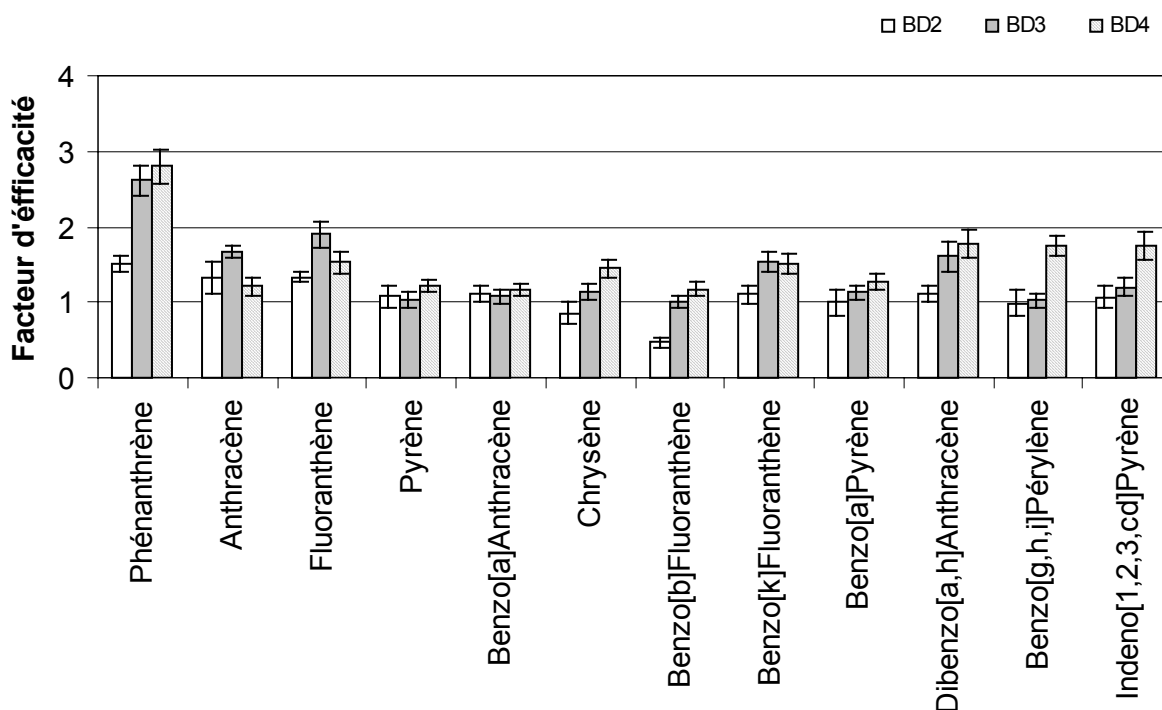
Dans le cas du R2 (2<sup>e</sup> digestion en série), les facteurs d'efficacité sont restés proches de 1 mais sont supérieurs à 1 pour les HAPs les plus légers. D'un point de vue global, le taux d'élimination des HAPs étant égal à celui de la MS (20%) la concentration brute de la somme des 12 HAPs, n'est pas affectée par cette deuxième digestion anaérobie, ceci confirme une nouvelle fois les résultats obtenus par Trably (2002).

Dans le cas du R3, la DA de boues ozonées réduit les concentrations brutes de presque tous les HAPs sauf pour le pyrène et benzo[b]fluoranthène pour lesquels les concentrations brutes ne sont pas modifiées (facteur d'efficacité égal à 1). Pour le R4, les concentrations brutes de tous les HAPs sont réduites.

Dans les deux procédés avec ozonation, l'élimination des HAPs n'est donc pas liée aux taux de réduction de la MS, contrairement à la DA témoin. On peut donc

conclure que l'ozonation rend les HAPs plus biodégradables ou plus accessibles pour la seconde DA.

Par ailleurs, à 2 exceptions près (anthracène et fluoranthène), le facteur d'efficacité dans R4 (avec surfactant) est supérieur à celui obtenu dans le procédé R3, ceci peut s'expliquer par une réduction de la dégradation des matières plus forte que la réduction de la dégradation des HAPs. **La présence de tyloxapol aurait donc un impact négatif plus important sur la fonction de l'écosystème de dégradation des boues que sur la fonction de dégradation des HAPs.**



**Figure G10.** Facteur d'efficacité de la DA des boues digérées (BD2) et de boues digérées ozonées (BD3 et BD4).

### G.1.3.3 Procédé (BD1→BO<sub>3</sub>→BD2,3,4)

Les performances d'élimination des HAPs dans les trois configurations de la boue digérée (BD1) aux boues finales BD2,3 et 4 sont présentées sur le tableau G9 (figure G5).

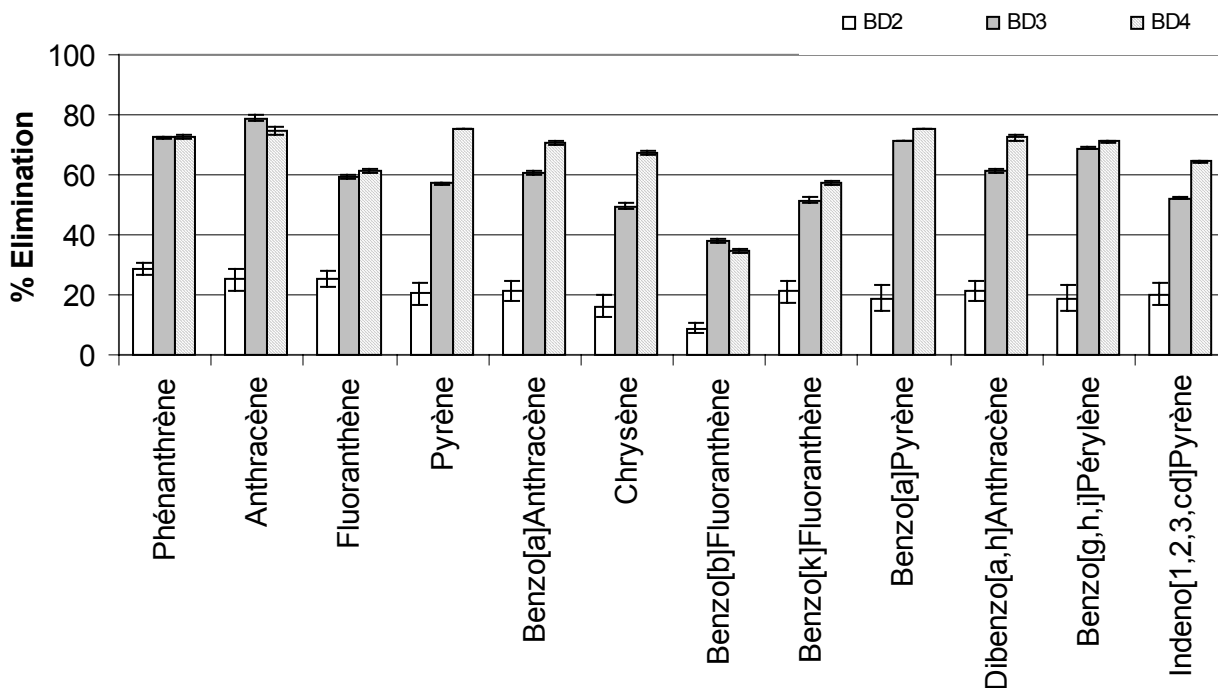
Les performances obtenues pour la configuration témoin (double DA) sont significativement plus faibles que dans le cas des configurations avec ozonation. Les abattements significativement meilleurs ont été obtenus pour la configuration avec ozonation en présence de surfactant.

**Tableau G9.** Taux d'élimination des HAPs lors du procédé BD1→BO<sub>3</sub>→BD2,3 et4.

<i>BD→O3→DA</i>			
	Dose O <sub>3</sub> gO <sub>3</sub> /gMS	Performances d'élimination	
		*(% HAPs	**(% HAPs
BD2	0	20±3	1±4
BD3	0,1	58±0,5	43±1
BD4    tyloxapol	0,1	65±0,5	56±1

\*µg/L ; \*\*mgHAPs/KgMS

La figure G11 présente les performances des procédés sur chaque HAP. Les observations faites sur la somme des 12 HAPs restent valables pour chacun des composés : la combinaison des procédés BD1→BO<sub>3</sub>→BD (O<sub>3</sub> avec ou sans surfactant) augmente les performances d'élimination de chaque HAP par rapport au R2 (contrôle) et est meilleure quand le surfactant est ajouté avant l'ozonation (excepté pour le benzo[b]fluoranthène pour lequel R3 et R4 ne sont pas significativement différents. Rappelons que les performances d'ozonation étaient meilleures avec surfactant alors que celle de la DA étaient moins bonnes. Globalement, le procédé avec surfactant est plus efficace.



**Figure G11.** Performances d'élimination de chaque HAP par ozonation et DA (BD1→BO<sub>3</sub>→BD).

Le facteur d'efficacité est présenté dans la figure G12, on peut remarquer que pour les procédés avec ozonation, l'élimination des HAPs est supérieure à l'élimination de la MS, ce qui n'est pas vrai pour la configuration R2 (2 digestions anaérobies en série). Les procédés R3 et R4 tendent donc à réduire la concentration brute des HAPs. Les HAPs dont les concentrations brutes ont été le plus réduites par le système BD1→BO<sub>3</sub>-1→BD3 (R3) ont été les 2 plus légers (anthracène, phénanthrène), le benzo[a]pyrène et le benzo[ghi]pérylène. Dans le cas du procédé BD1→BO<sub>3</sub>-2→BD4, tous les facteurs d'efficacité ont été supérieurs à 3 excepté ceux du benzo[b]fluoranthène et le benzo[k]fluoranthène.

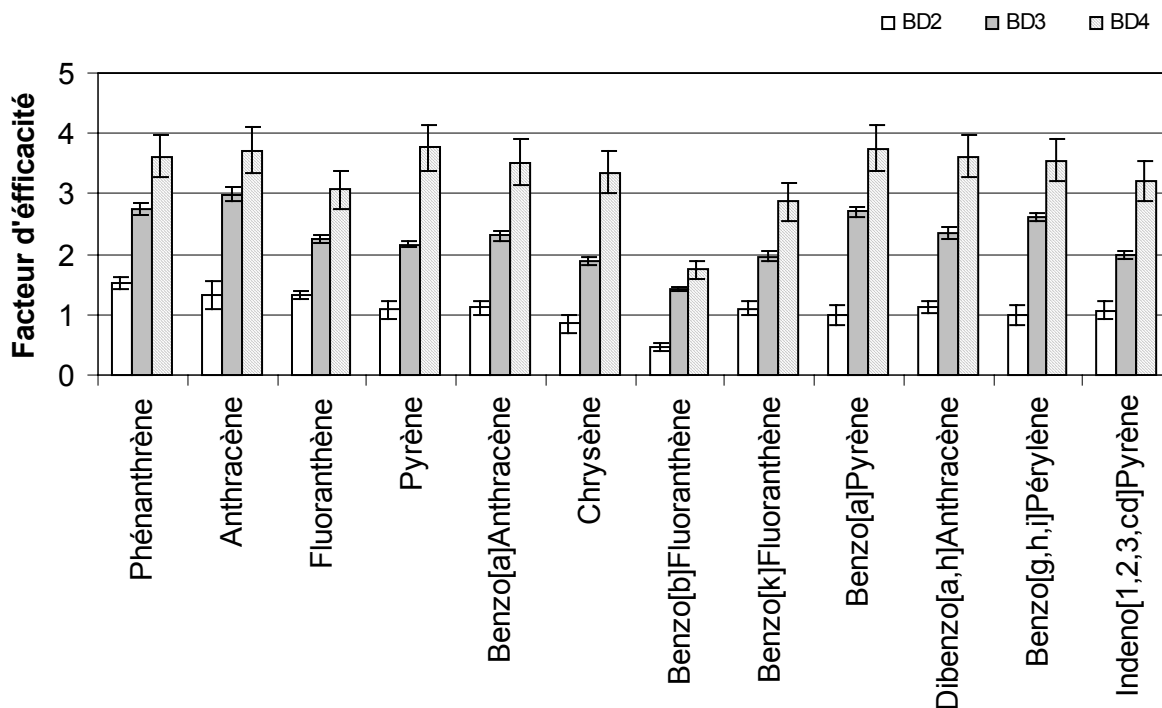


Figure G12. Facteur d'efficacité obtenu par ozonation et DA (BD1→BO<sub>3</sub>→BD).

#### G.1.3.4 Système global (BF→BD1→BO<sub>3</sub>→BD2,3 et 4)

Les performances d'élimination sont calculées en considérant les boues fraîches (BF) et les BD(1,2,3,4) (figure G6).

#### Performances d'élimination des 12 HAPs

Le tableau G10 présente l'effet de la combinaison de l'ozonation à la DA sur l'élimination des HAPs. Pour les réacteurs sans ozonation (R1 et R2) les concentrations résiduelles ont été de 474 µg/L et 379 µg/L respectivement.

Dans le cas des configurations avec ozonation (BD1→BO<sub>3-1</sub>→BD3) et surfactant-ozonation (BD1→BO<sub>3-2</sub>→BD4), les concentrations résiduelles ont été de 201 et 167 µg/L respectivement. Si on considère les performances d'élimination par rapport à la boue fraîche, on peut remarquer que 51 % des HAPs ont été éliminés par simple DA. Si un deuxième réacteur de DA est ajouté en série, l'élimination est de 61 %.

Pour la configuration avec ozonation, l'élimination a été de 79 % et 83 % pour la configuration avec surfactant-ozonation.

On peut donc dire que l'ozonation des boues digérées augmente significativement les performances d'élimination des HAPs, surtout si ces performances sont comparées au vrai contrôle qui est le R2 (61 %). Dans le cas de l'ajout de surfactant, l'élimination des HAPs a été légèrement augmentée et significativement différents des autres configurations. Cette amélioration est essentiellement observée lors de l'étape d'ozonation.

**Tableau G10.** Résumé des performances d'élimination des HAPs par les procédés globaux.

<i>BF→BD1→BO<sub>3</sub>→BD2,3,4</i>				
	TRH (jours)	Dose O <sub>3</sub> gO <sub>3</sub> /gMS	Performances d'élimination	
			*(% HAPs	**(% HAPs
BD1	40	0	51±0,5	3±4
BD2	80	0	61±1	3±5
BD3	80	0,1	79±0,5	44±1
BD4	80	0,1 + surf	83±0,5	57±1

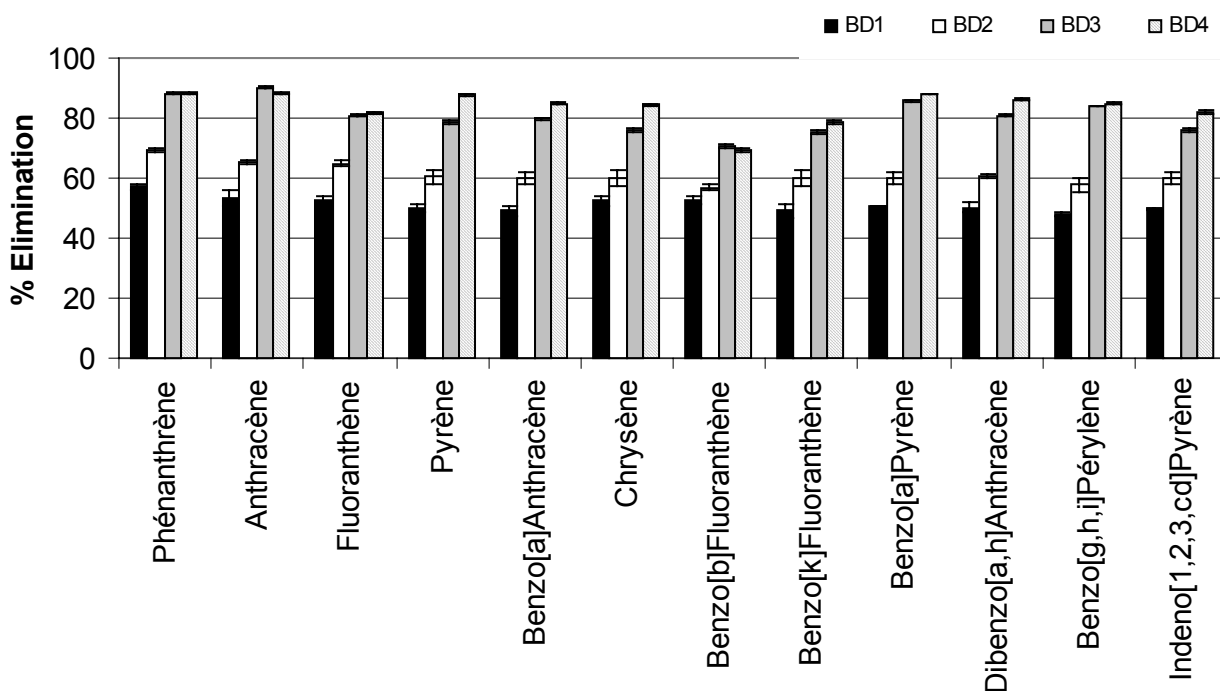
\*µg/L ; \*\*mgHAPs/KgMS

### Performances d'élimination de chacun des HAPs

La figure G13 montre les performances d'élimination pour chacun des HAPs après traitement par les configurations complètes. Une analyse de la variance (95% d'intervalle de confiance) a montré que les éliminations ont été significativement différentes pour chaque HAP entre les configurations avec ozonation (R3 et R4) et la configuration témoin (R1 et R2).

La comparaison des deux configurations avec ozonation (R3 et R4) montre que l'application du surfactant n'améliore pas les performances (pas de différences significatives à 95% d'intervalle de confiance) déjà obtenues avec l'ozonation pour les HAPs suivants: phénanthrène, anthracène, fluoranthène, benzo[b]fluoranthène et benzo[g,h,i]pérylène.

Par contre l'utilisation du surfactant améliore légèrement (différences significatives) les performances déjà obtenues avec l'ozonation pour le pyrène, le benzo[a]anthracène, le chrysène, le benzo[k]fluoranthène, le benzo[a]pyrène, le dibenzo[a,h]anthracène et l'indéno[1,2,3cd]pyrène.



**Figure G13.** Performances d'élimination des HAPs par les procédés globaux.

Par ailleurs, nous avons réalisé un test ANOVA (95% de confiance), sur chaque configuration. Dans tous les cas, les résultats ont permis de conclure que les différences entre les abattements des 12 HAPs étaient significatives. Le classement des HAPs par rapport à leur élimination par le procédé DA → ozone → DA a été : anthracène > phénanthrène > benzo[a]pyrène > benzo[g,h,i]pérylène > fluoranthène > benzo[a]anthracène > dibenzo[a,h]anthracène > pyrène > chrysène > benzo[k]fluoranthène > indéno[1,2,3cd]pyrène > benzo[b]fluoranthène.

Nous avons alors réalisé des PLS pour chacune des configurations afin de relier la dégradation des HAPs à leurs structure et propriétés physiques. Les paramètres utilisés lors de l'étude de l'ozonation ont été conservés : la masse molaire (M), le

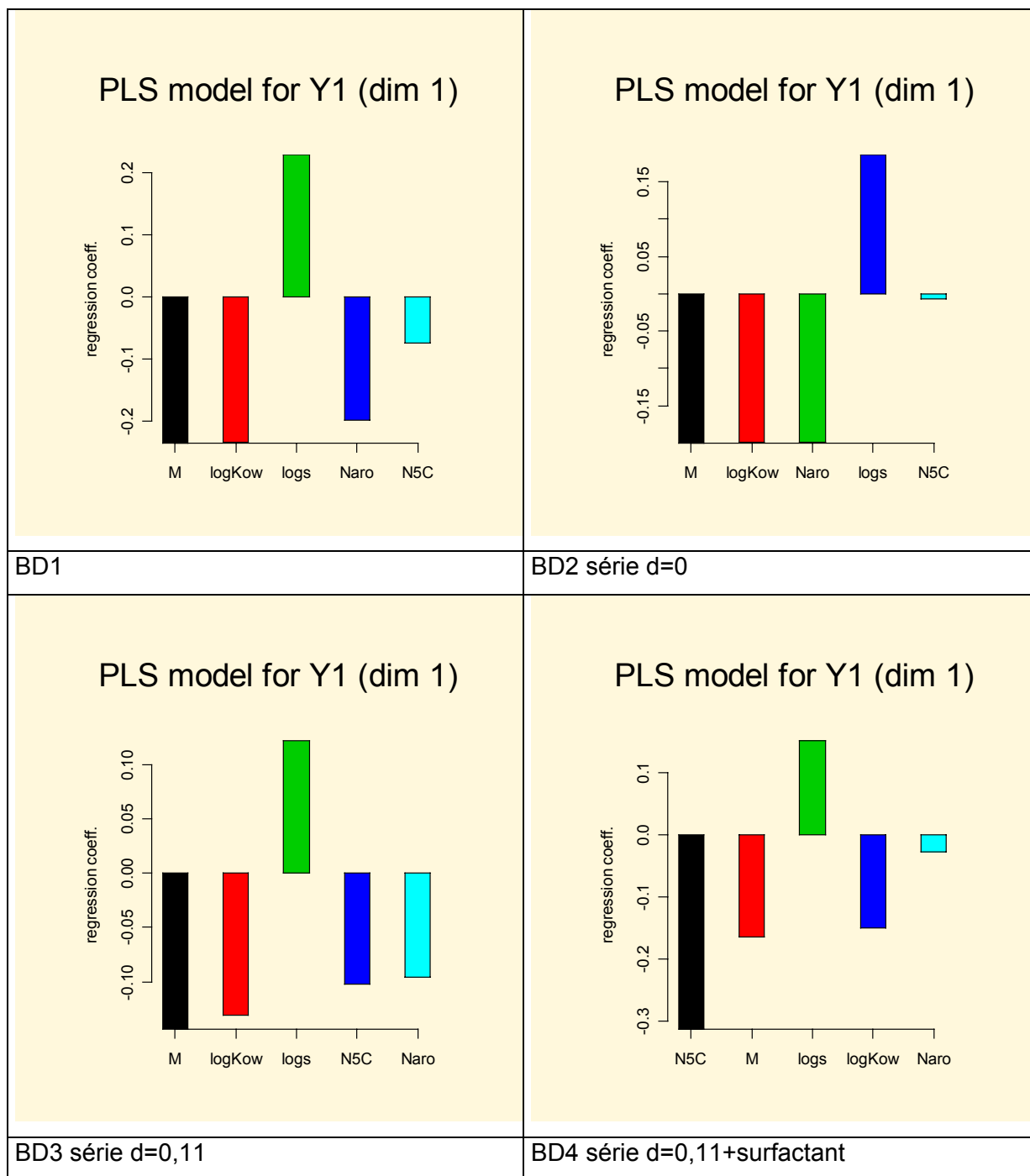


coefficient de partage octanol/eau ( $\log K_{ow}$ ), le nombre de cycles aromatiques (Naro) qui sont corrélés entre eux et qui sont anticorrélés avec la solubilité ( $\log S$ ) et finalement le nombre de cycles à 5 carbones (N5C).

Pour les 4 configurations, les résultats ont conduit à un modèle de dimension 1. Mais, alors que le modèle obtenu (de dimension 3) dans la partie ozonation était très satisfaisant (erreur de prédiction PRESS=9%), les modèles obtenus dans cette partie sont de qualité très inférieure, les erreurs de prédiction étant de 25% (R1) 51%(R2), 66% (R4) et 90%(R3). Ces erreurs très élevées montrent que les variables choisies ne permettent pas d'expliquer les taux d'abattelements obtenus dans les procédés combinés. Alors que ces variables physiques et chimiques permettaient d'expliquer l'abattement obtenu lors d'un procédé chimique, elles s'avèrent insuffisantes lorsque plusieurs procédés biologique et physico-chimique interviennent dans le processus. Nous avons essayé d'introduire la variable «concentration initiale des HAPs dans les boues fraîches » mais les résultats n'ont pas été améliorés. Il faudrait donc introduire des variables biologiques (présence et abondance de certaines populations dégradant les HAPs, inhibition par certains composés, adaptation....) que nous ne sommes pas en mesure de définir.

Malgré toutes ces réserves, nous avons décidé de présenter quelques résultats de ces PLS afin de souligner quelques tendances qui nous semblaient intéressantes. Nous ne présentons pas les valeurs des coefficients obtenus qui n'ont pas d'intérêt. Soulignons toutefois que le modèle obtenu pour la configuration R1 peut être exploité.

La figure G14 montre les coefficients de plus grande influence obtenus pour chaque configuration.



**Figure G14.** Importance relative des différents coefficients (PLS, modèle dimension 1) obtenus pour les différentes configurations. Le signe des coefficients est conservé.

Dans tous les cas, les 3 variables corrélées (M, logKow, Naro) apparaissent avec des coefficients négatifs et la solubilité avec un coefficient positif. Ceci est en accord avec la synthèse bibliographique qui montrait que la dégradation des HAPs est limitée par leur biodisponibilité (Nam et Kukor, 2000; Goi et Trapido, 2004; Trably, 2002).

Celle-ci est liée à une forte solubilité dans l'eau et un coefficient de partage octanol/eau faible (Haeseler et al. 1993). De plus, pour les HAPs, le coefficient de partage est proportionnel à la masse molaire, elle même liée au nombre de cycles aromatiques.

Dans le cas des procédés purement biologiques (R1 et R2), le nombre de cycles à 5 atomes de carbone apparaît avec le coefficient de plus faible influence. Ce paramètre ne semble donc pas avoir d'impact important voire significatif sur la digestion anaérobie des HAPs alors qu'il était important pour l'ozonation et avait un impact négatif sur la réactivité des HAPs. Or, cette variable devient plus importante, et apparaît avec un coefficient négatif dans les configurations avec R3 et R4. Dans ces configurations, on retrouve donc l'aspect biodisponibilité des HAPs au travers des variables logs d'une part et M, logKow et Naro d'autre part ainsi que l'aspect de plus faible réactivité des HAPs comprenant un cycle à 5 carbones lors de l'ozonation.

Afin d'avoir une idée de la validité de ces résultats, les figures G15 et G16 permettent de comparer les taux d'abattement des HAPs expérimentaux et calculés pour les modèles conduisant aux erreurs les plus faibles (BD1) et les plus élevées (BD3). L'erreur maximale observée est de 3% (phénanthrène) sur le R1 et 10,6% (benzo[b]fluoranthène) pour le R3.

$$\text{erreur} = \frac{\text{Elim}_{\text{expé}} - \text{Elim}_{\text{calculée}}}{\text{Elim}_{\text{expé}}}$$

Equation 33

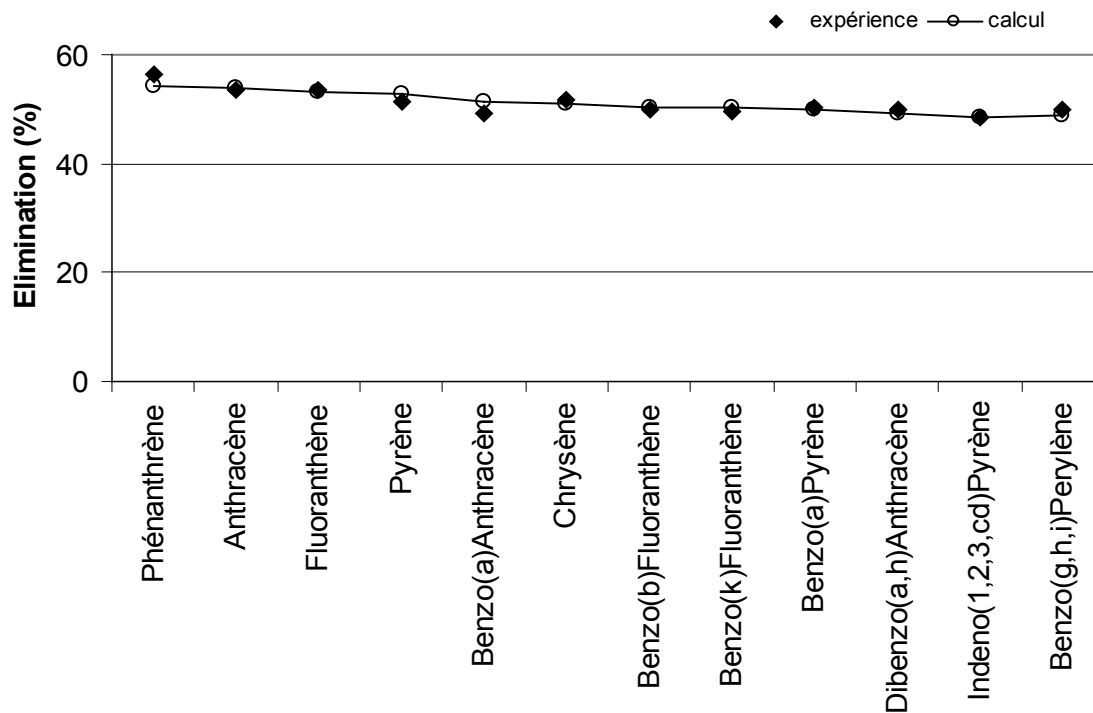


Figure G15. Taux d'élimination expérimentaux et calculés (PLS) pour BD1.

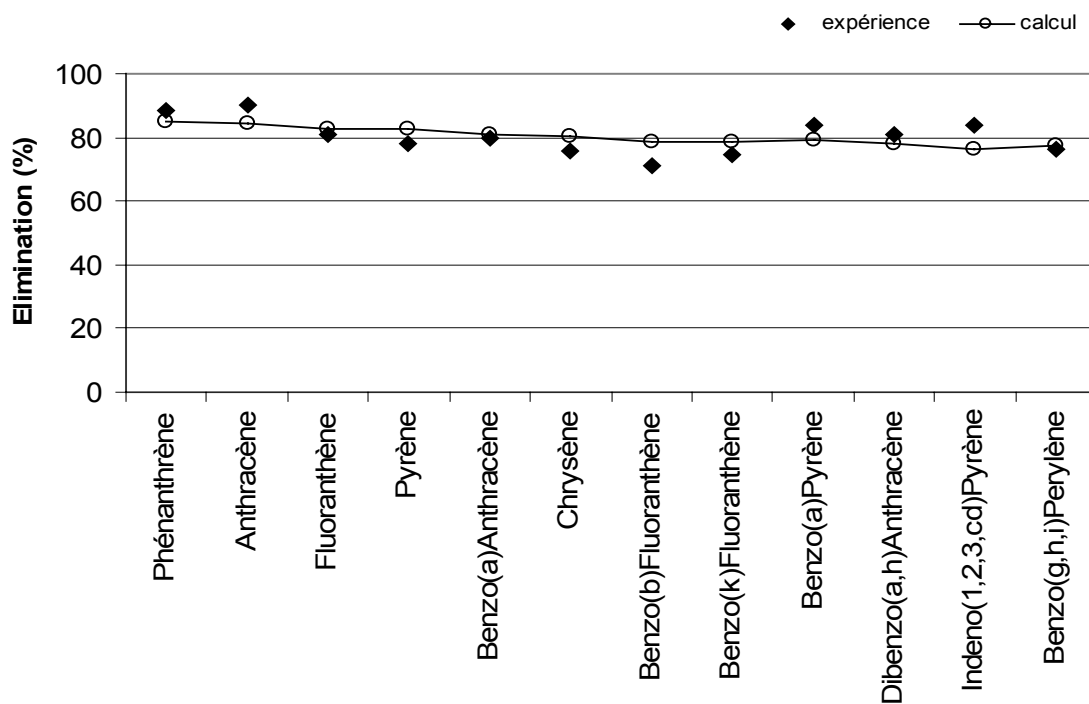


Figure G16. Taux d'élimination expérimentaux et calculés (PLS) pour BD3.

### Facteur d'efficacité

Nous avons calculé le facteur d'efficacité (figure G17) pour déterminer si le procédé tend à diminuer les concentrations brutes en HAPs (facteur >1) ou à les augmenter (facteur <1). Pour le R1, comme cela a été mentionné par Trably (2002), le facteur d'efficacité reste proche de 1 pour l'ensemble des HAPs, dans le procédé R2 on observe que le facteur a été légèrement inférieur à 1 surtout pour les HAPs les plus gros (benzo[a]pyrène, benzo[g,h,i]pérylène et indéno[1,2,3cd]pyrène). Pour les configurations avec R3 et R4, le facteur d'efficacité a été supérieur à 1. Ceci confirme l'effet positif de l'incorporation de l'ozonation au procédé de traitement.

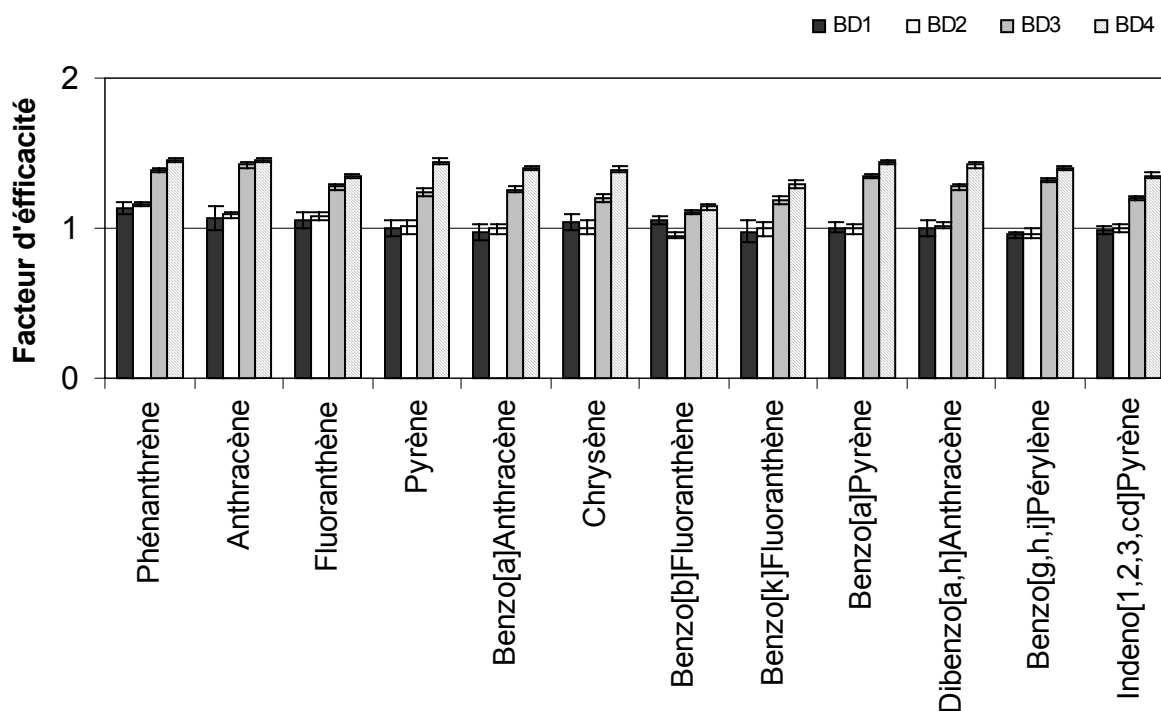


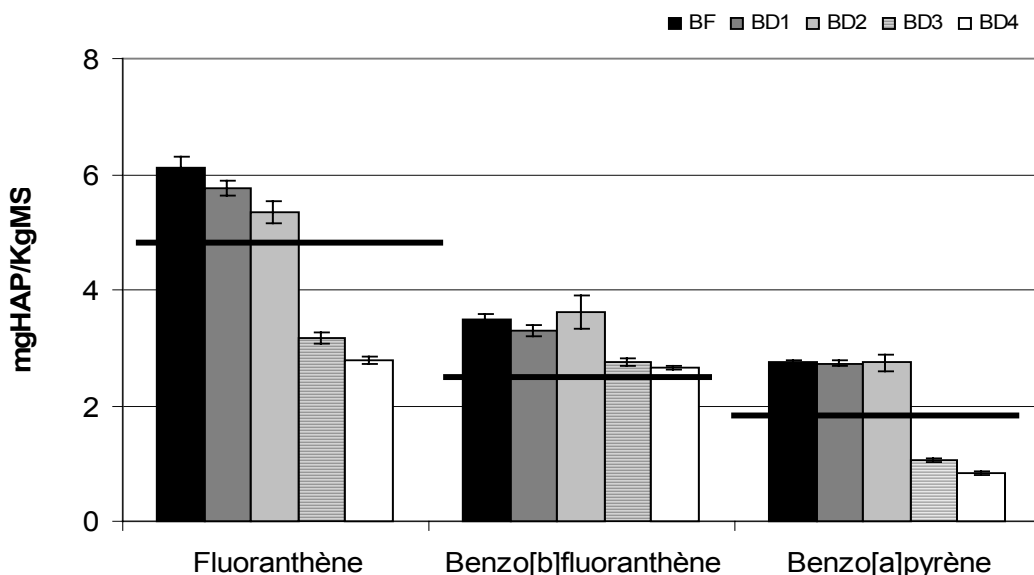
Figure G17. Facteur d'efficacité du procédé global pour chaque HAP.

Les concentrations exprimées en mgHAPs/KgMS sont présentées sur le tableau G11. Les concentrations sont restées constantes pour R1 (DA conventionnelle) et R2 (double DA), tandis que la concentration de chacun des HAPs diminue pour les procédés avec ozonation seule et ozonation surfactant.

**Tableau G11.** Concentrations de chaque HAP dans les différentes configurations exprimées en mgHAPs/KgMS.

	BF	BD1	BD2	BD3	BD4
Phénanthrène	1,81±0,05	1,57±0,05	1,38±0,02	0,58±0,01	0,54±0,01
Anthracène	0,42±0,01	0,39±0,02	0,36±0,002	0,11±0,01	0,12±0,01
Fluoranthène	6,1±0,2	5,76±0,14	5,34±0,17	3,17±0,1	2,78±0,1
Pyrène	4,3±0,2	4,35±0,07	4,28±0,2	2,52±0,01	1,34±0,01
Benzo[a]Anthracène	2,16±0,07	2,22±0,07	2,17±0,07	1,18±0,02	0,82±0,01
Chrysène	2,86±0,1	2,74±0,07	2,85±0,1	1,86±0,08	1,12±0,01
Benzo[b]Fluoranthène	3,46±0,1	3,29±0,06	3,62±0,2	2,76±0,06	2,67±0,03
Benzo[k]Fluoranthène	1,49±0,06	1,53±0,05	1,5±0,06	1±0,01	0,81±0,01
Benzo[a]Pyrène	2,74±0,04	2,73±0,05	2,74±0,05	1,06±0,02	0,84±0,01
Dibenzo[a,h]Anthracène	0,36±0,01	0,36±0,01	0,35±0,01	0,19±0,01	0,12±0,01
Benzo[g,h,i]Pérylène	2,49±0,03	2,61±0,06	2,62±0,06	1,09±0,02	0,94±0,02
Indéno[1,2,3cd]Pyrène	3±0,05	3±0,06	3±0,1	1,96±0,04	1,35±0,03
<b>Total</b>	<b>31±1</b>	<b>30±1</b>	<b>30±1</b>	<b>17,5±1</b>	<b>13,5±0,2</b>

Finalement, les concentrations des composés listés dans la réglementation française avant et après les différents traitements, le fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène et le benzo[a]pyrène (5, 2,5, 2 mgHAPs/KgMS) sont présentées dans la figure G18. Les traitements avec DA seule n'améliorent pas leur élimination. En revanche, les procédés combinés diminuent les concentrations résiduelles de façon significative pour les trois composés. Néanmoins, la concentration en benzo[b]fluoranthène demeure supérieure à la norme.



**Figure G18.** Evolution des concentrations résiduelles des HAPs compris dans la réglementation française actuelle.

#### **G.1.4 Conclusion**

Les procédés combinés comprenant une DA, une ozonation et une seconde DA en série ont conduit à des taux d'élimination des HAPs supérieurs aux taux d'élimination des MS, alors que ces 2 taux étaient égaux pour les procédés comprenant uniquement des DA. L'ozonation rend donc les HAPs plus biodégradables ou plus accessibles lors de la digestion anaérobie.

L'ajout de tyloxapol lors de l'ozonation implique de meilleurs abattements des HAPs pendant l'ozonation mais aussi de plus faibles taux de réduction de la MS et des HAPs lors de la digestion anaérobie des boues ozonées.

#### **G.2 PROCÉDES AVEC RECIRCULATION**

Après avoir étudié les procédés en série pouvant être facilement appliqués sur les stations d'épuration comprenant deux digesteurs, nous envisageons dans cette partie des procédés avec recirculation des boues digérées ozonées (BD+O<sub>3</sub>) dans le digesteur anaérobie. Cette configuration a été utilisée par Battimelli et al. (2003) et Goel et al. (2003) avec l'objectif de réduire la quantité de boues. Goel et al. (2003) ont montré que ce procédé nécessitait des doses d'ozone plus faibles que dans le cas où l'ozonation est appliquée en pré-traitement. Nous examinons l'effet de la dose d'ozone (2 doses sont testées) et également l'impact de la recirculation de boues ozonées.

### **G.2.1 Conditions d'opération des réacteurs**

La figure G19 présente les différentes configurations. La première configuration comprend le réacteur R1, réacteur mère cité dans le chapitre E et G1, alimenté avec des boues fraîches et le réacteur R5. Ce dernier est alimenté avec un mélange de BF et BD+O<sub>3</sub> (50/50).

L'objectif de ce réacteur est de reproduire les conditions du réacteur R6 mais sans recirculation. Les deux autres configurations (DA→O<sub>3</sub>+recirculation→DA) comprennent respectivement les réacteurs R6 et R7. Ces digesteurs sont alimentés avec un mélange de BF et BD+O<sub>3</sub> (50/50). Deux doses d'ozone ont été utilisées : la dose optimale (0,11 gO<sub>3</sub>/gMS) pour R6 et la moitié de cette dernière pour R7.

La figure G19 présente aussi le résumé de l'évolution des concentrations (MS, MV, DCOt, DCOs et HAPs (somme de 12 HAPs)) pour les trois configurations en entrée et en sortie de chaque réacteur. Les HAPs n'ont pas été dosés en sorties du réacteur d'ozonation pour les configurations avec R6 et R7 car les quantités d'échantillon (125 mL/j) étaient juste suffisantes pour alimenter les réacteurs (75 mL/j). Les performances d'élimination sont discutées par la suite.



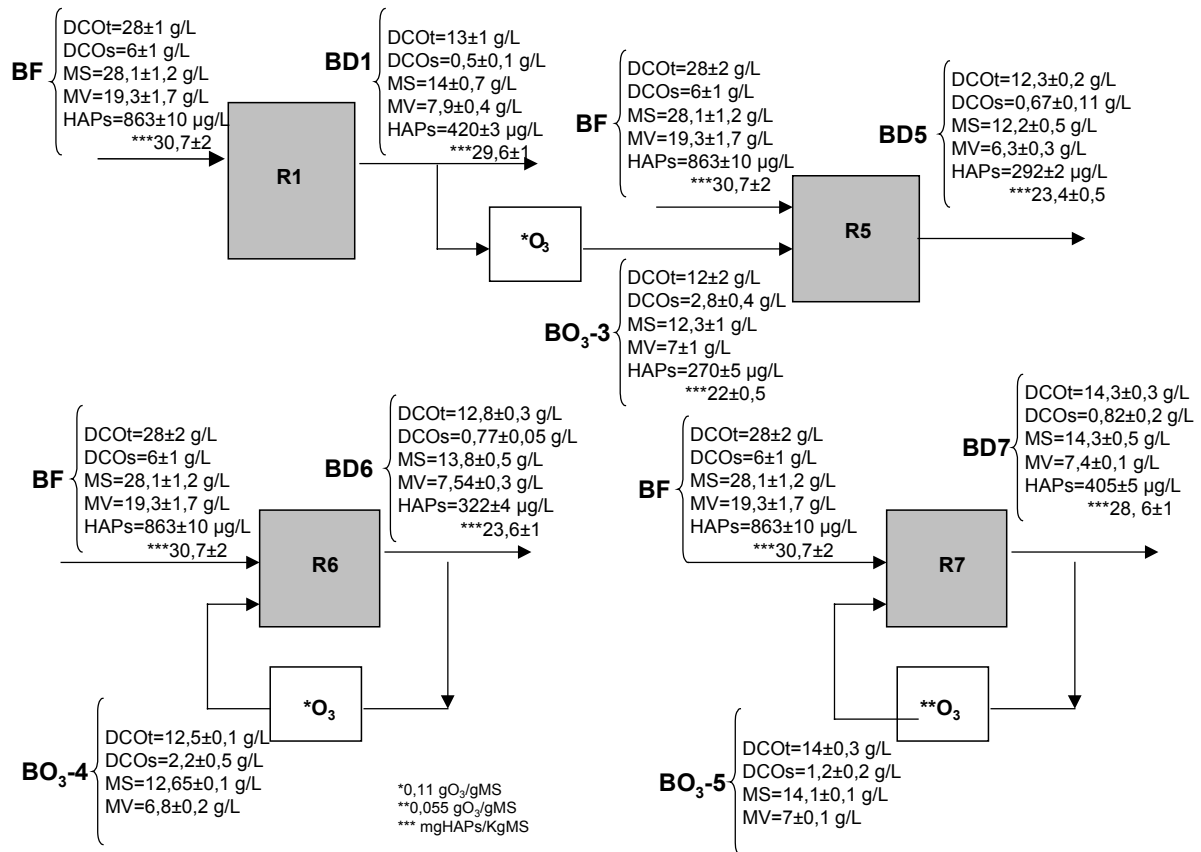


Figure G19. Résumé de l'évolution de différents paramètres dans les différentes configurations (moyenne sur 5 points après stabilisation).

## G.2.2 Performances d'élimination des boues

Les performances d'élimination sont tout d'abord calculées pour les réacteurs de digestion anaérobie en considérant les mélanges de boues utilisés pour alimenter les réacteurs. Elles sont ensuite calculées à partir des boues fraîches pour les procédés combinés. Le suivi des paramètres physicochimiques est présenté en annexe VI.

### G.2.2.1 Digestion anaérobie

Les performances d'élimination sont calculées en considérant les alimentations dans chaque méthaniseur et les BD(1,5,6,7) (figure G20).

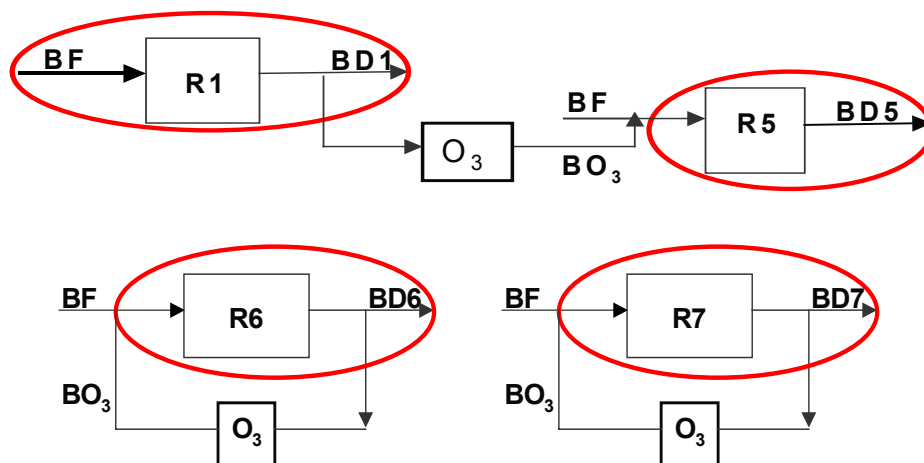


Figure G20. Calcul des performances de la digestion anaérobie.

Le tableau G12, montre les performances d'élimination calculées à partir du mélange boues fraîches (BF) et boues digérées ozonées (BDO<sub>3</sub>). Ainsi on peut analyser les performances de chaque réacteur de digestion anaérobie.

La comparaison entre les réacteurs R5 et R6 (même dose d'ozone) permet d'évaluer l'impact de la recirculation des boues digérées ozonées. En effet, dans la configuration R5 (sans recirculation), les boues digérées dans R1 sont ozonées une seule fois et effectuent un seul passage dans le réacteur R5. En revanche, dans la configuration R6 (avec recirculation), les mêmes particules de boue peuvent être ozonées plusieurs fois et effectuer plusieurs passages dans le digesteur. Or les meilleurs abattements en matières ont été obtenus par le réacteur R5 sans recirculation, montrant une différence significative entre les performances d'élimination de DCO, MS et MV par rapport aux autres configurations. Cela signifie que la recirculation (ozonation et digestion successives) des boues a été inutile. Tout le matériel biodégradable a été digéré en un ou deux passages dans le digesteur

grâce au temps de rétention de boue élevé. De plus la recirculation de boue a eu un impact négatif sur le fonctionnement de la digestion anaérobie, qui peut être expliqué par une production et peut être une accumulation de composés récalcitrants à la digestion anaérobie. Or, à notre connaissance, aucun résultat de la bibliographie ne fait référence à la formation de composés bioréfractaires lors de l'ozonation des boues. Mais aucune étude ne porte sur la comparaison entre des configurations avec et sans recirculation et l'existence de composés réfractaires n'aurait pu être mise en évidence que sur les procédés avec recirculation seule. Une autre hypothèse pour expliquer la formation des composés réfractaires pourrait être la présence des HAPs dans les boues et les produits issus de leurs ozonations successives pourraient inhiber partiellement la méthanisation.

**Tableau G12.** Performances d'élimination dans les réacteurs de digestion anaérobie

	DCO totale	DCO soluble	MS	MV	Rendement biogaz	
					mLCH <sub>4</sub> /g MV introduite	mLCH <sub>4</sub> /g MV éliminée
BD1	53±3	92±1,7	50±3	59±3	233±21	398±53
BD5	41±3	84±2	40±3	54±2	187±8	358±24
BD6	35±1,7	82±1	35±2	44±2	162±6	388±31
BD7	32±2	79±3	33±2	45±1	167±7	387±14

La comparaison des différentes configurations combinées et de la digestion anaérobie témoin montre que les meilleures performances d'élimination (matière et DCO) ont été obtenues avec la digestion anaérobie témoin. Par ailleurs aucune différence significative (intervalle de confiance de 95%) n'a été observée entre les taux d'abattement des deux réacteurs avec recirculation. Dans les conditions testées, la dose d'ozone n'a donc eu que peu d'impact sur l'élimination des matières.

Les productions de biogaz calculées par rapport à la quantité de MV sont rapportées dans le tableau G12. La production de biogaz par quantité de MV éliminée a été bien sûr presque la même dans tous les réacteurs. L'analyse statistique montre qu'il n'y a pas de différences significatives. Mais, si nous considérons la production du biogaz par quantité de MV introduite, les productions de biogaz sont corrélées aux taux d'élimination de MV dans les réacteurs anaérobies. Le réacteur R1 a conduit au plus fort taux de conversion de la matière organique en biogaz. En effet, toute la boue

introduite dans ce réacteur était la boue fraîche alors que la boue introduite dans les autres était un mélange de boue fraîche et boues digérées ozonées, et la MV présente dans la boue digérée était forcément moins biodégradable que celle contenue dans une boue fraîche, même après ozonation. Les rendements en biogaz obtenus avec les réacteurs à recirculation étaient significativement équivalents (intervalle de confiance 95%) et légèrement inférieurs à celui de la configuration R5. Les AGVs, restent en quantité négligeable dans le milieu (<0,05 g/L).

### **G.1.2.2 Procédé global**

Le tableau G13 représente les performances d'élimination de la DCO totale, soluble, MS et MV à partir des BF dans les différentes configurations des procédés. Les meilleurs taux d'abattement de la matière ont été obtenus avec la configuration R5 sans recirculation et significativement différents des autres configurations (intervalle de confiance de 95%), ce qui nous conduit à conclure, comme précédemment à la présence de composés bioréfractaires dans les procédés avec recirculation et à l'amélioration de la biodégradabilité des boues par l'ozonation (comme dans la partie G1).

Toutefois, l'amélioration par rapport au contrôle demeure très faible sur les MS et MV et n'est pas significative si on considère l'abattement en DCO totale. Ceci est probablement dû aux erreurs de mesure plus importantes sur la DCO totale que sur les concentrations en matières. En revanche, l'abattement en DCO soluble a tendance à diminuer dans les procédés avec ozonation, montrant à nouveau la solubilisation de composés non biodégradables. Cependant, l'analyse statistique montre qu'il n'y a pas de différences significatives pour la DCO soluble dans toutes les configurations.

La comparaison des configurations avec recirculation (R6 et R7) et de la digestion anaérobie témoin (R1) ne montre aucune différence significative entre ces 3 réacteurs. Autrement dit, la recirculation de boue digérée ozonée n'a pas amélioré les taux d'élimination des boues, indépendamment de la dose d'ozone. Ceci peut être expliqué par le temps de séjour des boues élevé (40 jours) qui permet une

dégradation poussée de la matière organique des boues. Toutefois, cette dégradation n'est pas complète puisque le réacteur R5 ainsi que les réacteurs en série (partie G1) conduisent à de meilleurs taux d'abattement de la matière des boues. La deuxième raison à la similitude entre les performances des réacteurs R1, R6 et R7 est donc la formation de composés réfractaires dans les procédés avec recirculation. Dans des configurations avec recirculation, Goel et al. (2003) montrent des taux de réduction des matières volatiles de 81-86%.

Battimelli et al. (2003) ont travaillé avec un système avec recirculation des boues dans le méthaniseur, l'élimination des matières totales a été améliorée de 38% (sans ozonation) à 52% (avec la dose d'ozone de 0,16 g/gMS). Mais dans les deux cas, le temps de séjour des boues était bien plus faible (19 jours (Battimelli et al. 2003) ou 28 jours (Goel et al. 2003)) que celui utilisé dans cette étude (40 jours).

**Tableau G13.** Performances d'élimination des boues

	<b>DCO totale</b>	<b>DCO soluble</b>	<b>MS</b>	<b>MV</b>
BD1	53±3	92±1,7	50±3	59±3
BD5	56±2	87±4	57±3	67±2
BD6	55±2	87±2	51±2	61±2
BD7	49±3	87±4	49±2	61±2

### **G.2.3 Dégradation des HAPs**

#### **G.2.3.1 Performances d'élimination des 12 HAPs**

Les performances d'élimination sont montrées dans le tableau G14. Il faut noter que les déterminations de la concentration des HAPs dans la fraction liquide ont été réalisées. Ces concentrations après la digestion anaérobie étaient négligeables dans le R1 (BD1) comme dans les procédés combinées (BD5, BD6 et BD7).

Les résultats montrent que les procédés avec ozonation ont conduit à de meilleures performances d'élimination des HAPs par comparaison au R1. L'analyse multiple des moyennes montre que les abattements dans toutes les configurations sont

significativement différents (intervalle de confiance de 95 %) entre eux. Les meilleurs abattements en HAPs ont été obtenus dans les procédés R5 et R6.

**Tableau G14.** Résumé des performances des différents procédés calculées à partir des BF.

	<i>Globale</i>		
	Dose O <sub>3</sub> gO <sub>3</sub> /gMS	Performances d'élimination	
		*(% HAPs	**(% HAPs
BD1	0	51±0,5	3±3
BD5	0,11	66±1	24±3
BD6	0,11	63±1	24±5
BD7	0,055	53±1	8±1

\*µg/L ; \*\*mgHAPs/KgMS

Ainsi, l'ozonation a amélioré la dégradation des HAPs dans chacune des configurations, même si les taux d'élimination de solides n'ont pas été améliorés par l'ozonation (tableau G13). Ce point doit être souligné car tous les résultats obtenus en digestion anaérobie classique (réacteur R1 et Trably (2002)) montrent que le taux d'élimination des HAPs est directement lié au taux d'abattement de la MS. Or les procédés R5, R6 et R7 ont conduit à des taux d'élimination des HAPs supérieurs à ceux de la matière sèche. Cela montre l'action de l'ozonation sur les HAPs et non sur les solides totaux et volatils, alors que seulement environ 5% de la DCO totale correspond aux HAPs et confirme la grande affinité de l'ozone envers les HAPs.

En conséquence, alors que la digestion anaérobie n'a pas réduit la concentration des HAPs par quantité de MS, la combinaison avec l'ozonation a permis de réduire cette concentration.

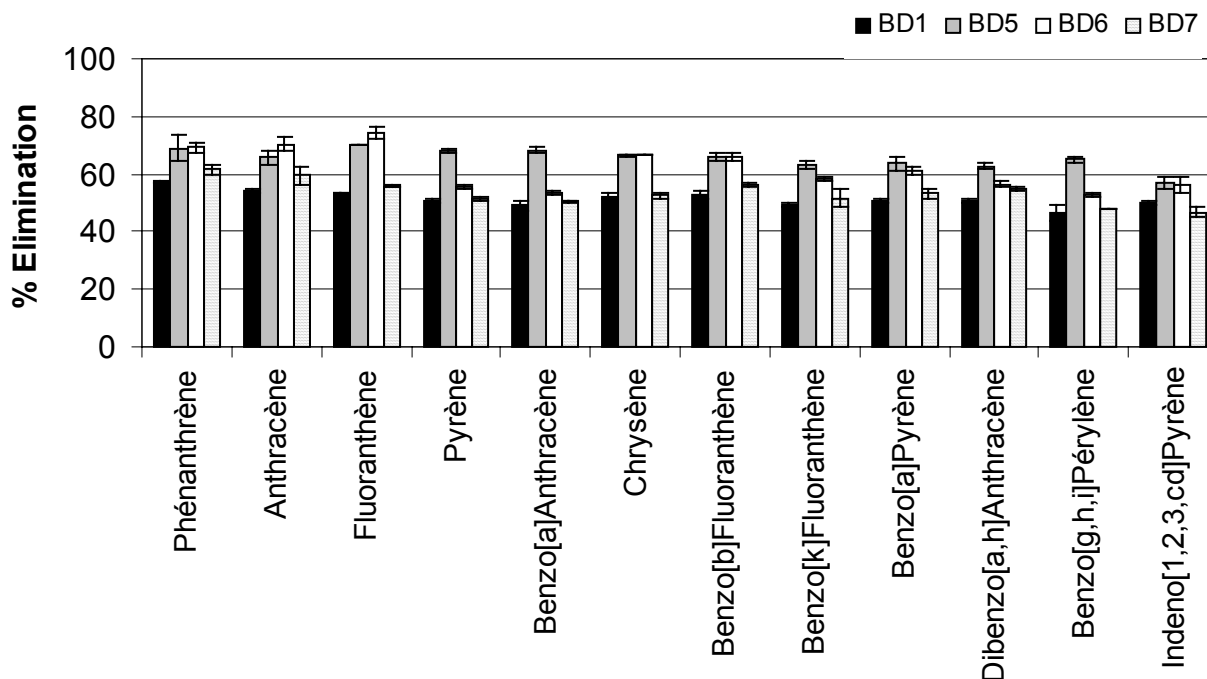
Le procédé avec recirculation avec la plus forte dose d'ozone a conduit à une meilleure élimination des HAPs que la dose plus faible. De plus, la configuration R5 a conduit à un taux de dégradation globale des HAPs plus élevé que le procédé avec recirculation et la même dose d'ozone. Cela semble confirmer les observations sur la dégradation des boues: un passage de boue digérée ozonée dans le digesteur était plus favorable que plusieurs passages, en raison de la production et de

l'accumulation de composés réfractaires qui peuvent affecter la digestion anaérobie et la biodisponibilité des HAPs ou l'activité de dégradation.

### **G.2.3.2 Performances d'élimination de chaque HAP**

Les performances d'élimination par chaque HAP sont présentées dans la figure G21. Les performances des procédés qui comprennent l'ozonation sont significativement différentes entre elles, sauf les configurations R5 et R6 qui conduisent à des abattements équivalents pour le phénanthrène, le chrysène, le benzo[b]fluoranthène et l'indéno[1,2,3cd]pyrène. Pour les autres HAPs, les meilleures éliminations ont été obtenues dans la configuration R5 sans recirculation, sauf pour l'antracène et le fluoranthène pour lesquels les performances d'élimination ont été meilleures dans le procédé R6. Il semblerait donc que la recirculation des boues favorise la biodégradation des plus petits HAPs ou au moins ne la pénalise pas.

Par rapport au contrôle de digestion anaérobie R1, tous les procédés avec ozonation améliorent les taux d'abattement de tous les HAPs, excepté le procédé R7 (dose d'ozone la plus faible) pour lequel les taux d'abattement du pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[g,h,i]pérylène ne montrent pas de différences significatives avec le témoin R1.



**Figure G21.** Performances d'élimination de chaque HAP lors de la digestion anaérobie (R1) et des procédés combinés.

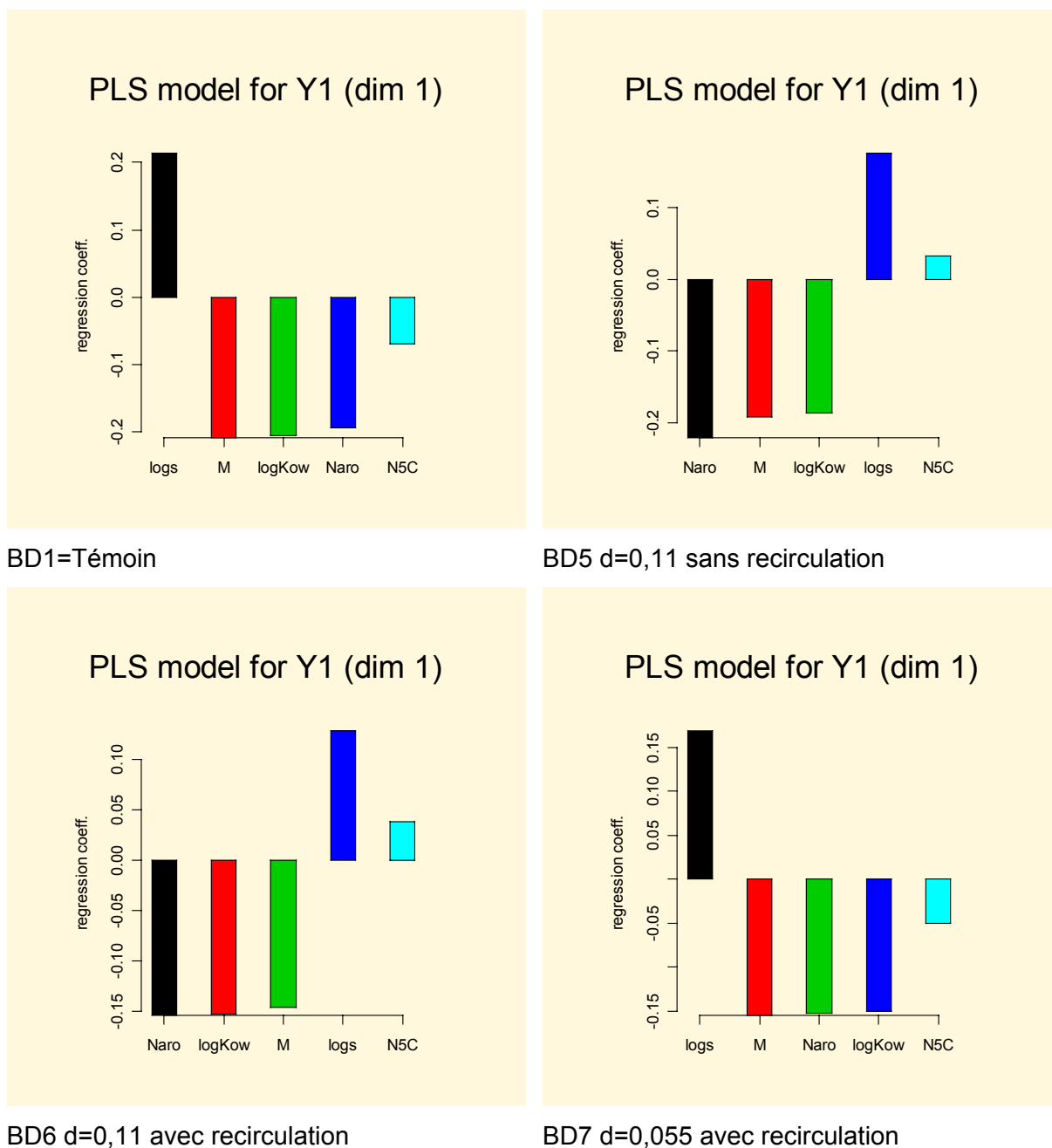
Pour tous les HAPs, les performances d'élimination du procédé R7 sont diminuées par rapport aux procédés R5 et R6. Ceci montre l'impact positif sur l'élimination des HAPs dans les procédés combinés de l'augmentation de la dose d'ozone. Par ailleurs, des tests ANOVA (95% de confiance) réalisés sur chaque configuration montrent que les différences entre les abattements des 12 HAPs étaient significatives.

Nous avons alors réalisé des PLS pour chacune des configurations afin de tenter de relier la dégradation des HAPs à leurs structure et propriétés physiques. Les paramètres utilisés lors de l'étude l'ozonation et des configurations en série ont été conservés.

Comme pour les configurations en série, les résultats ont conduit à un modèle de dimension 1. Avec des erreurs de prédiction (PRESS) très élevées: 56% pour R5, 88% pour R6 et 80% pour R7. Ceci montre à nouveau que les variables choisies ne permettent pas d'expliquer totalement les taux d'abattements obtenus dans les



procédés combinés. Nous présentons toutefois les coefficients de plus grande influence obtenus pour chaque configuration (figure G22).



**Figure G22.** Importance relative des différents coefficients (PLS, modèle dimension 1) obtenus pour les différentes configurations. Le signe des coefficients est conservé.

On retrouve, dans tous les cas, des coefficients négatifs (et du même ordre de grandeur si les variables sont centrées et réduites) pour les 3 variables corrélées (M, logKow, Naro) et un coefficient positif pour la solubilité (logs).

Ceci montre l'importance de la biodisponibilité ou l'accessibilité dans les processus de dégradation des HAPs.

En revanche, le nombre de cycles à 5 atomes de carbone est, pour ces configurations le paramètre de plus faible importance et peut être négligé.

### G.2.3.3 Facteur d'efficacité

Le facteur d'efficacité (figure G23) montre que les configurations avec l'ozonation tendent à diminuer les concentrations brutes des HAPs. Globalement, les facteurs d'efficacité les plus élevés ont été obtenus avec le procédé R6 dont les performances d'élimination de la MS étaient plus faibles que pour le procédé R5, alors que R5 présentait les meilleures performances sur les HAPs. Ainsi, le procédé R6 conduit à la réduction des concentrations brutes de tous les HAPs alors que les procédés R5 et R7 diminuent les concentrations brutes de tous les HAPs sauf les plus lourds (indeno[1,2,3,cd]pyrène pour R5 et benzo[g,h,i]pérylène et indéno[1,2,3,cd]pyrène pour R7).

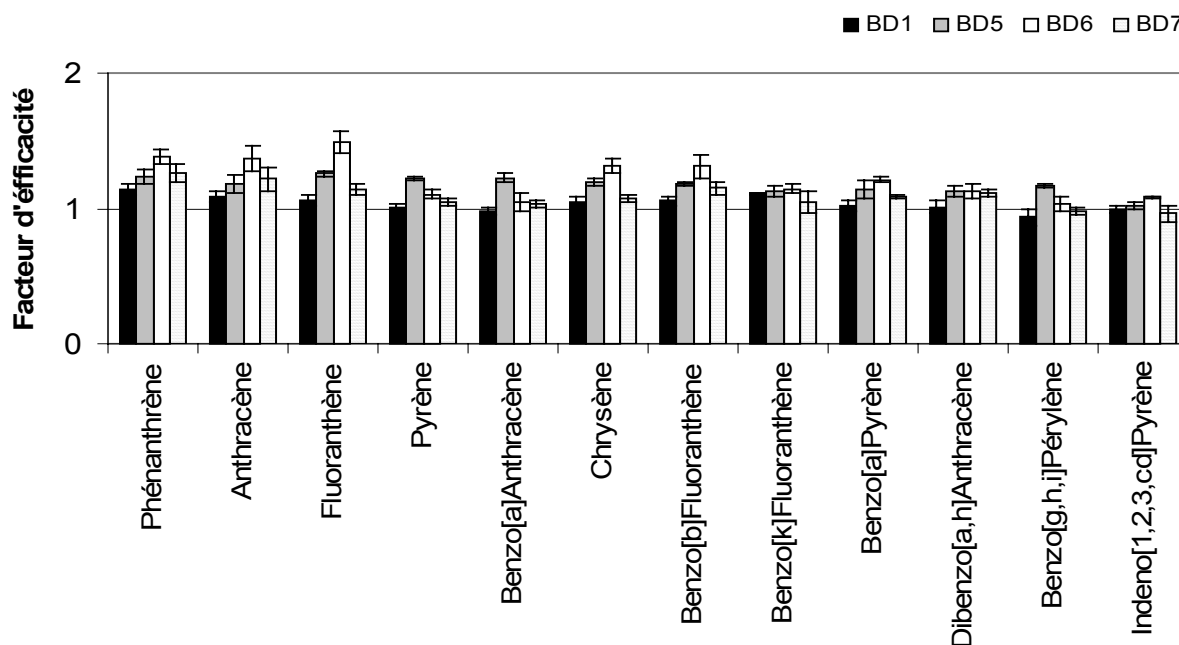


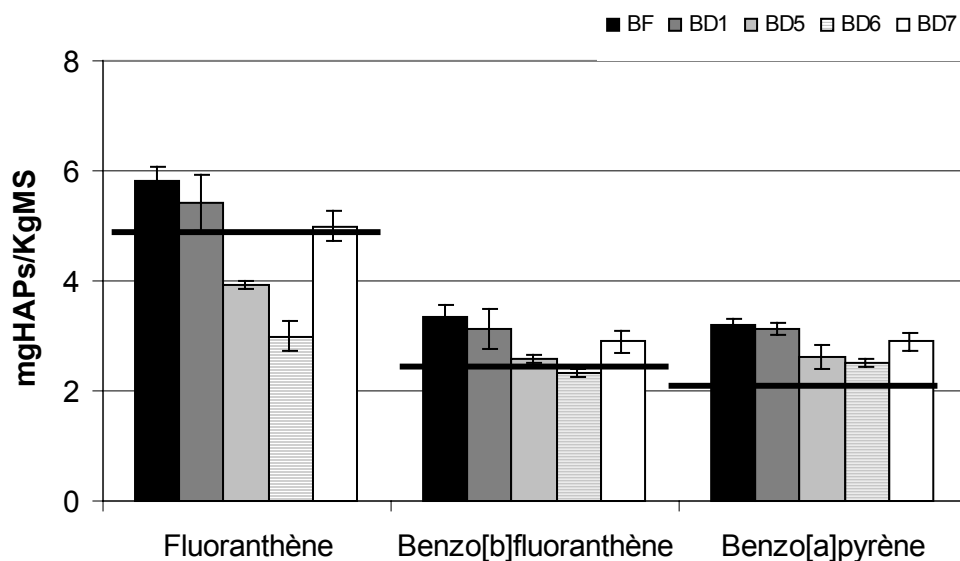
Figure G23. Facteur d'efficacité des différents procédés de traitement pour chaque HAP.

Nous avons constaté que entre ces quatre configurations les procédés qui incorporent l'ozonation réduisent les concentrations en mgHAPs/KgMS. Sur le tableau G15 sont présentées les concentrations dans les boues fraîches et dans les quatre différentes configurations. Les procédés de digestion traditionnelle (R1) ne réduisent pas les concentrations en HAPs ni le procédé avec recirculation des boues avec la dose d'ozone la plus faible (R7). Les configurations R5 et R6 réduisent les concentrations en HAPs.

**Tableau G15.** Concentrations de chaque HAP dans les différentes configurations exprimées en mgHAPs/KgMS.

	<b>BF</b>	<b>BD1</b>	<b>BD5</b>	<b>BD6</b>	<b>BD7</b>
Phénanthrène	1,58±0,08	1,36±0,07	1,1±0,1	1,04±0,05	1,2±0,01
Anthracène	0,44±0,03	0,4±0,02	0,34±0,003	0,027±0,01	0,35±0,01
Fluoranthène	5,8±0,15	5,42±0,12	3,92±0,08	3,06±0,12	5,10±0,2
Pyrène	4,7±0,2	4,61±0,05	3,38±0,06	4,29±0,2	4,54±0,2
Benzo[a]Anthracène	1,57±0,08	1,60±0,07	1,12±0,04	1,51±0,07	1,55±0,08
Chrysène	2,71±0,12	2,57±0,016	2,05±0,01	1,86±0,06	2,55±0,08
Benzo[b]Fluoranthène	3,35±0,1	3,14±0,04	2,58±0,06	2,34±0,04	2,90±0,06
Benzo[k]Fluoranthène	1,71±0,15	1,73±0,1	1,42±0,04	1,47±0,06	1,63±0,1
Benzo[a]Pyrène	3,19±0,25	3,12±0,1	2,62±0,2	2,55±0,1	2,96±0,3
Dibenzo[a,h]Anthracène	0,44±0,02	0,44±0,01	0,37±0,01	0,39±0,01	0,4±0,01
Benzo[g,h,i]Pérylène	2,42±0,22	2,56±0,1	1,91±0,1	2,35±0,14	2,49±0,2
Indéno[1,2,3cd]Pyrène	2,73±0,2	2,72±0,1	2,64±0,03	2,46±0,29	2,9±0,14
Total	30,7±2	29,6±1	23,4±0,5	23,6±1	28,6±1

Comparons les concentrations résiduelles des composés qui sont compris dans la réglementation en vigueur (figure G24): fluoranthène, benzo[b]fluoranthène et benzo[a]pyrène (5, 2,5 et 2 mgHAPs/KgMS). La concentration en fluoranthène descend au-dessous de la valeur limite dans le R5 (sans recirculation) et R6 (avec recirculation). Le benzo[b]fluoranthène reste limite pour les procédés combinés R5 et R6. Finalement, la recirculation des boues n'a pas permis d'abaisser la concentration du benzo[a]pyrène au-dessous de la réglementation en vigueur.



**Figure G24.** Teneurs des HAPs compris dans la réglementation actuelle et leur comparaison avec les concentrations après les différents traitements.

#### G.2.4 Conclusion

Les procédés avec recirculation partielle des boues digérées ozonées ont conduit à l'amélioration, par rapport à la digestion anaérobie avec un TSH de 40 jours, de l'abattement des HAPs alors que l'abattement des matières n'a pas été modifié. Les meilleurs abattements en HAPs ont été obtenus avec la dose d'ozone la plus élevée. Toutefois la mise en œuvre d'un procédé avec une alimentation équivalente et sans recirculation a permis de mettre en évidence l'accumulation probable de composés récalcitrants pendant la recirculation.

### **G.3 CONCLUSION**

Dans cette étude, les réacteurs de digestion anaérobie continus, combinés ou non avec l'ozonation, selon des configurations en série et avec recyclage, ont été opérés avec un temps de séjour hydraulique élevé (40 jours) et les boues utilisées pour inoculer les réacteurs étaient adaptées à la dégradation des HAPs.

Ainsi, nous pouvons supposer que la digestion anaérobie des HAPs ne présentait aucune limitation cinétique et l'impact de l'ozonation a donc pu être appréhendé.

Le témoin composé de 2 digesteurs anaérobie en série a montré que la première digestion des boues mixtes n'était pas tout à fait totale, la 2<sup>e</sup> digestion entraînant une réduction de 10 % supplémentaires des matières et des HAPs. Pour, ces deux digesteurs le taux de réduction global des 12 HAPs était égal au taux de réduction de la MS.

En revanche, dans les 5 procédés combinés avec l'ozonation, le taux d'élimination des HAPs a été supérieur à celui de la MS. Ceci indique que, dans les processus combinés, l'élimination des HAPs n'a pas été liée à l'abattement de solides totaux comme il était pour la digestion anaérobie classique.

Nous avons ainsi montré que l'ozonation des boues améliore la biodégradation anaérobie des HAPs en augmentant soit leur biodégradabilité soit leur biodisponibilité. Par ailleurs, la présence de tyloxapol lors de l'ozonation conduit à une amélioration de l'abattement des HAPs lors de l'ozonation mais aussi à de plus faibles taux de biodégradation anaérobie de la matière et des HAPs. Mais l'effet négatif étant plus important sur la dégradation des matières que sur celle des HAPs, la concentration en HAPs rapportée à la quantité de MS est réduite par la digestion anaérobie.

Les configurations avec recyclage partiel de boues digérées ozonées n'ont pas amélioré les taux d'élimination des solides par rapport à la digestion anaérobie simple, en raison du temps de séjour appliqué élevé et de l'accumulation des composés non biodégradables ou récalcitrants pendant le recyclage. En effet, le

procédé en série dont le digesteur était alimenté par le mélange de boues fraîches et de boues digérées ozonées sans recyclage a conduit à des efficacités d'élimination des HAPs et MS plus élevées que les procédés avec recyclage. Toutefois, un point remarquable pour les procédés avec recyclage est l'augmentation de l'élimination des HAPs par rapport à la digestion anaérobie simple alors que l'abattement en MS n'est pas amélioré. De plus, le meilleur taux d'abattement des HAPs dans les procédés avec recyclage a été obtenu avec la dose d'ozone la plus élevée. Ceci montre la forte affinité de l'ozone pour les HAPs, même dans un milieu complexe tel que les boues.

Parmi tous les procédés combinés étudiés, les 2 procédés en série (R3 et R4) ont conduit aux taux d'élimination des HAPs les plus élevés (respectivement 79 et 83%). Ces configurations où le 2<sup>e</sup> digesteur est alimenté avec uniquement des boues digérées ozonées est plus favorable que les procédés avec recyclage. Elles sont également plus favorables que la configuration R5 pour laquelle le digesteur est alimenté par 50% de boues fraîches, l'effet positif de l'ozone ne concernant que 50% des boues.

Notre analyse reliant l'abattement des HAPs obtenus au cours des configurations à la structure et aux propriétés physiques des molécules n'a pas été totalement satisfaisante, probablement en raison de l'absence de variables biologiques. Toutefois, nous avons pu confirmer un résultat de la bibliographie, à savoir le caractère important de la biodisponibilité des HAPs qui peut être représentée de manière positive par la solubilité dans l'eau et de manière négative par la masse molaire, le coefficient de partage octanol/eau ou le nombre de cycles aromatiques. Toutefois, les analyses PLS ne nous ont pas permis de déterminer lequel de ces coefficients était le plus représentatif.



## ***CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES***





## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

Ce travail avait comme objectif de combiner la digestion anaérobie avec l'ozonation afin d'améliorer l'élimination des HAPs dans des boues naturellement contaminées. Ce rapport a apporté les conclusions suivantes :

L'ozonation des boues digérées a permis de réduire efficacement les concentrations en HAPs, malgré les fortes interactions entre les HAPs, la matrice solide et la matière soluble. Il est possible d'éliminer 30% des HAPs par simple ozonation avec une dose de 0,12 gO<sub>3</sub>/gMS. Cette dose d'ozone est considérée élevée par rapport aux doses employées pour oxyder les HAPs dans solutions aqueuses mais dans la gamme de doses utilisées dans les procédés de réduction de la production de boues.

Cette élimination a été améliorée par l'ajout de peroxyde d'hydrogène et de surfactants. Le peroxyde d'hydrogène peut agir comme catalyseur de la formation de radicaux hydroxyles et comme oxydant à fortes concentrations. La performance d'élimination a été de 65%. L'ajout de surfactants a augmenté l'élimination des HAPs par ozonation conduisant à des taux d'élimination équivalents à ceux obtenus avec le procédé ozone/péroxyde d'hydrogène. Toutefois, uniquement certains surfactants ont permis d'améliorer légèrement la désorption des HAPs contenus dans la matrice solide (la concentration des HAPs dans la fraction liquide était très inférieure à leur solubilité dans l'eau). En revanche, tous les surfactants utilisés ont amélioré le transfert gaz-liquide pour l'ozone.

La solubilité et le nombre de cycles à 5 atomes de carbone se sont révélés être les paramètres de plus grande influence pour l'élimination des HAPs par ozonation. La réactivité des HAPs avec l'ozone est améliorée par des valeurs élevées des solubilités et l'ozone était moins réactif vers les HAPs comprenant un cycle à 5 carbones que vers les composés totalement aromatiques. Ces résultats montrent donc l'importance du transfert solide/liquide des HAPs (dépendant de leur solubilité) et du transfert gaz/liquide (amélioré par la présence de surfactant).

Nous avons étudié différentes configurations (en série ou avec recirculation) pour la combinaison de l'ozonation avec la digestion anaérobie continue. L'utilisation d'un inoculum anaérobie adapté à la dégradation des HAPs et des TSH élevés nous ont permis de nous affranchir de toute limitation cinétique de la digestion anaérobie. Pour tous les procédés comprenant une étape d'ozonation, les taux d'élimination des HAPs par digestion anaérobie ont été supérieurs à ceux de la MS alors que ces taux sont égaux lors de la digestion anaérobie simple ou pour le procédé comprenant deux digestions en série. L'ozonation des boues digérées, avec ou sans tyloxapol, a donc amélioré la biodégradation anaérobie des HAPs en augmentant soit leur biodégradabilité soit leur biodisponibilité.

Nous avons également montré que les procédés avec recirculation était moins performants qu'une configuration équivalente où le même échantillon de boue est ozoné une seule fois. Des composés réfractaires sont donc probablement formés dans les procédés avec recirculation. Parmi les différents procédés combinés étudiés, les meilleurs taux d'élimination des HAPs ont été obtenus avec les configurations en série, le procédé avec ozonation en présence de tyloxapol étant le plus performant. Toutefois, bien que la concentration des HAPs reportée à la quantité de MS ait été réduite par tous les procédés combinés, aucun procédé n'a permis de satisfaire les normes d'épandage pour le benzo[b]fluoranthène.

Par ailleurs, d'un point de vue économique, de tels procédés ne peuvent être envisagés que par rapport à la réduction de la production de boues, leur coût devant être compensé par la réduction des coûts d'élimination des boues. Il conviendrait donc d'analyser l'impact de l'ozonation lors d'essais avec des TSH dans le digesteur plus faibles (entre 10 et 20 jours). De plus, il serait important de faire des études de toxicité après les traitements pour savoir si les produits générés ne présentent pas de risques.

Afin de rendre les boues compatibles avec une valorisation agronomique, il faudrait améliorer l'abattement des HAPs par rapport à celui de la matière sèche. Ceci pourrait, peut être, être réalisé en poussant plus l'ozonation (dose d'ozone plus importante en présence de surfactant par exemple).

Il serait également intéressant d'identifier les populations microbiennes dans les digesteurs anaérobies et notamment d'analyser l'impact de l'ozonation sur les communautés dégradant les HAPs et sur la flore méthanogène classique.

Par ailleurs, des expériences complémentaires doivent être envisagées pour déterminer les cinétiques de la dégradation des HAPs par l'ozonation dans la matrice complexe, afin de connaître les mécanismes d'oxydation des HAPs. Une attention particulière devra être portée aux mécanismes de désorption des HAPs qui semblent limitants pour ce procédé. L'identification des produits de réaction ne semble pas envisageable dans la matrice boue. En revanche, en se basant sur les intermédiaires obtenus lors de l'ozonation des HAPs en solution pure, nous pourrions rechercher si ces composés sont effectivement présents dans les boues ozonées. Des ozonations à doses beaucoup plus élevées pourraient être réalisées afin d'étudier de façon plus poussée la dégradation des HAPs par rapport à la solubilisation et la minéralisation de la DCO des boues : étude des phénomènes de compétition soluble/particulaire et HAPs/matière organique des boues.



## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***



**An, J.Y. and Carraway, R.E. (2002).** PAH degradation by UV/H<sub>2</sub>O in perfluorinated surfactant solutions. *Water Res.* 36:309-314.

**Annweiler, E; Materna, A; Safinowski, M; Kappler, A; Richnow, H.H; Michaelis, W and Meckenstock, R.U. (2000).** Anaerobic degradation of 2-methylnaphthalene by a sulfate-reducing enrichment culture. *Appl. Environ. Microbiol.* 66: 5329-5333.

**Annweiler, E; Michaelis, W. and Meckenstock, R.U. (2002).** Identical ring cleavage products during anaerobic degradation of naphthalene, 2-methylnaphthalene, and tetraline indicate a new metabolic pathway. *Appl. Environ. Microbiol.* 68: 852-858.

**Arundel, J. (2000).** Sewage and industrial effluent treatment. Blackwell Science, Oxford.

**Barnsley, E.A. (1975).** The bacterial degradation of fluoranthene and benzo[a]pyrene. *Can. J. Microbiol.* 21:1004-1008.

**Battimelli, A; Millet, C; Delgenès, J.P. and Moletta, R. (2003).** Anaerobic digestion of waste activated sludge combined with ozone post-treatment and recycling. *Water Sci. Technol.* 48(4):61-68.

**Bedessem, M.E; Swoboda-Colberg, N.G. and Colberg, P.J.S. (1997).** Naphthalene mineralization coupled to sulfate reduction in aquifer-derived enrichments. *FEMS Microbiol. Lett.* 152:213-218.

**Beltrán, J.F; Ovejero, G; Encinar, M.J. and Rivas, J. (1995).** Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water. 1. Ozonation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34:1596-1606.

**Beltrán, J.F; Gonzalez, M; Rivas, J.F and Alvarez, P. (1998).** Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Water, Air and Soil Pollution.* 105:685-700.

**Beltrán, J. F; Rivas, J; Alvarez, M.P; Alonso, A.M and Acedo, B. (1999).** A Kinetic model for Advanced Oxidation Processes of Aromatic Hydrocarbons in Water: Application of Phenanthrene and Nitrobenzene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38:4189-4199.

**Bernstein, M.P; Sandford, S.A; Allamandola L.J; Gillette J.S; Clemett, S.J and Zare, R.N. (1999).** UV irradiation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ice: production of alcohols quinones and ethers. *Sciences.* 283: 1135-1138.

**Boffeta, P; Jourenkova, N. and Gustavsson, P. (1997).** Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Cause. Control.* 8(3), 444-472.

**Bogan, W.B. and Trbovic, V. (2003).** Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: roles of total organic carbon, humin, and soil porosity. *J. Hazard. Mater.* 285-300.

**Boldrin, B; Tiehm, A; Fritzsche, C. (1993).** Degradation of phenanthrene, fluorene, fluoranthene, and pyrene by a *Mycobacterium sp.* *Appl. Environ. Microbiol.* 59:1927-1930.



- Boonchan, S; Britz, M.L. and Stanley, G.A. (1998).** Surfactant-enhanced biodegradation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by *Stenotrophomonas maltophilia*. *Biotech. Bioeng.* 59(4):482-494.
- Boyle, D; Wiesner, C. and Richardson A. (1998).** Factor affecting the degradation of polyaromatic hydrocarbons in soil by white rot fungi. *Soil. Biol. Biochem.* 30(7):873-882.
- Breedveld, G.D. and Sparrevik, M. (2000a).** Nutrient limited biodegradation of PAH in various soil strata at a creosote contaminate site. *Biodeg.* 11:391-399.
- Breedveld, G.D. and Karlson, D.A. (2000b).** Estimating the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons for bioremediation of creosote contaminated soils. *Appl. Environ. Microbiol.* 54:255-261.
- Brown, S.G; Barton, L.L. and Thomson, M.B. (2003).** Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Waste Manage.* 23:737-740.
- Brouwer, E.J; Zhang W; Wilson L.P. and Durant N.D. (1997).** Biotreatment of PAH-contaminated soils/sediments. *Ann.N.Y.Acad.Sci.* 829,103-117.
- Butkovic, Y; Klasinc, L; Orhanovic, M. and Turk, J. (1983).** Reaction rates of polynuclear aromatic hydrocarbons with ozone in water. *Environ. Sci. Technol.* 17(9):546-548.
- Calderara, V; Jekel, M. and Zaror, C. (2001).** Kinetics of ozone reactions with 1-naphthalene, 1,5-naphthalene and 3-nitrobenzene sulphonic acids in aqueous solutions. *Water. Sci. Technol.* 44(5): 7-13.
- Cerniglia, C.E. (1992).** Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodeg.* 3:351-368.
- Cerniglia, C.E. and Yang, S.K. (1984).** Stereoselective metabolism of anthracene and phenanthrene by fungus *Cunninghamella elegans*. *Appl. Environ. Microbiol.* 47:119-124.
- Cerniglia, C.E; Campbell,W.I; Freeman, J.P. and Evans, F.E. (1989).** Identification of a novel metabolite in phenanthrene metabolism by fungus *Cunninghamella elegans*. *Appl. Environ. Microbiol.* 55:2275-2279.
- Cesbron, D; Déléris, S; Debellefontaine, H; Roustan, M. and Paul, E. (2003).** Study of competition for ozone between soluble and particulate matter during activated sludge ozonation. *Trans IchemE.* 81, Part A. 1165-1170.
- Chang, B.V; Chang, J.S. and Yuan, S.Y. (2001).** Anaerobic degradation of phenanthrene in river sediment under nitrate-reducing conditions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 67:898-905.
- Chang, B.V; Chang, S.W. and Yuan, S.Y. (2003).** Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge. *Adv. Environ Res.* 7:623-628.
- Chang, B.V; Shiung, C.L and Yuan, S.Y. (2002).** Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil. *Chemosphere.* 48:717-724.
- Chassande C; Merillot J.M. et Wiart J. (2000).** Les boues d'épuration municipales et leur utilisation en agriculture. Dossier ADEME, Angers.

- Chen, N.P; Junk, A.G. and Svec, J.H. (1979).** Reactions of Organic Pollutants. I. Ozonation of Acenaphthylene and Acenaphthene. *Environ. Sci. Technol.* 13(4): 451-456.
- Chevreuil, M; Duclos, Y; Garmouma, M. and Ollivon, D. (1995).** Transfert des micropolluants organiques de l'air vers les milieux aquatiques continentaux. L'écotoxicologie du compartiment aérien. Congrès International de ROUEN, S.E.F.A. 23-26.
- Chitra, S; Paramasivan, K; Sinha, K.P. and Lal, B.K. (2004).** Ultrasonic treatment of liquid waste containing EDTA. *J. Clean. Prod.* 12:429-435.
- Coates, J.D; Anderson, R.T. and Lovley, D.R. (1996).** Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons under sulfate-reducing conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 62(3):1099-1101.
- Coates, J.D; Woodward, J; Allen, J; Philp, P. and Lovley, D.R. (1997).** Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 63(9):3589-3593.
- Corless, E.C; Reynolds, L.G; Graham, J.N. and Perry, R. (1990).** Ozonation of pyrene in aqueous solution. *Water Res.* 24(9):1119-1123.
- Cornell, L.P. and Kuo, C. (1984).** A kinetic study of the ozonation of phenanthrene in aqueous solutions. *Trans. Air. Pollut. Control. Assoc.* 2:275-286.
- Costes, J.M. and Druelle, V. (1997).** Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement : La réhabilitation des anciens sites industriels. *Rev. Inst. Franç. Pétr.* 52(4):425-437.
- Cuny, P; Faucet, J; Acquaviva, M; Bertrand, J.C. and Gilewicz M. (1999).** Enhanced biodegradation of phenanthrene by a marine bacterium in presence of a synthetic surfactant. *Lett. Appl. Microbiol.* 29: 242-245.
- Dagley, S. and Gibson, D.T. (1965).** The bacterial degradation of catechol. *Biochem. J.* 95:466-474.
- Dadkhah, A.A. and Akgerman, A. (2002).** Hot water extraction with in situ wet oxidation: PAHs removal from soil. *J. Hazard. Mater.* B93:307-320.
- Davies, J.I. and Evans, W.C. (1964).** Oxidative metabolism of naphthalene by soil *pseudomonads*: The ring-fission mechanism. *Biochem J.* 9:251-261.
- Dégremont (1989).** Stabilisation des boues. In: Mémento Technique de l'eau. 9<sup>ème</sup> Edition. Tome 2. Editions Lavoisier, Paris.
- Déléris, S; Paul, E; Audic, J.M; Roustan, M. and Debellefontaine, H. (2000).** Effect of Ozonation on Activated Sludge Solubilization and Mineralization. *Ozone Sci. Eng.* 22: 473-486.
- Dennis, J.M; Massey, R.C; McWenny, D.J and Watson, D.H. (1983).** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the UK Diet. In Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Formation, Metabolism and Measurement. Proceedings of the 7<sup>th</sup> Polynuclear Aromatic Hydrocarbon International Symposium. Battelle Press, Columbus, Ohio, 405;

**Deshpande, S; Shiau, B.J; Wade D; Sabatini D.A. and Harwell J.H. (1999)** Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Water. Res.* 33: 351-360.

**Doré, M. (1984).** Action de l'ozone sur les constituants cellulaires in vitro. *Symposium Ozone & Biologie.* Rennes 17-19 avril. Association Internationale de l'ozone.

**Doré, M; Merlet,N; Legube, B. and Croue, J. (1988).** Interactions between ozone, halogens and Organic Compounds. *Ozone Sci. Eng.* 10:133-172.

**Dur, J.C; Rama, R; Parola, H. and Chaplain, V. (1999).** Heterogeneous dissolution of benzo[a]pyrene by surfactant solutions. *Colloid Surf.* 162:249-257.

**Duvaud, E; Mugnier, E; Gazzo, A; Aubain, P. et Wiart, J. (1999).** Situation du recyclage agricole des boues d'épuration urbaines en Europe et dans divers autres pays du monde. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. ADEME. Centre d'Angers.

**Eaton, R.W and Chapman, P.J. (1992).** Bacterial metabolism of naphthalene: Construction and use of recombinant bacteria to study ring cleavage of 1,2-dihydroxynaphthalene and subsequent reactions. *J. Bacteriol.* 174:7542-7554.

**Eckenfelder, W. W. (1989).** Industrial Water Pollution Control. 2<sup>nd</sup> Ed. McGraw Hill Book Co.

**Edwards, N.T. (1983).** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment- a review. *J. Environ. Qual.* 12:427-441.

**Eisenreich, S. and Strachan, M.J. (1992).** Estimating atmospheric deposition of toxic substances to the Great Lakes-An update-; Workshop Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, 58.

**Eggen, T. and Majcherczyk, A. (1998).** Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in contaminated soil of white rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Int. Biodet. and Biodeg.* 41:111-117.

**Ellisalde N; Feix I. et Wiart J. (1994).** Les germes pahogènes dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. Editions ADEME. Angers.

**El-Seoud, M. Abo; El-Motaium, A; Batarseh, M. and Kreuzig, R. (2004).** Impact of gamma radiation on the degradability of polynuclear aromatic hydrocarbons in egyptian sewage sludge. *Fres. Environ. Bull.* 13(1):52-55.

**Environmental Protection Agency. (1992).** Environmental Regulations and Technology: Vector Attraction in Sewage Sludge. EPA/625/R-92/013. Washington, D.C.

**Evans, W.C; Fernley, H.N; Griffiths, E. (1965).** Oxidative metabolism of phenanthrene and anthracene by soil *pseudomonads*: The ring-fission mechanism. *Biochem J.* 95:819-831.

**Feix, I. et Wiart, J. (1995).** Les micropolluants organiques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. ADEME.

**Flotron, V; Delteil, C; Bermond, A. and Camel, V. (2003).** Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons: Use of Fenton's reagent. *Polycyclic Aromatic Compounds.* 23:353-376. Taylor & Francis.

**Flotron, V; Delteil, C; Padellec, Y. and Camel, V. (2005).** Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*. 59(10):1427-1437.

**Germon, J.C; Couton, Y. et Senez, L. (1999).** Epuration des effluents porcins par épandage : efficacité et prise en compte de l'évolution des effluents au cours du stockage. Actes du colloque "Comment concilier production porcine et protection de l'environnement ? Paris, Cemagref 1999.

**Ghosh, U; Talley, J.W. and Luthy, R.C. (2001).** Particle-size investigation of PAH desorption kinetics and thermodynamics from sediment. *Environ. Sci. Technol.* 35(17):3468-3475.

**Gibson, D.T; Mahadevan, V; Jerina, D.M; Yagi, H. and Yeh, H.J.C. (1975).** Oxidation of the carcinogens benzo[a]pyrene and benz[a]anthracene to dihydrodiols by a bacterium. *Science*. 189:295-297.

**Goel, R; Tokutomi, T. and Yasui, H. (2003a).** Anaerobic digestion of excess activated sludge with ozone pretreatment. *Water Sci. Technol.* 47(12):207-214.

**Goel, R; Tokutomi, T; Yasui, H. and Noike, T. (2003b).** Optimal process configuration for anaerobic digestion with ozonation. *Water Sci. Technol.* 48(4):85-96.

**Goel, R; Tokutomi, T; Yasui, H. and Noike, T. (2002).** Anaerobic digestion of excess activated sludge hydrolyzed with ozone pretreatment. Anaerobic Digestion of Solid Wastes. 3<sup>rd</sup> International Symposium. Munich/Garching, Germany. September 18-20.

**Goel, R; Yasui, H. and Shibayama, C. (2003c).** High-performance closed loop anaerobic digestion using pre/post sludge ozonation. *Water Sci. Technol.* 47(12):261-267.

**Goi, A. and Trapido, M. (2004).** Degradation of Polycyclic Aromatics Hydrocarbons in soil: The Fenton Reagent versus Ozonation. *Environ Technol.* 25:155-164.

**Gonze, E. (2000).** Design and characteristization of high-frequency ultrasonic reactors for wastewater treatment, Recent Res. Deel. *Chemical Eng.*, 4:137-160.

**Gonze, E; Fourel, L; Gonthier, Y; Bold, P. and Bernis, A. (1999).** Wastewater pretreatment with ultrasonic irradiation to reduce toxicity. *Chem. Eng. J.* 73:93-100.

**Goodin, J.D. and Webber M.D (1995).** Persistence and fate of anthracene and benzo[a]pyrene in municipal sludge treated soil. *J. Environ. Qual.* 24: 271-278.

**Gottschalk, C; Libra, A.J. and Saupe, A. (2000).** Ozonation of Water and Waste Water. Wiley-Vch.

**Gramss, G; Voigt, K. and Kirsche B. (1999).** Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons with three to seven aromatic rings by higher fungi in sterile and unsterile soils. *Biodeg.* 10:51-62.

**Granier, L. (1991).** Apports atmosphériques en organochlorés à l'hydrosphère: comparaison avec les métaux lourds. Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 160.

**Grund, E; Denecke, B. and Eichenlaub, R. (1992).** Naphthalene degradation via salicylate and gentisate by *Rhodococcus* sp strain B4. *Appl. Environ. Microbiol.* 58:1874-1877.

**Guieysse, B; Viklund, G; Charlotte, A. and Mattiason. (2004).** Combined UV-biological degradation of PAHs. *Chemosphere*. 55:1493-1499.

**Haeseler, F; Stieber, M; Werner, P. and Frimmel, H.F. (1993).** Ecotoxicological Aspects of Chemical Pre-Oxidation Combined with Subsequent Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Contam. Soil*. 1337-1344.

**Haihal, I; Taouk, B; Hazi, M. and Antonini, G. (2003).** Decontamination de terres polluées par désorption thermique et oxydation catalytique des hydrocarbures. Haihal, I., B. Taouk, et al. (2003). 9eme congrès de la société française de génie des procédés, Saint Nazaire, France.

**Harayama, S. (1997).** Polycyclic aromatic hydrocarbon bioremediation design. *Curr. Opin. Biotechnol.* 8:268-273.

**Harms, H. and Bosma, T.N.P. (1997).** Mass transfer limitation of microbial growth and pollutant degradation. *J. Indust. Microbiol.* 18:97-105.

**Heitkamp, M.A; Cerniglia, C.E. (1988).** Mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by a bacterium isolated from sediment below an oil field. *Appl. Environ. Microbiol.* 54:1612-1614.

**Heitkamp, M.A; Franklin, W. and Cerniglia, C.E. (1988a).** Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: Isolation and characterization of a pyrene-degrading bacterium. *Appl. Environ. Microbiol* 54:2549-2555.

**Heitkamp, M.A; Freemann, J.P; Miller, D.W. and Cerniglia, C.E. (1988b).** Pyrene degradation by a Mycobacterium sp.: Identification of ring oxidation and ring fission products. *Appl. Environ. Microbiol* 54:2556-2565.

**Holliger, C; Zehnder, J.B; A. (1996).** Anaerobic biodegradation of hydrocarbons. *Environ. Biotechnol.* 7:326-330.

**Ineris, (2000).** Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant: six années d'expérience. INERIS-Rapport Annuel Scientifique.

**Jamroz, T; Ledakowicz, S; Miller, S.J. and Sencio, B. (2003).** Microbiological Evaluation of Toxicity of three Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Decomposition Products Formed by Advanced Oxidation Processes. *Environ. Toxicol.* 18:187-191.

**Jerina, D.M; Selander, H; Yagi, H; Wells, M.C; Davey, J.F; Mahadevan, V. and Gibson, D.T. (1976).** Dihydrodiols from anthracene and phenanthrene. *J. Am. Chem. Soc.* 98:5988-5996.

**Jerina, D.M; van Bladeren, P.J; Yagi, H; Gibson, D.T; Mahadevan, V; Neese, A.S; Koreeda, M; Sharma, N.D. and Boyd, D.R. (1984).** Synthesis and absolute configuration of the bacterial cis-1,2-, cis-8,9-, and cis-10,11-dihydrodiol metabolites of benzo[a]anthracene formed by a strain of *Beijerinckia*. *J. Org. Chem.* 49:3621-3628.

**Johnsen, R.A; Lukas, Y.W and Harms, Y. (2005).** Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environ. Pollut.* 133:71-84.

**Johnson, M.D; Keinath T.M. and Weber W.J. (2001).** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates. *Environ. Sci. Technol.* 35(8):1688-1695.

**Juhasz, A.L. and Naidu, R. (2000).** Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *Int. Biodeter. Biodeg.* 45:57-88.

**Kanaly, R.A and Harayama, S, (2000).** Biodegradation of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Bacteria. *J. Bacteriol.* 182(8): 2059.

**Kastner, M. and Mahro B. (1996).** Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils affected by the organic matrix of compost. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 44(5):668-675.

**Klaning, U.K; Sehested, K. and Holeman, J. (1985).** Standard gibbs energy of formation of the hydroxyl radicals in aqueous solution rate constant for the reaction  $\text{ClO}_2 + \text{O}_3 \leftrightarrow \text{O}_3 + \text{Cl}_2\text{O}_2$ . *J. Physical. Chem.* 89:760-763

**Krauss, M. and Wilcke, W. (2001).** Photochemical oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils – a tool to assess their degradability?. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 165:173-178.

**Kelley, I; Freeman, J.P. and Cerniglia, C.E. (1993).** Identification of metabolites from degradation of naphthalene by a *Mycobacterium sp.* *Biodeg.* 1:283-290.

**Kepp, U. and. Solheim O. E. (2000).** Thermo dynamical assessment of the digestion process. 5th European Biosolids and Organic Residuals Conference. Wakefield, UK.

**Kirso, U. and Irha N. (1998).** Role of algae in fate of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. *Ecotoxicol. Environ.Safety.* 41 :83-89.

**Kohl, S.D. and Rice, J.A. (1999).** Contribution of lipids to the nonlinear sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to soil organic matter. *Org. Geochem.* 30:929-936.

**Kopinke, F.D; Georgi, A. and Mackenzie, K.(2001).** Sorption of pyrene to dissolved humic substances and related model polymers: Structures-Property correlation. *Environ. Sci. Technol.* 35(12):2536-2542.

**Kornmüller, A; Cuno, M. and Wiesmann, U. (1997).** Selective ozonation of polycyclic aromatics hydrocarbons in oil/water-emulsions. *Water. Sci. Tech.* 35(4):57-64.

**Kornmüller, A. and Wiesmann, U. (1999).** Continuous ozonation of polycyclic aromatics hydrocarbons in oil/water-emulsions and biodegradation of oxidation products. *Water. Sci. Tech.* 40(4-5):107-114.

**Kornmüller, A. and Wiesmann, U. (2003).** Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water-emulsions: mass transfer and reaction kinetics. *Water Res.* 37:1023-1032.

**Kotterman, M.J; Rietberg H.J. and Field J.A. (1998).** Polycyclic aromatic hydrocarbon oxidation by the white-roi fungus *Bjerkandera sp.* Strain BOS55 in the presence of nonionic surfactants. *Biotech. Bioeng.* 57(2):220-227.

**Kronholm, J. Kalpala, J; Hartonen, K. and Riekkola, M.L. (2002).** Pressurized hot water extraction coupled with supercritical water oxidation in remediation of sand and soil containing PAHs. *J. Supercrit. Fluid.* 23:123-134.

**Kronholm, J. Kuosmanen, T; Hartonen, K. and Riekkola, M.L. (2003).** Destruction of PAHs from soil by using pressurized hot water extraction coupled with supercritical water oxidation. *Waste Manage.* 23:253-260.

**Kuo, W.G. (1992).** Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res.* 26(7):881-886.

**Lagadec, J.M; Miller, J.D; Lilke, V.A. and Hawthorne, B.S. (2000).** Pilot-Scale Subcritical Water Remediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-and Pesticide-Contaminated Soil. *Environ. Sci. Technol.* 34:1542-1548.

**Lamoureux, E. and Brownawell B.J. (1999).** Chemical and biological availability of sediment-sorbed hydrophobic organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 36(5):955-961.

**Laughrey, Z; Bear, E; Jones, R. and Tarr A.M. (2001).** Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species. *Ultrason. Sonochem.* 8:353-357.

**Leduc R; Samson R; Al-Bashir B; Al-Hawari J. and Cseh T. (1992).** Biotic and abiotic disappearance of four PAH compounds from flooded soil under various redox conditions. *Water Sci. Technol.* 26(1-2):51-60.

**Legube, B; Sugimitsu, H; Guyon, S. et Dore, M. (1986).** Ozonation du naphtalène en milieu aqueux II. Etudes cinétiques de la phase initiale de la réaction. *Water Res.* 20(2) :209-214.

**Lehto M,K; Puhakka, A.J. and Lemmetyinen, H. (2003).** Biodegradation of selected UV-irradiated and non-irradiated polycyclic aromatics hydrocarbons (PAHs). *Biodeg.* 14:249-263.

**Léotz-Gartziandia, (2000).** Sampling and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Oxygenated PAH in Diesel Exhaust and Ambient Air. *Polycycl. Aromat. Comp.* 20: 245-258.

**Limbirt E.S. and Betts, W.B. (1994).** Biodegradation of trace levels of a complex organic pollutant mixture. *Microbios.* 78:237-243.

**Lindsey, E.M. and Tarr, A.M. (2000).** Inhibited hydroxyl radical degradation of aromatic hydrocarbons in the presence of dissolved fulvic acid. *Water Res.* 34(8): 2385-2389.

**Little, C; Hepher, J.M. and El-Sharif, M. (2002).** The sono-degradation of phenanthrene in an aqueous environment. *Ultrasonics* 40:667-674.

**Liu Z; Jacobson A.M. and Luthy R.G. (1995).** Biodegradation of naphthalene in aqueous nonionic surfactant systems. *Appl. Environ. Microbiol.* 61(1):145-151.

**Luster-Teasley, S.L; Yao, J.J; Herner, H.H; Trosko, J.E. and Masten, S.J. (2002).** Ozonation of Chrysene: Evaluation of Byproduct Mixtures and Identification of toxic constituent. *Environ. Sci. Technol.* 36:869-876.

**Masschelein, J.W. (1991).** Ozone et Ozonation des eaux. Lavoisier-Tec & Doc.

**Marley, A.K; Larson, A.R; Stapleton, L.P; Garrison, J.W and Klodnyoky, M. C. (1987).** Ozonolysis of naphthalene derivatives in water and in kerosene films. *Ozone Sci. Eng.* 9:23-36.

**Mathevon, V. (1999).** Les techniques existantes d'élimination et de traitement des boues. In: Station d'épuration, comment maîtriser à la source la qualité et la quantité des boues?. Journée technique nationale du 29 avril 1999. INSA, Toulouse.

**Mastrup M; Schafer A.I. and Khan S.J. (2004).** Predicting fate of the contraceptive pill in wastewater treatment and discharge. *4th IWA World Water Congress*, Marrakech, september 2004, paper 116867.

**Matsuzawa S; Nasser-ali L. and Guarrigues P. (2001).** Photolytic behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter deposited on the ground. *Environ. Sci. Technol.* 35(15):3139-3143.

**Meckenstock, R.U; Annweiler, E; Michaelis, W; Richnow, H.H. and Schink, B. (2000).** Anaerobic naphthalene degradation by a sulfate-reducing enrichment culture. *Appl. Environ. Microbiol.* 66:2743-2747.

**Meckenstock, R.U; Safinowski, M. and Griebler, C. (2004).** Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil. *FEMS Microbiol. Ecol.* 49:27-36.

**Menn, F.M; Applegate, B.M. and Saylor, G.S. (1993).** NAH plasmid-mediated catabolism of anthracene and phenanthrene to naphthoic acids. *Appl. Environ. Microbiol.* 59:1938-1942.

**Menzie, C.A; Potocki, B.B. and Santodonato, J. (1992).** Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 26: 1278-1284.

**Mercier R. (1998).** Traitement par des champignons filamenteux de sols contaminés par des composés organiques persistants: applications aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Thèse de l'université Aix-Marseille. Spécialité Biologie Cellulaire et Microbiologie. (15 Décembre 1998).

**Metcalf and Eddy, (1996).** Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. Second, Ed., Mc. Graw Hill Book Co. N.Y.

**Miège, C; Dugay, J. and Hennion, M.C. (1999).** Méthodes de caractérisation des HPA et des PCB dans les boues résiduelles de stations d'épuration. No. 3359. Editions. ADEME, Angers.

**Milhelcic, J.R. and Luthy, R.G. (1988).** Microbial degradation of acenaphthene and naphthalene under denitrification conditions in soil-water systems. *Appl. Environ. Microbiol.* 54:1188-1198.

**Miller S.J. and Olejnik, D. (2004).** Ozonation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Solution. *Ozone Sci. Eng.* 26:453-464.

**Monna, L; Omori, T. and Kodama, T. (1993).** Microbial degradation of dibenzofuran, fluorene, and dibenzo-p-dioxin by *Staphylococcus auricularis* DBF63. *Appl. Environ. Microbiol.* 59:285-289.



**Morasch, B; Annweiler, E; Warthmann, R.J. and Meckenstock, R.U. (2000).** The use of a solid adsorber resin for enrichment of bacteria with toxic substrates ad to identify metabolites: degradation of naphthalene, o-, and m-xylene by sulfate-reducing bacteria. *J. Microbiol. Meth.* 44:183-191.

**Mueller, J.G; Chapman, P.J; Blattmann, B.O. and Pritchard, P.H. (1990).** Isolation and characterization of a fluoranthene-utilizing strain of *Pseudomonas paucimobilis*. *Appl. Environ. Microbiol.* 56:1079-1086.

**Mueller, J.G; Devereux, R; Santavy, D; Lantz, S.E; Willis, S.G. and Pritchard, P.H. (1997).** Phylogenetic and physiological comparisons of PAH-degrading bacteria from geographically diverse soils. *Anton. Leeuw. Int. J.* 71:329-343.

**Muller, J; Lehne, G; Schwedes, J; Battenberg, S; Naveke, R; Kopp, J; Dichtl, N; Scheminski, A; Krull, R; Hempel, D.C. (1998).** Disintegration of sewage sludges and influence on anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 18(8): 425-433.

**Nam, K. and Kukor, J.J. (2000).** Combined ozonation and biodegradation for remediation of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Biodeg.* 11:1-9.

**Nam, K; Rodriguez, W. and Kukor, J.J. (2001).** Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere.* 45:11-20.

**Northcott, G.L. and Jones, K.C. (2001).** Partitioning, Extractibility and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration. 2. Effects on compound dissolution behavior. *Environ. Sci. Technol.* 35(6):1103-1117.

**Park, J.K; Hong, S.W. and Chang, W.S. (2000).** Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ultrasonic irradiation. *Environ. Technol.* 21:1317-1323.

**Partanen, T. and Boffetta, P. (1994).** Cancer risk in asphalt workers and roofers : review and meta-analysis of epidemiologie studies. *Am. J. Ind. Med.* 26(6):721-740.

**Phillips, D.H. (1983).** Fifty years of benzo[a]pyrène. *Nature.* 303 :468-472.

**Potter, C.L; Glaser, J.A; Chang, L.W; Meier, J.R; Dosani, M.A. and Herrmann R.F. (1999).** Degradation of polynuclear aromatic hydrocarbons under bench-scale compost conditions. *Environ. Sci. Technol.* 33(10):1717-1725.

**Psillakis, E; Goula, G; Kalogerakis, N. and Mantzavinos, D. (2004).** Degradation of polycyclic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation. *J. Hazard. Mat.* B108: 95-102.

**Psillakis, E; Ntelekos, A; Mantzavinos, D; Nikolopoulos, E. and Kalogerakis, N. (2003).** Solid phase microextraction to monitor the sonochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *J. Environ. Monit.* 5:135-140.

**Pyror, A.M; Gleicher, J.G. and Church, F.D. (1983).** Reaction of polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Ozone. Linear Free-Energy Relationships and Test of Likely Rate-Determining Steps Using simple Molecular Orbital Correlations. *J. Org. Chem.* 48:4198-4202.

**Rama, R; Mougin, C; Boyer, F.D; Kollmann, A; Malosse, C. and Sigoillot J.C. (1998).** Biotransformation of Benzo[a]pyrene in bench-scale reactor using laccase of *Pycnoporus cinnabarinus*. *Biotechnol. Lett.* 20(12):1101-1104.

**Rama-Mercier, R; Mougin, C; Sigoillot, J.C; Sohier, L; Chaplain, V. and Asther M. (1998).** Wet sand cultures to screen filamentous fungi for the biotransformation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biotechnol. Tech.* 12(10):725-728.

**Ravelet, C; Krivobok, S; Sage, L. and Steiman R. (2000).** Biodegradation of pyrene by sediment fungi. *Chemosphere.* 40:557-563.

**Rivas, J.F; Beltran, J.F. and Acedo, B. (2000).** Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification. *J. Hazard Mater.* 75:89-98.

**Rockne, J.K. and Strand, E.S. (1998).** Biodegradation of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in anaerobic enrichments. *Environ. Sci. Technol.* 32(24): 3962-3967.

**Rockne, J.K. and Strand, E.S. (2001).** Anaerobic biodegradation of naphthalene, phenanthrene, and biphenyl by a denitrifying enrichment culture. *Water Res.* 35(1): 291-299.

**Romero, M.C; Cazau, M.C; Giorgeri, S. and Arambarri, A.M. (1998).** Phenanthrene degradation by microorganisms isolated from a contaminated stream. *Environ Pollut.* 101:355-359.

**Ryu, B.H, Oh, Y.K; Bae, K.C; Bin, J.H. (1989).** Biodegradation of naphthalene by *Acinetobacter calcoaceticus* R-88 [in korea]. *Han'guk Nonghwa Hakhoech* 32:315-320. (Chem Abstr 112:154982q).

**Salhi, M. (2003).** Procédés couplés boues activées-ozonisation pour la réduction de la production de boues: étude, modélisation et intégration dans la filière de traitement de l'eau. Thèse du doctorat INSA-Toulouse. Génie des Procédés de l'environnement.

**Salicis, F; Krivobok, S; Jack M. and Benoît-Guyod, J. (1999).** Biodegradation of fluoranthene by soil fungi. *Chemosphere.* 38(13):3031-3039.

**Schützendübel, A; Majcherczyk, A; Johannes, C. and Hüttermann, A. (1999).** Degradation of fluorene, anthracene, phenanthrene, fluoranthene and pyrene lacks connection to the production of extracellular enzymes by *Pleurotus ostreatus* and *Bjerkandera adusta*. *Int. Biodeter. Biodeg.* 43: 963-100.

**Selifonov, S.A; Grifoll, M; Gurst, J.E. and Chapman, P.J. (1993).** Isolation and characterization of (+)-1,1a-dihydroxy-1-hydrofluoren-9-one formed by angular dioxygenation in the bacterial catabolism of fluorene. *Biochem. Biophys. Res Commun* 164:772-779.

**Semple, K.T; Cain, R.B. and Schmidt, S. (1999).** Biodegradation of aromatic compounds by microalgae. *FEMS Microbiol. Lett.* 170:291-300.

**Suh, Y. J. and Rousseaux, P. (2002).** "An LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios." *Resou. Conserv. Recy.* 35(3): 191-200.

**Shuttleworth, K. and Cerniglia, C.E. (1995).** Environmental aspects of PAH biodegradation. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 54:291-302.

**Stelmack, P.L; Gray, M.R. and Pickard M.A. (1999).** Bacterial adhesion to soil contaminants in the presence of surfactants. *Appl. Environ. Microbiol.* 65(1):163-168.

**Straube, W.L; Jones-Meehan, J; Pritchard, P.H. and Jones W.R. (1999).** Bench-scale optimization of bioaugmentation strategies for treatment of soils contaminated with high molecular weight polyaromatic hydrocarbons. *Resou. Conserv. Recy.* 27: 27-37.

**Sutherland, J.B; Raffi, F; Khan, A. A. and Cerniglia, C.E. (1995).** Mechanisms of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation. In *Microbial Transformation and degradation of toxic organic chemicals*. Edited by Young, L.L and C.E. Cerniglia. Wiley-Liss. New York.

**Taylor, E.J; Cook, B.B. and Tarr, A.M. (1999).** Dissolved organic matter inhibition of sonochemical degradation of aqueous polycyclic aromatics hydrocarbons. *Ultrason. Sonochem.* 6:175-183.

**Trably, E. (2002).** Etude et optimisation de la biodegradation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) et de Polychlorobiphényles (PCBs) au cours de la digestion anaérobie et aérobie de boues urbaines contaminées. Thèse de Doctorat de l' Université de Montpellier II. Génie des procédés.

**Trably, E; Patureau, D. and Delgenès JP. (2003).** Enhancement of polycyclic aromatic hydrocarbons removal during anaerobic treatment of urban sludge. *Water Sci. Technol.* 48(4):53-60.

**Trably, E; Delgenès, N; Patureau, D. and Delgenès JP. (2004)** Statistical Tools for the optimization of a highly reproducible method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge samples. *Int. J. Environ. Analyt. Chem.* 84(13),995-1008.

**Trably, E. and Patureau, D. (2005).** Mass balance model for assessing trace organic compound removal in continuous bioreactors. *Soumis à Biodeg.*

**Trapido, M; Veressinina, Y. and Munter, R. (1995).** Ozonation and Advanced Oxidation Processes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Solution-A Kinetic Study. *Environ. Technol.* 16:729-740.

**Utkin, I.B; Yakimov, M.M; Matveeva, L.N; Kozlyak, E.L; Rogozhin, I.S; Solomon, Z.G; Bezborodov, A.M. (1990).** Catabolism of naphthalene and salicylate by *Pseudomonas fluorescens*. *Folia Microbiol.* 35:557-560.

**Vergé-Leviel C. (2001).** Les micropolluants organiques dans les composts d'origine urbaine: étude de leur devenir au cours du compostage et biodisponibilité des résidus après épandage des composts au sol. Thèse de doctorat de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon. (20 Avril 2001).

**Vigon, B.W. and Rubin A.J. (1989).** « Practical considerations in the surfactant-aided mobilization of contaminants in aquifers ». *J. Water Poll. Control Fed.*, 61, 1233-1240.

**Villholth, K.G. (1999).** Colloid characterization and colloidal phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in two-creosote-contaminated aquifers in Denmark. *Environ. Sci. Technol.* 33(5):691-699.

**Walter, U; Beyer,M; Klein, J. and Rehm, H.J. (1991).** Degradation of pyrene by *Rhodococcus sp.* UW1. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 34:671-676.

- Wang, Y; Fengkai, L; Zhulu, L; Zheng, X and Yubin, T. (1999).** Photolysis of anthracene and chrysene in aquatic systems. *Chemosphere*. 38(6), 1273-1278.
- Watts, J.R; Stanton, C.P; Howsawkung, J. and Tell, L.A. (2002).** Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Res.* 36:4283-4292.
- Weemaes, M; Grootaerd, H; Simoens, F. and Verstraete, W. (2000).** Anaerobic digestion of ozonized biosolids. *Water Res.* 34(8): 2330-2336.
- Weigand, H; Totsche, K.U; Kögel-Knabner, I; Annweiler, A; Richnow, H. and Michaelis, W. (1999).** Desorption controlled mobility and intrinsic biodegradation of anthracene in unsaturated soil. *Phys. Chem. Earth.* 24(6):549-555.
- Weissenfels, W.D; Beyer, M; Klein, J. (1990).** Degradation of phenanthrene, fluorene and fluoranthene by pure bacterial cultures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 32:479-484.
- Weissenfels, W.D; Beyer, M; Klein, J; Rehm, H.J. (1991).** Microbial metabolism of fluoranthene: Isolation and identification of ring fission products. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 34:528-535.
- Wen, S; Zhao, J; Sheng, G; Fu, J; Ping and Peng. (2002).** Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO<sub>2</sub>/water interfaces. *Chemosphere*. 46:871-877.
- Wheat, E.P. and Tumeo, A.M. (1997).** Ultrasound induced aqueous polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity. *Ultrason. Sonochem.* 4:55-59.
- Widdel F. and Rabus, R. (2001).** Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons. *Environ. Biotechnol.* 12:259-276.
- Wild, S. R. and Jones, K. C. (1992).** Polynuclear aromatic hydrocarbons uptake by carrots grown in sludge-amended soil. *J. Environ. Qual.* 21, 217-225.
- Wild, S. R; McGrath, S.P. and Jones, K.C. (1990).** The Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH) Content of Archived Sewage Sludge. *Chemosphere*, 20(6):703-716.
- Wild, S.R. and Jones, K.C. (1993).** Biological and abiotic losses of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) from soils freshly amended with sewage sludge. *Environ. Toxicol. Chem.* 12:5-12.
- Wilson, L.P. and Bouwer, (1997).** Biodegradation of aromatic compounds under mixed oxygen:denitrifying conditions: a review. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 18:116-130.
- Wornat, M.J; Ledesma, E.B. and Sandrowitz, A.K. (2001).** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons identified in soot extracts from domestics coal-burning stoves of Henan provinces, China. *Appl. Environ. Microbiol.* 62(11):4174-4179.
- Yamamoto, S; Katagiri, M; Maeno, H; Hayaishi, O. (1965).** Salicylate hydroxylase, a monooxygenase requiring flavin adenine dinucleotide. I. Purification and general properties. *J. Biol. Chem.* 240:3408-3413.
- Yao, J.J; Huang, Z-H; Masten, J.S. (1998a).** The ozonation of pyrene: pathway and product identification. *Water Res.* 23(10):3001-3012.

- Yao, J.J; Huang, Z-H. and Masten, S.J. (1998b).** The ozonation of benzo[a]anthracene: pathway and product identification. *Water Res.* 32(11):3235-3244.
- Yeom, I.T. and Ghosh, M.N. (1998).** Mass transfer limitation in PAH-contaminated soil remediation. *Water Sci. Technol.* 37(8):111-118.
- Yeom, T.I; Lee, R.K; Lee, H.Y; Ahn, H.K. and Lee, H.S. (2002).** Effects of ozone treatment on the biodegradability of sludge from municipal wastewater treatment plants. *Water Sci. Technol.* 46(4-5):421-425.
- Yuan, Y.S; Chang, W.S. and Chang, V.B. (2003).** Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sludge. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 71:625-632.
- Zeng, Y; Hong, A.K. and Wavrek, A.D. (2000).** Chemical-biological treatment of pyrene. *Water Res.* 34(4):1157-1172.
- Zeng, Y. and Hong, A.K. (2002).** Slurry-Phase Ozonation for Remediation of Sediments Contaminated by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 52:58-68.
- Zhang, X. and Young, L.Y. (1997).** Carboxylation as an initial reaction in the anaerobic metabolism of naphthalene and phenanthrene by sulfidogenic consortia. *Appl. Environ. Microbiol.* 63(12):4759-4764.
- Zhang, X; Sullivan, E.R. and Young, L.Y. (2000).** Evidence for aromatic ring reduction in the biodegradation pathway of carboxylated naphthalene by a sulfate reducing consortium. *Biodeg.* 11, 117-124.
- Zhang, W; Bouwer, E; Wilson, L. and Durant, N. (1995).** Biotransformation of aromatic hydrocarbons in subsurface biofilms. *Water Sci. Technol.* 31(1):1-14.

# ***ANNEXES***



## **ANNEXES**

### ***ANNEXE I. LISTE DES PUBLICATIONS ET TRAVAUX***

#### **Publication dans revues à comité de lecture**

BERNAL-MARTINEZ, H. CARRERE, D. PATUREAU, J. P. DELGENES,  
Combining anaerobic digestion and ozonation to remove PAHs from urban sludge.  
Process Biochemistry 40(2005):3244-3250.

#### **Communication dans congrès internationaux**

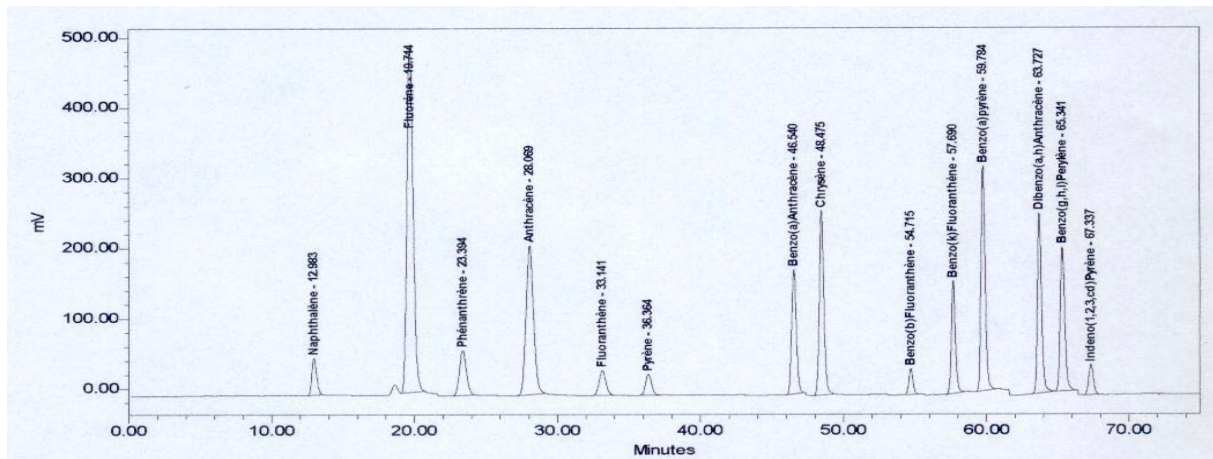
A. BERNAL-MARTINEZ, H. CARRERE, D. PATUREAU, J. P. DELGENES,  
Improvement of sewage sludge quality : combination of ozone and anaerobic  
digestion processes for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)  
present in sludge. Biosolids 2003, wastewater sludge as a resource, Trondheim 23-  
25 June 2003. Pp 145-152 (communication orale).

A. BERNAL-MARTINEZ, H. CARRERE, D. PATUREAU, J. P. DELGENES,  
Recycling of ozonized sludge in anaerobic digester for the removal of polycyclic  
aromatic hydrocarbons (PAHs) during sludge stabilisation.  
WasteEng 05, Albi. 1<sup>st</sup> International Conference on Engineering for Waste Treatment,  
Albi, May 2005, Cdrom WasteEng05 (communication orale).

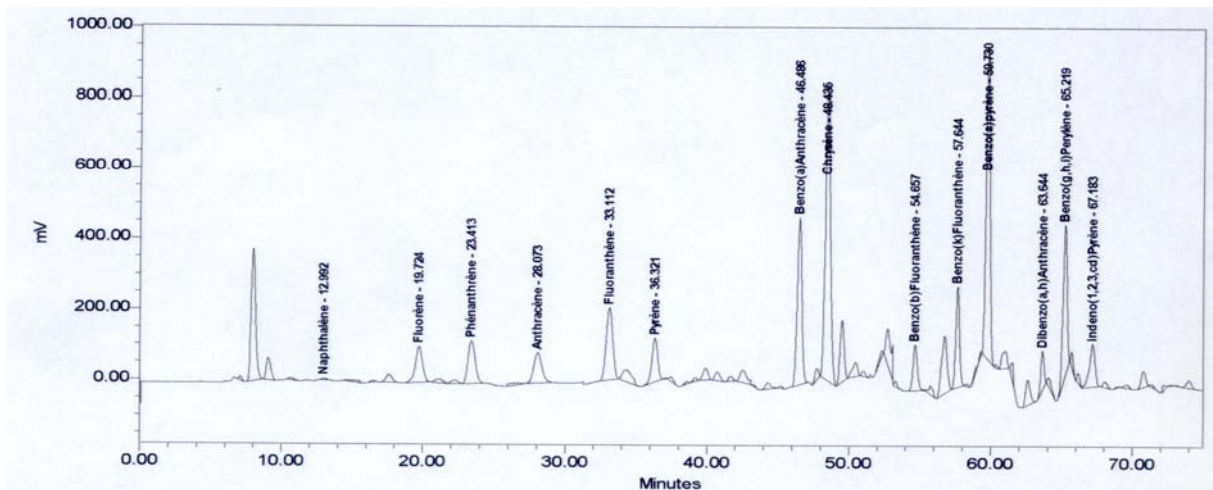
H. CARRÈRE, A. BERNAL-MARTINEZ, J. ALESSI, D. PATUREAU, J. P.  
DELGENÈS, Ozonation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) adsorbed onto  
sewage sludge.  
17<sup>th</sup> International Ozone Association Congress, IOA17, Strasbourg, August 2005.  
(communication orale courte, poster).



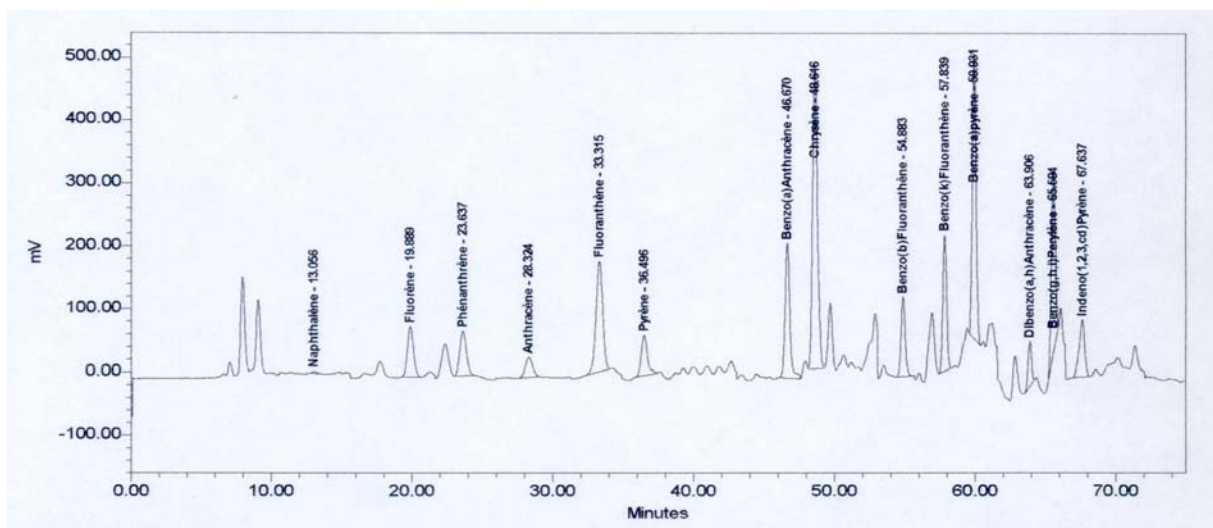
## ANNEXE II. CHROMATOGRAMMES



a) Chromatogramme de la solution standard (100 µg/L).



b) Chromatogramme des boues digérées.



c) Chromatogramme des boues digérées ozonées.

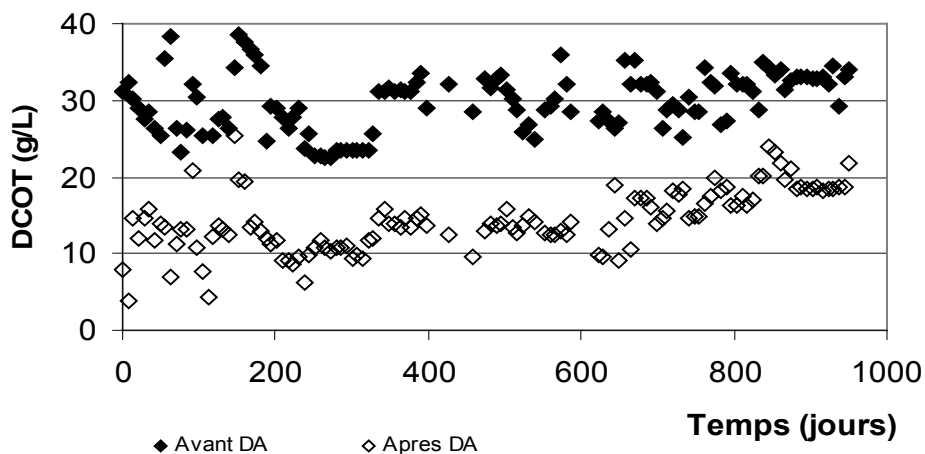
**ANNEXE III. SUIVI DU REACTEUR DE DIGESTION ANAEROBIE (R1)**

Figure III-1. Suivi de la DCO totale

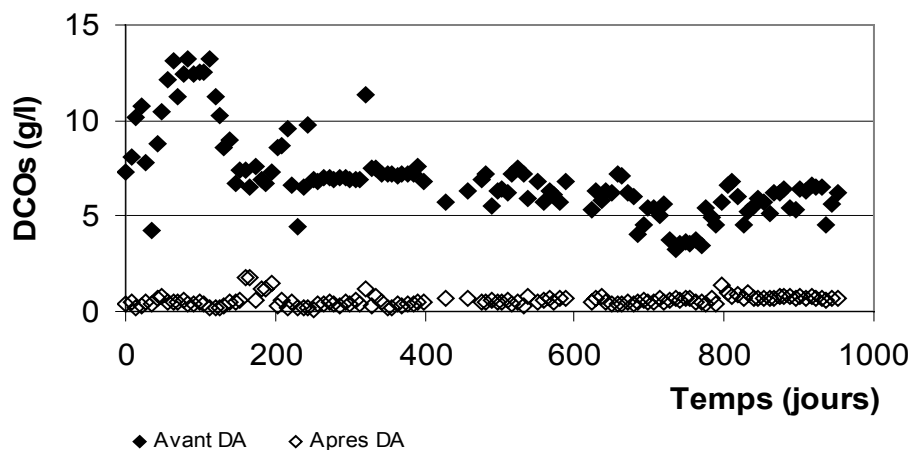


Figure III-2. Suivi de la DCO soluble.

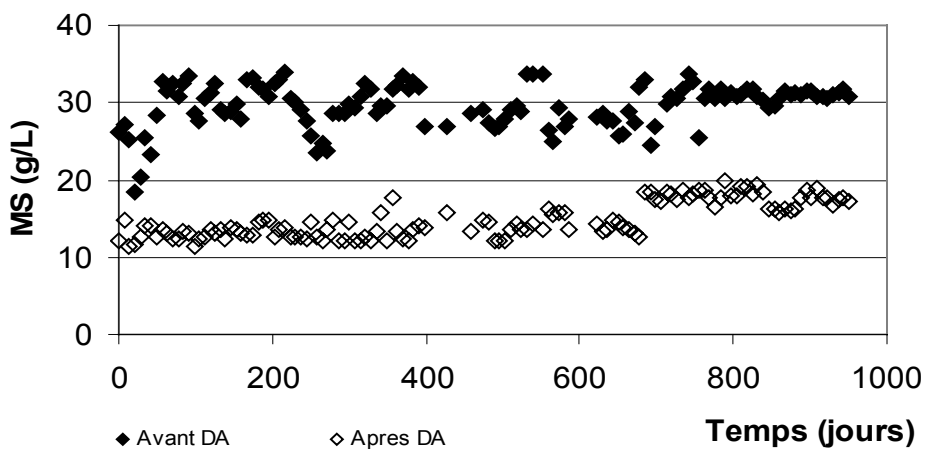


Figure III-3. Suivi de la MS.

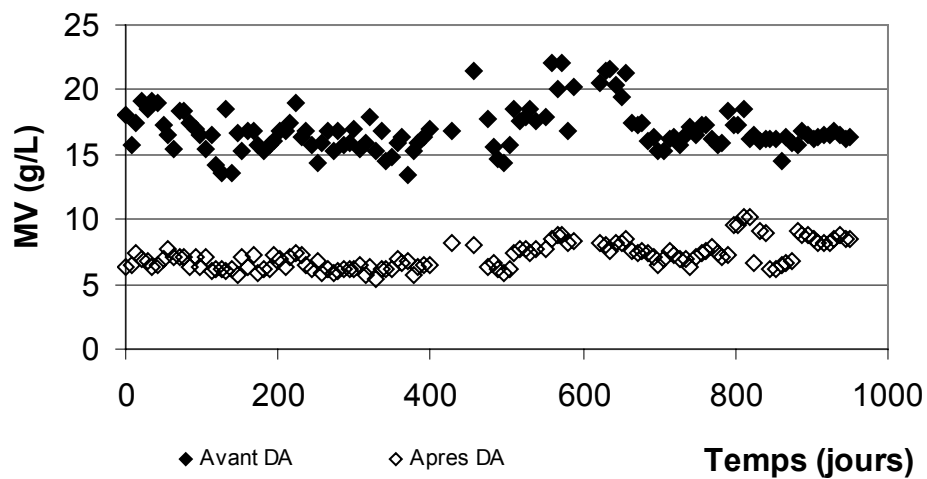


Figure III-4. Suivi de la MV.

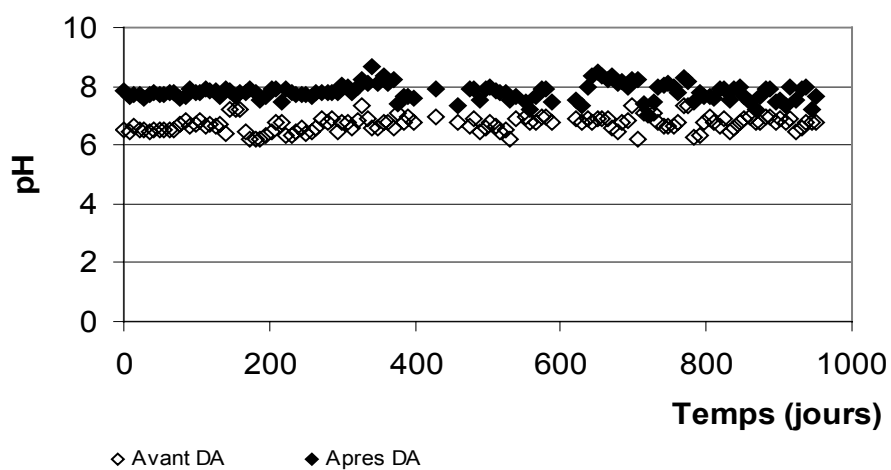


Figure III-5. Suivi du pH

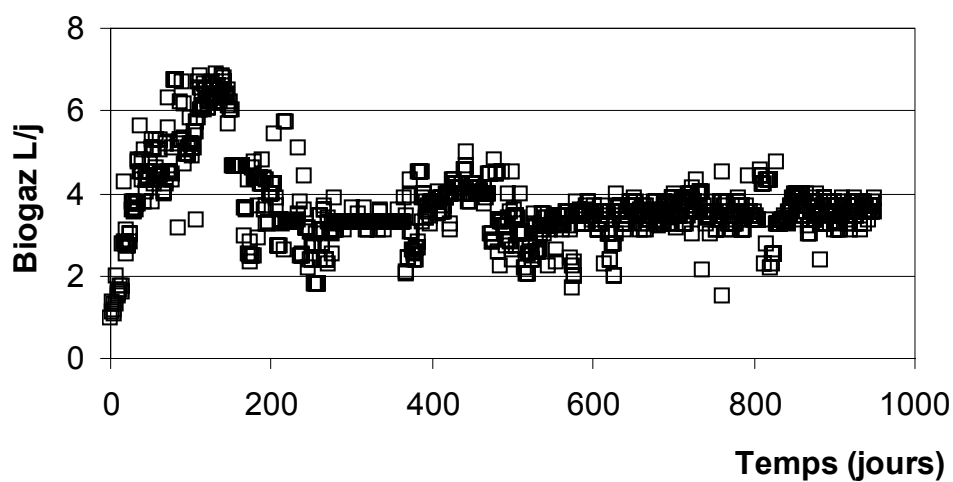


Figure III-6. Suivi du Biogaz.

## ANNEXES IV. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES TESTS EN BATCH DE L'OZONATION

Tableau IV-1. Paramètres physicochimiques des tests en batch de l'ozonation.

	<b>BF</b>	<b>BD1</b>	<b>BO<sub>3</sub></b>	<b>B0<sub>3</sub>+tergitol</b>	<b>BO<sub>3</sub>+Brij35</b>	<b>BO<sub>3</sub>+Tyloxapol</b>
<b>DCO t (g/L)</b>	28,81±4,7	12,41±3,92	9,23±2,21	10,72±0,15	10,47±0,017	10,64±0,96
<b>DCO s (g/L)</b>	8,49±2,2	0,52±0,35	2,33±0,35	6,87±0,38	3,6±0,56	4,37±0,6
<b>MS (g/L)</b>	28,4±4,04	12,86±0,84	11,44±0,9	11,2±0,34	10±0,73	13,29±1,34
<b>MV (g/L)</b>	16,94±1,71	6,68±0,48	4,8±0,5	5,42±0	4,6±0,25	6,44±0,36
<b>NH<sub>4</sub> (g/L)</b>	0,83±	1,34	1,29	ND	ND	ND
<b>NO<sub>2</sub> (g/L)</b>	0	0	0	ND	ND	ND
<b>NO<sub>3</sub> (g/L)</b>	0	0	0,021	ND	ND	ND
<b>AGVs (g/L)</b>	3	0,022	0,032	0,035	0,037	0,038
<b>pH</b>	6,59±0,12	7,76±0,093	8,08±0,13	7,92±0,091	7,98±0,005	8,3±0,03

## ANNEXE V. SUIVI DES REACTEURS EN SERIE

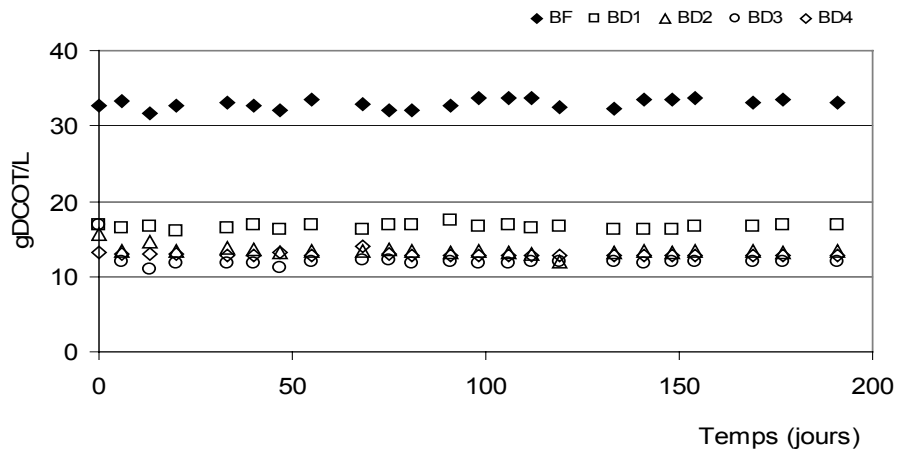


Figure V-1. Suivi de la DCO totale.

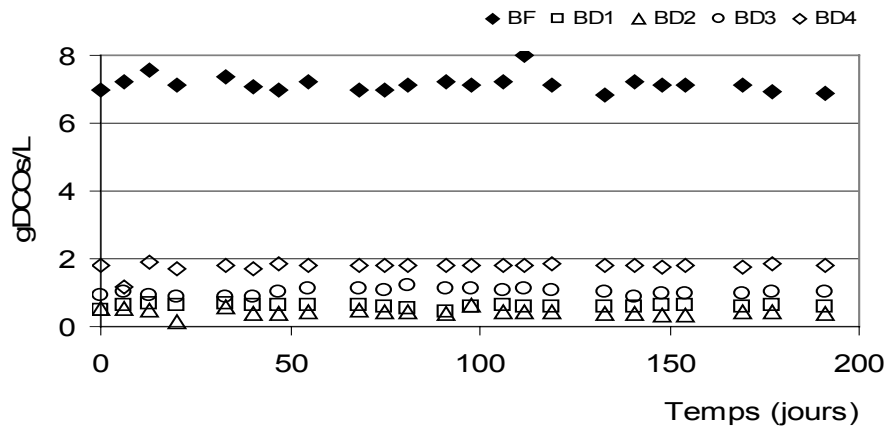


Figure V-2. Suivi de la DCO soluble.

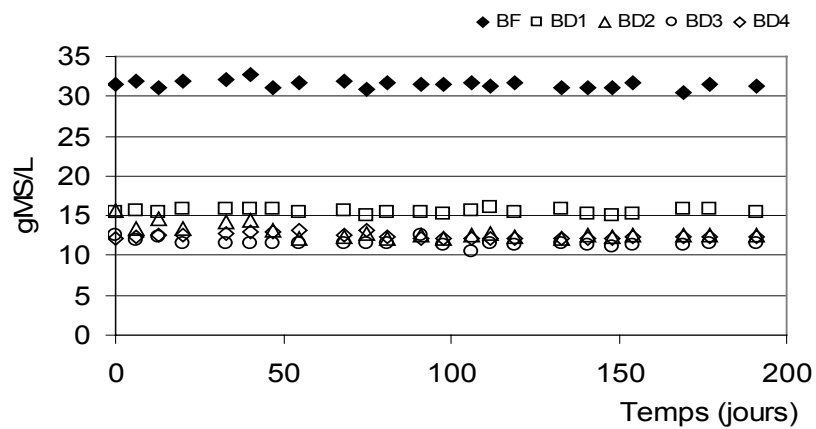


Figure V-3. Suivi de la MS.

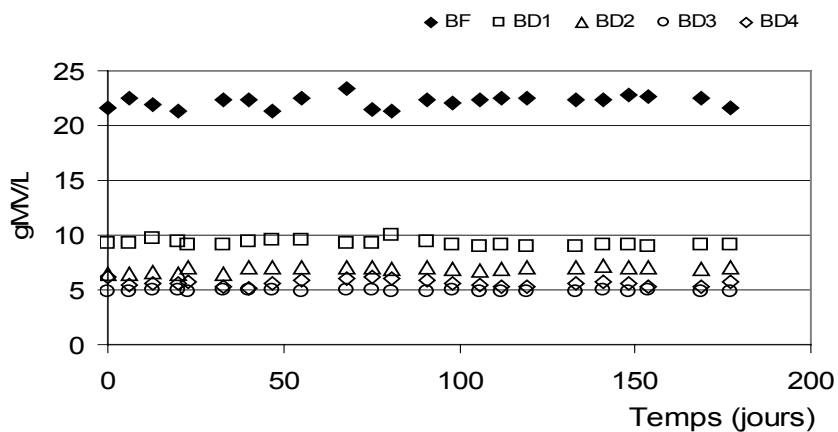


Figure V-4. Suivi de la MV.

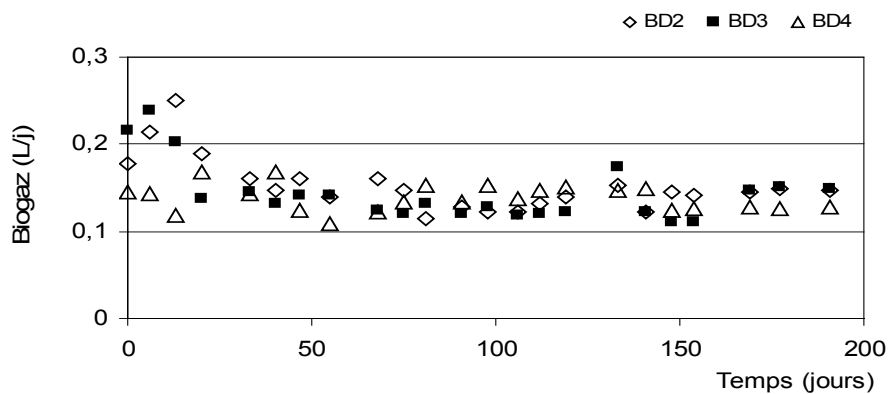


Figure V-5. Suivi du biogaz.

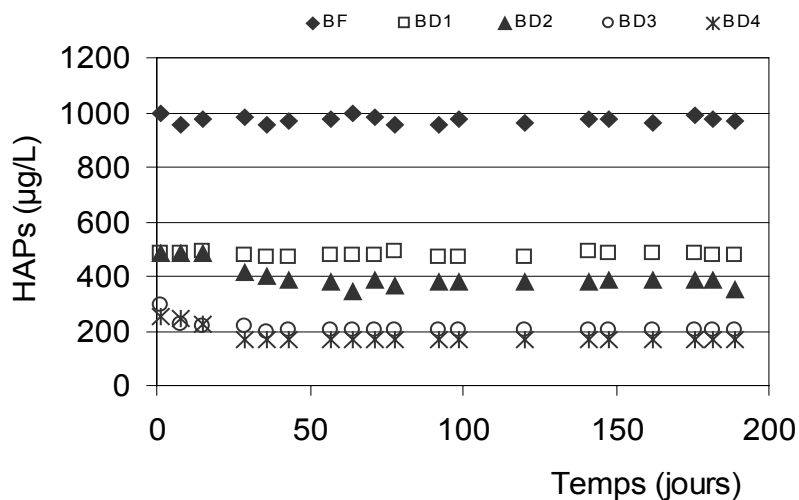


Figure V-6. Suivi de la concentration des HAPs.

## ANNEXE VI. SUIVI DES REACTEURS AVEC RECIRCULATION

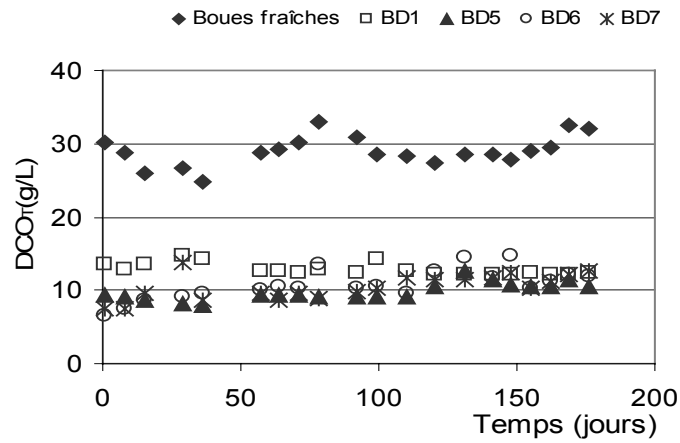


Figure VI-1. Suivi de la DCO totale

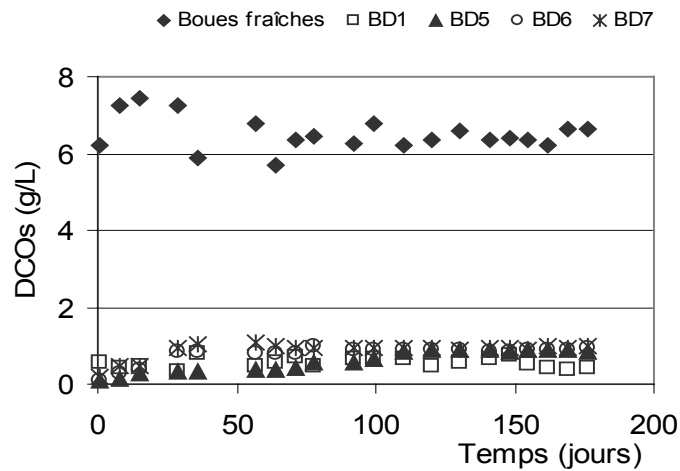


Figure VI-2. Suivi de la DCO soluble

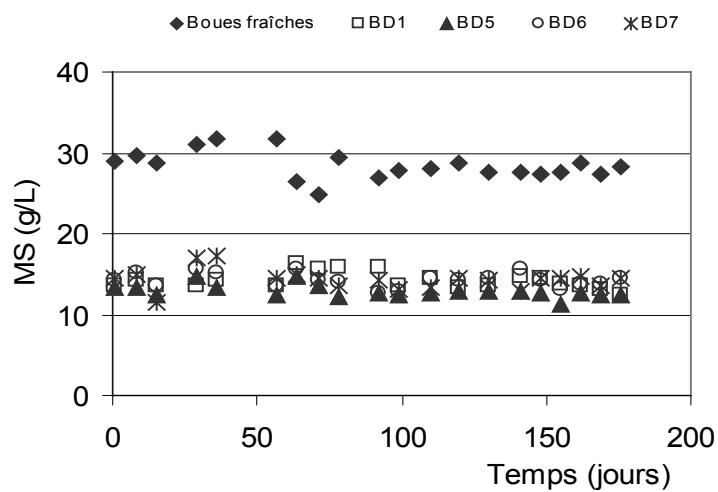


Figure VI-3. Suivi de la MS.

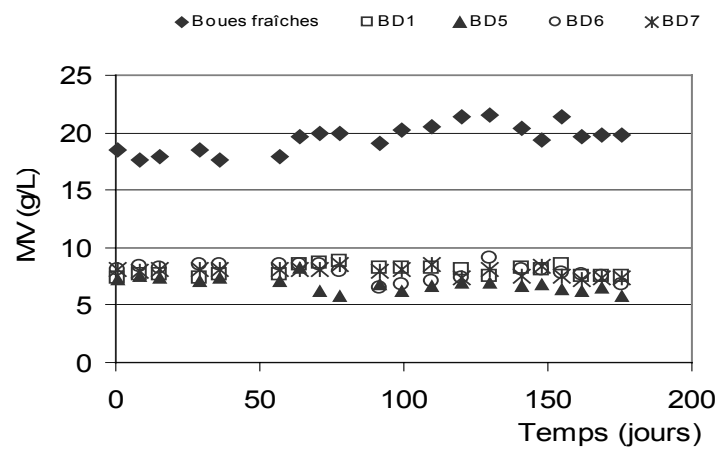


Figure VI-4. Suivi de la MV.

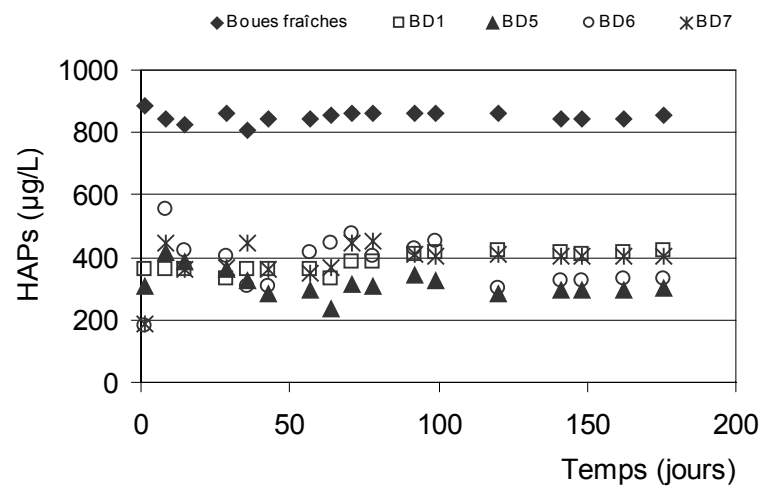


Fig VI-5 Suivi des HAPs

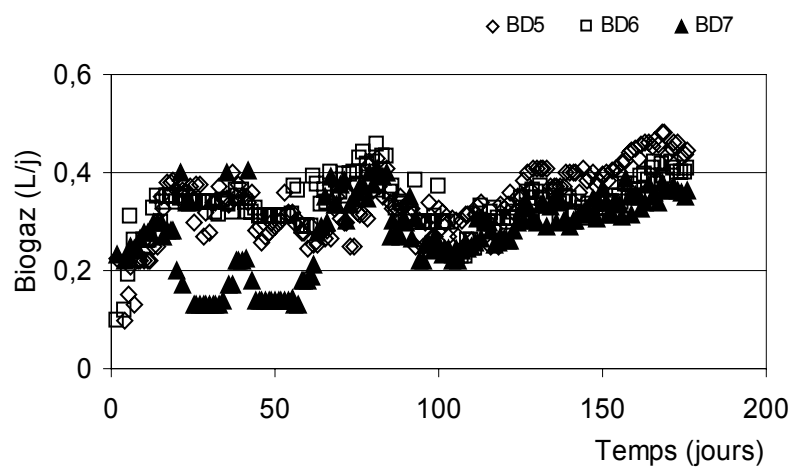


Fig VI-6 Suivi du biogaz