HAL
open science

Devenir des micropolluants prioritaires et émergents dans les filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines des grosses collectivités (files eau et boues), et au cours du traitement tertiaire au charbon actif

Romain Mailler

To cite this version:

Romain Mailler. Devenir des micropolluants prioritaires et émergents dans les filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines des grosses collectivités (files eau et boues), et au cours du traitement tertiaire au charbon actif. Ingénierie de l'environnement. Université Paris-Est, 2015. Français. NNT : . tel-01226483

HAL Id: tel-01226483

https://enpc.hal.science/tel-01226483

Submitted on 9 Nov 2015

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.

ECOLE DOCTORALE : Sciences Ingénierie et Environnement

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

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

Par

Romain Mailler

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

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

Jury :

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

Remerciements

Ce travail de doctorat a été réalisé entre 2012 et 2015 au Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, dans le cadre de la phase 4 du programme de recherche OPUR. La réalisation de l'ensemble des travaux menés au cours de cette thèse n'aurait pas été possible sans le concours direct ou indirect, proche ou lointain, d'un ensemble de personnes que je tiens ici à remercier.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres de mon jury pour avoir accepté d'évaluer la qualité de mon travail : Jean-Marc Choubert et Dominique Patureau, qui ont accepté de prendre le temps d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'André Pauss, Catherine Morlay, Bénédicte Picquet-Varrault et Vincent Rocher, qui ont eu la gentillesse d'évaluer ce manuscrit.

Mes remerciements s'adressent ensuite à Ghassan Chebbo, directeur de cette thèse, pour sa confiance, son soutien et ses conseils qui m'ont permis d'avancer sereinement pendant ces 3 années.

Je tiens à remercier particulièrement Johnny Gasperi, co-directeur de cette thèse, dont la rigueur scientifique, le professionalisme et l'exigence m'ont permis de progresser jour après jour. Ton enthousiasme vis-à-vis de la recherche, la confiance que tu as su me témoigner et l'ouverture d'esprit que tu as démontré m'ont permis de travailler dans des conditions idéales et de donner le meilleur de moi même. Je suis conscient que tout ce qui a été accompli dans le cadre de cette thèse est en grande partie dû à toi et à ton implication. Pour toutes ces raisons, je tiens à t'adresser toute ma gratitude et ma reconnaissance.

J'aimerais également adresser des remerciements spéciaux à Vincent Rocher, qui en plus d'évaluer mon travail, a toujours été d'un grand soutien et de très bon conseil pour moi, que ce soit quand j'étais stagiaire, doctorant et maintenant son collaborateur. Je n'oublierai jamais tout ce que tu as fait pour moi et je suis sûr que notre collaboration après la thèse, au sein de la Direction du Développement et de la Prospective du SIAAP, sera à la fois riche et excitante.

Merci à Régis Moilleron et Bruno Tassin, directeur et ex-directeur du LEESU, pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans ce laboratoire. De plus, je remercie Régis pour ses conseils, toujours avisés, qui m'ont notamment permis d'améliorer la qualité de mes publications.

Ce travail m'a permis de collaborer avec différentes personnes de la SAUR. Je tiens ici à exprimer ma reconnaissance à Yves Coquet et Fabrice Nauleau, dont l'ouverture d'esprit, la curiosité scientifique, la disponibilité et la simplicité ont fait de notre collaboration une expérience très agréable et fructueuse. J'ai particulièrement apprécié les discussions avec Yves, qui m'a beaucoup appri sur le traitement des eaux et le charbon actif.

Ensuite, je remercie l'Ecole Doctorale Science et Ingénierie de l'Environnement, à laquelle j'étais inscrit pendant ma thèse, qui m'a soutenu, notamment par des aides me permettant de participer à des conférences.

Ce travail comportait une part expérimentale importante qui m'a permis de collaborer avec différentes personnes, sans qui ce travail n'aurait pas été possible. Je tiens ainsi à remercier

Céline Briand, Sabrina Guerin et plus généralement l'ensemble des équipes de la Direction du Développement et de la Prospective du SIAAP, ainsi que Séverine Bareilles de la SAUR, pour leur participation aux campagnes de mesure et leur support technique. J'adresse également mes remerciements aux équipes de l'Institut des Sciences Analytiques du CNRS, Audrey Buleté, Nathalie Cartiser, Emmanuelle Vulliet, Loïc Spinner, Mickael Tournier et Antoine Vauchez, qui ont réalisé une très grande partie du travail analytique de cette thèse. Enfin, je remercie les équipes des différents laboratoires avec qui j'ai travaillé au cours de la thèse via des prestations : le TZW, l'UTC, les laboratoires CARSO et Eurofins.

Je pense également à la cellule technique du LEESU, en particulier Mohamed Saad, Lila Boudahmane, Damien Lherm, Cécile Mirande-Bret, Emilie Caupos, et plus généralement à tous les membres du LEESU avec qui j'ai pu collaborer ou non pendant ma thèse, notamment Adèle Bressy, Gilles Varrault, Claire Thérial et Françoise Lucas. Merci également à Catherine Charleux et Annick Piazza pour leur gentillesse et leur aide précieuse.

Je remercie grandement mes compagnons de bureau, la Dream Team des doctorants, Caroline, Adelaïde, Angélique, Sifax et Rachid, pour leur bonne humeur, leur aide au quotidien et pour les discussions enflammées, que ce soit au bureau ou en dehors. Plus généralement, travailler au LEESU fut pour moi un très grand plaisir, en grande partie grâce aux personnes que j'ai pu y rencontrer, je ne vous oublierai pas.

Enfin, j'aimerais associer ma famille (et mes chiens), ainsi que mes amis, pour m'avoir soutenu tout au long de ce périple qu'est la thèse. Je pense notamment aux Bros, qui ont toujours été là pour moi et dont l'amitié sincère, l'écoute et le sens de l'humour m'ont toujours permis de me changer les idées, même en période de doutes. Je pense également à mes parents, ma soeur Mélanie et mon beau frère Fabien, qui m'ont toujours soutenu et encouragé quelque soit les situations. Enfin, merci à Rasha pour ta présence et ton soutien au quotidien, ta tendresse et ta gentillesse, pourvu que cela dure le plus longtemps possible.

A toutes ces personnes, merci infiniment !

Romain

Résumé

Les travaux effectués au cours de ce doctorat, en collaboration étroite avec la Direction du Développement et de la Prospective (DDP) du Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP), s'inscrivent dans le cadre de la phase 4 du programme OPUR (Observatoire des Polluants Urbains) et s'intéressent à l'élimination des micropolluants prioritaires et émergents au sein des filières conventionnelles de traitement des eaux, et également au traitement tertiaire par charbon actif. Une partie de ce travail est également dédiée à la contamination des boues résiduaires urbaines par les micropolluants émergents et à leur devenir au cours de leur traitement.

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié aux traitements primaires et biologiques conventionnels. Ainsi, les abattements de nombreux polluants prioritaires et émergents ont été déterminés pour la décantation, la décantation physico-chimique lamellaire, les boues activées faible charge et la biofiltration. Les composés hydrophobes et les métaux, les composés organiques volatils et les molécules biodégradables sont plutôt bien éliminés par ces filières. La normalisation des abattements à celui de l'azote a permis de démontrer que la filière décantation physico-chimique lamellaire + biofiltration a une efficacité comparable à la filière décantation + boues activées, bien que plus compacte et opérant avec un temps de séjour hydraulique plus faible. En complément, l'analyse dans trois effluents de STEP du SIAAP de 55 résidus pharmaceutiques et hormones (PPHs), et de 6 autres polluants émergents, a permis de caractériser finement la contamination de ces rejets par ces composés, et de montrer la forte fréquence de détection à des concentrations supérieures à 100 ng/L de 14 composés.

Dans le second chapitre, la présence des micropolluants dans les boues résiduaires urbaines et leur évolution au sein des filières de traitement des boues ont été investiguées. Les campagnes menées ont permis de fournir des données sur cinq types de boues, dont les boues brutes, centrifugées, digérées, séchées et les cakes de boues, et sur quatre procédés de traitement des boues communément utilisés en France (centrifugation, digestion anaérobie, séchage thermique et cuisson + filtration presse). De nombreux composés, dont les alkylbenzene sulfonates linéaires (LAS), alkylphénols, hydrocarbures aromatiques polycycliques, métaux, organoétains, polybromobyphényléthers, polychlorobiphényles (PCBs), phtalates et PPHs, ont été détectés dans ces boues et ce à des niveaux de concentrations variant du µg/kg MS (matière sèche) au g/kg MS. Certains polluants, comme les LAS, métaux ou PCBs, ne sont pas du tout éliminés au cours des traitements des boues, entrainant une augmentation de leur teneur, alors que d'autres, tels que les alkylphénols ou les PPHs, sont abattus partiellement par digestion et séchage thermique. La digestion anaérobie est le procédé qui permet la meilleure élimination de ces composés. Enfin, la présence de plusieurs composés dans les centrats et condensats indique qu'un transfert a lieu et que la biodégradation et la volatilisation ne sont pas les seuls mécanismes d'élimination.

Enfin, le dernier chapitre décrit les performances d'un pilote de traitement tertiaire, fonctionnant avec du charbon actif en poudre (CAP) ou en micro-grain (CAµG), à l'échelle industrielle, au cours de 32 campagnes de mesure. Les résultats ont montré que la plupart des PPHs, alkylphénols, édulcorants, pesticides et parabènes pouvaient être abattus efficacement (> 80%) par du charbon actif en lit fluidisé, à des doses limitées de charbon (10-20 g/m^3). Par ailleurs, la dose de charbon influence fortement les performances, que ce soit avec du CAP ou du CAµG. Le CAµG permet d'obtenir des abattements en PPHs comparables au CAP à une

même dose (10 ou 20 gCAµG/m^3), même si certains composés sont légèrement mieux abattus (5-15%) avec le CAP, probablement par l'action du $FeCl_3$. Cependant, le CAµG a plusieurs avantages opérationnels par rapport au CAP. En particulier, le CAµG est réactivable, facile à utiliser, il fonctionne à des temps de séjour élevés favorisant le développement d'une activité biologique et sans ajout de coagulant/flocculant pour maintenir le lit de charbon. Par ailleurs, ce type de procédé permet l'affinage du traitement des paramètres globaux de qualité des eaux, notamment le CAµG qui retient les MES et élimine totalement les nitrites. Enfin, la corrélation entre performances du procédé et abattement de l'absorbance UV à 254 nm a été établie, indiquant que ce paramètre pourrait être utilisé comme indicateur de performance. La mise en place d'expériences complémentaires en laboratoire a permis de mieux appréhender le processus de sorption sur le CAP. Le lien étroit entre surface spécifique, densité apparente du CAP et abattement des PPHs a été démontré, ainsi que l'importance de la dose de CAP et du temps de contact. De plus, l'impact positif du $FeCl_3$, et l'influence négative de la quantité et de la qualité de la matière organique ont été observés.

Cette thèse, qui aborde les problématiques liées aux micropolluants sous l'angle de la STEP, a des retombées opérationnelles évidentes, que ce soit sur la file eau ou boues. Les données et conclusions mises en évidence par ce travail contribueront, à leur échelle, à la meilleure compréhension des micropolluants en STEP et à l'amélioration de leur traitement. En ce sens, l'utilité de ce type de travail ne se limite pas à la communauté scientifique mais s'étend aux gestionnaires et opérationnels dans le domaine de l'eau.

Abstract

This PhD was performed within the OPUR (Observatory of URban Pollution) research program, in collaboration with the Research and Development Department of the Parisian public sanitation service (SIAAP). This work deals with the removal of priority and emerging micropollutants by the conventional wastewater treatments, as well as tertiary treatment by activated carbon. A part of this work is also dedicated to the sludge contamination by priority and emerging substances and their fate during sludge treatment.

The first chapter is dedicated to the conventional primary and biological treatments. Hence, removals of a wide range of priority and emerging micropollutants were assessed for primary settling, physico-chemical lamellar settling, low load activated sludge process and biofiltration. Hydrophobic compounds and metals, as well as volatile organic compounds and biodegradable pollutants are rather well eliminated by these treatments. Moreover, considering removals normalized with nitrogen removals, the physico-chemical lamellar settling + biofiltration wastewater treatment plant (WWTP) is as efficient as the primary settling + low load activated sludge WWTP, despite its lower hydraulic retention time and its higher compactness. As a complement, the analysis in 3 WWTP effluents from SIAAP of 55 pharmaceuticals and hormones (PPHs) and 6 other emerging pollutants allowed characterizing the contamination of these discharges, and highlighting the high occurrence of 14 compounds at concentrations above 100 ng/L.

In the second chapter, the contamination by micropollutants of different types of Parisian sewage sludges was assessed, as well as their fate during sludge treatments. Various compounds, such as alkylphenols, linear alkylbenzene sulfonates (LAS), metals, organotins, phthalates, polybromodiphenylethers (PBDEs), perfluorinated acids (PFAs), polychlorobiphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and PPHs, were quantified in raw, centrifuged, digested, thermally dried sludges and sludge cakes (cooking + press-filtering). Some of them (LAS, metals, PCBs) are not eliminated or less than dry matter by sludge treatments resulting in a content increase, while others (alkylphenols, organotins, PBDEs, PPHs, PFAs) are more removed than dry matter by anaerobic digestion and thermal drying. Overall, anaerobic digestion is the most efficient sludge process. Finally, the detection of several pollutants in the centrifuged and condensed waters from centrifugation and thermal drying indicates that a transfer is occurring and that biodegradation and volatilization are not the only mechanism to be involved in micropollutant removal from sludge.

The last chapter aimed at investigating the performance of a large scale pilot operating with powdered (PAC) or micro-grain activated carbon (µGAC), during 32 campaigns. Results showed that most of PPHs, alkylphenols, artificial sweeteners, parabens and pesticides are efficiently removed (> 80%) by activated carbon in fluidized bed at moderate doses (10-20 g/m^3). Furthermore, the activated carbon dose has a great influence on performances, whether with PAC or µGAC. Then, µGAC has several operational advantages (reactivability, ease of operation, high solid retention time, no need for coagulant/flocculant addition to handle the fluidized bed) over the PAC together with similar performances at a similar fresh µGAC dose (20 gµGAC/m^3 ≈ 20 gPAC/m^3). In addition this type of process allows an improvement of the conventional wastewater quality parameters, especially µGAC which retains total suspended solids and eliminates totally nitrites. Finally, a correlation between micropollutant and UV-254 removals has been confirmed, suggesting that this parameter could be used as a performances

indicator. The complementary laboratory scale experiments performed within this chapter allowed understanding better the PAC adsorption mechanism in wastewater. The correlation between the specific surface, the bulk density of the PAC and PPHs removal has been displayed, as well as the importance of the fresh PAC dose and the contact time. Moreover, the positive effect of $FeCl_3$ and negative influence of the quantity and quality of organic matter on micropollutant adsorption have been observed.

Liste des publications et communications

1 Publications

1.1 Internationales

Mailler R., Gasperi J., Rocher V., Gilbert-Pawlik S., Geara-Matta D., Moilleron R. et Chebbo G. (2014) "*Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal?*" **Environmental Science and Pollution Research**, n° 21, 5379-90 pp.

Mailler R., Gasperi J., Chebbo G. et Rocher V. (2014) "*Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment.*" **Waste Management**, n° 34, 1217-26 pp.

Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., Deshayes S., Zedek S., Cren-Olivé C., Cartiser N., Eudes V., Bressy A., Caupos E., Moilleron R., Chebbo G. et Rocher V. (2015) "*Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents.*" **Water Research**, n°72, 315-330 pp.

Mailler R., Gasperi J., Patureau D., Vulliet E., Deshayes S., Eudes V., Guerin S., Moilleron R., Chebbo G. et Rocher V. (2015) "*Fate of emerging and priority micropollutants during the sewage sludge treatments: case study of Paris conurbation. Part 1: Contamination of the different types of sludges, condensed and centrifuged water.*" **Waste Management**, soumis.

Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., Buleté A., Vulliet E., Deshayes S., Zedek S., Mirande-Bret C., Eudes V., Bressy A., Caupos E., Moilleron R., Chebbo G. et V. Rocher (2015) "*Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plants discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale.*" **Science of The Total Environment**, accepté.

1.2 Nationales

Rocher V., Mailler R., Gasperi, J., Coquet Y., Nauleau F., Rousselot O., Azimi S., Deshayes S., Zedek S., Eudes V., Bressy A., Caupos E., Moilleron R. et Chebbo G. (2015) "*Élimination des polluants émergents dans les rejets de STEP. Partie 1 : étude du procédé CarboPlus® à l'échelle du prototype*" **Techniques science et méthodes**, accepté.

Mailler R., Gasperi, J., Coquet Y., Soares C., Buleté A., Vulliet E., Bressy A., Varrault G., Chebbo G. et Rocher V. (2015) "*Élimination des polluants émergents dans les rejets de STEP. Partie 2 : étude expérimentale des processus de sorption sur le charbon actif* " **Techniques science et méthodes**, accepté.

2 Communications

2.1 Internationales

2.1.1 Orales

Mailler R., Gasperi J., Rocher V. et Chebbo G. (2013) "*Removal of priority and emerging pollutants by biological and tertiary treatments.*" **13th World Wide Workshop for young environmentalist scientist**, Arceuil (France).

Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., Cren-Olivé C., Cartiser N., Zedek S., Deshayes S., Bressy A., Caupos E., Moilleron R., Chebbo G. et Rocher V. (2014) *"Removal of emerging contaminants from WWTP discharges: is activated carbon adsorption suitable for wastewater application?"* **7th International Conference on Environmental Science and Technology**, Houston (Etats-Unis).

Soares C., Mailler R., Bressy A., Caupos E., Boudahmane L., Saad M., Gasperi J., Rocher V., Varrault G. (2014) *"Effect of effluent organic matter on organic micropollutants sorption onto activated carbon."* **7th International Conference on Environmental Science and Technology**, Houston (Etats-Unis).

Gasperi J., Mailler R., Coquet Y., Cren-Olivé C., Cartiser N., Chebbo G. et Rocher V. (2014) *"Treatment of pharmaceuticals by powdered activated carbon: case study of a full-scale pilot at Seine Centre WWTP."* **13th International Conference on Urban Drainage**, Sarawak (Malaisie).

Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., Deshayes S., Zedek S., Buleté A., Vulliet E., Eudes V., Bressy A., Caupos E., Moilleron R., Chebbo G. et Rocher V. (2015) *"Removal of emerging micropollutants from wastewater discharges by powdered and micro-grain activated carbons - Case study of the CarboPlus® process."* **SETAC Europe 25th Annual Meeting**, Barcelone (Espagne).

Gasperi J., Mailler R., Patureau D., Vulliet E., Deshayes S., Guerin S., Moilleron R., Chebbo G. et Rocher V. (2015) " *Contamination of various types of Parisian sewage sludge by a wide range of priority and emerging micropollutants.*" **15th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment**, Leipzig (Allemagne).

2.1.2 Par affiches (posters)

Mailler R., Gasperi J., Rocher V. et Chebbo G. (2013) "*Priority and emerging substances in sludge and fate during sludge tr eatment.*" **3rd YWP Benelux Conference**, Belval (Luxembourg).

2.2 Nationales (orales)

Rocher V., Coquet Y., Gasperi J., Mailler R., Nauleau F. et Rousselot O. (2014) "*Elimination des résidus médicamenteux dans les rejets de station d'épuration - Etude du procédé CarboPlus®.*" **93ème congrès de l'ASTEE**, Orléans.

Mailler R., Gasperi J., Rocher V., Coquet Y., Cren-Olivé C., Cartiser N. et Chebbo G. (2014) "*Elimination des résidus médicamenteux dans les eaux résiduaires urbaines par charbon actif en poudre - Etude du procédé CarboPlus®.*" **6ème Journées de l'Hydrologie Urbaine**, Lyon.

Mailler R., Gasperi J., Rocher V., Coquet Y., Nauleau F. et Rousselot O. (2014) "*Traitement des eaux résiduaires par charbon actif en poudre - Etude du procédé CarboPlus® pour les polluants prioritaires et émergents.*" **21ème Journées Information Eau**, Poitiers.

Coquet Y., Nauleau F., Gasperi J., Mailler R., Rousselot O. et Rocher V. (2015) "*Traitement des polluants émergents dans les rejets de STEP, étude du procédé CarboPlus®.*" **94ème congrès de l'ASTEE**, Montauban.

Liste des abréviations

Français	Anglais	Signification
2,4-D		Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
4-NP	NP	Para-nonylphénol ramifié
A		Anthracène
AC		Purification sur colonne d'alumine
Acen		Acénaphtène
Acyl		Acénaphtylène
$AlCl_3$		Chlorure d'aluminium
$AlPO_4$		Phosphate d'aluminium
AMPA		Acide 2-amino-3-(5-méthyl-3-hydroxy-1,2-oxazol-4-yl)propanoïque
APs		Alkylphénols
ASE		Extraction accélérée par solvant
B(a)A		Benzo[*a*]anthracène
B(a)P		Benzo[*a*]pyrène
B(b)Fluo		Benzo[*b*]fluoranthène
B(k)Fluo		Benzo[*k*]fluoranthène
B(ghi)P		Benzo[*ghi*]pérylène
BBP		Benzyl butyl phtalate
BDE 47		2,2',4,4'-tétrabromodiphényléther
BDE 77		3,3',4,4'-tétrabromodiphényléther
BDE 99		2,2',4,4',5-pentabromodiphényléther
BDE 100		2,2',4,4',6-pentabromodiphényléther
BDE 153		2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle
BDE 154		2,2',4,4',5,6'-hexachlorobiphényle
BDE 181		2,2',3,4,4',5,6-heptabromodiphényléther
BDE 183		2,2',3,4,4',5',6-heptachlorobiphényle
BDE 205		2,3,3',4,4',5,5',6-octachlorobiphényle
BDE 209		2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-décabromodiphényléther
BET		Brunauer, Emmett et Teller
BF		Biofiltration
BIX		Indice de fluorescence biologique
BJH		Barrett, Joyner et Halenda
BRM		Bioréacteur à membrane
BRU		Boues résiduaires urbaines
BTEX		Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes
BuP		Butyl parabène
C10		Acide decylbenzène sulfonate
C11		Acide undecylbenzène sulfonate
C12		Acide dodecylbenzène sulfonate
C13		Acide tridecylbenzène sulfonate
CAP	PAC	Charbon actif en poudre
CAP-FS		Unité de CAP suivie d'une séparation par filtre sable
CAP-UF		Unité de CAP suivie d'une séparation par ultrafiltration
CAG	GAC	Charbon actif en grain

CAµG	µGAC	Charbon actif en micro-grain
CAS		Traitement biologique conventionnel à boues activées
CDW		Centrat de la centrifugation des boues
C_{diss}		Concentration dissoute
Chry		Chrysène
$C_{liée}$		Concentration liée aux particules
CNRS		Centre National de la Recherche Scientifique
COD	DOC	Carbone organique dissous
COFRAC		Comité Français d'Accréditation
COVs	VOCs	Composés organiques volatils
CS		Boues centrifugées
CV		Coefficient de variation
CW		Eau décantée
D(ah)A		Dibenzo[*ah*]anthracène
DBO_5	BOD_5	Demande biologique en oxygène sur 5 jours
DBP		Dibutyl phtalate
DBT		Dibutylétain
DCE	WFD	Directive Cadre sur l'Eau
DCO	COD	Demande chimique en oxygène
op'DDD		2,4'-dichlorodiphényldichloroéthane
pp'DDD		4,4'-dichlorodiphényldichloroéthane
op'DDE		2,4'-dichlorodiphényldichloroéthylène
pp'DDE		4,4'-dichlorodiphényldichloroéthylène
DDP		Direction du Développement et de la Prospective du SIAAP
op'DDT		2,4'-dichlorodiphényltrichloroéthane
pp'DDT		4,4'-dichlorodiphényltrichloroéthane
DEET		N,N-diéthyl-3-méthylbenzamide
DEHP		Di(2-ethylhexyl) phtalate
DEP		Diethyl phtalate
DnBP		Di-n-butyl phtalate
DOP		Dioctyl phtalate
E1		Oestrone
E2		17-β-oestradiol
E3		Oestriol
EAWAG		Institut Fédéral Suisse sur les Sciences Aquatiques et la Technologie
EE2		17-α-éthinylestradiol
EDTA		Acide éthylène diamine tétraacétique
EH		Equivalent habitant
EPS		Substance polymérique extracellulaire
EQC		Critère de Qualité Environnemental de l'EAWAG
ERU		Eaux résiduaires urbaines
EtP		Ethyl parabène
F		Fluorène
$FeCl_3$		Chlorure ferrique
$FePO_4$		Phosphate de fer
Fluo		Fluoranthène
GC-ECD		Chromatographie gaz couplée à un détecteur à capture d'électrons

GC-FID	Chromatographie gaz couplée à un détecteur à ionisation de flamme
GC-MS	Chromatographie gaz couplée à un spectromètre de masse
GC-MSMS	Chromatographie gaz couplée à un spectromètre de masse en tandem
GC-PFPD	Chromatographie gaz couplée à un détecteur à photométrie de flamme pulsée
HAPs PAHs	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HCH α	α-hexachlorocyclohexane
HCH β	β-hexachlorocyclohexane
HCH δ	δ-hexachlorocyclohexane
HCH γ	γ-hexachlorocyclohexane ou lindane
HCl	Acide chlorydrique
HIX	Indice d'humification
HRT	Temps de séjour hydraulique
I(cd)P	Indéno[*123-cd*]pyrène
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique par plasma
INRA	Institut National dela Recherche Agronomique
ISA	Institut des Sciences Analytiques du CNRS
IsoBuP	Isobutyl parabène
k_{Biol}	Constante cinétique de biodégradation
K_D	Coefficient de partage eau / particule
K_H	Constante de Henry
LAS	Alkylbenzène sulfonates linéaires
LBE	Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement de l'INRA
LC-FLD	Chromatographie liquide couplée à un détecteur à fluorescence
LC-MSMS	Chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem
LCPP	Laboratoire Central de la Préfecture de Police
LD	Limite de détection
LEESU	Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains
LG	Lyophilisation et broyage des échantillons de boues
Log D	Log du coefficient de partage eau / octanol avec effet du pH
Log K_{ow}	Log du coefficient de partage eau / octanol
LQ	Limite de quantification
MBT	Monobutylétain
MCPA	Acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique
MeP	Méthyl parabène
MES TSS	Matières en suspension
MIB	2-méthylisobornéol
MS DM	Matières sèches
MO	Matière organique
MOD	Matière organique dissoute
MON	Matière organique naturelle
MTBE	Méthyl-tert-butyl éther
Napht	Naphtalène
NGL TN	Azote global
NH_4^+	Ion ammonium
NO_2^-	Ion nitrite

NO_3^-		Ion nitrate
NP_1EC		Acide nonylphénoxy acétique
NP_1EO		Nonylphénol monoéthoxylé
NP_2EO		Nonylphénol diéthoxylé
NQE	EQS	Norme de Qualité Environnemental de la DCE
NTK	TKN	Azote total Kjeldahl
OFEV		Office Fédéral de l'Environnement (Suisse)
OP_1EO		Octylphénol monoéthoxylé
OP_2EO		Octylphénol diéthoxylé
OPUR		Observatoire des Polluants URbains
P		Phénanthrène
PAEs		Phtalates
PBDEs		Polybromodiphényléthers
PCB 28		2,4,4'-trichlorobiphényle
PCB 52		2,2',5,5'-tétrachlorobiphényle
PCB 101		2,2',4,5,5'-pentachlorobiphényle
PCB 118		2,3',4,4',5-pentachlorobiphényle
PCB 138		2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle
PCB 153		2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle
PCB 180		2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphényle
PCBs		Polychlorobiphényles
PCLS		Décantation physico-chimique lamellaire
PCPs		Produits de soins personnels
PCZ		Point de charge nulle
PFAs		Acides perfluorés
PFOA		Acide perfluorooctanoïque
PFOS		Acide perfluorooctanesulfonique
pKa		Constante de dissociation
PLE		Extraction liquide sous pression
PO_4^{3-}		Ion phosphates
PPCPs		Résidus pharmaceutiques et produits de soins personnels
PPHs		Résidus pharmaceutiques et hormones
PrP		Propyl parabène
PS		Décantation primaire
Pyr		Pyrène
Q_1 - Q_2 - Q_3		1er, 2ème et 3ème quartiles
QuEChERS		Extraction par la méthode QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)
RS		Boues brutes
RW		Eau brute
SAV		STEP de Seine Aval (Achères, 78)
SBR		Réacteur biologique séquentiel
SC		Cakes de boues (cuisson + filtre presse)
SD		Ecart-type standard
SE		Extraction par ultrasons
SEC		STEP de Seine Centre (Colombes, 92)
SIAAP		Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne

SPE		Extraction sur phase solide
SRT		Temps de résidence solide
SS		Concentration en biomasse
STEP	WWTP	Station d'épuration
STP		Station de traitement des boues
SUVA		Absorbance UV spécifique
T		Température
TBT		Tributylétain
TCC		Triclocarban
TCS		Triclosan
TDW		Condensat du séchage thermique des boues
t-OP	OP	Para-tertiaire-octylphénol
TP		Phosphore total
TPHT		Trphénilétain
TS		Boues séchées (séchage thermique)
TW		Eau traitée, rejet
TZW		Centre sur les Technologies de l'Eau (Technologyzentrum Wasser)
US-EPA		Agence Américaine de Protection de l'Environnement
UTC		Université de Technologie de Compiègne
UV-254		Absorbance UV à 254 nm
VM		Matières volatiles

Table des matières

Remerciements *2*

Résumé *4*

Abstract *6*

Liste des publications et communications *8*

1 Publications **8**
1.1 Internationales 8
1.2 Nationales 8

2 Communications **8**
2.1 Internationales 8
2.2 Nationales (orales) 9

Liste des abréviations *10*

Table des matières *15*

Liste des figures *17*

Liste des tableaux *19*

Introduction générale *21*

Chapitre I : Filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines *26*

1 Introduction **27**

2 Synthèse bibliographique **29**
2.1 Filières conventionnelles de traitement des ERU 29
2.2 Le traitement primaire 30
2.3 Le traitement biologique 35
2.4 Conclusions 61

3 Comportement des micropolluants prioritaires dans les filières conventionnelles de traitement des eaux usées **63**
3.1 Introduction 65
3.2 Methods 66
3.3 Results and discussion 70

4 Qualité des rejets de STEP vis à vis des résidus médicamenteux et autres polluants émergents **85**
4.1 Introduction 85
4.2 Matériels et méthodes 85
4.3 Qualité générale des rejets de STEP 88
4.4 PPHs dans les effluents de STEP 89
4.5 Conclusions 101

5 Conclusions du chapitre 1 ..... **102**

Chapitre II : Filières de traitement des boues résiduaires urbaines *104*

1 Introduction **105**

2 Synthèse bibliographique **107**
2.1 Les boues résiduaires urbaines (BRU) 107
2.2 Le traitement des BRU 114
Conclusions 134

3 Polluants prioritaires dans les boues de STEP et comportement au sein des filières de traitement des boues 135
3.1 Introduction 137
3.2 Materials and methods 138
3.3 Results and discussion 141

4 Polluants émergents dans les boues de STEP 156
4.1 Introduction 158
4.2 Materials and methods 159
4.3 Results and discussion 163

5 Conclusions du chapitre 2 181

Chapitre III : Traitement tertiaire des eaux résiduaires urbaines par charbon actif 183

1 Introduction 184

2 Synthèse bibliographique 186
2.1 Théorie de l'adsorption 186
2.2 Adsorption des micropolluants sur le charbon actif 190
2.3 Efficacité du charbon actif pour éliminer les micropolluants de l'eau 204
2.4 Conclusions 213

3 Elimination des micropolluants prioritaires et émergents des rejets de STEP par charbon actif en lit fluidisé : etude du pilote CarboPlus® 215
3.1 Charbon actif en poudre (CAP) 215
3.2 Charbon actif en micro-grains (CAµG) 242

4 Etude du processus de sorption des micropolluants sur le charbon actif en eaux usées 273
4.1 Introduction 275
4.2 Matériel et méthodes 276
4.3 Résultats et discussion 280
4.4 Conclusions 288

5 Conclusions du chapitre 3 291

Conclusions générales et perspectives 293

1 Conclusions générales 293

2 Retombées opérationnelles 296

3 Perspectives de recherche 297

Références bibliographiques 300

1 Figures supplémentaires Chapitre 1 : Filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines 325

2 Figures supplémentaires Chapitre 2 : Filières de traitement des boues résiduaires urbaines 331

3 Figures supplémentaires Chapitre 3 : Traitement tertiaire des eaux résiduaires urbaines par charbon actif 350

Résumé 372

Liste des figures

Figure I-1 : Schéma de principe du processus de traitement des ERU 30
Figure I-2 : Schéma du procédé de décantation physico-chimique lamellaire Densadeg® (Gaïd 2008) 31
Figure I-3 : Schéma général d'un procédé à boues activées (Gaïd 2008) 35
Figure I-4 : Schéma de principe d'un bioréacteur à membrane immergée (Gaïd 2008) 37
Figure I-5 : Deux exemples de biofiltres biologiques : Biostyr® et Biofor® (Gaïd 2008) 38
Figure I-6 : Voies de dégradation des micropolluants par la biomasse épuratrice d'un traitement biologique (Pomiès *et al.* 2013) 41
Figure I-7 : Evolution de l'activité biologique avec l'âge des boues dans un procédé secondaire (Joss *et al.* 2008) 42
Figure I-8 : Evolution de la répartition des différents mécanismes épuratoires en traitement biologique en fonction du temps (Boonyaroj *et al.* 2012) 45
Figure I-9 : Répartition des différents mécanismes d'abattement d'un procédé à boues activées en fonction de l'hydrophobicité (Byrns 2001) 45
Figure I-10 : Voies de protonation d'une molécule avec groupement carboxylique (Cirja *et al.* 2008) 46
Figure I-11 : Mécanismes d'abattement en fonction des caractéristiques des molécules 50
Figure I-12 : Comparaison d'efficacité entre boues activées faible charge et BRM (Choubert *et al.* 2011) 57
Figure I-13 : Comparaison d'un traitement à boues activées et d'une biofiltration (Joss et Maurer 2006) 59
Figure I-14 : Layouts of the two studied wastewater treatment plants 67
Figure I-15 : Removal of priority and emerging pollutants by primary treatments 71
Figure I-16 : Removal of priority and emerging pollutants by biological treatments 73
Figure I-17 : Micropollutant removal normalized to nitrogen removal in both WWTPs 76
Figure I-18 : Comparison of both WWTPs efficiencies for micropollutants regarding removal normalized to nitrogen removal 77
Figure I-19 : Qualité générale (paramètres globaux) des effluents des STEP du SIAAP 89
Figure I-20 : Contamination des effluents de STEP par les PPHs et autres polluants émergents - fréquence de détection et concentration moyenne 92
Figure I-21 : Concentrations des différents PPHs et autres micropolluants dans les trois rejets de STEP échantillonnés 99
Figure I-22 : Variations temporelles observées pour le diclofénac, la carbamazépine, le propranolol et la ciprofloxacine dans les effluents de STEP du SIAAP 100
Figure II-1 : Schéma général d'une filière de traitement des boues résiduaires (Boeglin 2000) 115
Figure II-2 : Schéma d'une centrifugeuse (source SIAAP) 116
Figure II-3 : Schéma général d'un digesteur de boues (source SIAAP) 117
Figure II-4 : Schéma général d'un incinérateur de boues (source SIAAP) 119
Figure II-5 : Mécanisme général de la digestion anaérobie (Gay 2002) 120
Figure II-6 : Layouts of the three studied plants 139
Figure II-7 : Micropollutant contents of treated sludges studied 142
Figure II-8 : Historical evolution of metal and PAHs contamination of sludge cake from SIAAP routine quality controls at Seine Aval WWTP 146
Figure II-9 : Fate of micropollutants during dewatering processes 147
Figure II-10 : Fate of micropollutants during mesophilic anaerobic digestion 149
Figure II-11 : Pharmaceuticals and PFAs contents in Parisian sewage sludges 166
Figure II-12 : PAHs and PAEs contents in Parisian sewage sludges 169
Figure II-13 : APs and LAS contents in Parisian sewage sludges 171
Figure II-14 : Synthèse sur la contamination des BRU parisiennes par les micropolluants prioritaires et émergents 182
Figure III-1 : Isothermes d'adsorption, représentées avec les modèles de Freundlich, Langmuir et linéaire 187
Figure III-2 : Représentation du phénomène d'adsorption et des différentes étapes de la cinétique (Çeçen et Aktas 2012) 189
Figure III-3 : Représentation de cinétiques d'adsorption sur charbon actif (Gupta *et al.* 2011) 190
Figure III-4 : Isothermes d'adsorption tirées de l'étude de (Yu *et al.* 2008) 198
Figure III-5 : Adsorption, biodégradation et développement de biofilms dans les procédés d'épuration au charbon actif (Çeçen et Aktas 2012) 202
Figure III-6 : Influence du coagulant sur les processus adsorption des composés organiques, d'après (Serpaud *et al.* 1994) 204

Figure III-7 : Abattements obtenus avec 15 mg/L de CAP en réacteur de contact suivi d'un filtre à sable et recyclage d'une fraction de l'effluent dans le réacteur à CAP (Boehler *et al.* 2012)..... 211
Figure III-8 : Abattements obtenus avec injection du CAP directement dans le traitement biologique (Boehler *et al.* 2012) 212
Figure III-9 : Layout of the 20 m^3 (5 m x 4 m^2) CarboPlus® pilot (SAUR source) 219
Figure III-10 : Removals of pharmaceuticals and hormones (N=26) by PAC treatment during nominal (left) and degraded (right) WWTP configurations (min - Q_1 - Q_2 - Q_3 - max or individual values) - occurrence in brackets 230
Figure III-11 : Removals of the other emerging micropollutants by PAC, in degraded configuration of the WWTP 230
Figure III-12 : Parameters influencing the efficiency of PAC to remove emerging micropollutants from treated wastewater - influence of the water quality (top) and the fresh PAC dose (bottom) 232
Figure III-13 : Graphical abstract of article 6 244
Figure III-14 : Correlations between UV-254, DOC and PPH removals in WWTP discharges 257
Figure III-15 : Ramp-up phase of the µGAC fluidized bed pilot for both assessed doses (10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$) 259
Figure III-16 : Removals of PPHs (n = 31) by the µGAC fluidized bed pilot in stabilized phase at 10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ 263
Figure III-17 : Removals of the other emerging pollutants (n = 27) by the µGAC fluidized bed pilot in stabilized phase at 10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ 264
Figure III-18 : Comparison of the fluidized bed pilot performances operating with PAC and µGAC 267
Figure III-19 : Axes de recherche définis dans le cadre de cette étude expérimentale 275
Figure III-20 : Exemples de spectres de fluorescence 3D de l'eau de sortie de décantation (2A - haut) et de rejet (2B - bas) de SEC après dilution, avec les différents fluorophores étudiés (émission en abscisse, excitation en ordonnée) 279
Figure III-21 : Corrélation entre la surface spécifique BET d'un charbon et son efficacité vis à vis des micropolluants organiques (A - haut), et lien avec sa masse volumique apparente (B - bas) 282
Figure III-22 : Cinétiques d'adsorption des résidus médicamenteux présents dans les eaux de rejet de STEP 283
Figure III-23 : Abattements des résidus médicamenteux et de la matière organique dans différentes matrices eaux usées par ajout de charbon actif en poudre 284
Figure III-24 : Répartition de la matière organique pour les différentes eaux testées selon les différents indices de pics considérés 285
Figure III-25 : Impact de la concentration résiduelle de méthanol du rejet de STEP sur l'adsorption des résidus médicamenteux 286
Figure III-26 : Impact de la présence de coagulant sur l'abattement des résidus médicamenteux par adsorption sur CAP 287
Figure III-27 : Corrélations entre l'abattement de résidus médicamenteux et l'abattement de l'absorbance UV à 254 nm par adsorption sur charbon actif en poudre 288

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Abattement moyen de différentes familles de molécules par traitement physico-chimique (Alexander *et al.* 2012) 34
Tableau I-2 : Les différentes catégories de procédés à boues activées 36
Tableau I-3 : Avantages et inconvénients du BRM par rapport à un traitement aux boues activées (Jaillet *et al.* 2003) 38
Tableau I-4 : Avantages et inconvénients d'un biofiltre par rapport à un traitement aux boues activées (Jaillet *et al.* 2003) 39
Tableau I-5 : Hydrophobicité et constantes de sorption sur les boues activées de différents micropolluants 43
Tableau I-6 : Principales caractéristiques physico-chimiques d'une sélection de micropolluants 47
Tableau I-7 : Constantes de biodégradation dans les traitements biologiques déterminées par (Joss *et al.* 2006, Pomiès *et al.* 2013) 48
Tableau I-8 : Propriétés influençant la biodégradabilité des molécules (Esteve 2009) 49
Tableau I-9 : Efficacité moyenne d'un traitement boues activées à faible charge sur différents micropolluants (Ruel *et al.* 2012) 53
Tableau I-10 : Performances typiques des BRM sur les paramètres globaux (Gaïd 2008, Metcalf et Eddy 2003) 55
Tableau I-11 : Bilan et comparaison des abattements en micropolluants obtenus avec boues activées faible charge et BRM d'après (Choubert *et al.* 2011, Sipma *et al.* 2010) 61
Tableau I-12 : Conventional wastewater quality parameters in RW, CW and TW effluents 68
Tableau I-13 : Groups of pollutants and analytical methods 69
Tableau I-14 : Liste des composés recherchés dans les trois rejets de STEP avec leurs limites de détection et de quantification 87
Tableau I-15 : Synthèse bibliographique des concentrations en PPHs mesurées dans les eaux de STEP ... 93
Tableau II-1 : Production de boues par les différents procédés de traitement des eaux (Boeglin 2000) ... 107
Tableau II-2 : Production de boues résiduaires par les différents pays de l'Union Européenne (Kelessidis et Stasinakis 2012) 107
Tableau II-3 : Valeurs limites dans les boues fixées par l'Union Européenne (EC 1986) et par la France (arrêté du 08/01/1998) en métaux lourds 109
Tableau II-4 : Valeurs limites fixées par la France en PCBs et HAPs (arrêté du 08/01/1998) 110
Tableau II-5 : Synthèse bibliographique sur les teneurs rencontrées dans les boues résiduaires 112
Tableau II-6 : Résultats d'abattement (%) obtenus par (Barret *et al.* 2010b) 124
Tableau II-7 : Synthèse bibliographique sur le devenir des micropolluants au cours de la digestion et du compostage des BRU 129
Tableau II-8 : French (order of 8th of January 1998) and European (EC 1986) thresholds for PCBs, PAHs and metals in sludges to landfarm 137
Tableau II-9 : Dry matter and volatile matter contents (min - max - mean) of sludges studied 139
Tableau II-10 : Groups of pollutants and analytical methods 140
Tableau II-11 : Literature review of studied micropollutants in sludge 143
Tableau II-12 : Dry matter and volatile matter content of the studied sludges 160
Tableau II-13 : Pollutants and analytical methods 161
Tableau II-14 : Concentrations measured in centrifuged (CDW) and condensed (TDW) water in 2014 campaigns 174
Tableau III-1 : Répartitions de tailles de pores au sein de charbons actifs (Ebie *et al.* 2001) 186
Tableau III-2 : Equations des modèles de Freundlich et Langmuir 187
Tableau III-3 : Propriétés du charbon actif influençant l'adsorption (Omlin et Cheseaux 2010) 191
Tableau III-4 : Propriétés des molécules influençant l'adsorption (Omlin et Cheseaux 2010) 192
Tableau III-5 : Propriétés de la matrice influençant l'adsorption (Omlin et Cheseaux 2010) 194
Tableau III-6 : Exemples de molécules adsorbables par le charbon actif (Çeçen et Aktas 2012) 197
Tableau III-7 : Adsorbabilités attendues pour différentes familles de polluants selon les modes de fonctionnement du charbon actif (Çeçen et Aktas 2012) 197
Tableau III-8 : Comparaison des adsorbabilités en fonction des paramètres de Freundlich 198
Tableau III-9 : Quelques valeurs des constantes de Freundlich déterminées dans la littérature 199
Tableau III-10 : Différentes propriétés de quelques substances à adsorber (Omlin et Cheseaux 2010) ... 200
Tableau III-11 : Adsorbabilité de certains pesticides et autres micropolluants (site web Lenntech) 201

Tableau III-12 : Abattements des micropolluants organiques et métalliques par CAG en lit fixe observés en eaux usées par (Ruel *et al.* 2011) **205**
Tableau III-13 : Résultats d'éliminations de micropolluants dans l'étude de (Snyder *et al.* 2007) **207**
Tableau III-14 : Abattements de 43 micropolluants par traitement tertiaire des eaux usées au CAP (dose médiane de 12 mg/L) suivi d'ultrafiltration par (Margot *et al.* 2013) **208**
Tableau III-15 : Abattement moyen obtenu avec différentes configurations de fonctionnement d'un pilote de traitement tertiaire au CAP par (Boehler *et al.* 2012) **210**
Tableau III-16 : Abattements observés et doses de CAP requises pour éliminer les micropolluants des rejets de STEP (Altmann *et al.* 2014) **212**
Tableau III-17 : Operation parameters for the 14 campaigns performed **220**
Tableau III-18 : Pollutants studied and their analytical methods **221**
Tableau III-19 : Micropollutant and conventional wastewater parameter concentrations in influents and effluents during nominal and degraded WWTP configuration **223**
Tableau III-20 : Studied pollutants and analytical methods **249**
Tableau III-21 : Concentrations of conventional wastewater quality parameters and micropollutants in wastewater by µGAC **253**
Tableau III-22 : Caractérisation et performances des quatre charbons actifs testés **280**

Introduction générale

L'impact de l'Homme sur son environnement est une question qui préoccupe les scientifiques depuis longtemps. L'augmentation de la population mondiale, qui pourrait prochainement atteindre 9 milliards, ainsi que l'intensification de phénomènes induits directement (pics de pollution, trou dans la couche d'ozone, pluies acides, etc.) ou indirectement (dérèglement climatique) par les activités humaines vont engendrer une pression de plus en plus forte sur notre environnement. La contamination de l'environnement, notamment aquatique, par de nombreux polluants fait partie des préoccupations environnementales majeures. En effet, de nombreux polluants issus de l'activité humaine, notamment dans les zones urbaines, sont rejetés à plus ou moins long terme dans les masses d'eaux, dégradant leur qualité et perturbant leur bon fonctionnement écologique. Ainsi, un large panel de micropolluants est retrouvé dans les eaux de surface de façon fréquente (Halling-Sørensen *et al.* 1998, Heberer 2002, Luo *et al.* 2014). C'est pourquoi des réglementations ont été mises en place pour limiter leur présence dans l'environnement. En particulier, la Directive Cadre sur l'Eau liste 45 substances comme prioritaires et fixe des normes de qualité environnementales (NQE) à respecter pour les eaux de surface (EC 2013).

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

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

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

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

Ce manuscrit est donc structuré autour de trois questions principales :

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

Pour répondre à cette question, les données acquises au cours de différents travaux initiés dans le cadre de la phase 3 d'OPUR ont été synthétisées. Plusieurs thèses ((Gilbert 2011) et (Geara-Matta 2012)), ainsi que des campagnes de screening large effectuées sur deux STEP gérées par le SIAAP (Seine Centre et Seine Amont), ont permis d'étudier finement l'efficacité de chaque procédé et des filières globales sur un large panel de micropolluants prioritaires et émergents. Elles fournissent notamment des informations sur la filière de traitement biofiltration, peu étudiée dans la littérature.

Ensuite, la contamination des rejets de STEP de l'agglomération parisienne par les PPHs, composés majoritairement persistants au sein des filières conventionnelles, a été caractérisée finement. Pour cela, le suivi de trois effluents urbains du SIAAP a permis d'étoffer les connaissances existantes et d'identifier les composés les plus problématiques. Cette étape est nécessaire dans l'évaluation des stratégies de diminution de la contamination des rejets de STEP.

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

L'étude des micropolluants dans la file boues est beaucoup plus récente et peu d'études sont disponibles dans la littérature. En particulier, l'évaluation de la contamination des BRU par de nombreux composés, ainsi que la détermination de leur devenir au cours du traitement des boues, restent partielles. La réalisation de campagnes de mesure sur les filières de traitement des boues du SIAAP avait pour but de répondre à cette problématique. Elles ont permis de fournir des données sur cinq types de BRU et sur quatre procédés communément utilisés en France (centrifugation, digestion anaérobie, séchage thermique et cuisson + filtration presse).

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

Les procédés d'adsorption sur charbon actif, communément utilisés en eau potable, ont récemment fait l'objet d'une attention grandissante en eaux usées afin de réduire les concentrations en micropolluants dans les rejets de STEP. Quelques études récentes sont disponibles, mais l'étude de ce type de traitement tertiaire demeure nécessaire en eaux usées. L'étude du pilote CarboPlus®, installé sur la STEP de Seine Centre, a permis de finement étudier l'efficacité du charbon actif en poudre et en micro-grain sur de nombreux micropolluants prioritaires et émergents. L'étude pilote, ainsi que des expériences complémentaires en laboratoire ont permis d'améliorer la compréhension du processus de sorption des micropolluants et de l'impact de différents paramètres sur celui-ci.

Pour répondre à ces trois problématiques, cette thèse réalisée dans le cadre de la phase 4 du programme OPUR avait pour but d'étudier au sens large l'efficacité des filières de traitement des eaux urbaines. Les différents travaux, initiés pour répondre à ces problématiques, ont été menés en étroite collaboration avec la Direction du Développement et de la Prospective (DDP) du SIAAP. De plus, cette thèse a permis d'initier ou de confirmer des collaborations avec l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) du CNRS Lyon, le Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement (LBE) de l'INRA Narbonne et le Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris (LCPP). Enfin, la cellule technique ainsi que deux autres doctorants du LEESU - Steven Deshayes et Sifax Zedek - ont été impliqués dans les campagnes de mesure mise en place pour répondre aux deux dernières problématiques.

Ce manuscrit se structure autour de trois chapitres. Chaque chapitre peut être lu séparément des autres. Une structure commune a néanmoins été adoptée pour les trois chapitres avec une synthèse bibliographique, une présentation des résultats sous forme d'articles, suivi d'une conclusion.

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

1. La première partie est une synthèse bibliographique permettant de faire un bilan des connaissances actuelles sur les différents procédés d'épuration des eaux, sur leur

efficacité vis-à-vis des polluants prioritaires et émergents, et sur les mécanismes d'élimination mis en jeu.

2. La seconde partie synthétise les données récentes acquises dans le cadre d'OPUR sur les micropolluants en STEP et permet de fournir une vision claire de l'élimination d'un large panel de polluants prioritaires et émergents (n = 104) par les filières boues activées et biofiltration. Une double comparaison à l'échelle procédé puis filière est effectuée dans cette partie.

Article 1 : Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? R. Mailler, J. Gasperi, V. Rocher, S. Gilbert-Pawlik, D. Geara-Matta, R. Moilleron, G. Chebbo. *Environmental Science and Pollution Research 2014*, 21 (8): 5379-90.

3. La troisième partie s'intéresse à la qualité des rejets de STEP du SIAAP vis-à-vis des PPHs et de quelques autres micropolluants émergents.

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

1. La première partie est une synthèse bibliographique des connaissances actuelles sur le sujet. Elle aborde les différents procédés, les rendements d'éliminations et les processus impliqués dans les filières de traitement des boues.

2. La seconde partie présente les résultats obtenus lors de campagnes de mesure de 117 micropolluants réalisées sur les filières de traitement des boues du SIAAP. La contamination des BRU par les métaux, les COVs, les pesticides, les PBDEs, les PCBs, les alkylphenols et les HAPs est dans un premier temps présentée. Ensuite, l'élimination de ces composés par centrifugation, digestion anaérobie, séchage thermique et cuisson suivie de filtration presse est étudiée.

Article 2 : Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. R. Mailler, J. Gasperi, V. Rocher, G. Chebbo. *Waste Management 2014*, 34 (7): 1217-26.

3. La troisième partie présente les résultats de campagnes similaires, effectuées sur 70 micropolluants émergents, dont 12 communs à la partie 2, tels que les résidus pharmaceutiques, les hormones, les acides perfluorés, les LAS, les alkylphenols et les phtalates. Ici, la contamination des BRU et des centrats et condensats, issus de la centrifugation et séchage thermique, par ces composés est présentée (article 3).

Article 3 : Fate of emerging and priority micropollutants during the sewage sludge treatments: case study of Paris conurbation. Part 1: Contamination of the different types of sludges, condensed and centrifuged water. R. Mailler, J. Gasperi, D. Patureau, E. Vulliet, S.

Deshayes, V. Eudes, S. Guerin, R. Moilleron, G. Chebbo, V. Rocher. *Waste Management 2015*, (Soumis).

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

1. La première partie constitue une synthèse bibliographique sur l'adsorption des micropolluants par le charbon actif. Les bases de la théorie de l'adsorption, les connaissances actuelles sur le processus d'adsorption et les quelques études présentant l'efficacité du charbon actif pour éliminer les micropolluants des rejets de STEP y sont décrits.

2. La seconde partie présente les travaux effectués à l'échelle pilote industriel dans le cadre de cette thèse. Ainsi, le traitement des rejets de STEP par charbon actif en lit fluidisé est étudié grâce au pilote CarboPlus® installé à la STEP de Seine Centre. Dans un premier temps, son efficacité pour éliminer 113 micropolluants organiques, dont 54 PPHs, dans sa configuration charbon actif en poudre est présentée. Dans un second temps, son efficacité vis-à-vis des mêmes composés dans sa configuration charbon actif micro-grain est étudiée puis comparée à la précédente.

Article 5 : Study of a large scale powdered activated carbon pilot: removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plants effluents R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet, S. Deshayes, S. Zedek, N. Cartiser, C. Cren-Olivé, V. Eudes, A. Bressy, E. Caupos, R. Moilleron, G. Chebbo, V. Rocher. *Water Research 2015*, 72 (0): 315-330.

Article 6 : Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plants discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale. R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet, A. Buleté, E. Vulliet, S. Deshayes, S. Zedek, C. Mirande-Bret, V. Eudes, A. Bressy, E. Caupos, R. Moilleron, G. Chebbo, V. Rocher. *Science of The Total Environment 2015*, accepté.

3. La troisième partie présente les travaux effectués à l'échelle laboratoire afin de mieux comprendre le processus de sorption des micropolluants sur charbon actif en eaux usées. Le rôle de la structure du charbon, l'impact de la matière organique et du chlorure ferrique, l'influence des paramètres opératoires comme le temps de contact et la dose de charbon sont notamment abordés.

Article 7 : Elimination des polluants émergents dans les rejets de STEP - Partie 2 - Etude expérimentale des processus de sorption sur le charbon actif. R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet, C. Derome, A. Buleté, E. Vulliet, A. Bressy, G. Varrault, G. Chebbo, V. Rocher. *Techniques Sciences et Méthodes 2015*, sous presse.

Enfin, les principaux résultats obtenus au court de cette thèse, ainsi que les retombées opérationnelles et les perspectives de recherche, déjà initiées ou non, sont présentés dans la conclusion générale de ce manuscrit.

Chapitre I : Filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines

1 Introduction

La contamination des eaux usées par de nombreux polluants prioritaires (EC 2013) et émergents, comme les métaux, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), les polybromodiphényléthers (PBDEs), les polychlorobyphényles (PCBs), les pesticides, les composés organiques volatils (COVs), les phtalates, les alkylphénols, les résidus pharmaceutiques et hormones (PPHs), et les produits de soins personnels (PCPs), a été démontrée depuis plusieurs années (Clara *et al.* 2007, Heberer 2002, Loos *et al.* 2013, Rogers 1996).

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

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

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

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

Pour répondre à ces questions, ce chapitre se struture en trois parties.

La première correspond à une synthèse bibliographique portant sur l'élimination des micropolluants par les filières conventionnelles de traitement des eaux usées. Elle présente notamment les différents types de traitements et les principaux procédés d'épuration utilisés, leur efficacité vis à vis des paramètres globaux de qualité de l'eau et les abattements en micropolluants observés dans la littérature. Cette synthèse n'intègre pas les récents travaux d'OPUR, qui sont présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

La seconde partie est une synthèse des résultats des récents travaux d'OPUR sur les STEP. En effet, les chercheurs du programme OPUR ont initié depuis 2007 un partenariat avec les équipes de la Direction du Développement et de la Prospective (DDP) du SIAAP pour

l'étude des micropolluants en STEP afin de bien caractériser leur présence et leur évolution au sein des filières de traitement du SIAAP, plus gros syndicat d'assainissement d'Europe (9 millions d'habitants). Ces études avaient pour objectif d'évaluer pour de nombreux contaminants, les efficacités de quatre procédés primaires (décantation et décantation physico-chimique lamellaire) et biologiques (boues activées et biofiltration). La synthèse proposée (article 1) permet également une comparaison des performances à l'échelle du procédé et à l'échelle de la filière, en normalisant les abattements à la quantité d'azote éliminée par la STEP, paramètre crucial dans le dimensionnement des filières de traitement. Ces différentes études ont permis de s'intéresser notamment aux alkylphénols et PBDEs (Gilbert 2011), aux parabènes et au triclosan/triclocarban (Geara-Matta 2012), et à l'ensemble des polluants prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (EC 2013), par des screenings en différents points de la file de traitement. Ces screening ont été pour partie valorisés (Gasperi *et al.* 2008b, Gasperi *et al.* 2010), d'autres à valoriser (screening large réalisé en 2011). Ces études s'inscrivaient individuellement dans des actions de recherche plus larges sur ces familles de polluants.

Article 1 : Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? R. Mailler, J. Gasperi, V. Rocher, S. Gilbert-Pawlik, D. Geara-Matta, R. Moilleron, G. Chebbo. *Environmental Science and Pollution Research 2014*, 21 (8): 5379-90.

La vision « génie des procédés » adoptée dans cet article afin d'interpréter les résultats fournit aux opérationnels et aux gestionnaires du monde de l'épuration une vision claire et pertinente de l'impact des traitements sur la contamination des eaux usées en micropolluants, là où beaucoup d'études se concentrent sur une vision strictement « chimie » de la problématique.

Enfin, la dernière partie est une analyse de la qualité des eaux de rejet du SIAAP. Ce travail s'appuie sur les résultats acquis en amont du traitement tertaire étudié dans cette thèse (procédé CarboPlus® présenté chapitre 3). Il s'appuie également sur des campagnes de mesure réalisées sur deux types d'effluents à la STEP de Seine Aval (1 700 000 m^3/j), plus grande STEP d'Europe, sur le même panel de molécules (PPHs).

2 Synthèse bibliographique

2.1 Filières conventionnelles de traitement des ERU

Une STEP est composée de différentes filières de traitement permettant d'intervenir à différentes échelles sur la pollution dissoute et particulaire (colloïdes et matières en suspension) (Figure I-1). Le traitement se décompose classiquement en quatre grandes étapes (Gaïd 2008) :

- *Prétraitement :* il s'agit d'un premier traitement mécanique ou physique permettant d'éliminer les contaminants faciles à séparer de l'eau pouvant comporter un dégrillage (filtration grossière), un déshuilage/dégraissage, un dessablage ;

- *Traitement primaire :* cette étape permet l'élimination de la pollution particulaire composée des matières en suspension (MES) et des colloïdes. La plupart du temps, ce processus est facilité par l'ajout de coagulant et flocculant afin de former des amas de matière particulaire (flocs) de poids plus importants qui décantent beaucoup plus facilement et rapidement ;

- *Traitement secondaire ou biologique :* à ce niveau de traitement, la pollution particulaire est majoritairement éliminée mais pas la pollution dissoute. Pour y remédier, des procédés biologiques sont mis en place (boues activées, biofiltration, bioréacteur à membrane - BRM, lagunage) dont le principe est le traitement par une flore bactérienne biodégradant ces molécules. Cette filière permet également d'améliorer encore le traitement de la pollution particulaire par rétention dans les ouvrages, même si son but principal est l'élimination de la pollution carbonée, azotée et phosphorée.

- *Traitement des boues :* les différents procédés précédents entraînent la production de boues, notamment les filières primaire et biologique. Ces déchets ne sont pas valorisables en l'état (épandage agricole, production d'énergie), une filière spécifique de traitement a donc été développée.

Une cinquième étape de traitement peut être ajoutée, même s'il ne s'agit pas du tout de la configuration générale. Dans le contexte actuel de durcissement des législations en micropolluants et d'anticipation de la part des gestionnaires, cette filière connaîtra probablement un essor assez important dans les années à venir.

- *Traitement tertiaire :* il est composé de procédés d'affinage faisant généralement partie de trois familles, les procédés membranaires, les procédés d'adsorption (dont le CAP) et les procédés d'oxydation (ozonation, ultraviolet, chloration).

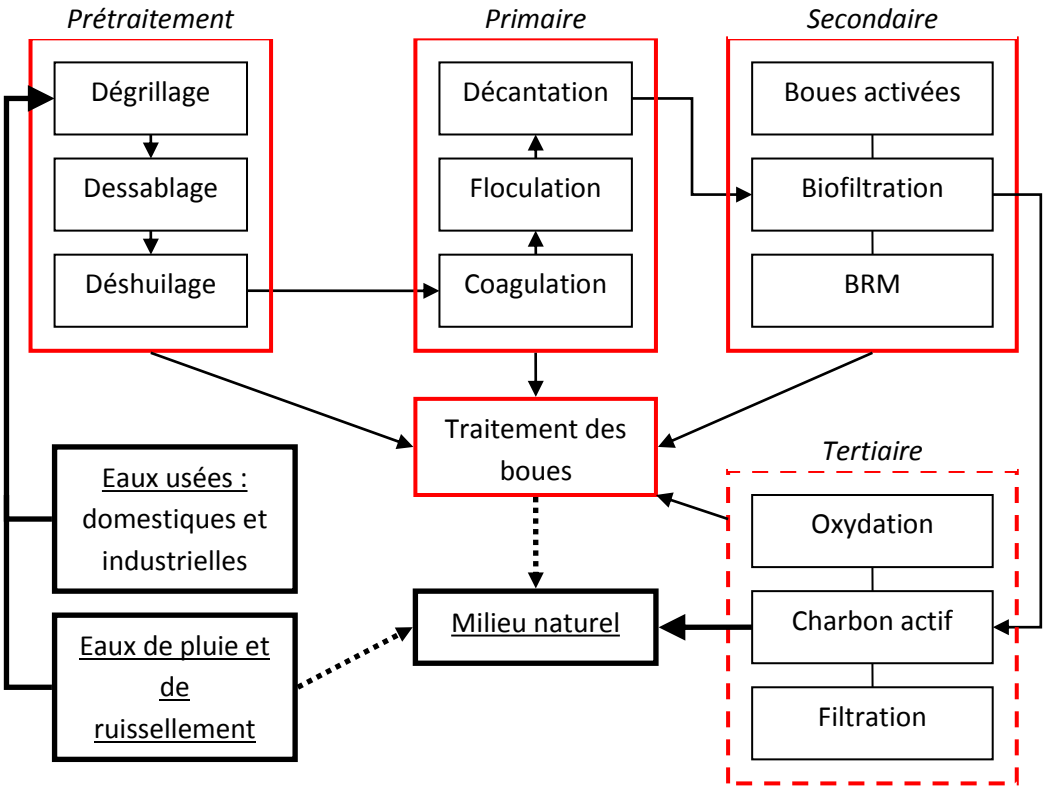


Figure I-1 : Schéma de principe du processus de traitement des ERU

Dans la littérature, de nombreuses informations sur l'élimination des micropolluants ont été collectées notamment au cours du traitement conventionnel de l'eau (prétraitement, primaire, biologique). Cependant, les informations disponibles ne sont pas aussi fournies pour les procédés avancés plus novateurs comme le BRM ou la filière tertiaire, et pour la filière boue.

2.2 Le traitement primaire

2.2.1 Les procédés existants

La filière primaire a pour objectif l'élimination des MES et de la pollution colloïdale. Cette étape est la plus classique dans les STEP. On distingue les procédés de décantation classique et physico-chimique. Le système de décantation en lui-même peut être lamellaire ou conventionnel.

a) Décantation classique

Le phénomène de décantation est directement régit par la vitesse de Hazen ou vitesse ascensionnelle, puisque toute particule ayant une vitesse de sédimentation supérieure à celle-ci sera retenue par l'ouvrage (Gaïd 2008). Elle se définit par le débit traversant l'ouvrage divisé par la surface du décanteur. Il suffit alors de se placer dans une configuration où la vitesse de Hazen est assez faible pour permettre aux particules de décanter, et donc sélectionner une surface assez grande pour cela. Dans cette configuration, la surface réelle du décanteur est la même que la surface disponible pour la décantation. Il existe différents types de décanteurs classiques dont le sens d'écoulement et la disposition adoptée pour l'évacuation des boues

diffèrent. On distingue alors le décanteur horizontal avec raclage des boues, du décanteur cylindro-conique et du décanteur circulaire à raclage de boues.

b) Décantation physico-chimique

Alors que les MES décantent naturellement, les colloïdes sont relativement stables et il est nécessaire de les déstabiliser pour modifier leur état physique, par ajout d'un coagulant comme le chlorure ferrique ($FeCl_3$) ou le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$), dans un réacteur agité à brassage rapide. L'ajout d'un flocculant (polymère) permettra ensuite d'agglomérer l'ensemble en flocs décantables. L'ajout de ces réactifs augmente fortement la qualité du traitement (Gaïd 2008). Le coagulant réagit également avec les ions phosphates (PO_4^{3-}) présents dans l'eau, pour former des précipités ($FePO_4$ ou $AlPO_4$), et élimine ainsi une partie de la pollution phosphatée (Canler et Perret 2007).

c) Décantation lamellaire

La décantation lamellaire s'appuie sur l'ajout de lamelles au cœur du décanteur afin d'augmenter la surface projetée au sol artificiellement et améliorer la décantation sans pour autant augmenter la taille de ce dernier. Ces lamelles doivent permettre d'apporter une surface projetée au sol maximale tout en permettant aux particules qui les percutent de glisser vers le sol sous l'effet de la pesanteur, d'où leur inclinaison (Canler et Perret 1994). Généralement l'angle d'inclinaison par rapport à l'horizontale est de 45 à 60° et l'espacement entre les plaques de 10 à 20 cm (Boeglin 2002). Le principal avantage de la décantation lamellaire réside dans sa compacité par rapport à un décanteur classique, ce qui est très intéressant notamment en zones fortement urbanisées comme l'agglomération parisienne.

Différents procédés clés en main de décantation physico-chimique lamellaire existent, mais les plus répandus en STEP sont les procédés Actiflo® d'OTV et Densadeg® de Degrémont (Figure I-2). Leur principe général est le même : un réacteur de coagulation, suivi d'un réacteur de flocculation, puis d'un bassin de décantation lamellaire.

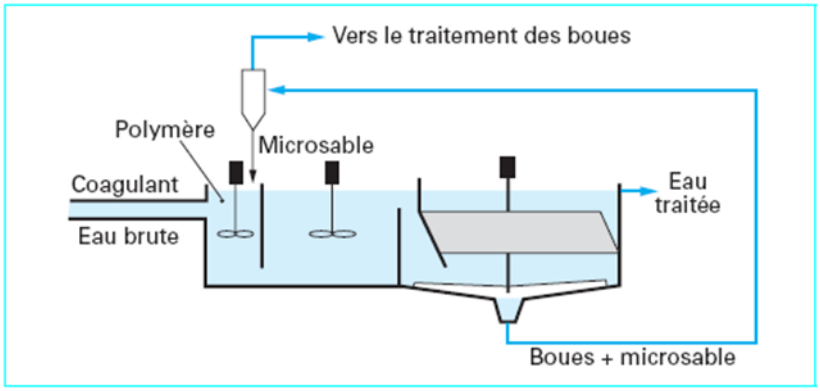


Figure I-2 : Schéma du procédé de décantation physico-chimique lamellaire Densadeg® (Gaïd 2008)

La différence entre les deux procédés réside principalement dans l'ajout de micro-sable en plus du polymère au sein du procédé OTV, censé augmenter la surface d'échange et donc améliorer la flocculation. Le micro sable permet de lester les flocs. Cela permet l'application d'une vitesse de passage plus élevée. Une autre différence notable est la présence d'une

chambre de pré décantation, ou épaississement, dans le procédé Degrémont. Dans ces deux procédés, les boues décantées sont réinjectées afin de favoriser la formation de particules plus grosses qui décantent plus rapidement. Cette recirculation permet d'améliorer la capture des MES fines et procure une meilleure flocculation (Canler et Perret 2007).

2.2.2 Processus d'abattement au sein des traitements primaires

Le processus principal d'abattement des micropolluants dans un procédé primaire est la rétention des particules sur lesquelles il y a sorption. En effet, la décantation des MES permet de retenir une part importante des polluants hydrophobes et adsorbables (Byrns 2001, Gasperi *et al.* 2010). Les principales voies de sorption sur les particules proviennent des relations d'hydrophobicité ou d'interactions électrostatiques avec les particules (adsorption) (Carballa *et al.* 2005).

Dans le cas d'une décantation physico-chimique, l'ajout d'un coagulant permet de déstabiliser certaines molécules dissoutes dans l'eau. L'ajout d'un polymère organique (flocculant), dans un bassin à agitation lente, provoquera par la suite l'agglomération des colloïdes déstabilisés autour de celui-ci, les rendant facilement décantables. Les mécanismes d'agrégation des particules et colloïdes provoqués par la coagulation-flocculation sont multiples et représentent une combinaison de la neutralisation de charges, l'adsorption, le piégeage et la complexation en matières insolubles avec les ions du coagulant (Duan et Gregory 2003). Etant donné les interactions existant entre les colloïdes et les micropolluants (Alexander *et al.* 2012), une élimination partielle de certains composés peut être attendue par la coagulatio-flocculation, mais ce phénomène reste mal connu.

Enfin, on peut considérer qu'une volatilisation résiduelle peut potentiellement avoir lieu dans ces procédés en cas de bassins ouverts, permettant aux molécules volatiles de passer en partie dans le compartiment atmosphérique, mais ce processus ne semble pas être significatif dans l'élimination globale des polluants. La volatilisation des micropolluants volatils a d'ailleurs été identifiée comme un processus d'élimination ayant lieu au sein des STEP (Mozo *et al.* 2012, Pomiès *et al.* 2013), mais plutôt au cours des traitements biologiques à aération.

En conclusion, la rétention des particules sur lesquelles les polluants sont sorbés semble être le mécanisme principal d'élimination des micropolluants dans un ouvrage de traitement primaire. Il peut potentiellement être favorisé par la coagulation/flocculation.

2.2.3 Efficacité des traitements primaires

a) Paramètres globaux de la qualité des eaux usées

Quelle que soit la configuration du décanteur, la coagulation-flocculation-décantation permet d'atteindre des abattements de 70-90% en MES, 50-75% en DCO (demande chimique en oxygène), 55-80% en DBO_5 (demande biologique en oxygène à 5 jours), 10-30% en NTK (azote total Kjeldahl) et d'assurer une concentration résiduelle de sortie en phosphore total (TP) inférieure à 1-2 mg/L (Gaïd 2008). De façon similaire, (Odegaard 1992) rapportent des abattements typiques observés en Norvège avec ce procédé de l'ordre de 73% pour la DCO, 81% pour la DBO_5, 65% pour le carbone organique total, 91% pour les MES, de 94% pour le TP et 28% pour l'azote global (NGL). Ces très bonnes performances sur les MES, la DCO et

la DBO_5 sont également confirmés dans plusieurs études disponibles dans la littérature (Gasperi *et al.* 2012, Rocher *et al.* 2012, US-EPA 2003).

En comparaison, la décantation classique permet en général l'abattement de 50 à 65% des MES et de 20 à 35% de la DBO_5 (Gaïd 2008). Ainsi, il est clair que la décantation physico-chimique lamellaire est plus performante sur les paramètres globaux que la décantation classique sans réactifs.

b) Micropolluants

Il a été traditionnellement admis dans la littérature que la décantation physico-chimique était inefficace pour éliminer les contaminants organiques à l'état de traces (Alexander *et al.* 2012), même s'il faut noter que la configuration actuelle de ces procédés ainsi que les coagulants utilisés n'ont pas été sélectionnés spécifiquement dans le but d'abattre ces polluants, ce qui laisse des possibilités d'amélioration.

La sorption sur les particules représente le processus d'élimination majoritaire des micropolluants dans ce type de procédés. Ainsi il est logique que le traitement primaire permette de bien abattre les molécules hydrophobes (log $K_{OW} > 4$), qui ont tendance à se sorber sur les particules ou les boues, étant donné l'efficacité de la décantation sur l'élimination des MES.

(Gasperi *et al.* 2012) ont étudié le procédé de décantation physico-chimique lamellaire lestée de la STEP de Seine Aval. Ils ont montré que les métaux ainsi que les composés organiques très hydrophobes (log $K_{OW} > 5,5$) comme les HAPs, le DEHP, les PCBs ou les PBDEs sont très bien éliminés (> 80%) alors que les composés hydrophiles ou faiblement hydrophobes (log $K_{OW} < 4$) sont globalement faiblement abattus (< 20% ou < 50%). Les composés d'hydrophobicité intermédiaire ($4 < \log K_{OW} < 5,5$) sont plutôt moyennement abattus (entre 50 et 80%). Cependant, la variabilité des résultats dans la phase dissoute est importante d'une molécule à une autre, probablement à cause de la fraction de polluants liée ou non à la phase colloïdale.

(Alexander *et al.* 2012) ont réalisé une revue des travaux portants sur l'élimination des polluants émergents par la filière primaire de coagulation-flocculation et ont synthétisé les résultats d'abattement pour des résidus pharmaceutiques et produits de soins personnels (PPCPs), des pesticides, des HAPs ou des phtalates (Tableau I-1). Dans la famille des PPCPs, ils ont identifié une grande hétérogénéité dans l'efficacité d'élimination. Certaines molécules peuvent être abattues significativement, comme le bêtaxolol, les fragrances ou la warfarine (80%), mais la plupart sont abattues faiblement voire pas du tout, notamment les broncho-dilatateurs, la plupart des bêtabloquants et des anti-inflammatoires, ainsi que certains antibiotiques. Ainsi, parmi les molécules les plus étudiées dans les eaux usées, le diclofénac peut être éliminé de 8 à 77% en fonction du coagulant et de la configuration, l'ibuprofène à moins de 50%, le sulfaméthoxazole à moins de 33%, la carbamazépine à moins de 30% ou l'érythromycine à 33% (Alexander *et al.* 2012). De même, les hormones et les pesticides semblent résistants à ce traitement, avec des abattements inférieurs à 20% quel que soit le coagulant utilisé. Au contraire, les fragrances semblent bien réagir à ce traitement avec des abattements trouvés dans la littérature de plus de 70% pour le tonalide et plus de 60% pour le galaxolide (hydrophobes). L'ensemble de ces résultats est plutôt cohérent avec les niveaux d'hydrophobicité des molécules et leur répartition entre phase particulaire et dissoute, les molécules hydrophobes étant bien abattues du fait de l'abattement de la phase particulaire, et l'abattement résiduel des molécules dissoutes étant probablement dû à l'abattement des

colloïdes. Par contre, le DEHP est moyennement éliminé (53%) et les deux HAPs (chrysène et benzo[*a*]anthracène) sont plutôt faiblement abattus. Ceci est plutôt surprenant étant donné leur caractère fortement hydrophobe qui laisserait penser à un fort abattement.

Tableau I-1 : Abattement moyen de différentes familles de molécules par traitement physico-chimique (Alexander *et al.* 2012)

Groupe	Famille	Abattement moyen (%)	Ecart-type	Composés à abattement > 50%	n*
Résidus pharmaceutiques	Analgésiques/anti-inflammatoires	35	23	Acétaminophène, diclofénac	7
	Antibiotiques	39	22	Minocycline, meclocycline-sulfosalicyclate, chlortétracycline, democlocycline	6
	Bêtabloquants	34	25	Doxazosine, bêtaxolol	2
	Cardiaques	64	24	Clopidogrel, hydro-chlorothiazide, warfarine	2
	Psychiatriques	32	39	Chlordiazepoxide, zolpidem, bromazépam	6
	Stimulants	34	34	Amphétamine	3
	Pulmonaires	6	7	-	1
	Hypolipémiants	26	15	-	2
Muscs		77	10	Tonalide, galaxolide, celestolide	1
Hormones		19	12	-	3
Pesticides		30	13	-	2
HAPs		30	5	-	1
Phtalates		49	4	DEHP	1

n : nombre de références.

Bien que l'hydrophobicité soit un paramètre crucial dans l'abattement des micropolluants par la filière primaire, expliquant le comportement de beaucoup de molécules, une corrélation claire entre le log K_{OW} et l'abattement, montrant que ce paramètre est le seul facteur explicatif, n'existe pas. Certaines molécules hydrophiles sont bien abattues (bêtaxolol) alors que des molécules hydrophobes sont faiblement abattues (bezafibrate). Ainsi, les propriétés physico-chimiques des molécules, le pH, l'alcalinité, la température, le type de coagulant ou sa dose peuvent également expliquer les résultats (Alexander *et al.* 2012).

(Manoli et Samara 2008) ont montré pour 15 HAPs qu'ils étaient abattus à des taux compris entre 30 et 70% par la décantation classique, notamment le chrysène à 55%, les benzo[*b*] et benzo[*k*]fluoranthènes à 50% et le naphtalène à 30%.

Le programme AMPERES a également permis de déterminer l'efficacité des traitements primaires de STEP de différentes tailles (de 300 à 700 000 EH) sur un large panel de micropolluants. (Choubert *et al.* 2011) ont déterminé que la décantation classique ou physico-chimique permettait un premier abattement d'un tiers des molécules testées (20 substances prioritaires + 73 émergentes) pour lesquelles il est possible de calculer une efficacité. Les substances sorbables, comme les PBDEs, les chloroalcanes, les HAPs et plusieurs métaux (dont Al, Cu, Zn et Pb) sont particulièrement bien éliminées avec des abattements supérieurs à 70%. Les auteurs ont également déterminé que pour la majorité des molécules, l'abattement du traitement primaire était inférieur à celui du traitement secondaire biologique d'au moins 30%. Ces résultats d'abattements sont en accord avec l'analyse de la littérature effectuée par (Ruel *et al.* 2008) sur les substances prioritaires de la DCE, ainsi que l'étude de (Gasperi *et al.* 2012).

2.3 Le traitement biologique

Le traitement secondaire consiste classiquement en une épuration biologique intervenant après le traitement primaire. Ces procédés ont pour but d'éliminer la pollution biodégradable des eaux, et notamment les pollutions carbonées, azotées et phosphorées. Les différents procédés biologiques existants sont présentés dans la suite de cette partie. Il s'agit de la biofiltration, le traitement conventionnel à boues activées et le BRM.

2.3.1 Les procédés biologiques

a) Procédés à culture libre : boues activées et BRM

Les deux technologies font partie de la famille des procédés à culture libre, c'est à dire où l'on provoque le développement d'une culture bactérienne dispersée sous forme de flocs au sein du milieu (Gaïd 2008). C'est cette culture bactérienne qui dégrade la pollution par des réactions de métabolisation, où le polluant est la source de carbone et d'énergie, et de cométabolisation, où le polluant est transformé mais n'est pas la source d'énergie.

Les procédés à culture libre ont en commun la présence d'un bassin brassé dont le but est de maintenir en suspension la culture, dans des conditions aérobies (maintien d'un taux d'oxygène élevé), anaérobies (absence d'oxygène mais présence de nitrates) ou anoxies (absence d'oxygène et de nitrates).

- *Boues activées*

L'application principale de cette famille est le traitement par boues activées. Les boues activées sont composées d'un mélange de biomasse, de matières minérales en suspension et de matière organique non dégradable (Chocat 1997). Quel que soit le type de traitement souhaité (traitement du carbone, azote ou phosphore), il contient toujours les éléments suivants (Figure I-3) :

1. Un bassin d'aération où l'eau est mise en contact avec la culture bactérienne,
2. Un clarificateur où l'eau est séparée des flocs de boues,
3. Une recirculation des boues permettant le maintien de la concentration nécessaire de boues dans le bassin d'aération,
4. Une extraction de l'excès de boues qui n'est pas recirculé.

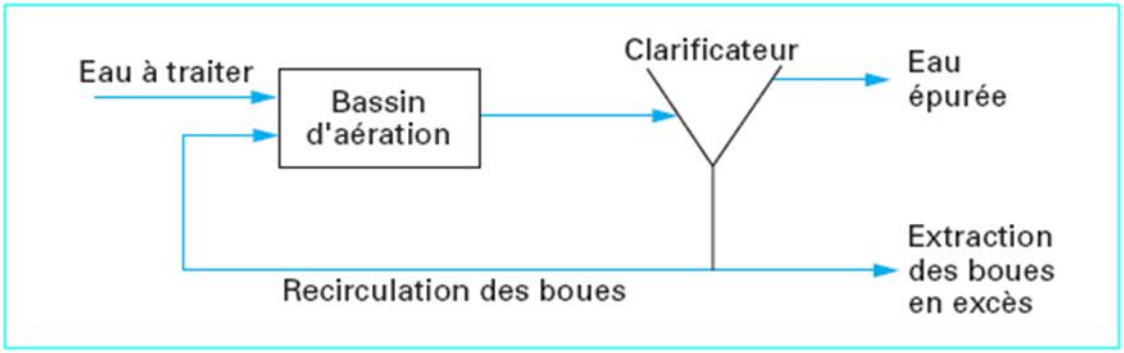


Figure I-3 : Schéma général d'un procédé à boues activées (Gaïd 2008)

Le bassin d'aération permet l'élimination de la pollution carbonée. L'étape de nitrification (transformation des composés azotés en nitrates) se fait également en milieu aérobie. Si l'objectif est de traiter complétement l'azote, des zones anoxies sont nécessaires pour la dénitrification (conversion des nitrates en azote gazeux). L'apport de nitrates en zone anoxie est réalisé par recirculation des boues mixtes du bassin d'aération vers la zone anoxie. Enfin, pour une élimination biologique du phosphore, une alternance de zones aérobies et anaérobies est requise. En effet, la déphosphatation biologique repose sur un phénomène de relargage de phosphore en zone anaérobie et de suraccumulation en zone aérobie. Pour cette étape, une quantité importante de matière organique facilement assimilable est nécessaire pour la croissance des bactéries (Gaïd 2008). Aussi, la zone anaérobie est généralement placée en amont des bassins d'aération, et il arrive qu'il soit nécessaire d'ajouter artificiellement une source de carbone comme du méthanol.

Dans un traitement à boues activées, le facteur limitant du dimensionnement est l'étape de séparation par clarificateur. En effet, l'expérience a montré que, pour des charges massiques trop élevées, la décantation des boues est mauvaise et qu'elle dépend de la nature du substrat (Boeglin 1998).

Les applications à boues activées peuvent être classées en différentes catégories en fonction de la charge massique, la charge volumique et la concentration des boues dans le bassin permettant d'obtenir une décantation convenable (Tableau I-2). De façon générale, moins la charge appliquée est importante, plus le traitement aux boues activées est efficace.

Tableau I-2 : Les différentes catégories de procédés à boues activées

Caractéristiques	Aération prolongée	Faible charge	Moyenne charge	Forte charge	Très forte charge
Charge massique [kgDBO_5/(kgMVS.j)]	< 0,08	0,08 à 0,25	0,25 à 0,5	0,5 à 1	> 1
Charge volumique [kgDBO_5/(m^3.j)]	< 0,32	< 0,4	0,8 à 0,1	1 à 1,5	> 5
Age de boues (j)	> 18	13 à 18	3 à 7	1 à 3	0,3 à 0,7
Concentration de boues (kg/m^3)	4 à 6	3 à 5	3 à 4	2 à 3	< 3
Rendement DBO_5	> 90% nitrification possible	90% nitrification possible	80 à 90%	< 80%	

A la fin des années 1970, les deux-tiers des nouvelles constructions de STEP en France étaient des stations à aération prolongée (Chocat 1997).

- *BRM*

Le BRM est une évolution du procédé à boues activées. Il est basé sur le couplage du traitement biologique dégradant la pollution et du traitement physique de séparation membranaire par ultra ou microfiltration (diamètres de pores entre 0,05 et 0,5 µm) (Gaïd 2008).

Le principe de la partie biologique est le même qu'un traitement à boues activées classique, seule la séparation change. Contrairement au procédé conventionnel à boues activées, la séparation est effectuée par une membrane, ce qui permet la rétention totale de la biomasse dans le réacteur (Weiss et Reemtsma 2008). En outre, elle permet une désinfection parfaite de l'effluent et donne une qualité de sortie de l'eau très stable. Dans sa version la plus récente, le BRM intègre la membrane à l'intérieur du bassin d'aération, elle est donc immergée, ce qui

permet une compacité importante et une réduction des coûts (Gaïd 2008). On distingue ainsi BRM à boucle externe et BRM à membrane immergée. La Figure I-4 montre le schéma de principe simplifié d'un système biologique à membrane immergée.

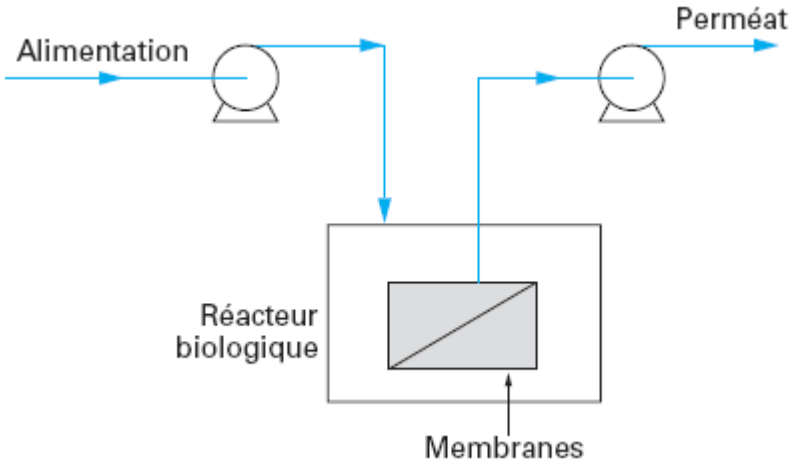


Figure I-4 : Schéma de principe d'un bioréacteur à membrane immergée (Gaïd 2008)

La rétention complète de la biomasse permet d'améliorer l'efficacité de traitement puisque le choix des paramètres opératoires du bassin d'aération n'est plus limité par la contrainte de décantabilité. En effet, cela permet de fonctionner à des concentrations en biomasse plus importantes (MES dans la liqueur mixte de 10 à 20 g/L), apportant une activité biologique par unité de volume supérieure. De même, l'âge de boues (SRT) est beaucoup mieux maîtrisé et plus important dans un BRM par rapport à un traitement conventionnel, permettant à la biomasse spécialisée à développement lent de se développer et éliminer les matières difficilement biodégradables (Rosenberger *et al.* 2002, Weiss et Reemtsma 2008). Ces bactéries sont généralement éliminées ou n'ont pas le temps de se développer dans un traitement à boues activées conventionnel (De Wever *et al.* 2007). Ce paramètre est crucial puisqu'en plus de la diversité de la biomasse, le SRT détermine la quantité de bactéries prédominantes dans la biomasse active et leur activité enzymatique. Enfin, la configuration à membrane permet un choix indépendant du temps de rétention hydraulique (HRT) et du SRT, puisque la forte concentration de boues au sein du réacteur implique des cinétiques de réactions plus rapides conduisant à la possibilité de fonctionner à des HRT plus courts (Delgado 2009, Gaïd 2008). Ce procédé se développe fortement, notamment en Europe, avec des flux typiques constatés en fonctionnement à long terme de l'ordre de 5 à 20 L/h/m^2 (Delgado 2009). Il entraîne par ailleurs une réduction de la production de boues (Visvanathan *et al.* 2000).

Un inconvéniant majeur de ce procédé est le colmatage de la membrane de filtration. La membrane étant un matériau organique poreux, ce colmatage a plusieurs sources : la précipitation de molécules, l'adsorption de composés organiques et le développement des microorganismes sur la membrane (biofouling). La diminution des performances induite par le colmatage pose un problème important, car il induit une diminution des performances et une dégradation de la membrane (Visvanathan *et al.* 2000). C'est pourquoi des stratégies de prévention ont été mise en place : le contrôle des paramètres opératoires (faible pression, forte turbulence et filtration intermittente), les rétro lavages (à l'air ou l'eau) et les lavages chimiques. Cependant lorsque la membrane est trop dégradée, il est nécessaire de la remplacer (Gaïd 2008, Visvanathan *et al.* 2000). Par ailleurs, ce procédé nécessite encore aujourd'hui des investissements importants, et les coûts de fonctionnement sont plus importants que pour les autres procédés biologiques (maintenance, coût de la membrane) (Visvanathan *et al.* 2000). Les

avantages et inconvénients théoriques d'un BRM par rapport à un traitement plus classique sont présentés dans le Tableau I-3. Ceux-ci sont extraits de Jaillet *et al.* (2003) et peuvent être à nuancer selon les cas et applications.

Tableau I-3 : Avantages et inconvénients du BRM par rapport à un traitement aux boues activées (Jaillet *et al.* 2003)

Avantages	Inconvénients
- Qualité de l'eau en sortie - Flexibilité d'opération - Compacité - Biodégradation avancée - Quantité de boues produite - Désinfection et contrôle des odeurs	- Colmatage de la membrane - Coûts d'investissement et opératoires

b) Procédé à culture fixée : la biofiltration

La biofiltration est un procédé à culture fixée sur un matériau granulaire fin (quelques millimètres de diamètre) permettant la concentration de la biomasse et qui s'est développé dans les années 80. L'épuration se fait de façon biologique (culture bactérienne) mais également de façon physique par l'action filtrante du lit support (Gaïd 2008, Gilbert 2011). Ainsi, le traitement et la séparation se font dans le même ouvrage.

Son principe consite à faire passer le débit d'eau à traiter à travers une colonne garnie de matériau granulaire qui d'une part possède une granulométrie assez faible pour obtenir une filtration satisfaisante des MES, d'autre part permet à la biomasse de s'accrocher et de se développer facilement. La technique permet de concentrer une biomasse active, ce qui accroît les cinétiques d'élimination de la pollution et élimine davantage de pollution par unité de volume (Gaïd 2008). L'oxygène nécessaire à la biomasse pour dégrader les polluants est injecté dans le biofiltre sous forme de bulles. La Figure I-5 décrit deux types de biofiltres, Biostyr® d'OTV en configuration nitrification/dénitrification, et Biofor® de Degrémont.

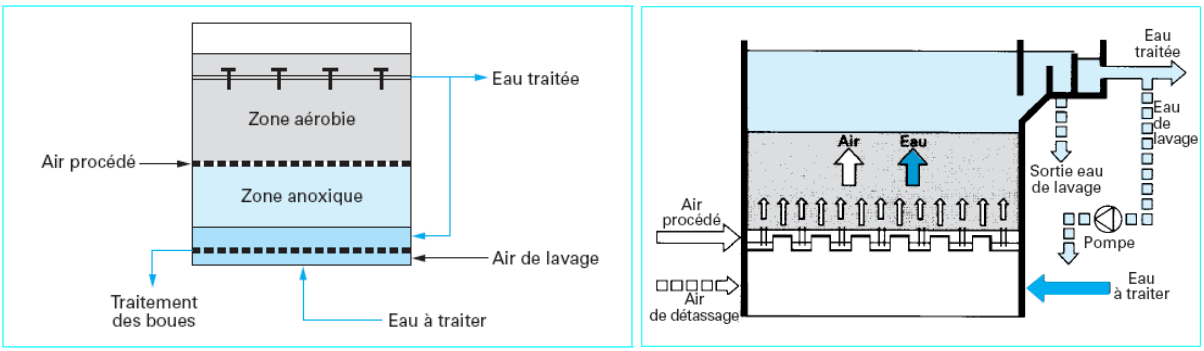


Figure I-5 : Deux exemples de biofiltres biologiques : Biostyr® et Biofor® (Gaïd 2008)

Le principal intérêt de cette technique est sa forte compacité, du fait de la grande surface spécifique du matériau support (plusieurs centaines de m^2/m^3). Cela permet d'obtenir des efficacités de traitement équivalentes aux boues activées dans un volume plus faible (Boeglin 1998).

Le fonctionnement en lit fixe entraîne un colmatage progressif à cause de la rétention des MES et du développement du biofilm. Ainsi, il est nécessaire de réaliser des lavages à l'eau ou à l'air du lit filtrant de façon périodique. Le Tableau I-4 présente les avantages et inconvénients d'un biofiltre. Ceux-ci sont extraits de Jaillet *et al.* (2003) et peuvent être à nuancer selon les cas et applications.

Tableau I-4 : Avantages et inconvénients d'un biofiltre par rapport à un traitement aux boues activées (Jaillet *et al.* 2003)

Avantages	Inconvénients
- Réacteur unique, faible emprise au sol - Capacités épuratoires importantes - Modulable et facile à mettre en régime - Pas de lessivage - Production de boues plus faible	- Colmatage = fonctionnement en cycles - Coût (instrumentation et équipement) - Temps de contact courts - Régulation O_2 difficile - Boues concentrées - Maintenance nécessaire - Nécessite un traitement amont intense sur les MES pour éviter le colmatage

2.3.2 Processus d'abattement au sein des traitements biologiques

L'épuration générale se fait selon les réactions générales suivantes : élimination du carbone, nitrification, dénitrification (Gaïd 2008, Jaillet *et al.* 2003). Le traitement de la pollution carbonée se fait en zone aérobie et consiste à transformer le carbone organique en carbone minéral (Équation I-1).

$$\boldsymbol{H_2O + Pollution\ organique + O_2 \xrightarrow[\text{décomposeurs}]{} CO_2 + H_2O + Biomasse}\ ;$$

Équation I-1

Le traitement de l'azote se fait selon deux étapes : la nitrification et la dénitrification. La première étape se fait en zone aérobie et consiste à oxyder les ions ammonium en nitrates (Équation I-2) ; la seconde se fait en zone anaérobie afin de réduire les nitrates en azote gazeux (Équation I-3).

$$N_{organique} \xrightarrow[Aération]{} NH_4{}^+ + O_2 \xrightarrow[nitrosomas]{} NO_2{}^- \xrightarrow[nitrobacter]{} NO_3{}^-\ ;$$

Équation I-2

$$NO_3 + Carbone \xrightarrow[\substack{archéobactéries \\ Anoxie}]{} N_2\ ;$$

Équation I-3

Une étape de traitement du phosphore peut être ajoutée. La mise en place d'une alternance de zones aérobie et anaérobie permet de provoquer la suraccumulation du phosphore dans les microorganismes, par des mécanismes complexes.

a) Les mécanismes d'élimination

De nombreuses études ont mis en exergue les principaux mécanismes régissant le devenir des polluants organiques au cours des traitements biologiques. Ces processus sont principalement la biodégradation, le transfert à l'atmosphère (volatilisation), la sorption sur les particules et/ou boues, la dégradation abiotique et la rétention des particules (Byrns 2001, Cirja

et al. 2008, Margot *et al.* 2011, Mozo *et al.* 2012, Pomiès *et al.* 2013, Rocher *et al.* 2011, Siegrist *et al.* 2003).

(Byrns 2001) a montré que la biodégradation, la volatilisation et la rétention des particules (sur lesquelles il y a sorption des polluants) sont les principaux mécanismes en œuvre au sein d'un traitement aux boues activées. En théorie, ces processus peuvent intervenir dans l'ensemble des procédés secondaires de traitement biologiques, c'est à dire en boues activées, biofiltration, BRM ou autre.

- *Volatilisation :*

Certaines molécules ont pour caractéristique de pouvoir passer dans le compartiment atmosphérique assez facilement, que ce soit depuis le sol ou l'eau, induisant un processus de transfert à l'air au sein des procédés biologiques. Ces molécules sont qualifiées de volatiles. Les phénomènes de transfert dans l'atmosphère, que l'on simplifiera par le terme volatilisation, peuvent être décomposés en deux catégories : la volatilisation à l'interface eau/atmosphère et le dégazage avec l'air d'aération ou stripping (Cirja *et al.* 2008, Mozo *et al.* 2012). Généralement, la volatilisation provoquée par l'aération des bassins représente la majorité de la volatilisation totale (Mozo *et al.* 2012). En effet, ce processus dépend directement de la surface de contact entre les phases liquides et solides, et la surface induite par les bulles est beaucoup plus importante que la seule surface externe. C'est pourquoi ce processus concernera principalement les molécules volatiles, mais également les molécules à volatilité intermédiaire, qui par le phénomène de dégazage par l'injection d'air dans les bassins aérés biologiques, pourront se volatiliser (Cirja *et al.* 2008, Mozo *et al.* 2012). La volatilisation aura surtout une importance en biologie aérobie et beaucoup moins en anaérobie.

- *Biodégradation/biotransformation :*

Concernant la biodégradation, il est important de noter que les faibles concentrations auxquelles les micropolluants sont présents dans les eaux impliquent la nécessité de la présence d'un autre substrat primaire pour permettre leur biodégradation. Cette dernière, comme indiqué sur la Figure I-6, se fera sous l'actions de microorganismes hétérotrophes selon deux processus distincts (Pomiès *et al.* 2013, Siegrist *et al.* 2003) :

1. *Croissance sur substrat mixte ou métabolisme :* les bactéries capables de dégrader les micropolluants les utilisent comme sources de carbone et d'énergie et procèdent à leur minéralisation totale ;

2. *Cométabolisme :* les bactéries dégradent les micropolluants mais ne s'en servent pas comme source de carbone, ce qui entraîne une dégradation/transformation partielle.

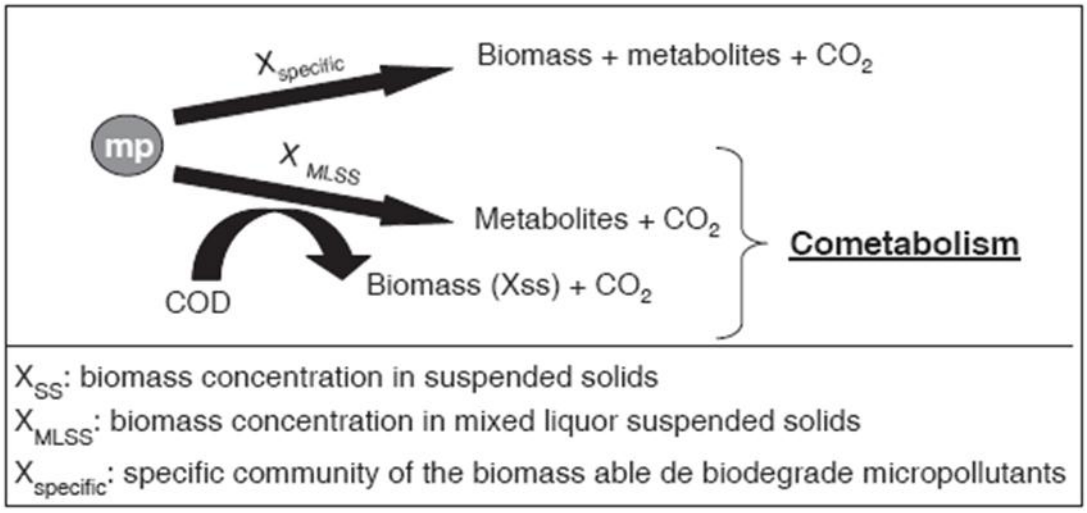


Figure I-6 : Voies de dégradation des micropolluants par la biomasse épuratrice d'un traitement biologique (Pomiès *et al.* 2013)

La croissance sur substrat mixte pourrait être qualifiée de dégradation directe et totale des molécules puisque dans ce processus elles sont la cible des enzymes, produites par une biomasse spécifique aux micropolluants, et que la minéralisation est totale (jusqu'au CO_2). Au contraire, le cométabolisme pourrait être qualifié de dégradation indirecte et incomplète puisqu'au cours de ce processus, les micropolluants ne sont pas la cible, ils sont dégradés lors la conversion de co-substrats qui sont la source de carbone des bactéries (COD ou ammonium). La dégradation des micropolluants est ici permise par l'aptitude des enzymes à dégrader différents substrats, comme les bactéries méthanotrophes connues pour oxyder les HAPs, les alcanes et les composés aromatiques. Ainsi la présence de co-substrat dans les eaux entraîne une coexistence de ces deux processus (Pomiès *et al.* 2013).

La biodégradation peut avoir lieu en conditions aérobies, anoxiques et anaérobies. En condition aérobie ou anoxique (présence de nitrates), les microorganismes peuvent transformer les composés par oxydation en composés plus simples ou les minéraliser totalement jusqu'au CO_2. Les paramètres opératoires augmentant la probabilité qu'une molécule soit dégradée sont le SRT et la température. En effet, une augmentation du SRT permet une plus grande diversification de la flore bactérienne ce qui augmente le nombre de voies métaboliques de dégradation des composés complexes (production d'enzymes spécifiques, adaptation du biofilm, etc.), et au final améliore l'élimination des micropolluants (Joss *et al.* 2008). Ainsi, on peut déterminer un SRT minimum pour les molécules biodégradables à partir duquel la diversité de la biomasse est suffisante pour que la biodégradation soit une voie d'élimination significative (Figure I-7). Ce paramètre varie en fonction de la biodégradabilité de la molécule, caractérisée par la constante de biodégradabilité k_{biol}, et de la quantité de biomasse présente (SS) (Équation I-4).

$$\frac{\partial C_{totale}}{\partial t} = k_{biol} \times SS \times C_{diss} \; ;$$

Équation I-4

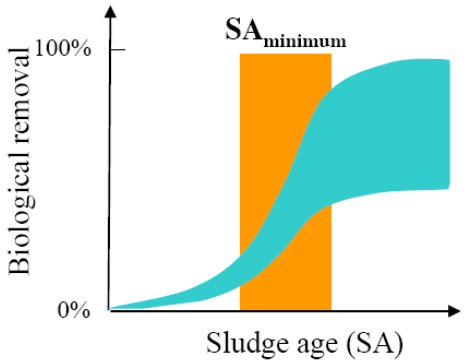


Figure I-7 : Evolution de l'activité biologique avec l'âge des boues dans un procédé secondaire (Joss *et al.* 2008)

(Ternes *et al.* 2010) ont d'ailleurs présenté les SRT minimum de plusieurs molécules biodégradables, allant de 2 à 5 jours pour l'ibuprofène et le bézafibrate, à 5 à 15 jours pour le naproxène, roxithromycine, 17-α-éthinylestradiol et iopromide. De même, la température de l'eau augmentera l'intensité d'action des bactéries, et donc favorisera la biodégradation (Cirja *et al.* 2008). La biologie à nitrification totale semble plus efficace pour abattre les micropolluants car elle est le théâtre d'une diversité de la flore bactérienne importante (Clara *et al.* 2005b, Joss *et al.* 2008, Margot *et al.* 2011).

- *Dégradation abiotique :*

Elle englobe toutes les réactions de dégradation des molécules qui ne sont pas d'origine biologiques, qu'elles soient chimique (hydrolyse ou oxydation) ou physique (photolyse) (Cirja *et al.* 2008, Iesce *et al.* 2006). Ces mécanismes peuvent se produire en théorie dans les procédés de traitement des eaux, mais dans ce cas, ils ne représentent qu'une part très limitée de la dégradation des micropolluants dans les eaux en comparaison de la biodégradation (Katsoyiannis et Samara 2005, Stangroom *et al.* 2000).

- *Sorption :*

Les deux mécanismes principaux de sorption sont l'absorption et l'adsorption (Cirja *et al.* 2008, Siegrist *et al.* 2003). L'absorption résulte de la relation d'hydrophobicité des groupements aliphatiques et aromatiques des molécules avec les membranes cellulaires lipophiles et la fraction lipidique des boues. L'adsorption résulte d'interactions électrostatiques entre les groupements à charge résiduelle positive, comme les amines NH_2, des micropolluants et la surface des microorganismes ou du biofilm, chargée négativement. De plus, d'autres mécanismes peuvent potentiellement participer à la sorption, notamment la création de ponts hydrogènes, des échanges ioniques et la complexation de surface (Radjenović *et al.* 2009).

La quantité d'une substance liée (Équation I-5) par sorption dépend essentiellement de sa concentration dans la phase dissoute (C_{diss}), de la concentration en matières en suspension (MES), ainsi que de sa constante de sorption (K_D). Cette dernière varie en fonction du type de MES (microorganismes ou matières inertes), des caractéristiques physico-chimiques de la substance (hydrophobe, hydrophile, etc.) et du type de sorption (absorption hydrophobe ou adsorption électrostatique) (Margot *et al.* 2011). Ainsi, la relation entre quantité liée ($C_{liée}$) et quantité en phase dissoute peut être représentée de façon simple par la relation linéaire suivante (Siegrist *et al.* 2003) :

$$C_{liée} = K_D \times MES \times C_{diss} \; ;$$

Équation I-5

(Joss *et al.* 2006) ont montré que les composés avec un K_D < 500 L/kg sont éliminés à moins de 10% à travers le processus de sorption sur les boues, à des productions moyennes spécifiques de boues de 200 g/m^3. Le Tableau I-5 donne les valeurs de log K_{ow} et K_D sur les boues activées pour différents micropolluants.

Tableau I-5 : Hydrophobicité et constantes de sorption sur les boues activées de différents micropolluants

Composé	log K_{ow} *	K_D (L/kg)	Référence
Acetaminophène	0,91	0,4	(Joss *et al.* 2006)
Aténolol	0,43	64	(Radjenović *et al.* 2009)
Atrazine	2,20	30 - 122	(Stevens-Garmon *et al.* 2011)
Bisphénol A	4,04	217 - 651	(Urase *et al.* 2005)
Carbamazépine	2,77	135	(Radjenović *et al.* 2009)
Ciprofloxacine	- 0,81	20 000	(Golet *et al.* 2003)
Diclofénac	4,26	118	(Radjenović *et al.* 2009)
14 HAPs	2,96 - 5,93	214 - 3 196	(Barret *et al.* 2010b)
Ibuprofène	3,84	72 - 1 265	(Urase *et al.* 2005)
Iopromide	- 0,44	11	(Joss *et al.* 2006)
Kétoprofène	3,61	16 - 429	(Urase *et al.* 2005)
LAS	5,51 - 6,55	1 000 - 3 500	(Cowan *et al.* 1993)
Norfloxacine	- 0,92	15 850	(Golet *et al.* 2003)
4-NP	5,74	15 000	(Dionisi *et al.* 2006)
Oestrone	4,31	170 - 260	(Urase *et al.* 2005)
Propranolol	2,58	366	(Radjenović *et al.* 2009)
Roxithromycine	3,00	158	(Joss *et al.* 2006)
Sulfaméthoxazole	0,79	77	(Radjenović *et al.* 2009)
Triclocarban	4,93	25 703	(Hyland *et al.* 2012)
Triclosan	4,98	3 890	(Hyland *et al.* 2012)
Cu Ni Pb Zn		13 900 3 940 5 650 6 270	(Parker *et al.* 1994a)

**Prédictions par ChemAxon (www.chemicalize.org)*

Ainsi, la rétention des matières solides (boues et particules) par un procédé de filtration ou de décantation/flottation va permettre l'élimination de la fraction sorbée des micropolluants. Comme les procédés biologiques abattent une part importante des MES présentes dans l'effluent – de l'ordre de 90% selon (Rocher *et al.* 2011) – la rétention des MES représente une voie d'élimination importante de la pollution.

b) Influence des propriétés physco-chimiques des composés

Un ensemble de paramètres et de propriétés des molécules vont faire varier l'intervention et l'importance des différents processus ; ils sont présentés ci-dessous.

- *Solubilité :*

La solubilité d'une molécule va surtout influencer la biodégradation. En effet, une molécule soluble et biodégradable sera mieux abattue par ce processus qu'une molécule moins soluble.

- *Hydrophobicité :*

L'hydrophobicité est un paramètre crucial dans le comportement d'une molécule, puisqu'elle représente la tendance d'une molécule à se trouver en phase aqueuse ou lipide. Ainsi, une molécule hydrophobe aura tendance à se sorber sur les boues et/ou particules. De plus, une molécule fortement hydrophobe sera majoritairement, et même quasi exclusivement, éliminée par sorption sur les boues. Le log K_{OW} (ou log D en tenant compte du pH) permet de bien quantifier cette caractéristique, et est en lien direct avec le processus de sorption. En effet, d'après l'étude de (Rogers 1996), trois cas de figure peuvent exister :

1. log $K_{OW} > 4$: molécule hydrophobe, le processus de sorption contribue très significativement à l'abattement ;

2. $2,5 < K_{OW} < 4$: molécule modérément hydrophobe/hydrophile, le processus de sorption contribue moyennement à l'abattement ;

3. log $K_{OW} < 2,5$: molécule hydrophile, le processus de sorption ne contribue *à priori* pas ou faiblement à l'abattement.

En réalité, certaines molécules hydrophiles peuvent également se sorber sur les boues ou particules sous l'effet d'interactions électrostatiques avec certains groupements chargés (adsorption), et le processus de sorption peut donc jouer un rôle significatif dans leur élimination (Ternes *et al.* 2004b).

(Yamamoto *et al.* 2003) ont même montré une forte corrélation entre le log K_{OW} et le devenir des micropolluants par sorption au cours des procédés biologiques. Plusieurs autres études ont confirmé la bonne élimination des composés hydrophobes par sorption au cours des traitements biologiques, alors que les composés plus polaires étaient difficilement impactés par ce processus (Byrns 2001, Carballa *et al.* 2005, Carballa *et al.* 2004).

Pour illustrer l'impact de l'hydrophobicité sur les processus d'abattement, (Boonyaroj *et al.* 2012) ont réalisé des expériences sur des BRM pilotes pour déterminer les proportions adsorbées sur les boues et biodégradées par les microorganismes, notamment du bisphénol A et du DEHP. La Figure I-8 illustre les résultats obtenus lorsqu'ils ont mis en contact de l'eau dopée avec ces polluants et des bactéries issues d'un réacteur BRM fonctionnant depuis 300 jours.

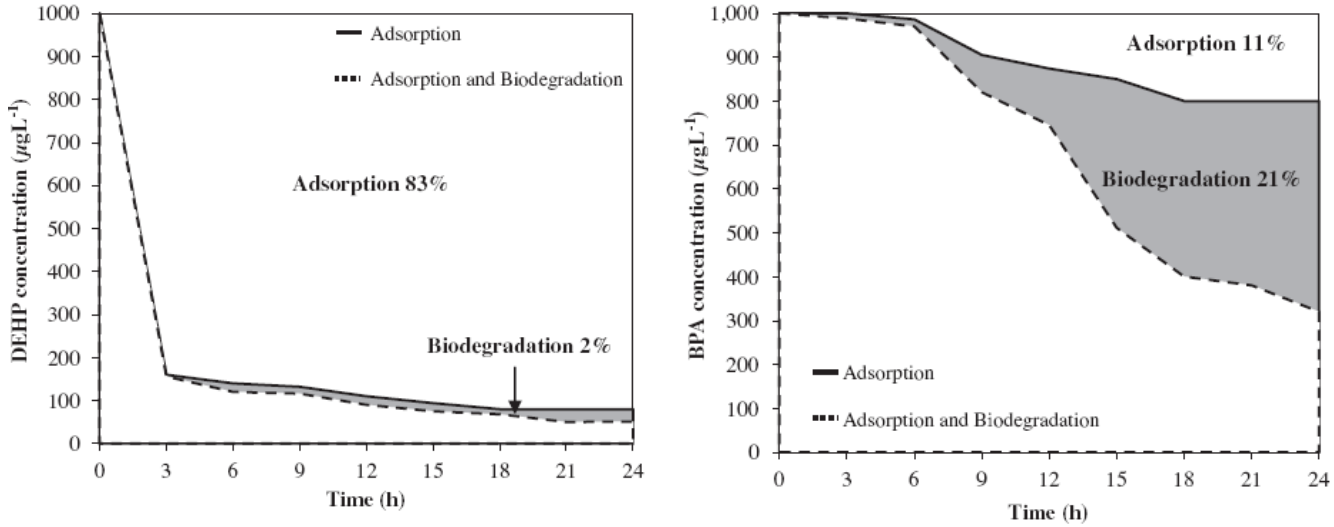


Figure I-8 : Evolution de la répartition des différents mécanismes épuratoires en traitement biologique en fonction du temps (Boonyaroj *et al.* 2012)

Le DEHP, fortement hydrophobe (log K_{OW} = 7,60), est quasi exclusivement abattu par sorption sur les boues même si une très légère biodégradation apparaît. Au contraire, le bisphénol A, hydrophobe modéré (voire faible) (log K_{OW} = 3,30), est abattu par les deux processus même si la biodégradation est plus importante.

De plus, l'hydrophobicité peut également être liée à l'importance de la biodégradation dans l'abattement, puisqu'elle joue sur la biodisponibilité des molécules (présence sous forme dissoute dans l'eau). Ainsi, (Byrns 2001) a montré à l'aide d'une modélisation en régime permanent, que les composés à log K_{OW} intermédiaire, entre 1,5 et 4, sont ceux pour qui la biodégradation représente le processus majoritaire au sein d'un traitement aux boues activées, représentant entre 60 et 90% de l'abattement total (Figure I-9). De même, il semblerait d'après ses résultats que la volatilisation n'intervienne que pour les composés hydrophiles (log K_{OW} < 2,5-3), car présents dans la phase dissoute. La Figure I-9 est extraite de son étude et montre la répartition de l'abattement en fonction des différents processus et de l'hydrophobicité, pour un traitement primaire sans biodégradation (à droite) et un traitement à boues activées (à gauche).

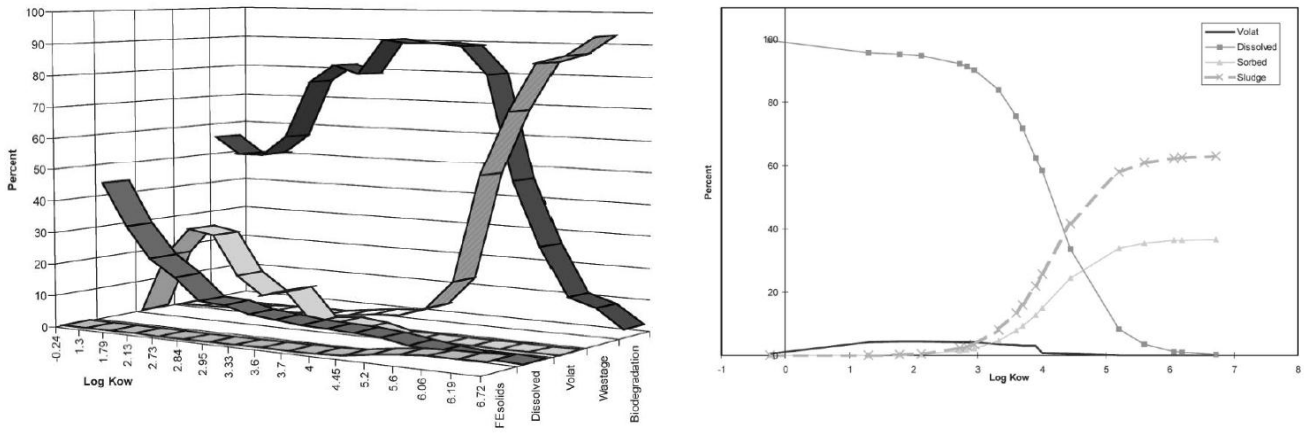


Figure I-9 : Répartition des différents mécanismes d'abattement d'un procédé à boues activées en fonction de l'hydrophobicité (Byrns 2001)

Cette modélisation nous permet ainsi de prédire quel type de comportement aura un micropolluant au sein d'un procédé biologique en fonction de son hydrophobicité.

Le pH est également un paramètre à prendre en compte avec l'hydrophobicité pour certaines molécules polaires ou polarisables, notamment des PPCPs ou des pesticides, qui peuvent exister à différents stades de protonation (formes ioniques) en fonction du pH et de leur pKa (cation, anion, acide, base). Le pH dans les eaux usées étant le plus souvent proche de 7-8, le pKa de ces molécules influencera les processus d'abattement (Figure I-10) (Cirja *et al.* 2008).

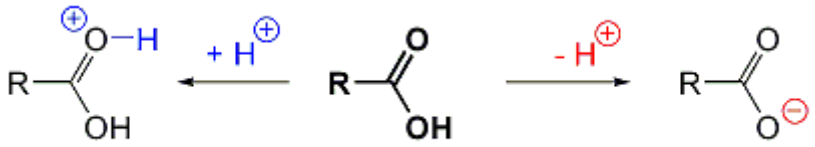


Figure I-10 : Voies de protonation d'une molécule avec groupement carboxylique (Cirja *et al.* 2008)

Ainsi, l'hydrophobicité des molécules varie avec le pH, modifiant leur log K_{OW}, qu'on désigne dès lors log D (Équation I-6). Plus le pH s'éloigne du pKa, et donc plus la molécule est chargée, plus son hydrophobicité est faible, avec un maximum atteint lorsque la molécule est neutre (de Ridder *et al.* 2010).

$$\text{Acide : } \log D = \log K_{OW} - \log(1 + 10^{pH-pKa}) \ ;$$
$$\text{Base : } \log D = \log K_{OW} - \log(1 + 10^{pKa-pH}) \ ;$$
$$\text{Neutre : } \log D = \log K_{OW} \ ;$$

Équation I-6

(Tadkaew *et al.* 2011) ont confirmé cela lors de leurs mesures, puisqu'ils ont remarqué chez les PPCPs et pesticides, que toutes les molécules dont le log D était supérieur à 3,2 étaient fortement abattues par le BRM. Ce résultat est plutôt en accord avec les conclusions de (Byrns 2001) qui avait montré qu'à des log K_{OW} supérieurs à 4 le processus de sorption était très important, et qu'entre 1,5 et 4, la biodégradation avait beaucoup d'influence.

- *Volatilité :*

La volatilisation est étroitement liée au caractère volatil des molécules, et donc le K_H. Pour les composés peu volatils, le transfert à l'atmosphère n'est pas un processus significatif à prendre en compte (Joss *et al.* 2008). Il commence à devenir significatif à des K_H compris entre 100 et 1000 (Pa.m^3/mol) (Stenstrom *et al.* 1989). (Byrns 2001) a montré que pour des K_H dans cet intervalle, la volatilisation pouvait être responsable de 20 à 60% de l'abattement des molécules. Cependant, l'intensité de ce processus dépend également de l'hydrophobicité de la molécule (log K_{OW}). En effet, à de faibles ratios K_H/K_{OW}, le composé tend à être retenu par les particules, plutôt que de passer dans le compartiment atmosphérique (Cirja *et al.* 2008). Ainsi, pour une molécule qui est volatile et plutôt hydrophile (log $K_{OW} < 4$), la volatilisation est un processus majeur dans l'abattement des micropolluants (Byrns 2001).

Pour les molécules hydrophiles, le K_H permet d'expliquer les différences d'importance de la volatilisation dans l'abattement des polluants. Ainsi, le Tableau I-6 donne pour différentes molécules l'hydrophobicité ainsi que le K_H calculées à l'aide de la Hazardous Substances Data Bank, avec les composés pour lesquelles la volatilisation a un impact significatif sur l'abattement.

Tableau I-6 : Principales caractéristiques physico-chimiques d'une sélection de micropolluants

Molécule	Famille	log K_{OW}	K_H (Pa.m^3/mol)	pKa	Biodégradabilité*
Gemfibrozil	Régulateur lipidique	4,77	NA (anion à pH 7)	4,5	Intermédiaire
Carbamazépine	Antiépileptique	2,45	$1,1.10^{-5}$	13,9	Difficilement
Diclofénac	Analgésiques	4,51	NA (ion à pH 7)	4,15	Difficilement
Ibuprofène		3,97	$1,5.10^{-2}$	5,2	Facilement
Sulfaméthoxazole	Antibiotiques	0,89	$6,4.10^{-8}$	1,6 ; 5,7	Difficilement
Bisphénol A	Perturbateurs endocriniens	3,32	$1,0.10^{-6}$	*9,59 - 11,3*	
Nonylphénol		5,71	$1,1.10^{-1}$	10,25	Facilement
Oestrone	Hormones	3,13	$3,8.10^{-5}$	*10,77*	Intermédiaire
Oestriol		2,45	$1,3.10^{-7}$	10,54	
Diuron	Pesticides	2,68	$5,0.10^{-5}$		Difficilement
Atrazine		2,61	$2,6.10^{-4}$	1,60	Difficilement
Mécoprop		3,13	$1,82.10^{-3}$	3,1 - 3,78	Difficilement
Glyphosate		-3,40	NA (ion à pH 7)	2,3 ; 5,7 ; 10,2	Intermédiaire
Benzène	COVs	2,13	$5,56.10^{2}$	/	Intermédiaire
Toluène		2,73	$6,64.10^{2}$	/	Intermédiaire
Trichlorométhane		1,97	$3,67.10^{2}$	/	Difficilement
Naphtalène	HAPs	3,30	$4,4.10^{1}$	/	
Anthracène		4,45	4,88	/	
DEHP	Phtalate	7,60	$2,7.10^{-2}$	*3,76*	Facilement
Sulfonate de perfluorooctane	Acide perfluoré	6,28	NA (ion à pH 7)	0,14	Difficilement

From Hazardous Substances Data Bank (estimation SRC)
**critère défini ci-après dans le paragraphe sur la biodégradabilité*

Les molécules se trouvant sous leur forme ionique à des pH proches de ceux retrouvés pour les eaux usées, ne sont pas volatiles.

- *Structure chimique :*

La structure chimique des molécules est également un paramètre important, puisqu'elle peut avoir un impact significatif sur les abattements des polluants, notamment sur la biodégradation. Tout d'abord, il faut noter que l'hydrophobicité a un impact beaucoup plus fort sur l'abattement, puisque la très grande majorité des molécules hydrophobes sont très bien abattues au cours des procédés biologiques, notamment par le phénomène de sorption, et ce quelle que soit leur structure chimique. La structure chimique permettra plutôt d'expliquer les résultats d'abattement obtenus pour les molécules hydrophiles non volatiles, majoritairement abattues par biodégradation.

De façon générale, selon un consensus dans la littérature, une structure complexe implique de faibles abattements dans la filière biologique conventionnelle, puisqu'elle rend la molécule plus résistante aux processus de dégradation (Cirja *et al.* 2008). De plus, le poids moléculaire des molécules affecte leur dégradabilité ; une molécule à faible poids moléculaire étant plus facile à dégrader qu'une molécule à haut poids moléculaire, et donc plus complexe (Esteve 2009). (Tadkaew *et al.* 2011) ont tenté de corréler le poids moléculaire des micropolluants avec les abattements obtenus avec un pilote BRM. Une faible corrélation est obtenue laissant penser que les abattements ne peuvent pas être seulement et directement liés à ce paramètre mais plutôt à un ensemble de processus. Ils expliquent ce résultat, non pas par la biodégradation, mais par la plus grande hydrophobicité des molécules à haut poids moléculaire qu'ils ont étudié, favorisant la sorption.

Il semblerait que les groupements accepteurs d'électrons rendent la biodégradation des molécules difficile, alors qu'à l'inverse, les groupements donneurs d'électrons la facilitent. En effet, les réactions de réduction sont facilitées par les électrons qu'offrent ces groupements. Cependant, dans le cas de molécules possédant plusieurs groupes à influence opposée, l'analyse devient complexe et une plus grande variabilité dans les efficacités d'élimination est observée (Tadkaew *et al.* 2011). Ainsi, on peut expliquer, au moins en partie, les abattements obtenus en fonction des groupements qui composent une molécule, même si leur impact réel sur la biodégradation est plus complexe. Par exemple, un certain lien semble exister entre le groupement hydroxyle, groupe fonctionnel donneur d'électrons, et de forts abattements. En effet, toutes les molécules hydrophiles testées dans l'étude de (Tadkaew *et al.* 2011) possédant ce groupement sont très bien abattues par le pilote BRM. Ce résultat est en accord avec de précédents travaux (Tunkel *et al.* 2000). A l'inverse, le groupement amide semble rendre la biodégradation des molécules qui le contiennent très difficile, comme le montrent les faibles abattements de la primidone, du *N,N*-diéthyl-3-méthylbenzamide (DEET), de la carbamazépine ou du dilantin. De même, il semblerait que les composés halogénés, et plus généralement les groupements toxiques, soient plus difficilement abattus par biodégradation, ce qui est cohérent avec leurs propriétés biocides et toxiques pour les microorganismes. Par ailleurs, une augmentation du nombre de groupes halogénés et nitro (NO_2) sur les molécules aromatiques entraîne une diminution de leurs taux de dégradation (Andreozzi *et al.* 2006).

- *Biodégradabilité :*

Etant donné l'importance de la biodégradation dans l'abattement des micropolluants organiques dans les procédés biologiques, la biodégradabilité de la molécule va être très importante. Il s'agit de la propension d'une molécule à être dégradée par les microorganismes. On peut la caractériser à l'aide de la constante de biodégradation k_{biol}, et (Joss *et al.* 2006) ont pu, à l'aide d'expériences laboratoire de biodégradation en réacteur à boues activées, déterminer trois domaines distincts :

1. k_{biol} < 0,1 L/gMES/j : faiblement biodégradable, faibles abattements par biodégradation (< 20%) ;

2. k_{biol} > 10 L/gMES/j : fortement biodégradable, abattements importants par biodégradation (> 90%) ;

3. 0,1 < k_{biol} < 10 L/gMES/j : modérément biodégradable, abattements moyens par biodégradation (entre 20 et 90%).

Ainsi, cette constante de dégradation permet d'avoir une idée sur la biodégradabilité d'une molécule et d'anticiper son comportement au sein d'un traitement biologique. Le Tableau I-7 fournit les constantes de dégradations constatées en boues activées dans la littérature pour quelques PPCPs et hormones.

Tableau I-7 : Constantes de biodégradation dans les traitements biologiques déterminées par (Joss *et al.* 2006, Pomiès *et al.* 2013)

Composé	k_{biol} Boues activées (L/gMES/j)
Acétaminophène	58 - 80
Aténolol	1,1 - 1,9
Bezafibrate	0,77 - 3,0
Carbamazépine	< 0,005

Ciprofloxacine	0,55
Diclofénac	≤ 0,02 - 5
Ibuprofène	1,33 - 38
Naproxène	0,08 - 9,0
Oestrone	> 20 - 162
17-α-éthinylestradiol	0,4 - 20
Oxazépam	< 0,1
Roxithromycine	0,022 - 9
Sulfaméthoxazole	0,19 - 7,6
Triméthoprime	0,05 - 0,22

Dans un procédé biologique en STEP, la biodisponibilité de la molécule joue également un rôle important et on peut distinguer la biodisponibilité interne et externe. La biodisponibilité externe représente la facilité avec laquelle les microorganismes vont pouvoir accéder aux polluants, elle représente donc la mise en contact de ces derniers. Il s'agit d'aspects physico-chimiques liés à la répartition entre phases et au transfert de masse au sein du milieu. On peut également noter que la solubilité des composés va jouer un rôle important dans leur biodisponibilité externe. La biodisponibilité interne représente la consommation de la molécule c'est à dire le transfert de cette dernière à travers la membrane et vers le compartiment interne de la cellule. Il s'agit plutôt d'aspects physiologiques comprenant la perméabilité de la membrane de la cellule aux composés, la présence de systèmes de consommation actifs, l'équipement en enzymes adéquates et la capacité à les sécréter ainsi que des bio surfactants (Cirja *et al.* 2008, Del Vento et Dachs 2002). Ainsi, plus une molécule est biodégradable et biodisponible, plus la part d'abattement global dûe à l'activité de la biomasse augmente. Beaucoup de propriétés des molécules ont un impact sur leur dégradabilité, dont certaines ont déjà été évoquées. Le Tableau I-8 présente un récapitulatif de ces influences sur le processus de biodégradation.

Tableau I-8 : Propriétés influençant la biodégradabilité des molécules (Esteve 2009)

Propriété	**Dégradabilité**	
	Facilement	**Difficilement**
Solubilité dans l'eau	Soluble	Insoluble
Taille molécule	Petite	Moyenne à grande
Groupes fonctionnels	Peu	Beaucoup
Nature chimique	Molécule biologique	Molécule synthétique
Forme aliphatique	Chaînes droites jusqu'à 10 C. 1 ou 2 groupements aromatiques	Alcanes de haut poids moléculaire. Chaînes ramifiées. Hydrocarbures polyaromatiques.
Substitution sur les groupements aromatiques	OH, COOH, CHO, CO, OCH_3, CH_3	F, Cl, NO_2, CF_3, SO_3H, NH_2
Position de substitution	Position para	Positions méta, ortho
Fonctions chimiques	Alcools, aldéhydes, acides, esters, amides	Alcanes, oléfines, éthers, cétones, acide carboxilique, nitrile, chloroalcanes

Pour conclure, la Figure I-11 résume les différents processus mis en jeu en fonction des propriétés principales des molécules.

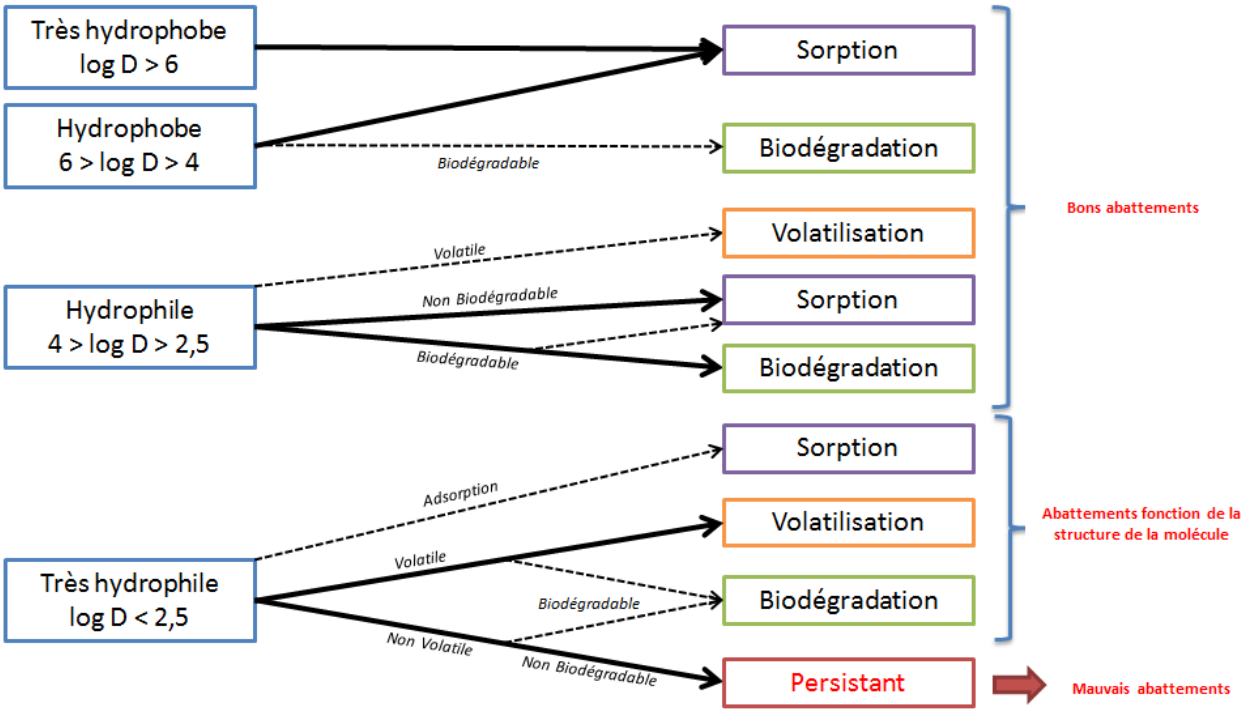


Figure I-11 : Mécanismes d'abattement en fonction des caractéristiques des molécules

Cependant ce type d'analyse des comportements n'est pas complet, puisque de nombreuses exceptions subsistent, comme le diclofénac ou l'atrazine, pour lesquelles le manque de données physico-chimiques et biologiques empêche une analyse plus fine (Tadkaew *et al.* 2011).

c) Influence des paramètres opératoires des procédés

- *Age de boues (SRT) et caractéristiques de la biomasse :*

Beaucoup d'études ont montré que ce paramètre est essentiel pour le processus de biodégradation, puisque son augmentation permet une diversification de la biomasse et un enrichissement en bactéries à développement lent et à développement libre. Ainsi, de façon générale et en fonction des molécules, la biodégradation et plus généralement l'abattement des micropolluants est meilleur lorsque le SRT augmente (Cirja *et al.* 2008, Clara *et al.* 2008).

(Jacobsen *et al.* 1993) ont démontré qu'à des SRT inférieurs à 8 jours, ce type de bactéries à développement lent était éliminé du système, limitant l'impact de la biodégradation au profit de la sorption. Une biomasse diversifiée se développe plutôt à des SRT supérieurs à 8 jours, incluant les bactéries nitrifiantes. (Clara *et al.* 2005a) confirment cette observation puisque la plupart des PPCPs et perturbateurs endocriniens biodégradables analysés sur plusieurs STEP était bien abattue à partir d'un âge de boues de 10 jours. Cet âge correspond aux recommandations également déterminées pour l'abattement de la pollution azotée (nitrification/dénitrification). De même, (Göbel *et al.* 2007) et (Wettstein 2004) ont montré que pour le triméthoprime, la clarithromycine et les nonylphénols éthoxylates un SRT de plus de 15 jours améliorait significativement l'abattement. Cela suggère que les unités biologiques

nitrifiantes permettraient d'abattre également la pollution organique biodégradable de façon satisfaisante.

Le SRT modifie également la répartition des différents processus d'abattement, favorisant la biodégradation lorsqu'il augmente. Le modèle de (Byrns 2001) montre qu'à de faibles SRT la plupart des composés sont éliminés à travers le processus de sorption, mais que l'augmentation de ce paramètre peut amener une diminution de la quantité de polluants sorbés sur les boues qui sont alors plus disponibles pour la dégradation. Cela permet, pour les molécules plutôt biodégradables d'être plus fortement impactées par la biodégradation, mais cela peut aussi diminuer l'efficacité de sorption des micropolluants persistants, comme certains HAPs et le DEHP, difficilement biodégradables.

Les caractéristiques de la biomasse sont également un paramètre important et diffèrent dans un BRM, un biofiltre ou un traitement à boues activées. Cela va de pair avec le SRT, puisque son augmentation permet une plus grande probabilité d'adaptation et de mutations génétiques de la biomasse pour lui permettre de dégrader les molécules persistantes (Cirja *et al.* 2008).

Par ailleurs, dans le cas d'une biomasse en culture libre (flocs), comme en boues activées ou dans le BRM, la structure et la taille des flocs eux-mêmes vont avoir un impact sur la biodégradation et l'activité des microorganismes. En effet, l'activité de certaines enzymes peut augmenter proportionnellement à la surface spécifique des MES, directement liée à la structure des flocs de boues. De même, à quantité de boues égale, des flocs plus petits auront une surface spécifique plus grande, augmentant les possibilités d'échange entre les microorganismes et les substrats, et diminuant la distance de diffusion de ces derniers au sein du floc (Cirja *et al.* 2008).

- *Temps de rétention hydraulique (HRT) :*

Le HRT est un paramètre important dans un procédé biologique puisqu'il définit la durée pendant laquelle la biomasse et le polluant seront en contact. On peut s'attendre intuitivement à ce que pour un même procédé, une augmentation du HRT améliore l'efficacité d'épuration. Cependant ce paramètre n'a qu'une influence minime puisque (Joss *et al.* 2005) ont montré que des procédés avec des HRT très différents avaient néanmoins des abattements en micropolluants similaires. De plus, (Sipma *et al.* 2010) n'ont pas trouvé de relation directe entre abattement et HRT dans la littérature.

- *pH :*

Le pH est un autre paramètre pouvant influencer de manière significative l'abattement des micropolluants organiques au sein des procédés biologiques, que ce soit en modifiant la physiologie (optimum de pH de l'activité des enzymes) ou la biodiversité de la biomasse (gammes de pH pour le développement de certains microorganismes), ou en modifiant la solubilité des molécules dans l'eau (Cirja *et al.* 2008). Le pH peut varier dans les eaux usées, notamment au cours des traitements biologiques et donc influer sur le processus de sorption. Au final, les molécules pouvant se déprotoner à des pH proches de ceux des eaux usées (pKa faibles) seront bien abattues, comme l'état de protonation influence les processus de sorption et de dégradation (Cirja *et al.* 2008).

- *Température :*

De même, la température modifie l'efficacité des procédés biologiques, même si elle ne modifie pas les mécanismes. En effet, l'activité des microorganismes varie avec la température du réacteur, comme le prévoit la loi d'Arrhenius, notamment le taux de développement de la biomasse (Price et Sowers 2004). De plus, les cinétiques de dégradation des molécules sont plus rapides et la solubilité des molécules dans l'eau, donc leur biodisponibilité, est plus grande. Cependant, l'adsorption étant un procédé exothermique, une température plus élevée implique une capacité d'adsorption plus faible, ce qui devrait se ressentir en termes de sorption sur les boues (Cirja *et al.* 2008). Ces tendances sont vérifiées dans plusieurs études, que ce soit en boues activées ou BRM, notamment l'influence positive de la température sur la biodégradation (Carballa *et al.* 2005, Clara *et al.* 2004, Vieno *et al.* 2005).

2.3.3 Efficacité sur les micropolluants

Les procédés biologiques améliorent l'efficacité d'élimination des micropolluants d'une STEP, permettant en moyenne d'obtenir 30% d'efficacité d'élimination supplémentaire par rapport au traitement primaire physico-chimique (Choubert *et al.* 2011, Ruel *et al.* 2008).

L'étude de (Clara *et al.* 2005b) a mis en évidence l'efficacité d'élimination des micropolluants biodégradables par des procédés biologiques avec nitrification totale. Les travaux sur pilote industriel à la STEP de Lausanne (Suisse), qui consiste en un traitement biologique à nitrification totale, ont confirmé cette observation et ont même montré que plus la nitrification est avancée, meilleure est l'élimination des micropolluants biodégradables (Margot *et al.* 2011).

a) Boues activées

- *Paramètres globaux :*

Comme indiqué précédemment, le traitement à boues activées peut exister dans différentes configurations allant de l'aération prolongée à la forte charge, ce qui affecte les performances de traitement. En effet, alors que des abattements de plus de 90% de la DBO_5 sont classiquement observés en configurations aération prolongée et faible charge, ils sont compris entre 80 et 90% en moyenne charge et inférieurs à 80% en forte charge (Tableau I-2). La configuration à aération prolongée représente donc la configuration la plus efficace sur les paramètres globaux, notamment la DBO_5 (Gaïd 2008), et elle permet la mise en place d'une nitrification au contraire de la forte charge.

(Margot *et al.* 2011) ont suivi un traitement biologique à boues activées forte charge (sans nitrification) dans une STEP Suisse de 220 000 EH et ont observé des abattements de 90% en MES, 85% en DCO et DBO_5, de plus de 60% en COD, de 90% en TP et d'environ 10% en NH_4^+, pour des concentrations moyennes dans les effluents de 13 mg/L en MES, 36 mgO_2/L en DCO, 17 mgO_2/L en DBO_5, 8,5 mgC/L en COD, 0,4 mgP/L en TP et 17,6 mgN/L en NH_4^+. (Radjenović *et al.* 2009) ont suivi une STEP à boues activées faible charge en Catalogne (277 000 EH). Dans les effluents de STEP, les concentrations observées des différents paramètres sont en moyenne (15 campagnes) de 20 mg/L en MES, 88 mgO_2/L en DCO, 15 mgO_2/L en DBO_5 et 30 mgN/L en NH_4^+.

- *Micropolluants :*

(Ruel *et al.* 2012) ont synthétisé les résultats du programme AMPERES, notamment les efficacités obtenues avec différents procédés dont le traitement à boues activées faible charge, configuration de boues activées permettant les meilleures performances (Tableau I-9).

Tableau I-9 : Efficacité moyenne d'un traitement boues activées à faible charge sur différents micropolluants (Ruel *et al.* 2012)

Boues activées faible charge	Gamme d'abattements observée		
	< 30%	**30-70%**	**> 70%**
Substances organiques prioritaires avec norme de qualité environnementale	Diuron Isoproturon Atrazine Simazine	Naphtalène Chlorpyrifos Trichlorobenzène	Fluoranthène Benzo[*b*]fluoranthène Benzo[*k*]fluoranthène C10-13 Chloroalcanes
Autres substances organiques	Glyphosate AMPA NP1EC	Mono-, di-chlorophénols Bisphénol A	Triclosan Tri-, tetra- BDE Hexa-, déca- BDE Benzothiazole 4-tert-butylphénol Tributylphosphates NP1EO, NP2EO
Métaux	Li, B, V, Co, As, Rb, Sb	Ni, Zn, Se, Cd, Ba, U, Mo	Al, Cr, Fe, Cu, Ag, Sn, Hg, Ti, Pb
Hormones			Oestrone 17-α-oestradiol 17-β-oestradiol Oestriol
Résidus pharmaceutiques	Carbamazépine Diazépam Nordiazépam Doxépine Oxprénolol Propranolol Sotalol Diclofénac Salbutamol Terbutaline	Sulfaméthoxazole Roxithromycine Métoprolol Timolol Aténolol Amitriptyline Fluoxétine	Nadolol Bêtaxolol Bisoprolol Acébutolol Imipramine Bromazépam Gemfibrozil Ibuprofène Acétaminophène Aspirine Kétoprofène Naproxène

Les résultats moyens sur 5 STEP ont été classés selon trois catégories d'abattement : faible (< 30%), moyen (30 - 70%) et élevé (> 70%).

Les pesticides polaires (glyphosate, diuron, atrazine, etc.) et les PPCPs polaires (carbamazépine, diclofénac, sotalol, etc.) font partie de la première catégorie ; ils possèdent ponctuellement des concentrations de sortie supérieures aux concentrations d'entrée, ce qui peut principalement s'expliquer par la dégradation de leurs précurseurs ou formes conjuguées. De même, les alkylphénols carboxylates, produits au cours du processus d'oxydation biologique des alkylphénols polyéthoxylés, possèdent des abattements négatifs. Enfin, une partie des métaux est très faiblement abattue comme Li ou As.

D'autres polluants sont classés dans la catégorie d'abattement élevé, même si les résultats peuvent présentés une variabilité assez importante. Ces polluants, en cohérence avec leurs caractéristiques, sont abattus par sorption sur les boues (PBDEs, DEHP, chloroalcanes, HAPs lourds - 4 à 6 cycles benzéniques - ou certains métaux comme Al, Fe, Cu, Cr, Hg ou Pb)

ou par biodégradation (triclosan, analgésiques et anti-inflammatoires, hormones, etc.), avec une contribution attendue de la volatilisation.

Enfin, les autres polluants appartiennent à la dernière catégorie regroupant les molécules à abattement moyen. On y retrouve notamment les deux antibiotiques étudiés (roxithromycine et sulfaméthoxazole), le bisphénol A, le naphtalène, le pesticide chlorpyrifos, certains bêtabloquants (metoprolol, atenolol et timolol), deux antidépresseurs (amitriptyline et fluoxétine), le COV trichlorobenzène et certains métaux dont le nickel et le cadmium (substances prioritaires) ou le zinc.

Dans leur revue sur l'élimination des PPCPs par traitement biologique, (Sipma *et al.* 2010) ont calculé la moyenne des abattements trouvés dans la littérature pour plusieurs molécules et confirment ces tendances pour la carbamazépine (-8% ± 32%), le diclofénac (21% ± 41%), le sulfaméthoxazole (33% ± 64%), l'ibuprofène (93,5% ± 7%), l'aténolol (44% ± 32%), la fluoxétine (33%) et le naproxène (66% ± 23%). Ils obtiennent de petites différences avec notamment le gemfibrozil (51% ± 22%), le sotalol (55% ± 14%), la roxithromycine (25% ± 26%), le métoprolol (23% ± 21%) et le kétoprofène (47% ± 21%), mais ces résultats ne sont pas fondamentalement en contradiction avec les précédents étant donné la variabilité de ces derniers. Les auteurs notent également un abattement moyen de 51% ± 19% pour le iopromide (produit de contraste) et de respectivement 2% ± 19% et 11% ± 31% pour l'erythromycine et le triméthoprime. Ces résultats confirment que les antibiotiques sont faiblement ou moyennement abattus par les boues activées (Sipma *et al.* 2010). Les résultats de (Sipma *et al.* 2010) sont confirmés par ceux de l'analyse de (Deblonde *et al.* 2011). (Bernhard *et al.* 2006) ont également trouvé des résultats tout à fait similaires au programme AMPERES pour la carbamazépine, le diclofénac et l'ibuprofène.

Les résultats sur les HAPs semblent légèrement meilleurs avec les mesures du programme AMPERES par rapport aux données de la littérature. (Manoli et Samara 2008) ont obtenu des abattements de 61% pour le naphtalène (cohérent avec AMPERES), mais plus globalement leurs résultats sont moins bons avec des abattements plutôt compris entre 1 et 60%, notamment le benzo[*b*]fluoranthène et le benzo[*k*]fluoranthène abattus à 20%. Cela peut venir de la charge de fonctionnement différente de la STEP étudiée. Au contraire, des abattements plutôt similaires ont été observés par (Fatone *et al.* 2011) sur plusieurs STEP de faibles capacité (< 15 000 EH) en Italie, fonctionnant avec un traitement boues activées, pour le naphthalène, fluoranthène, benzo[*b*]fluoranthène et le benzo[*k*]fluoranthène. Plus généraleement, ils concluent qu'une STEP fonctionnant avec un traitement à boues activées permet des abattements en COVs et HAPs compris entre 40-60% en moyenne.

Pour les phtalates, (Roslev *et al.* 2007) ont montré qu'un traitement à boues activées traitant la pollution azotée et phosphorée permettait d'éliminer à plus de 90% le DEHP, le diméthyl phtalate, le dibutyl phtalate (DBP) et le benzyl butyl phtalate (BBP), principalement par sorption et biodégradation.

(Nakada *et al.* 2006) ont obtenu des abattements moyens en composés perturbateurs endocriniens sur 5 STEP de grande capacité (> 400 000 EH) de la région de Tokyo qui sont encore une fois en accord avec AMPERES. En effet, ils trouvent des abattements après traitement primaire et boues activées toujours supérieurs à 90% pour le bisphénol A, supérieurs à 70% pour les hormones, entre 45 et 90% pour le triclosan, supérieurs à 60% pour le 4-NP et le t-OP. De même, ils obtiennent des abattements toujours supérieurs à 80% pour l'aspirine et l'ibuprofène (Nakada *et al.* 2006).

Pour les métaux, (Buzier *et al.* 2006) et (Ruel *et al.* 2012) indiquent que des abttements sur une filière boues activées peuvent atteindre 25% pour Co et Ni, 50% pour Cd et plus de 70% pour Cu, Fe, Pb et Cr.

Enfin, (Katsoyiannis et Samara 2005) ont obtenu des abattements inférieurs à 30-40% pour les pesticides qu'ils ont étudiés (par exemple aldrine, endrine, dieldrine ou endosulfan) avec certains composés à abattement négatifs (heptachlore ou endrine), ce qui semble corroborer les résultats présents dans le Tableau I-9. Ils ont également mesuré des abattements entre 20 et 50% pour différents PCBs, avec un abattement global de la somme des PCBs de l'ordre de 45%.

b) BRM

- *Paramètres globaux :*

Le BRM est un procédé très performant sur les paramètres globaux étant donné la présence d'une membrane. En effet, celle-ci permet la rétention quasi totale des MES et des microorganismes, assurant une qualité de sortie de l'eau excellente, en théorie meilleure que le traitement classique à boues activées. Par exemple, la STEP de Villefranque est équipée d'un BRM qui permet d'abattre plus de 96% de la DCO, plus de 98% de la DBO_5 et des NH_4^+, et 100% des MES et coliformes. Les concentrations en DCO ou DBO_5 en sortie sont classiquement très bonnes, inférieures respectivement à 30 et 5 mgO_2/L (Tableau I-10), donnant une qualité d'eau meilleure qu'en sortie de traitement à boues activées. Ces résultats représentent bien les performances d'un BRM (Gaïd 2008).

Tableau I-10 : Performances typiques des BRM sur les paramètres globaux (Gaïd 2008, Metcalf et Eddy 2003)

Paramètre	Performance à la STEP de Villefranque selon (Gaïd 2008)		Performance typique selon (Metcalf et Eddy 2003)
	Eau brute	Eau traitée	Eau traitée
DCO (mgO_2/L)	770	< 30	< 30
DBO_5 (mgO_2/L)	385	< 5	< 5
NH_4^+ (mgN/L)	100	< 2	< 1
NGL (mgN/L)	-	-	< 10
MES (mg/L)	580	0	-
Turbidité (NTU)	-	-	< 1
Coliformes (UFC/mL)*	10^5	0	-
* UFC : unit forming colony.			

(Visvanathan *et al.* 2000) ont rédigé une revue bibliographique sur les BRM et ont synthétisé différentes études sur le sujet. Il apparaît qu'un BRM avec membrane immergée permet de toujours abattre entre 80 et 98% de la DCO, avec la plupart du temps des abattements supérieurs à 90%. De même, (Decarolis et Adham 2007) ont testé quatre BRM fonctionnant à l'échelle pilote présents sur le marché pour traiter des eaux usées ou de sortie de traitement primaire. En accord avec le Tableau I-10, des concentrations de sortie inférieures à 1 mg/L en NH_4^+, 2 mg/L en DBO_5 et 25 mg/L en DCO sont obtenues.

- *Micropolluants :*

Comme il a déjà été indiqué dans cette synthèse bibliographique, plusieurs paramètres caractéristiques des BRM auraient tendance en théorie à améliorer l'efficacité de traitement des micropolluants par rapport à un procédé biologique classique (boues activées). En effet, le SRT et la concentration des boues au sein d'un BRM permettraient de favoriser le développement et l'action de bactéries spécifiques et donc favoriseraient la biodégradation des micropolluants (De Wever *et al.* 2007). Cela est confirmé par (Tambosi *et al.* 2010) qui ont obtenu de meilleurs abattements sur les PPCPs avec un SRT de 30 jours par rapport à un SRT de 15 jours. Le SRT est clairement un paramètre qui fait la différence en faveur du BRM (où il est plus important) puisque (Clara *et al.* 2005a) ont montré qu'à des SRT équivalents, des abattements équivalents pouvaient être obtenus avec un traitement à boues activées.

La résistance aux variations de charges est également augmentée par ces deux paramètres opératoires. De plus, du fait même de cette forte concentration en biomasse, la quantité de matière organique disponible par unité de biomasse est plus faible, ce qui pourrait inciter les microorganismes à métaboliser également les molécules plus persistantes. Cela pourrait également favoriser la sorption des molécules hydrophobes, puisqu'en théorie une concentration plus importante en boues offre plus de sites de sorption pour les micropolluants (Sipma *et al.* 2010). De même, la présence d'un traitement membranaire permet de retenir les particules, les microorganismes mais également les macromolécules par ultra et microfiltration, ainsi que divers PPCPs par nanofiltration et osmose inverse (Sipma *et al.* 2010).

Ces considérations théoriques sont appuyées par de nombreux travaux qui ont montré que le BRM était plus efficace que les boues activées pour éliminer les alkylphénols (González *et al.* 2007, Petrovic *et al.* 2003), les PPCPs (Göbel *et al.* 2007, Lesjean *et al.* 2005, Radjenović *et al.* 2009), le mécoprop (Bernhard *et al.* 2006), les benzothiazoles (Kloepfer *et al.* 2004), mais également les métabolites plus récalcitrants (De Wever *et al.* 2004). De plus, certains composés à structure complexe (kétoprofène, naproxène) mal éliminés par les boues activées le sont plus efficacement par le BRM (Kimura *et al.* 2005). (Weiss et Reemtsma 2008) ont réussi à obtenir une augmentation d'abattement de 50% sur certains polluants polaires (benzotriazole, 5-tolytriazole ou 1,6-naphtalène disulfonate) avec un BRM fonctionnant à un HRT deux fois plus faible que le traitement classique comparé. Ainsi, le HRT seul ne peut pas être considéré comme un facteur influençant fortement la dégradation des composés (De Wever *et al.* 2007, Joss *et al.* 2005).

Cependant, d'autres études ont observé des abattements comparables au traitement classique avec différents micropolluants dont des PPCPs et perturbateurs endocriniens (Clara *et al.* 2005b, Joss *et al.* 2005, Reemtsma *et al.* 2002). De même, (Fatone *et al.* 2011) ont observé des abattements comparables pour les COVs et les HAPs entre des STEP à boues activées et à BRM, même si la biodégradation observée était plus importante au sein des BRM. D'ailleurs, (Cirja *et al.* 2008) concluent qu'il n'y a pas de réelle différence entre ces procédés biologiques concernant les micropolluants.

En réalité, les résultats dépendent des molécules étudiées, puisqu'il a été montré que les molécules faiblement ou très fortement éliminées par les procédés biologiques possèdent des abattements comparables pour les deux procédés (Sipma *et al.* 2010). Par exemple, (Bernhard *et al.* 2006) ont obtenu des abattements similaires pour certaines molécules fortement éliminées comme l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D), l'ibuprofène et l'acide

dichlorobenzoïque, et pour des molécules persistantes comme la carbamazépine et l'EDTA. (Radjenović *et al.* 2009) établissent un constat similaire pour l'ibuprofène et la carbamazépine. Par contre, les molécules éliminées modéremment dans les procédés biologiques voient leur élimination améliorée par le BRM (Sipma *et al.* 2010).

Le programme AMPERES s'est intéressé à déterminer l'efficacité d'un BRM par rapport à des traitements boues activées faible charge. Ainsi, (Choubert *et al.* 2011) ont observé des abattements significativement plus importants (plus de 20% d'écart) pour un quart des molécules testées, malgré des SRT comparables (Figure I-12). Bien que ce résultat aille à l'encontre de ce que (Clara *et al.* 2005a) avaient observé, il faut considerer les fortes incertitudes sur les données boues. Au sein de ce groupe de polluants, pour les composés adsorbables, comme les PBDEs ou le Pb, l'augmentation claire de l'abattement peut s'expliquer par une concentration en boues deux fois plus importante. Le résultat le plus intéressant est sur les molécules faiblement abattues par les boues activées (par exemple le trichlorobenzène, naphthalène, chlorpyrifos, sulfaméthoxazole, métoprolol), qui au-delà du fait d'être mieux abattues sont mieux biodégradées et moins sorbées (présence dans les boues plus faible) (Figure I-12).

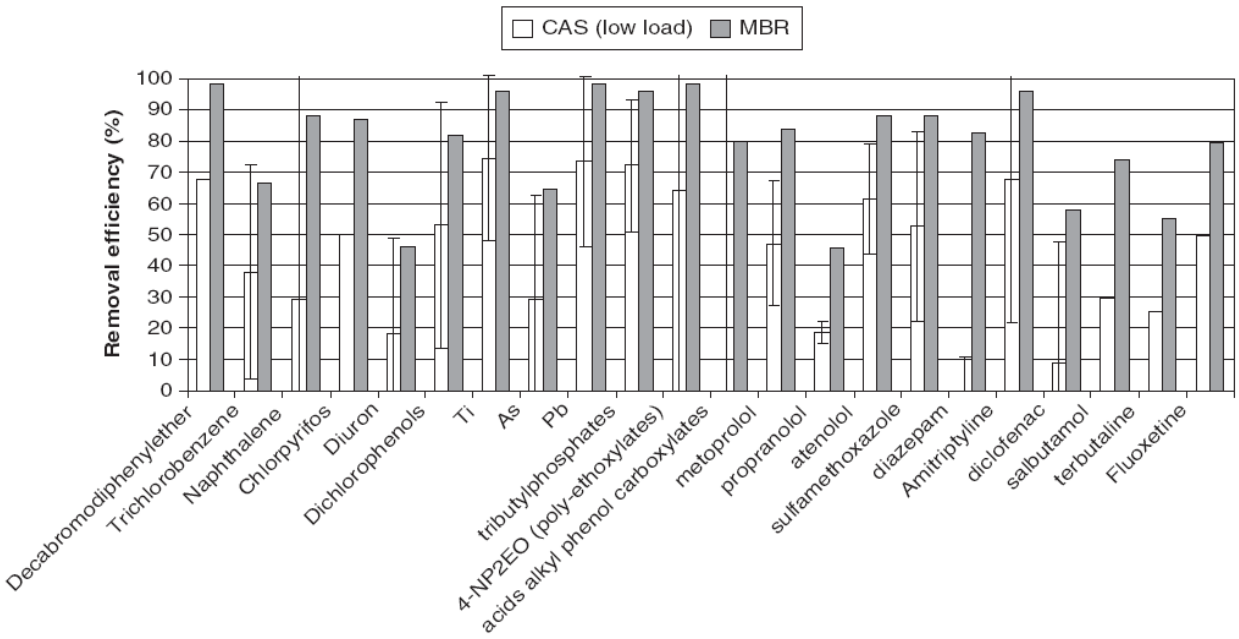


Figure I-12 : Comparaison d'efficacité entre boues activées faible charge et BRM (Choubert *et al.* 2011)

En conclusion, le BRM est un traitement permettant de mieux abattre les micropolluants que les boues activées, notamment ceux qui sont moyennement abattus dans un traitement classique (Tableau I-11), ce qui est cohérent avec la théorie. En effet, la rétention totale des particules permet de totalement retenir la pollution particulaire et également d'améliorer la biodégradation par une meilleure diversification de la biomasse (SRT plus grand).

c) Biofiltration

- *Paramètres globaux :*

La concentration de biomasse active induite par la biofiltration lui permet de fonctionner efficacement à des HRT plus faibles que les procédés à culture libre. En effet, l'expérience montre que cela n'empêche pas cette technologie d'être aussi performante que les boues activées en termes d'abattement de la pollution azotée et phosphorée (Joss et Maurer 2006). Son application après un traitement physico-chimique permet d'obtenir des performances épuratoires très intéressantes, notamment en termes de MES abattues à plus de 95%, et en termes de pollution organique carbonée avec des abattements de plus de 85% de la DCO et de la DBO_5 (Boeglin 1998).

(Rocher *et al.* 2008) ont montré qu'à Seine Centre (900 000 EH), le traitement biologique par biofiltration permet d'éliminer plus de 70% des MES entrant dans le procédé et plus de 85% de la DBO_5. De plus, les rendements de nitrification et de dénitrification constatés en fonctionnement normal atteignent respectivement plus de 80-90% et 75-95%.

Cependant, les abattements seuls ne permettent pas toujours de comparer la biofiltration aux autres technologies, notamment en termes de MES, puisque la plupart du temps elle intervient à la suite d'un traitement physico-chimique qui abat déjà fortement les particules. Cela n'est pas forcément le cas des traitements à culture libre (Gilbert 2011). Au final, la biofiltration est un procédé efficace permettant d'obtenir une très haute qualité de l'eau en sortie avec des concentrations en MES, DBO_5 et NH_4^+ inférieures à 10 mg/L, en DCO inférieures à 40 mg/L (Gilbert 2011, Rocher *et al.* 2008), ce qui est comparable voire meilleur que ce que l'on retrouve en sortie de boues activées (Margot *et al.* 2011, Radjenović *et al.* 2009).

- *Micropolluants :*

Très peu d'études, en dehors des travaux d'OPUR (synthétisés dans la suite du chapitre 1), se sont intéressées à l'efficacité de la biofiltration sur le traitement des micropolluants, mais quelques résultats sont tout de même disponibles dans la littérature.

En termes de configuration du biofiltre, (Choubert *et al.* 2011) ont déterminé qu'une configuration à plusieurs étages était plus efficace qu'une à étage unique (voir Tableau I-11). En effet, un étage unique signifie traitement du carbone seul alors que plusieurs étages permettent de traiter également l'azote par nitrification/dénitrification, étape cruciale dans la biodégradation des micropolluants (Carballa *et al.* 2011, Fernandez-Fontaina *et al.* 2012).

(Joss et Maurer 2006) ont comparé les résultats d'abattements de polluants émergents obtenus sur la STEP d'Altenrhein (Suisse), qui possède deux filières de traitement biologique, l'une par biofiltration et l'autre par boues activées, permettant de traiter l'eau de 90 000 EH. Ils ont étudié le devenir de PPCPs et d'hormones (Figure I-13).

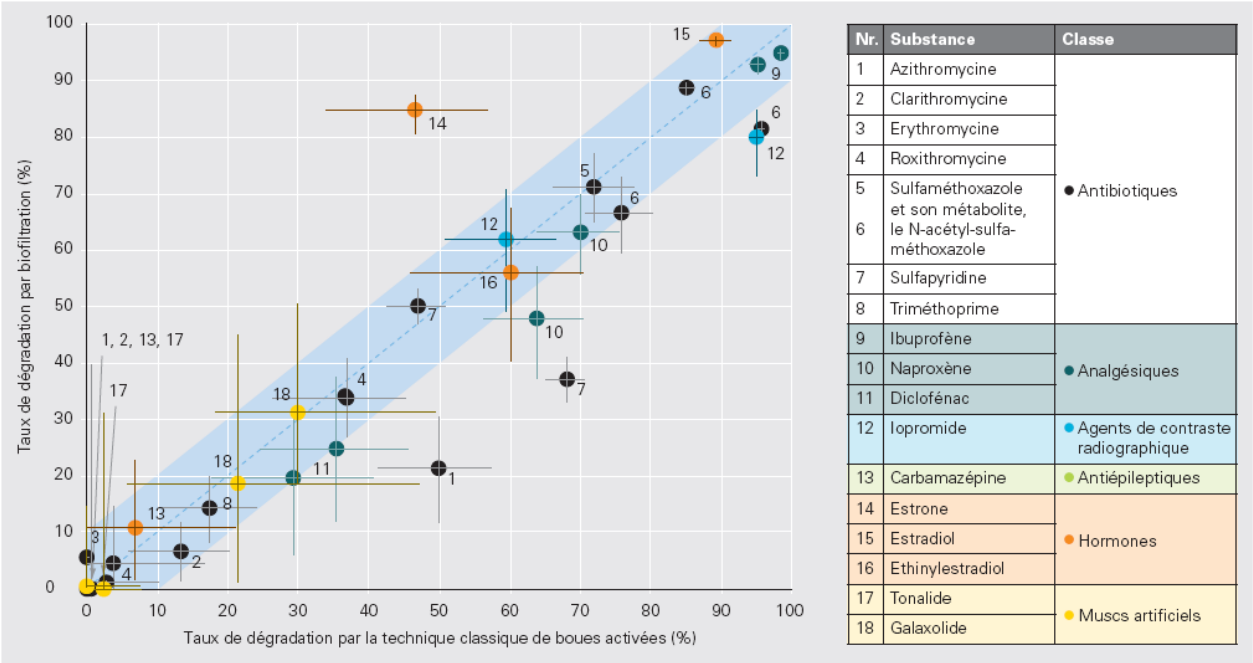


Figure I-13 : Comparaison d'un traitement à boues activées et d'une biofiltration (Joss et Maurer 2006)

La plupart des polluants étudiés se situe dans la zone bleue, donc la zone où l'écart d'abattement entre les deux est inférieur à 10%. C'est en particulier le cas pour le sulfaméthoxazole, le diclofénac, la carbamazépine et le triméthoprime. Seules trois molécules se trouvent hors de cette zone. L'oestrone semble être nettement mieux abattue par la biofiltration (85%) que par les boues activées (50%), alors qu'au contraire, l'azithromycine et la sulfapyridine réagissent mieux au second (respectivement 70 et 50%) qu'au premier (20 et 35%). De plus, les deux traitements ne permettent pas une dégradation totale des micropolluants étudiés, puisque seuls trois d'entre eux sont abattus à plus de 80%, et dix à moins de 50%. Leurs résultats sont en accord avec (Choubert *et al.* 2011) qui ont également obtenus des abattements similaires entre biofiltre et traitement aux boues activées pour 70% des molécules étudiées (PPCPs, hormones, pesticides, HAPs, phtalates, métaux et solvants industriels). Selon leurs résultats, les chlorophénols, le bisphénol A, le bromazépam, le sulfaméthoxazole, le gemfibrozil et la roxithromycine sont moins bien abattus dans un biofiltre qu'un traitement à boues activées, alors que c'est l'inverse pour la fluoxétine, le métropolol et l'aténolol (Tableau I-11).

Les deux technologies présentent donc un abattement comparable pour la plupart des micropolluants, malgré une taille et un HRT beaucoup plus faibles pour la biofiltration. Comme la charge polluante diminue au cours de l'écoulement, (Joss et Maurer 2006) supposent que les différentes couches d'un biofiltre ne sont pas colonisées par les mêmes microorganismes, avec les bactéries spécialistes de la dégradation des polluants facilement biodégradables colonisant la partie inférieure et les bactéries à développement lent épuratrice des polluants moins facilement biodégradables dans la partie supérieure du lit. De plus, les lavages nécessaires pour éviter le colmatage du lit filtrant assure une élimination régulière des microoganismes généralistes à croissance rapide, qui se nourrissent des molécules facilement biodégradables, ce qui permet le développement des bactéries à croissance lente. Le procédé est donc caractérisé par une diversité importante de la flore bactérienne (Joss et Maurer 2006).

(Joss *et al.* 2005) ont étudié le devenir de sept pharmaceutiques et deux fragrances au sein des procédés biologiques de deux STEP, comprenant chacune un traitement à boues activées classique. L'une était également équipée d'un pilote de BRM et l'autre d'une filière de traitement par biofiltration. Leurs résultats sont cohérents avec les travaux présentés précédemment, puisque des performances similaires ont été observées sur ces différentes configurations malgré des HRT variant d'un facteur supérieur à dix (0,7 h pour le biofiltre, 13 h pour le BRM et entre 7,3 et 16,8 h pour les boues activées). Par exemple, l'ibuprofène est éliminé des eaux à plus de 90%, le naproxène entre 50 et 80% et le diclofénac entre 20 et 40%. Le sulfaméthoxazole et la carbamazépine ne sont pas impactés par ces traitements. Enfin, les deux fragrances, le galaxolide et le tonalide, sont toujours abattues à au moins 50%.

(Choubert *et al.* 2011) ont trouvé des résultats similaires à ces études. En effet, les auteurs ont également déterminé que les PBDEs, le DEHP, les alkylphénols et alkylphénols éthoxylates, les HAPs, les analgésiques et les hormones étaient bien éliminés par biofiltration (> 70%) alors que les pesticides, le diclofénac, la carbamazépine ou le sulfaméthoxazole n'étaient que très peu impactés.

2.4 Conclusions

Pour conclure, il est possible de comparer les trois procédés à partir des données recueillies dans la littérature (Tableau I-11). Il s'agit de comparer la biofiltration et le BRM par rapport au traitement conventionnel boues activées, filière de traitement la plus répandue.

La première chose à noter est que le procédé à boues activées, qui fait référence dans le domaine de l'épuration des eaux usées, permet d'abattre à plus de 70% les concentrations d'un grand nombre de micropolluants tels que les alkylphénols, les COVs, certains métaux, les PBDEs, le DEHP, le triclosan et quelques PPHs comme les analgésiques ou les hormones (Tableau I-11). Au contraire, la plupart des PPCPs, notamment la carbamazépine, le diclofénac ou le sulfaméthoxazole, et des pesticides, ainsi que certains métaux, sont abattus à moins de 30% ou entre 30 et 70% au sein de ce traitement (Tableau I-11).

Ensuite, le BRM permet d'améliorer l'efficacité de traitement de certains polluants émergents (Tableau I-11). En effet, des gains de plus de 20% d'abattement peuvent être obtenus (Choubert *et al.* 2011), notamment pour les molécules peu abattues par un traitement conventionnel, et certaines molécules persistantes voient leur abattement sensiblement améliorer (sulfaméthoxazole, diclofénac, alkylphénols carboxylates ou pesticides polaires). Les autres molécules, que ce soit les facilement biodégradables ou les très persistantes, sont abattues de façon comparable à un traitement boues activées.

Tableau I-11 : Bilan et comparaison des abattements en micropolluants obtenus avec boues activées faible charge et BRM d'après (Choubert *et al.* 2011, Sipma *et al.* 2010)

Familles de molécules	Molécules	Culture libre	
		BA*	BRM*
Métaux	Li, B, V, Co, As, Rb, Sb		
	Ni, Zn, Se, **Cd**, Ba, U, Mo		
	Al, Cr, Fe, Cu, Ag, Sn, **Hg**, Ti, **Pb**		
Pesticides et biocides	Glyphosate, AMPA, **diuron**, **isoproturon**, **atrazine**, **simazine**		
	Chlorpyrifos, mono- et di-chlorophénol		
	Triclosan		
PBDEs	Tri-, tetra-, **penta-**, hexa-, deca-bromodiphényléther		
Phtalates	**DEHP**		
Alkylphénols	Alkylphénols carboxylates		
	4-NP, **t-OP**, NP1EO, NP2EO		
HAPs	**Naphtalène**		
	Fluoranthène, **benzo[*b*]fluoranthène**, **benzo[*k*]fluoranthène**		
Autres chimiques	**C10-13 chloroalcanes**, tributylphosphates, benzothiazoles, di-, tri-chlorométhane, tri-, tétra-chloroéthylène		
	Bisphénol A, **trichlorobenzène**		
Analgésiques Anti-inflammatoires	*Diclofénac*		
	Ibuprofène, paracétamol, kétoprofène, naproxène, aspirine		
Antibiotiques	Sulfaméthoxazole, roxithromycine		

Antidépresseurs	Carbamazépine, diazépam, nordiazépam, doxépine		
	Amitriptyline, fluoxétine		
	Imipramine, bromazépam		
Broncho-dilatateurs	Sambutamol, terbutaline		
	Gemfibrozil, clenbutérol		
Bêtabloquants	Oxprénolol, propranolol, sotalol		
	Métoprolol, timolol, aténolol		
	Nadolol, acébutolol, bisoprolol, bêtaxolol		
Hormones	*Oestrone*, oestriol, *17-α-ethinylestradiol* et *17-β-oestradiol*		

Code couleur pour les abattements :	<30%	30-70%	>70%

*BA : boues activées faible charge, BRM : bioréacteur à membrane
Gras : liste substances prioritaires DCE
Italique : liste sous surveillance DCE

Très peu d'études se sont intéressées à la biofiltration, mais les quelques données disponibles indiquent des performances épuratoires comparables au traitement à boues activées sur la majorité des micropolluants. Cependant, la quantité de données sur ce procédé est trop faible pour réellement pouvoir la comparer avec les 2 autres grandes technologies, des campagnes expérimentales sur ce procédé sont nécessaires pour évaluer de façon robuste son efficacité. Ce point fait d'ailleurs l'objet de l'article 1 présenté dans la suite de ce chapitre.

Au final, le BRM est la technologie de la filière biologique la plus efficace pour éliminer les micropolluants, les boues activées et la biofiltration (d'après les premiers résultats) étant plutôt comparables et légèrement moins performantes, même si cela reste à confirmer. Néanmoins, ce traitement ne permet pas un abattement satisfaisant des molécules les plus persistantes (pesticides, certains métaux ou PPCPs), justifiant l'élaboration de nouvelles stratégies de traitement comme les procédés d'oxydation ou d'adsorption (filière tertiaire).

3 Comportement des micropolluants prioritaires dans les filières conventionnelles de traitement des eaux usées

L'ensemble des données aquises par le programme de recherche OPUR sur les micropolluants au sein des filières de traitement des eaux usées ont été compilées afin de réaliser une synthèse sur le devenir des polluants prioritaires et émergents au sein des STEP. Cette synthèse a pour but d'analyser le devenir d'un large panel de polluants (n=104) au sein de deux STEP dont les filières de traitement sont différentes - décantation + boues activées *vs.* décantation physico-chimique + biofiltration. De plus, elle permet la comparaison des performances de deux types de traitements primaires (décantation classique *vs.* décantation lamellaire physico-chimique) et biologiques (boues activées forte charge *vs.* biofiltration), ainsi que la comparaison de deux filières complètes en normalisant les performances micropolluants à l'abattement de l'azote, paramètre impactant fortement le design des STEP.

Les résultats de cette analyse du devenir d'un large panel de micropolluants organiques et métalliques sont présentés au sein de l'article 1 ci-dessous, publié en 2014 dans la revue Environmental Science and Pollution Research.

Article 1 : Biofiltration vs. conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? R. Mailler, J. Gasperi, V. Rocher, S. Gilbert-Pawlik, D. Geara-Matta, R. Moilleron, G. Chebbo. *Environmental Science and Pollution Research 2014*, 21 (8): 5379-90.

L'article s'appuie sur des données collectées au cours des thèses de (Gilbert 2011) et (Geara-Matta 2012), effectuées au LEESU, ainsi que sur des campagnes de screening menées par OPUR et la DDP du SIAAP en 2008 et 2010.

Cet article, au delà de fournir des données sur la biofiltration, procédé très peu étudié vis à vis des micropolluants, est original car il ne se contente pas de comparer les procédés individuellement mais réalise également une comparaison à l'échelle de la filière de traitement en rapportant les performances à celles observées sur l'azote.

Biofiltration vs. conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal?

(ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH - 2014 - 21:8, 5379-5390)
DOI: 10.1007/s11356-013-2388-0

R. Mailler[1], J. Gasperi[2]*, V. Rocher[3], S. Gilbert-Pawlik[2], D. Geara-Matta[2], R. Moilleron[2] and G. Chebbo[1]

[1] LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, AgroParisTech), 6-8 avenue Blaise Pascal, Champs-sur-Marne, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France. (E-mail: *maillerr@leesu.enpc.fr*; *chebbo@leesu.enpc.fr*)
[2] LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, AgroParisTech), 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France. (E-mail: *gasperi@u-pec.fr*; *moilleron@u-pec.fr*)
[3] SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, 82 avenue Kléber, 92700 Colombes, France. (E-mail: *vincent.rocher@siaap.fr*)
* Corresponding author

Abstract

This paper compares the removal performances of two complete wastewater treatment plants (WWTPs) for all priority substances listed in the Water Framework Directive and additional compounds of interest including flame retardants, surfactants, pesticides and personal care products (PCPs) (n=104). First, primary treatments such as physico-chemical lamellar settling (PCLS) and primary settling (PS) are compared. Similarly, biofiltration (BF) and conventional activated sludge (CAS) are then examined. Finally, the removal efficiency per unit of nitrogen removed of both WWTPs for micropollutants is discussed, as nitrogenous pollution treatment results in a special design of processes and operational conditions. For primary treatments, hydrophobic pollutants (log K_{ow} > 4) are well removed (> 70%) for both systems despite high variations of removal. PCLS allows an obvious gain of about 20% regarding pollutant removals, as a result of better suspended solids elimination and possible coagulant impact on soluble compounds. For biological treatments, variations of removal are much weaker and the majority of pollutants are comparably removed within both systems. Hydrophobic and volatile compounds are well (> 60%) or very well removed (> 80%) by sorption and volatilization. Some readily biodegradable molecules are better removed by CAS indicating a better biodegradation. A better sorption of pollutants on activated sludge could be also expected considering the differences of characteristics between a biofilm and flocs. Finally, comparison of global processes efficiency using removals of micropollutants load normalized to nitrogen shows that PCLS + BF is as efficient as PS + CAS despite a higher compactness and a shorter hydraulic retention time (HRT). Only some groups of pollutants seem better removed by PS + CAS like alkylphenols, flame retardants or DEHP, thanks to better biodegradation and sorption resulting from HRT and biomass characteristics. For both processes, and out of the 68 molecules found in raw water, only half of them are still detected in the water discharged, most of the time close to their detection limit. However, some of them are detected at higher concentrations (> 1 µg/L and/or > Environmental Quality Standards) what is problematic as they represent a threat for aquatic environment.

Keywords

Priority pollutants; emerging pollutants; biofiltration; conventional activated sludge; physico-chemical lamellar settling; wastewater treatment plant; nitrification

3.1 Introduction

The fate of micropollutants in the environment has become an increasing issue last decades, especially in heavily urbanized areas. To struggle against water contamination, the European Community adopted a control policy strategy materialized by the European Water Framework Directive (WFD, Decision No. 2455/2001/EC) (EC 2001a). This regulation requires Member States to achieve a good ecological and chemical status in surface waters by 2015, 2021 or 2027. Concretely, 41 chemicals were defined as priority substances because they represent a significant risk for the aquatic environment, and Environmental Quality Standards (EQS) have been set for 33 of them. In parallel of WFD pollutants, a large number of molecules such as pesticides, pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), flame retardants, etc. are detected in the environment and also represent a potential threat for it (Heberer 2002, Jorgensen et Halling-Sørensen 2000, Rogers 1996).

Furthermore, the fate of pollutants within the WWTPs is today well studied and WWTP effluents are generally considered as an important source of contamination for a long time, especially in urban areas (Heberer 2002). This implies a better understanding of micropollutants behaviors within wastewater treatment processes.

Generally, wastewater treatment includes pre-treatment, primary and biological treatments. For primary treatments, primary settling (PS) and physico-chemical lamellar settling (PCLS) are commonly used. While PS has been initially and widely employed, PCLS is more and more frequent since this technique operates more compactly and allows a wider flexibility of configuration and use. To our knowledge, some papers exist on one or another technology (Alexander *et al.* 2012, Carballa *et al.* 2005, Choubert *et al.* 2011) but there is no study neither comparing both technologies nor examining the impact of coagulant and flocculant on the pollutant removal at industrial scale.

Concerning biological treatments, they are most of the time designed to achieve a high removal of nitrogenous pollution, and two types of treatments exist. Classical biological units, using suspended growth systems (flocs) such as conventional activated sludge, have already been well documented (Clara *et al.* 2005b, Joss *et al.* 2005, Katsoyiannis et Samara 2005, Ruel *et al.* 2010). Moreover, some studies have compared conventional activated sludge (CAS) process with membrane bio-reactor (Bernhard *et al.* 2006, De Wever *et al.* 2007, González *et al.* 2007, Sipma *et al.* 2010), another suspending growth technology, but only a few of them have compared conventional treatments with biofilm technologies such as biofiltration (Choubert *et al.* 2011, Joss et Maurer 2006). Biofiltration (BF) is a fixed bed technique consisting in the development of a specific biofilm on a filtration material. Thus, it combines a physical retention of particles and a biological treatment of dissolved molecules by microorganisms. Its compactness (small footprint), modularity (ability to adapt operating parameters to match the wastewater flow) and intensiveness (short hydraulic retention time - HRT) have contributed to the development of this technology since the 80s, particularly in urban areas, where it is the most suitable. Despite these strengths, BF remains very poorly studied regarding efficiency for priority and emerging pollutants.

Within the framework of the OPUR (Observatory of Urban Pollutants, Paris) research program, different studies were carried out on primary and secondary treatments. PCLS and BF were first studied by (Gasperi *et al.* 2010) for priority pollutants and by (Gilbert *et al.* 2012) for alkylphenols and polybromodiphenylethers (PBDEs). The same methodology was also applied

for PS and CAS. More recently, triclosan, triclocarban and parabens were also investigated for both processes (Geara-Matta 2012).

This paper aims at synthetizing and completing all data and knowledge provided by these different studies on two WWTPs treating wastewater from the same catchment (west of Paris). First, each facility performance was assessed to compare PS with PCLS and BF with CAS. Then, overall treatment systems efficiencies were examined. To achieve this goal, the pollutant removals normalized to the nitrogen pollution removals were used, not to correlate micropollutant removal to nitrogen removal, but as a comparison of both treatment systems performances. This normalization is particularly relevant because achieving an efficient nitrogen removal has a huge impact on processes design especially for operational conditions. Thus, this work is innovative because BF is studied and compared to CAS and treatment systems are compared not only by percentage but by efficiency normalized to a parameter widely used by water managers to describe WWTP performances (nitrogen). This methodology enables a relevant comparison of both WWTPs and can provide relevant information since they are principally designed to treat carbonaceous and nitrogenous pollutions.

Therefore, a large panel of molecules including all WFD compounds and some emerging pollutants (n=104) like parabens, biocides (triclosan and triclocarban) or pesticides was monitored. For each compounds, both dissolved and particulate concentrations were measured. Thus, this work provides comparative information about removal performances of processes and explains experimental results by theoretical mechanisms and physico-chemical properties of chemicals. To achieve this goal, the monitoring of conventional parameters like C/N/P was crucial.

3.2 Methods

3.2.1 WWTP description and sampling points

Two WWTPs were studied (Figure I-14) upstream (Seine Amont) and downstream (Seine Centre) Paris. Both are run by the Parisian public sanitation service (SIAAP).

The Seine Amont plant receives 600 000 m^3 of wastewater per day. Wastewater is first pre-treated (screening and grit/oil removal), and then settled by PS tanks to remove a large amount of particles. An extended aeration activated sludge unit (biological reactor combined with a secondary settling tank) allows carbon and nitrogen removal. This configuration of activated sludge unit belongs to the most efficient existing one as it operates at very low load (< 0.32 kg $BOD_5/(m^3.d)$, (Gaïd 2008)) [1]. The first zone operates in anoxic conditions to remove nitrates and the second zone operates in aerobic conditions and allows the carbon removal and the total nitrification. Finally, the effluent undergoes a tertiary treatment by clariflocculation to complete particle and orthophosphate removal.

The Seine Centre plant receives 240 000 m^3 of wastewater per day and its design consists in a pre-treatment (screening, grit/oil), a PCLS unit (Densadeg®) with coagulant (ferric chloride) and flocculant (anionic polymer) injection, and a three-stage BF unit. The first stage (Biofor® - type filters with biolite as the medium) is designed for carbon removal in aerated conditions, the second one (Biostyr® - type filters with biostyrene as the medium) achieves a total nitrification in aerated conditions and the third one (Biofor® - type filters) consists in a denitrification step in anoxic conditions. This three-stage BF configuration (downstream

[1] BOD_5: biochemical oxygen demand 5-day test.

denitrification) is the most efficient one for nutrients, as shown by (Rocher *et al.* 2012). Once treatments are achieved, both effluents are discharged into the Seine River.

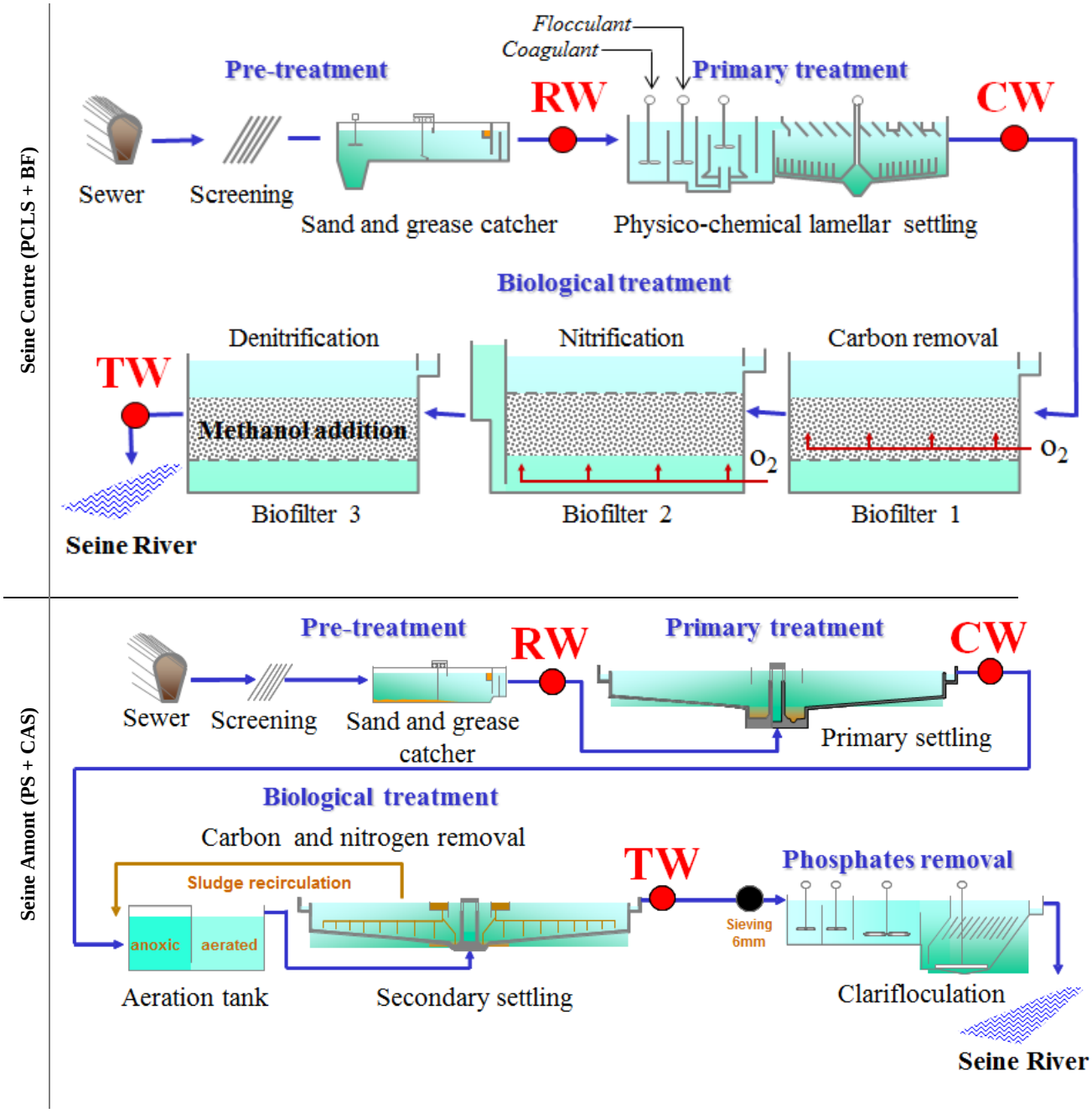


Figure I-14 : Layouts of the two studied wastewater treatment plants

Three sampling points for both plants were considered: raw water (RW), clarified water (CW) and treated water (TW). Considering the quantity of particles required for analysis (from 0.2 to 2.0 g), large volumes of water were collected (10 L for RW, 30 L for CW and TW) using automatic refrigerated samplers (at 4°C) equipped with glass bottles and Teflon® pipes to avoid any contamination. These samples were 24-h composite samples to be representative. Dissolved fraction was analyzed within 24-h after sampling while particulate fraction was analyzed within 48-h.

3.2.2 Conventional wastewater quality parameters

Tableau I-12 displays concentrations of the main conventional wastewater quality parameters during all sampling campaigns and total removals (R, in %). These parameters include total suspended solids (TSS), chemical oxygen demand (COD), total Kjeldahl nitrogen (TKN), total nitrogen (TN) and total phosphorous (TP). For each parameter, minimum - maximum and mean (below) values of all campaigns are given. R is calculated between RW and TW.

Tableau I-12 : Conventional wastewater quality parameters in RW, CW and TW effluents

	Seine Amont (n=5) PS + CAS				**Seine Centre (n=5) PCLS + BF**			
	RW	**CW**	**TW**	**R (%)**	**RW**	**CW**	**TW**	**R (%)**
TSS (mg/L)	330.0 - 600.0 426.5	84.0 - 251.3 120.5	4.0 - 14.8 7.8	*95.5 - 99.3* *98.2*	229.0 - 302.6 269.7	24.0 - 65.7 42.1	3.0 - 10.6 6.6	*95.4 - 99.0* *97.6*
COD (mgO_2/L)	564.0 - 1630.0 764.3	249.0 - 365,0 317.8	17.0 - 39.0 25.1	*93.1 - 98.9* *96.7*	426.0 - 546.0 491.3	150.0 - 218.0 175.4	28.3 - 59.0 39.2	*86.2 - 94.8* *92.0*
CODs (mgO_2/L)	-	-	-	-	134.0 - 151.0 139.2	104.3 - 118.7 111.5	23.3 - 32.0 28.1	*76.1 - 84.6* *79.8*
TKN (mgN/L)	56.0 - 78.7 68.6	48.8 - 62.7 57.8	1.2 - 1.9 1.6	*96.6 - 98.5* *97.7*	40.0 - 53.0 47.3	36.0 - 53.0 40.5	1.5 - 8.3 4.8	*79.3 - 97.2* *89.9*
TN (mgN/L)	56.0 - 78.7 68.6	48.8 - 62.7 57.8	14.3 - 23.2 19.8	*58.6 - 81.8* *71.1*	43.0 - 53.9 49.1	38.6 - 45.0 41.9	3.8 - 14.7 11.9	*65.8 - 92.9* *75.8*
TP (mgP/L)	10.0 - 14.2 12.0	7.0 - 9.1 8.0	1.3 - 2.7 2.1	*73.0 - 90.8* *82.5*	5.5 - 7.3 6.3	0.9 - 2.2 1.6	0.2 - 0.4 0.3	*92.7 - 97.3* *95.2*

As shown by mean removals (Tableau I-12), both plants achieve quite similar and high elimination of TSS and COD (> 90%) and to a lesser extent of TN (71-75%) and TP (> 80%). Overall performances obtained with BF process are relevant with annual performances reported by (Rocher *et al.* 2012). Difference for TP ($TP_{PCLS+BF}$ > 95% vs. TP_{PS+CAS} < 85%) results from precipitation of orthophosphates thanks to coagulant addition in PCLS (Jiang et Graham 1998, Metcalf et Eddy 2003). As regards nitrogen removal, both WWTPs seem as efficient to remove TN in percentage, but actually PS + CAS removes a slightly higher quantity of TN per liter (48.8 mgN/L for PS + CAS vs. 37.2 mgN/L for PCLS + BF) because of a higher raw water concentration (68.6 mgN/L for PS + CAS vs. 49.1 mgN/L for PCLS + BF). In addition, both PS + CAS and PCLS + BF achieve a total nitrification, with high removals of TKN and NH_4^+ (not presented). Finally, both WWTPs are designed to intensively and efficiently remove nitrogen.

3.2.3 Pollutants and analytical procedures

A total of 104 pollutants were monitored. Depending on the substance, two methodologies were deployed. First, a large panel of 81 priority and emerging pollutants (Zgheib *et al.* 2008) was selected (Tableau I-13) to be screened during three campaigns in 2008 (March, September, December) for PCLS + BF and 2010 (July, November, December) for PS + CAS. Those analyzes were carried out by Eurofins, a French accredited laboratory (COFRAC - French official accreditation committee). For metals, samples were digested during 2-h using a concentrated mixture of nitric and hydrochloric acids. For organic pollutants, the dissolved compounds were extracted by liquid-liquid extractions (hexane or dichloromethane) for most of them or by solid phase extraction - SPE (polystyrene/divinylbenzene-copolymer cartridges) for pesticides. After lyophilization, particulate matter was extracted by assisted solid extractions (acetonitrile/water for pesticides, hexane/dichloromethane for the remaining organic

compounds). Different analytical procedures were used depending on the molecules (Tableau I-13).

Additional analyses were carried out internally on 23 other molecules. Five campaigns were performed for alkylphenols and polybromodiphenylethers (PBDEs) in 2010 and three for biocides (triclosan and triclocarbon) and parabens in late 2010 - early 2011. Whatever the period considered and as confirmed by the globally similar removals of conventional wastewater parameters, the operational conditions and performances on both plants were similar.

For alkylphenols and PBDEs, after filtration, the dissolved phases are spiked with alkylphenol deuterated standards (n-OP-d17 and NP1EO-d2) and PBDEs quantification standards (BDE 77, BDE 181 and BDE 209-^{13}C). They are then extracted within 24-h by SPE (Oasis HLB® for alkylphenols and C18 Chromabond® for PBDEs). For the particulate fraction, particles are microwave extracted with 20 mL of dichloromethane/methanol (90:10, v/v). Alkylphenols are analyzed by ultra performance liquid chromatography coupled with mass tandem spectrometry (UPLC-MSMS), while PBDEs are analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometer. More details on analytical method are available in (Gilbert *et al.* 2012). For parabens (6 congeners) and biocides (triclosan and triclocarban – TCS and TCC), acidified dissolved phases are spiked with deuteured internal standards (PrP-d4 - PrP: propylparaben - and TCS-d3), after filtration. Extraction is performed by SPE on Oasis HLB® cartridges. Then, analytes are eluted with 10 mL of methanol and two surrogates are added (MeP-d4 - MeP: methylparaben - and TCC-d4) before analyzing by UPLC-MSMS. Extraction of particular phases is performed by microwave during two successive cycles after spiking by 50 µL of internal standards (TCS-d3 and PrP-d4) from two different solutions. 20 mL of a dichloromethane/methanol (90/10, v/v) mix are added as extraction solvent. After purification, Oasis HLB® cartridges allow to collect two fractions containing parabens and TCS, or TCC, which are spiked with 50 µL of surrogates (MeP-d4 and TCC-d4) before being analyzed by UPLC-MSMS. More details on analytical method are available in (Geara-Matta 2012). Particulate and dissolved concentrations are measured individually for each sample except for metals and BTEXs/HVOCs analyzed on total fraction.

Tableau I-13 : Groups of pollutants and analytical methods

Groups[a]	Total[b]	n[c]	Standards	Methods[d]	Phase[e]
Phenols	2	3	ISO 18857-1	GC-MSMS	P + D
BTEXs	5 (1)	3	NF EN ISO 11423-1	GC-MS	T
Chloroalkanes	1 (1)	3	Eurofins Internal method	GC-ECD	P + D
Chlorobenzenes	5 (3)	3	EN ISO 6468	GC-MS	P + D
HVOCs	7 (4)	3	NF EN ISO 10301 + 6468	GC-MS	T
PAHs	16 (8)	3	ISO 17993	HPLC-FLD	P + D
Metals	8 (4)	3	NF EN ISO 11885 + 1483	ICP and AAS	T + D
Organotins	3 (3)	3	NF EN ISO 17353	GC-MS	P + D
PCBs	8	3	NF EN ISO 6468	GC-MSMS	P + D
Phthalates	1 (1)	3	Internal method	GC-MS	P + D
Pesticides	25 (12)	3	NF EN ISO 11369 + Eurofins Internal method	GC-MS UPLC-MSMS	P + D
Screening	*81 (37)*				
Alkylphenols	6 (2)	5	Internal method (Gilbert *et al.* 2012)	UPLC-MSMS	P + D
PBDEs	9 (6)	5	Internal method (Gilbert *et al.* 2012)	GC-MS	P + D
Biocides	2	3	Internal method (Geara-Matta 2012)	UPLC-MSMS	P + D
Parabens	6	3	Internal method (Geara-Matta 2012)	UPLC-MSMS	P + D
Additional analyses	*23 (8)*				

a Groups: BTEXs = benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes, HVOCs = halogenated volatile organic compounds, PAHs = polycyclic aromatic hydrocarbons, PBDEs = polybromodiphenylethers, PCBs = polychlorobiphenyls.
b Number of substances listed in the WFD is in bracket.

c Number of campaigns.
d Analytical methods: ICP = inductively coupled plasma, AAS = atomic absorption spectrometry, GC = gas chromatography, GC-ECD = GC with electron capture detector, GC-MS = GC with mass spectrometry, GC-MSMS = GC with tandem mass spectrometry, HPLC-FLD = high performance liquid chromatography with fluorescent detector, UPLC-MSMS = ultra performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry,
e Phase considered with D = dissolved, P = particulate, T = total/bulk sample.

3.3 Results and discussion

3.3.1 Comparison of primary treatments performances

The removals (in %) of priority and emerging pollutants, grouped by families (vertical lines), by PS and PCLS are illustrated in Figure I–15 for each campaign (n=3-5, Tableau I-13). Out of the 104 molecules monitored, 68 were detected in raw water. Globally, the pollutant pattern found and the orders of magnitude are quite comparable with those reported in literature (Clarke *et al.* 2010, Deblonde *et al.* 2011, Fatone *et al.* 2011, Gasperi *et al.* 2008a, Karvelas *et al.* 2003, Komori *et al.* 2006). As expected, high levels of metals (12-354 µg/L), DEHP (13-66 µg/L), BTEXs/HVOCs (0.65-7.5 µg/L), chloroalkanes (38-59 µg/L) and alkylphenols (2.71-3.57 µg/L) were found (Annexe 1). Similarly, parabens (1.79-7.38 µg/L) and TCS (2.82-6.58 µg/L) were found at high levels, preferentially in dissolved fraction (> 94%) for parabens. This is interesting as their occurrence in French wastewater is still not well documented. Finally, a quite similar quality was observed in influent of both WWTPs for the majority of compounds, resulting in a similar micropollutant pattern.

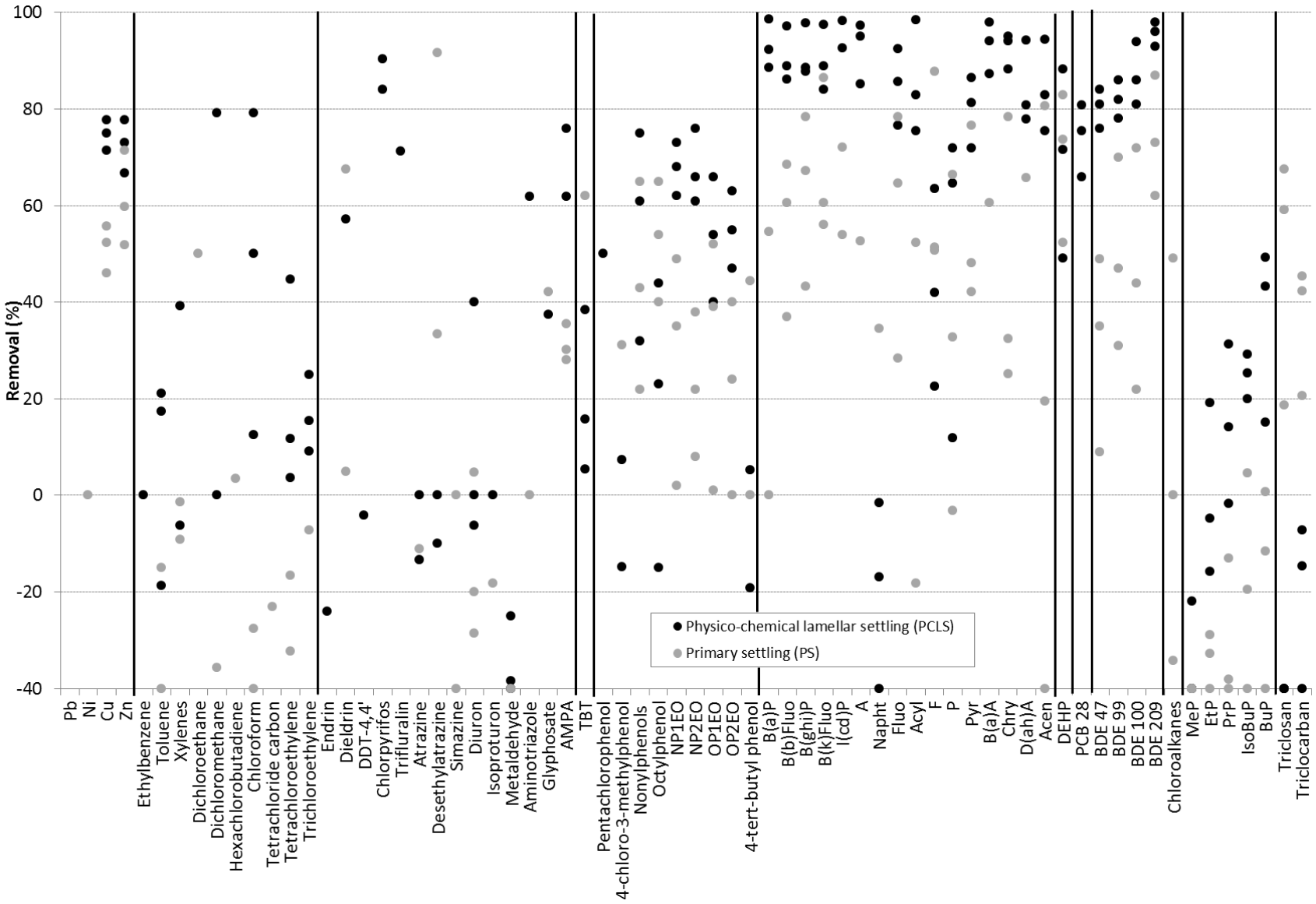


Figure I-15 : Removal of priority and emerging pollutants by primary treatments

Figure I–15 displays the high variation of removal for the majority of compounds. Except for metals or some PAHs and PBDEs exhibiting high and less variable removals, most of pollutants show removals varying from 20 to 60%. These variations appear weaker in the PCLS unit than in PS unit, maybe because of chemicals added which may have a stabilization effect as particles removal is more efficient and homogenous in the unit. Despite the high variations, three groups are distinguishable regarding their removals. Globally, hydrophobic pollutants (log K_{ow} > 4) like PCB 28, DEHP, PBDEs or high molecular weight PAHs, are well or very well removed (> 70%) while hydrophilic ones (log K_{ow} < 3-4) are not or just slightly removed (pesticides, parabens, BTEXs/HVOCs). Alkylphenols, metals (zinc, copper), biocides and tributyltin are moderately removed (20-70%). These removal results are in accordance with other studies (Bergé *et al.* 2012c, Choubert *et al.* 2011, Gasperi *et al.* 2010). Moreover, Figure I–15 displays higher removals (10-30%) with PCLS than PS, reflecting the impact of coagulation/flocculation on removal of micropollutants. This can mainly be explained by an improvement of TSS removal. Actually, the difference in hydrophobic compounds and metals removal rates (about 20%) is directly correlated to the better settling of particles in PCLS (Tableau I-12). Improvement of particulate pollutant removal by coagulation/flocculation has already been highlighted in the literature (Alexander *et al.* 2012, Bratby 2006, Duan et Gregory 2003, Gasperi *et al.* 2012).

For the dissolved fraction, there is no clear trend displaying a benefit from chemicals in PCLS especially because of the high variations of removal, even if coagulant and flocculant have an impact on CODs (10-20%) and PO_4^{3-} (10-15%) removal (Tableau I-12). The removal of dissolved fraction of organic pollutants induced by coagulation/flocculation has already been displayed (Bratby 2006, Vigneswaran *et al.* 2009). Similarly, some soluble compounds are slightly better removed (10-20%) in presence of coagulant and flocculant like alkylphenols, PBDEs or parabens (Figure I–15). This can be explained by adsorption on flocs and/or impact of coagulation/flocculation on colloids which can be a sorption site for some pollutants by hydrophobic interactions or adsorption (Bratby 2006, Elimelech *et al.* 1995, Vigneswaran *et al.* 2009). Moreover, a precipitation mechanism can occur, in which coagulant neutralizes anionic sites of organic molecules, changing radically their solubility (Duan et Gregory 2003). The colloidal fraction elimination was mentioned for endocrine disrupting compounds (Zhou *et al.* 2006) and PBDE (Song *et al.* 2006), or proved for metals (Li *et al.* 2002a). For the treatment of combined sewer overflows by ballasted clariflocculation, (Gasperi *et al.* 2012) also observed a more or less marked removal of dissolved fraction. Similarly, authors reported high variations from pollutant to pollutant and for a given pollutant. However, the impact of coagulant and flocculant is higher by far on the particulate phase than on the dissolved phase in terms of micropollutants removal.

3.3.2 Biological treatments

Figure I-16 illustrates the removals for each pollutant by CAS and BF (n=3-5) treatments, ranked by families (vertical lines).

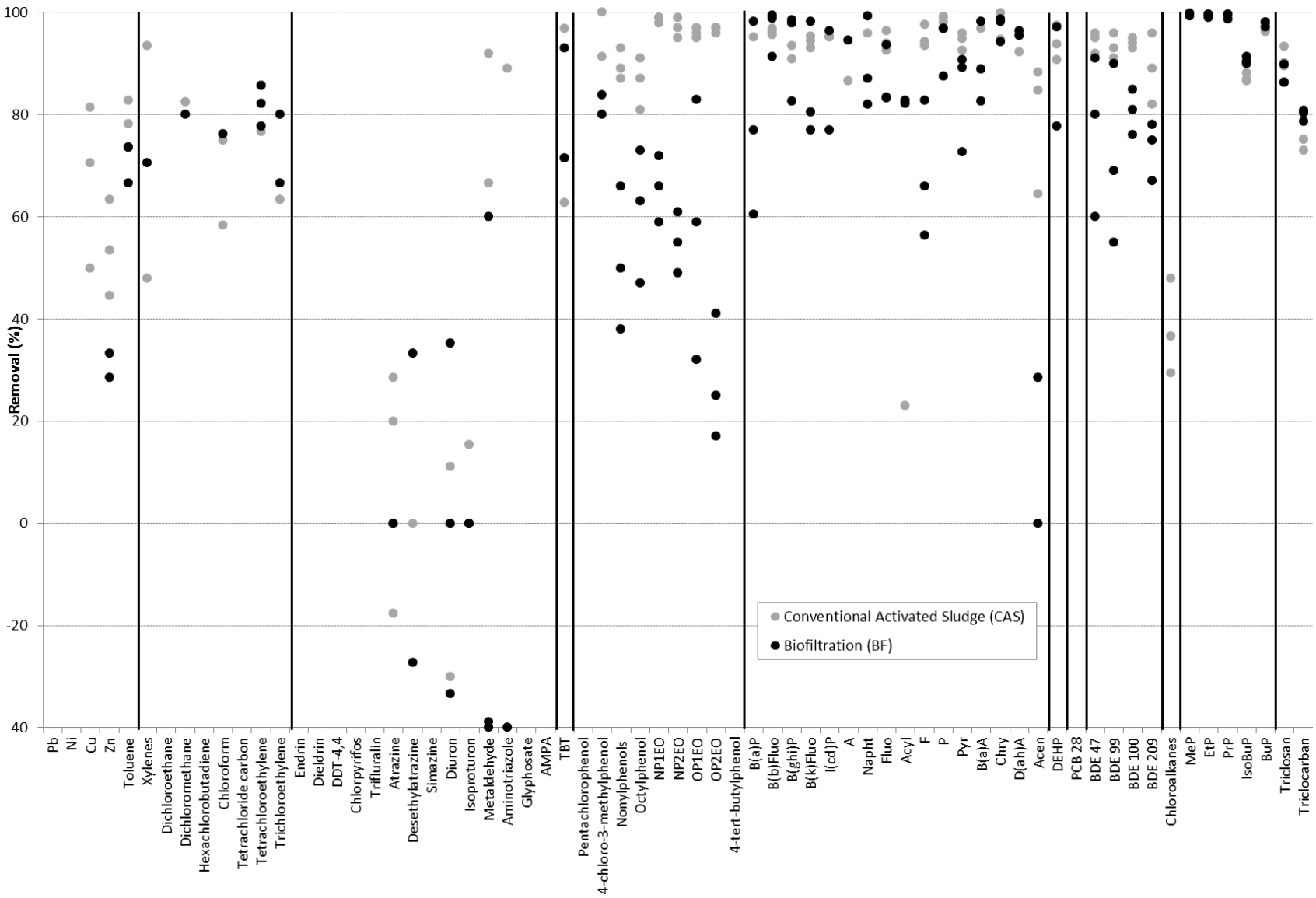


Figure I-16 : Removal of priority and emerging pollutants by biological treatments

First of all, Figure I-16 displays a much weaker variation of removal for most pollutants than for primary treatments, except for pesticides. Removals are quite stable for both units with a maximal variation of 20% most of the time. However, these variations seem slightly weaker with CAS than with BF. This could be due to the lower HRT in BF units (20-30 h for CAS vs. 45-60 min for BF), resulting in influent peak loads being less averaged over time, according to the lower reactor volume. All compounds are eliminated from moderately to efficiently (20-80%, or > 80%), except pesticides which are not removed by any units. For pesticides, this is in good accordance with the study of (Ruel *et al.* 2012). Results for biocides and parabens are particularly interesting as variations are very low and removals very high for both units (> 70-80% for biocides and > 90% for parabens). This is a quite important observation regarding the lack of literature data about their occurrence and fate in WWTPs. Nevertheless, high removals (> 90%) have also been reported for parabens (Andersen *et al.* 2007), mainly during biological treatments (Eriksson *et al.* 2009), and for biocides with BF or CAS (Heidler et Halden 2007, Sabaliunas *et al.* 2003).

Both biological systems (CAS and BF) give comparable results despite different inlet concentrations, what is consistent with results of (Choubert *et al.* 2011). They obtained removals in the same range for 70% of the 125 molecules they searched (pesticides, pharmaceuticals, PAHs, phtalates, alkylphenols, HVOCs, metals, etc.) with 2 BF and 5 low load CAS WWTPs. The differences between BF and CAS were only observed for some pharmaceuticals, explained by better biodegradation. In our case, it is particularly true for BTEXs/HVOCs, PAHs, DEHP, biocides, parabens and tributyltin. Globally, moderate or high removals for PAHs and PBDEs were also reported in the literature (Clarke *et al.* 2010, Fatone *et al.* 2011, Manoli et Samara 2008, Rayne et Ikonomou 2005, Song *et al.* 2006). The very high elimination (> 80%) of hydrophobic compounds (log K_{ow} > 4) is consistent with high TSS removal in both systems (85% with CAS; 94% with BF), and it highlights the removal mechanism of sorption of dissolved fraction on particles trapped in biological reactor. Volatile molecules like BTEXs and HVOCs have also high removals (> 70%) in both systems which are intensively aerated allowing transfers to atmosphere by air stripping. However, tetrachloroethylene is always detected in BF effluent contrary to CAS but it can be explained by a significantly higher inlet concentration. This is in accordance with the domestic origin of wastewater in the BF WWTP which classically contains high levels due to dry cleaning equipment discharges (Lohman 2002). Biodegradation can be highlighted by the decrease of dissolved concentration observed in both processes for some biodegradable compounds (DEHP, some PAHs, PBDEs and alkylphenols). Decrease of dissolved concentration for alkylphenols, like nonylphenols (NP), octylphenol (OP) or nonylphenol monoethoxylate (NP1EO), is clearly higher in CAS. In fact, other studies displayed the biodegradation of these compounds: PAHs (McNally *et al.* 1998), alkylphenols (Bertanza *et al.* 2011, Clara *et al.* 2007, Ying *et al.* 2002) PBDEs (Langford *et al.* 2007) and DEHP (Bergé *et al.* 2013, Fauser *et al.* 2003). Finally, the three main removal mechanisms (biodegradation, sorption and volatilization) identified in the literature (Byrns 2001, Cirja *et al.* 2008, Mozo *et al.* 2012) for biological treatments are highlighted by this study.

Even if globally both biological units exhibit comparable efficiencies, some compounds are slightly better removed by CAS like Zn, 4-chloro-3-methylphenol, alkylphenols and PBDEs (to a lesser extent). Alkylphenols better removal by CAS, confirmed by a higher dissolved concentration decrease, could be explained by biodegradation and sorption mechanisms. In fact, a higher biodegradation could be expected in CAS, regarding its higher HRT, as well as a higher sorption on activated sludge flocs than on biofilm due to the physico-chemical properties of biomass (floc size and morphology, specific surface, etc.). Organic pollutants like DEHP,

alkylphenols or PBDEs may be potentially more sorbed on activated sludge similarly to metals for which it was observed (Tian *et al.* 2006, Wang *et al.* 2010). Specific studies comparing sorption capacity of biofilms and activated sludge flocs should be held to validate this hypothesis. However, (Clara *et al.* 2007) showed that biodegradation is the main removal pathway for alkylphenols in CAS WWTPs, representing more than 85% of the removal while sorption onto sludge represents only 15% of it. This tends to validate the hypothesis of a biodegradation enhancement by CAS compared to BF.

3.3.3 Comparison of WWTP performances

According to the biological treatment chosen, requirements for clarified effluents vary. CAS needs the presence of biodegradable carbon in influent for denitrification whereas BF requires a quite low level of TSS to avoid operational problems like fouling. That is why the more intense unit regarding particles removal (PCLS) precedes BF as primary treatment while the less intense unit (PS) precedes CAS. Given this, the comparison of treatment systems (primary + biological treatments) gives different information about efficiency and appears more relevant than simple comparison of units. The global performances can be evaluated conventionally (in %), but in this study a more relevant method is also used. Actually, the quantity of pollutant removed per unit of nitrogen removed was calculated (Figure I-17 and Figure I-18) Moreover, the choice of nitrogen as normalization parameter rather than COD or TSS is logical since the treatment of nitrogen in water implies important modifications on processes (biomass nature and diversity, hydraulic and sludge retention times) in comparison to WWTPs treating carbonaceous and particulate pollution. This parameter represents then a good indicator of the global operation of current WWTPs. Thus, quantity of each micropollutant removed between RW and TW was calculated and divided by the quantity of nitrogen removed in the process. About 48.8 mgN/L of TN are removed by PS + CAS while PCLS + BF allows about 37.2 mgN/L of TN removal (Tableau I-12).

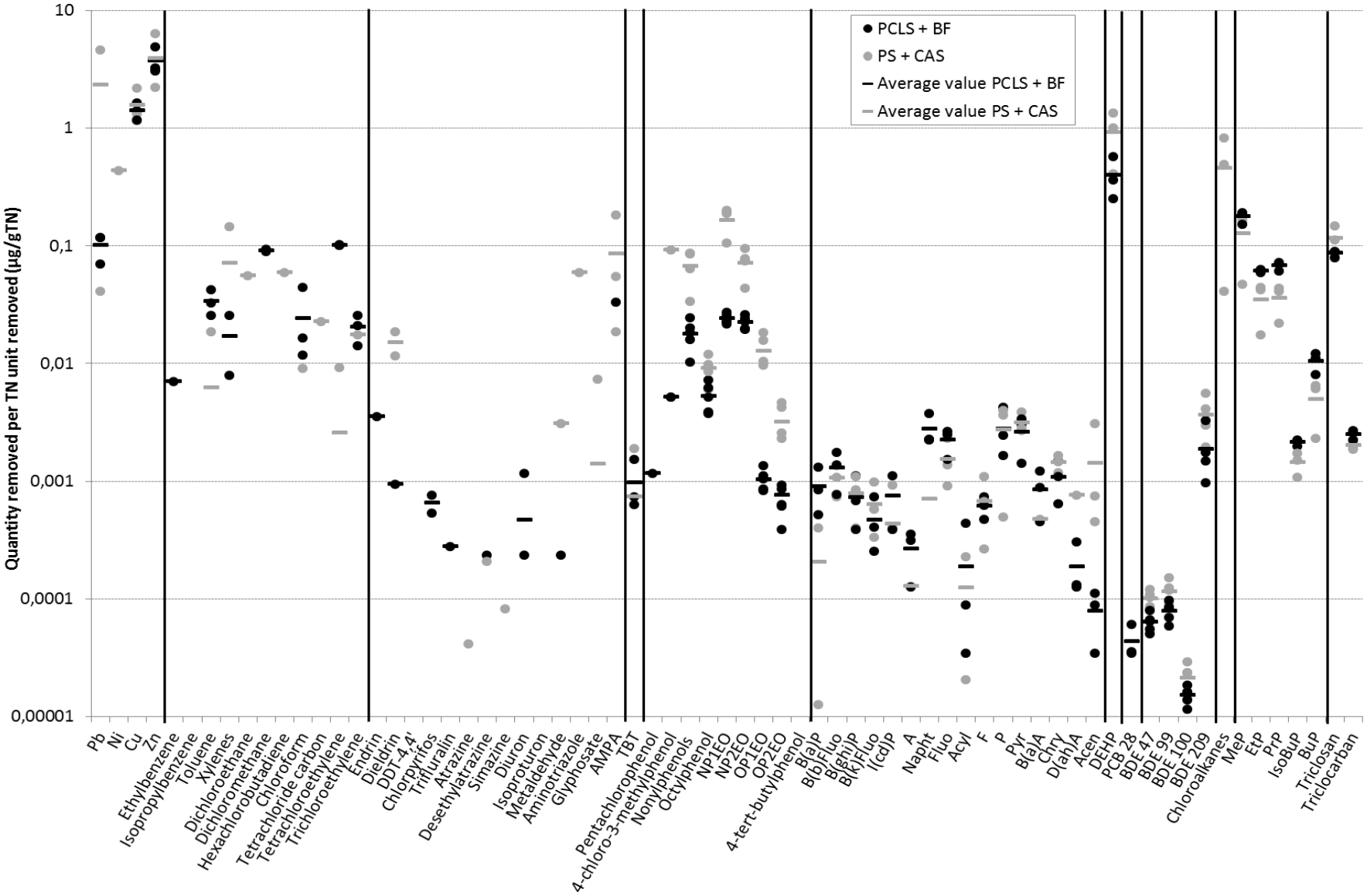


Figure I-17 : Micropollutant removal normalized to nitrogen removal in both WWTPs

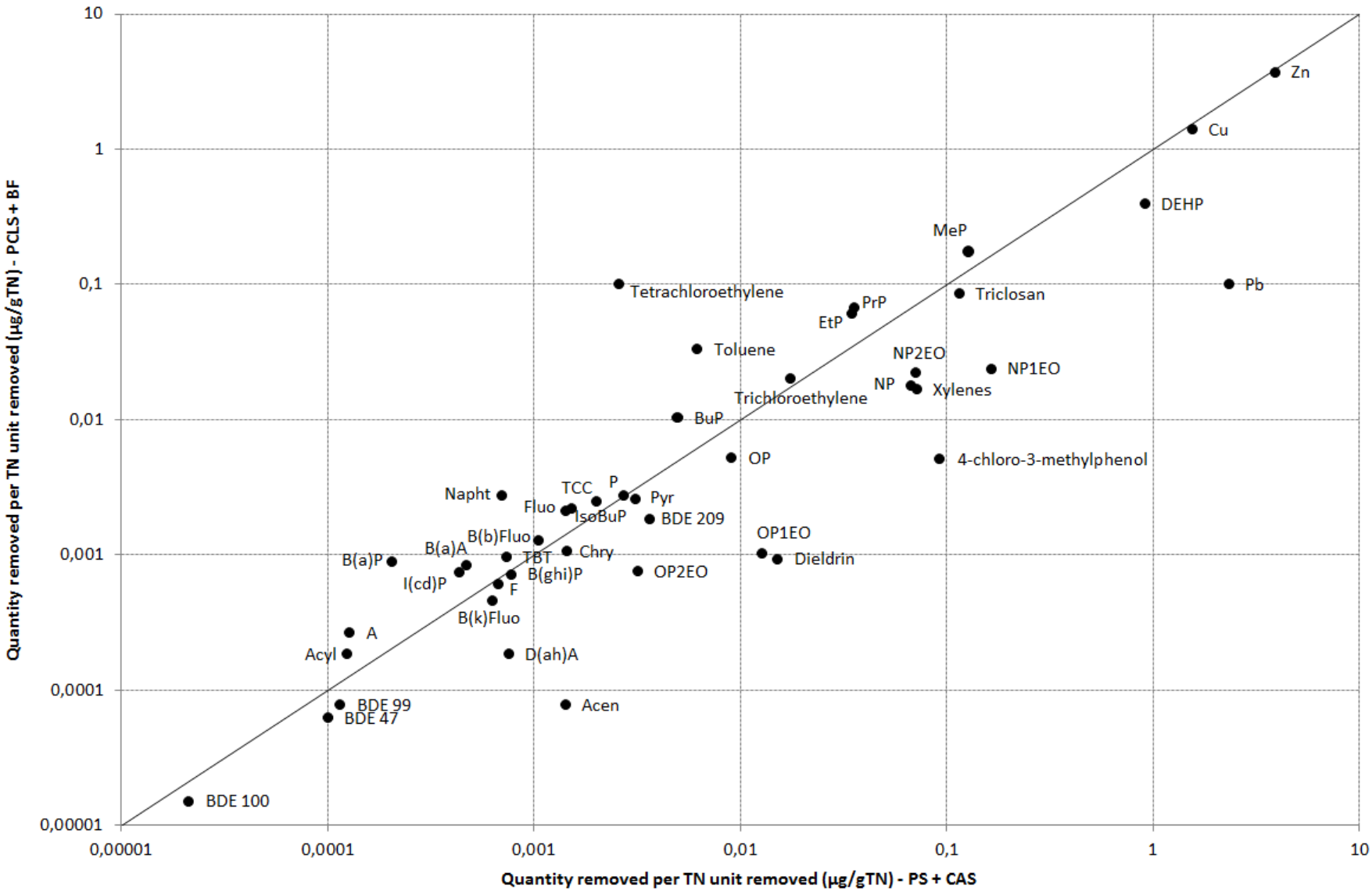


Figure I-18 : Comparison of both WWTPs efficiencies for micropollutants regarding removal normalized to nitrogen removal

According to Figure I-17, variations of results are quite weak in both WWTPs except for pesticides which are never removed. Even so, some pollutant removals exhibit higher variations, which may originate from high RW concentration variations (Pb and xylenes) or from inherent variations in removal mechanisms (acenaphtene - Acen and acenaphtylene - Acyl). Finally, variations of removal seem slightly higher for PS + CAS than PCLS + BF, resulting from higher variations in PS than PCLS (stabilization effect of chemicals). This representation allows observing that when 1 g of TN is eliminated, a removal of 0.5-1 µg of DEHP, 0.02-0.07 µg of NP, 0.07-0.12 µg of TCS, 0.1-0.3 µg of MeP or 3.7-3.9 µg of Zn could be expected in such WWTPs. To our knowledge, this kind of information is not available yet but can be used to predict pollutant removal in WWTPs.

Globally, both treatment systems have similar performances regarding removals of BTEXs/HVOCs, PAHs, metals (Cu and Zn), pesticides (poorly removed), biocides and TBT. Thus, comparable efficiencies are obtained for the majority of compounds despite a higher compactness and a much lower HRT for PCLS + BF. This is confirmed by Figure I-18 where almost all mean removals are distributed along the y = x straight line (same µg of pollutant removed for 1 g of TN removed). This confirms previous observations (Göbel *et al.* 2007, Joss *et al.* 2004) reporting comparable efficiencies (in %) between CAS and fixed bed WWTPs for some well removed micropollutants. Moreover, both WWTPs have a very high and comparable efficiency for TSS, resulting in a high and comparable removal of particulate fraction of micropollutants, which is the main pathway for the more hydrophobic compounds.

Some pollutants are better removed by one or another system. Overall, PS + CAS seems allowing a better removal per nitrogen removed for alkylphenols, DEHP, PBDEs, 4-chloro-3-methylphenol and Pb, while tetrachloroethylene and parabens (slight difference) seem to be better eliminated by PCLS + BF. Differences for tetrachloroethylene and Pb can be explained by their significant difference of RW concentration in both WWTPs (Annexe 1). For parabens, a slightly better performance of PCLS + BF is observed since a slightly higher quantity of TN (Tableau I-12) was removed within this WWTP during the campaigns performed. In contrary, the better removal of alkylphenols, PBDEs, DEHP and 4-chloro-3-methylphenol by PS + CAS system comes from removal mechanisms. As efficiencies over TSS in both WWTPs are equivalent (> 95%, Tableau I-12), the difference tends to highlight the better removal of dissolved fraction (dissolved + colloidal) of pollutants in the CAS unit, as previously stated.

Actually, dissolved pollutants can be removed by different mechanisms, like sorption on sludge or biodegradation. As exposed in the literature, and more especially for CAS, biodegradation can be affected by different parameters like HRT or concentration, diversity and activity of biomass (McAdam *et al.* 2010a). Biomass characteristics are strongly affected by conditions required for the growth of nitrifying biomass (HRT and SRT), leading to a better dissolved pollutant removal than other biological conditions (Clara *et al.* 2005b, McAdam *et al.* 2010a). Nitrification is then a crucial step for dissolved micropollutants removal and total nitrification allows higher removal than partial nitrification as it was observed in literature (Margot *et al.* 2011). In the total nitrification configuration, biodegradation is enhanced (Clara *et al.* 2005b, Margot *et al.* 2011) especially through stimulation of micropollutant cometabolism (Carballa *et al.* 2011, Fernandez-Fontaina *et al.* 2012). Biomass is affected by SRT which increases the adaptation and diversity of microorganism (Cirja *et al.* 2008). (Clara *et al.* 2005b) reported a critical value of 10-15 days for the removal of the majority of biodegradable compounds by CAS, which is in the same range as SRT required for nitrification (at least 15-18 days, (Carballa *et al.* 2011)). Furthermore, HRT has a proven impact on removal of

biodegradable compounds as it drives the reaction time (Fernandez-Fontaina *et al.* 2012, Vieno *et al.* 2007).

In our case, both PS + CAS and PCLS + BF globally achieve comparable removal of classical wastewater quality parameters such as TSS and TN (Tableau I-12). In particular, they both operate in the most favorable configuration, total nitrification. Nevertheless, HRT in PS + CAS is more than 20 times higher than in PCLS + BF, which theoretically and for the above mentioned raisons would lead to highly different results. Contrariwise, results for biodegradable compounds previously cited (alkylphenols, PBDEs, DEHP and 4-chloro-3-methylphenol) are not hugely different between both WWTPs, even if the CAS WWTP is slightly more efficient, displaying the existence of a process balancing the very short HRT. The difference of biomass structure, which could allow a higher intensiveness of biodegradation in the case of a biofilm, may be this process, but specific measurements are required to demonstrate this assumption.

The slight difference of efficiency in favor of the the CAS WWTP can then be logically explained by the HRT, as observed in the literature for pharmaceuticals (Carballa *et al.* 2011, Fernandez-Fontaina *et al.* 2012, Joss *et al.* 2008) and alkylphenols (McAdam *et al.* 2010b) within different CAS WWTPs, or to a difference of sorption capacity. (Mahendran *et al.* 2012) have compared activated sludge flocs and biofilm from a unique water treatment biological reactor and they have shown that flocs were more hydrophobic and negatively charged, in addition to their higher quantity of extracellular polymeric substances (EPS). EPS plays a crucial role in the removal of micropollutants as they represent the main sorption pathway thanks to binding sites they contain (Sheng *et al.* 2010). These observations tend to indicate a probable higher propensity to sorb on activated sludge flocs than on biofiltration biofilm for micropollutants. This could lead to a higher biodegradation as a part of micropollutants are degraded when sorbed to the biomass, depending on the compounds (Pomiès *et al.* 2013).

Conclusion

This study has investigated the differences in removal of priority and emerging pollutants between two main WWTP treatment systems. PS + CAS represents the most common system, well studied and known whereas PCLS + BF is still widely unknown concerning micropollutants despite its practical increasing interest (compactness, modularity and intensiveness).

As concern the two primary treatments, coagulation/flocculation offers a real gain in terms of micropollutants removal. This gain occurs mainly on particulate pollutants by the way of TSS removal, even if a slight improvement seems to be possible for some groups of soluble pollutants, removed with the colloids. Despite its existence, this effect is not obvious and clear because of the high variations of results. Jar test and laboratory test are maybe requested to really demonstrate the impact of coagulant and flocculant. The partitioning of pollutants in the dissolved phase, between colloidal and soluble fraction, has also to be better studied to characterize the precise effect of coagulation/flocculation on micropollutants. BF appears to be able to remove most of micropollutants as efficiently as CAS in percentage. Yet, some pollutants are slightly better removed by CAS (alkylphenols, metals, some PAHs, 4-chloro-3-methylphenol and PBDEs) due to better biodegradation and/or sorption.

Considering the treatment systems, both configurations seem as efficient but removals between primary and secondary treatments vary. This tendency is even more obvious when removals are represented per nitrogen removed; both systems are globally comparable at

equivalent nitrogen removal. Some biodegradable compounds are rather slightly better removed by PS + CAS thanks to higher HRT and flocs characteristics. This normalization could appear relevant in the future since WWTPs are generally designed to treat nitrogen, so the knowing of efficiency for this parameter could allow estimating efficiency for micropollutants. Removal depends on influent concentration as all molecules with comparable concentrations in raw water are removed comparably in quantity, but also on nitrification rate. The development of such approaches could be useful for WWTP managers.

Finally, in the water discharged, most of compounds are not detected or just promptly. In particular, many compounds detected in raw water are never detected in treated water, showing the positive effect of wastewater treatments on many micropollutants. Despite that, some environmentally harmful species are still present at a µg/L level, like metals, pesticides, DEHP or chloroalkanes, because of their high influent concentration or the weakness of treatments on them (pesticides). Although the majority of compounds are below EQS in discharges, TBT, BDE 209 and chloroalkanes are found at concentrations significantly higher than their EQS (factor 5-10) while diuron, chloroform, 4-NP and OP are very close from them. This issue incites to reinforce the idea of the existing installations improvement and/or addition of a tertiary treatment to complete their elimination.

Acknowledgments

This study has been performed within the framework of OPUR research programme. The authors would like to thank SIAAP (Ms. Briand and Guerin) and LEESU (Mr. Leroy, Saad and Segor) teams for their technical support and their active participation in sampling campaigns.

List of references

Alexander JT, Hai FI, Al-aboud TM (2012): Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential. Journal of Environmental Management 111, 195-207.

Andersen HR, Lundsbye M, Wedel HV, Eriksson E, Ledin A (2007): Estrogenic personal care products in a greywater reuse system. Water Sci Technol 56, 45-9.

Bergé A, Gasperi J, Rocher V, Coursimault A, Moilleron R (2012): Occurrence and fate of phthalate in urban area: Case of Parisian sewer network and wastewater treatment plant. Techniques, Sciences, Méthodes, 21-29 (in French).

Bergé A, Cladière M, Gasperi J, Coursimault A, Tassin B, Moilleron R (2013): Meta-analysis of environmental contamination by phthalates. Env Sci Poll Res Int, 1-20.

Bernhard M, Müller J, Knepper TP (2006): Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. Water Research 40, 3419-3428.

Bertanza G, Pedrazzani R, Dal Grande M, Papa M, Zambarda V, Montani C, Steimberg N, Mazzoleni G, Di Lorenzo D (2011): Effect of biological and chemical oxidation on the removal of estrogenic compounds (NP and BPA) from wastewater: An integrated assessment procedure. Water Research 45, 2473-2484.

Bratby J (2006): Coagulation and flocculation in Water and Wastewater treatment. IWA Publishing, 407 pp.

Byrns G (2001): The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants. Water Research 35, 2523-2533.

Carballa M, Omil F, Lema JM (2005): Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. Water Research 39, 4790-4796.

Carballa M, Forrez I, Boon N, Verstaete W (2011): Biodegradation of micropollutants and prospects for water and wastewater biotreatment. In: Moo-Young M (Editor), Comprehensive Biotechnology (second edition). Elsevier, pp. 485-494.

Choubert JM, Ruel SM, Esperanza M, Budzinski H, Miege C, Lagarrigue C, Coquery M (2011): Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? Water Science and Technology 63, 57-65.

Cirja M (2008): Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). Environmental Science and Bio/Technology 7, 61-78.

Cirja M, Ivashechkin P, A S, Corvini P (2008): Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). Environmental Science and Bio/Technology 7, 61-78.

Clara M, Strenn B, Gans O, Martinez E, Kreuzinger N, Kroiss H (2005): Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. Water Research 39, 4797-4807.

Clara M, Scharf S, Scheffknecht C, Gans O (2007): Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. Water Research 41, 4339-4348.

Clarke BO, Porter NA, Symons RK, Marriott PJ, Stevenson GJ, Blackbeard JR (2010): Investigating the distribution of polybrominated diphenyl ethers through an Australian wastewater treatment plant. Science of the Total Environment 408, 1604-1611.

De Wever H, Weiss S, Reemtsma T, Vereecken J, Müller J, Knepper T, Rörden O, Gonzalez S, Barcelo D, Hernando MD (2007): Comparison of sulfonated and other micropollutants removal in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment Water Research 41, 935-945.

Deblonde T, Cossu-Leguille C, Hartemann P (2011): Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental Health 214, 442-448.

Duan J, Gregory J (2003): Coagulation by hydrolysing metal salts. Advances in Colloid and Interface Science 100–102, 475-502.

EC (2001): Decision of the European Parliament and of the Council n° 2455/2001/EC establishing the list of priority substances in the field of water and modifying the Decision 2000/60/EC. JO-EU L331/1

Elimelech M, Jia X, Gregory J, Williams R (1995): Particle deposition and aggregation: measurement, modelling and simulation (colloid and surface engineering)

Eriksson E, Andersen HR, Madsen TS, Ledin A (2009): Greywater pollution variability and loadings. Ecological Engineering 35, 661-669.

Fatone F, Di Fabio S, Bolzonella D, Cecchi F (2011): Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs). Water Research 45, 93-104.

Fauser P, Vikelsøe J, Sørensen PB, Carlsen L (2003): Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant - fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. Water Research 37, 1288-1295.

Fernandez-Fontaina E, Omil F, Lema JM, Carballa M (2012): Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. Water Research 46, 5434-5444.

Gaïd A (2008): Treatment of wastewater. Techniques de l'Ingénieur C 5 220 (in French)

Gasperi J, Garnaud S, Rocher V, Moilleron R (2008): Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. Science of the Total Environment 407, 263-272.

Gasperi J, Rocher V, Gilbert S, Azimi S, Chebbo G (2010): Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration. Water Research 44, 3065-3076.

Gasperi J, Laborie B, Rocher V (2012): Treatment of combined sewer overflows by ballasted flocculation: Removal study of a large broad spectrum of pollutants. Chemical Engineering Journal 211–212, 293-301.

Geara-Matta D 2012: Flux and sources of parabens, triclosan and triclocarban in dense urban areas: comparison between Paris and Beyrouth, Ecole des Ponts ParisTech, (in French) 178 pp.

Gilbert S, Gasperi J, Rocher V, Lorgeoux C, Chebbo G (2012): Removal of alkylphenols and polybromodiphenylethers by a biofiltration treatment plant during dry and wet-weather periods. Water Science and Technology 65, 1591-1598.

Göbel A, McArdell CS, Joss A, Siegrist H, Giger W (2007): Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. Science of the Total Environment 372, 361-371.

González S, Petrovic M, Barceló D (2007): Removal of a broad range of surfactants from municipal wastewater – Comparison between membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment. Chemosphere 67, 335-343.

Heberer T (2002): Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology Letters 131, 5-17.

Heidler J, Halden RU (2007): Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment, 66. Elsevier, Kidlington, UK, 8 pp.

Jiang J-Q, Graham NJD (1998): Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation : A review, 24. Water Research Commision, Pretoria, South Africa

Jørgensen SE, Halling-Sørensen B (2000): Drugs in the environment. Chemosphere 40, 691-699.

Joss A, Andersen H, Ternes T, Richle PR, Siegrist H (2004): Removal of Estrogens in Municipal Wastewater Treatment under Aerobic and Anaerobic Conditions: Consequences for Plant Optimization. Environmental Science & Technology 38, 3047-3055.

Joss A, Keller E, Alder AC, Göbel A, McArdell CS, Ternes T, Siegrist H (2005): Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. Water Research 39, 3139-3152.

Joss A, Maurer M (2006): Biofilter on the test bed. EAWAG journal 60f, 24-27.

Joss A, Siegrist H, Ternes TA (2008): Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants? Water Sci Technol 57, 251-5.

Karvelas M, Katsoyiannis A, Samara C (2003): Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. Chemosphere 53, 1201-1210.

Katsoyiannis A, Samara C (2005): Persistent organic pollutants (POPs) in the conventional activated sludge treatment process: fate and mass balance. Environmental Research 97, 245-257.

Komori K, Okayasu Y, Yasojima M, Suzuki Y, Tanaka H (2006): Occurrence of nonylphenol, nonylphenol ethoxylate surfactants and nonylphenol carboxylic acids in wastewater in Japan. Water Science and Technology 53, 27-33.

Langford K, Scrimshaw M, Lester J (2007): The impact of process variables on the removal of PBDEs and NPEOs during simulated activated sludge treatment. Arch Environ Contam Toxicol 53, 1-7.

Li FT, Li X, Zhang BR, Ouyang QH (2002): Removal of Heavy Metals in Effluent by Adsorption and Coagulation, International Symposium on the Technology and Management of

the Treatment & Reuse of the Municipal Solid Waste. Chinese Chemical Letters, Shanghai (China)

Lohman JH (2002): A History of Dry Cleaners and Sources of Solvent Releases from Dry Cleaning Equipment. Environmental Forensics 3, 35-58.

Mahendran B, Lishman L, Liss SN (2012): Structural, physicochemical and microbial properties of flocs and biofilms in integrated fixed-film activated sludge (IFFAS) systems. Water Research 46, 5085-5101.

Manoli E, Samara C (2008): The removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the wastewater treatment process: Experimental calculations and model predictions. Environmental Pollution 151, 477-485.

Margot J, Magnet A, Thonney D, Chèvre N, De Alencastro F, Rossi L 2011: Treatment of micropollutants in wastewater - Final report on Vidy (Lausannes) WWTP pilot tests, FOEN, Switzerland (in French).

McAdam EJ, Bagnall JP, Koh YKK, Chiu TY, Pollard S, Scrimshaw MD, Lester JN, Cartmell E (2010a): Removal of steroid estrogens in carbonaceous and nitrifying activated sludge processes. Chemosphere 81, 1-6.

McAdam EJ, Bagnall JP, Soares A, Koh YKK, Chiu TY, Scrimshaw MD, Lester JN, Cartmell E (2010b): Fate of Alkylphenolis Compounds during Activated Sludge Treatment: Impact of Loading and Organic Composition. Environmental Science & Technology 45, 248-254.

McNally DL, Mihelcic JR, Lueking DR (1998): Biodegradation of three- and four-ring polycyclic aromatic hydrocarbons under aerobic and denitrifying conditions. Environmental Science & Technology 32, 2633-2639.

Metcalf, Eddy (2003): Waste water engineering: treatment and reuse. 4th edition revised by G. Tchobanoglous, Burton, FL. and Stensel HD., Mc Graw Hill.

Mozo I, Lesage G, Yin J, Bessiere Y, Barna L, Sperandio M (2012): Dynamic modeling of biodegradation and volatilization of hazardous aromatic substances in aerobic bioreactor. Water Research 46, 5327-5342.

Pomiès M, Choubert J-M, Wisniewski C, Coquery M (2013): Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments : A review. Science of the Total Environment 443, 733-748.

Rayne S, Ikonomou MG (2005): Polybrominated diphenyl ethers in an advanced wastewater treatment plant. Part 1: Concentrations, patterns, and influence of treatment processes. Journal of Environmental Engineering and Science 4, 353-367.

Rocher V, Paffoni C, Goncalves A, Guerin S, Azimi S, Gasperi J, Moilleron R, Pauss A (2012): Municipal wastewater treatment by biofiltration: comparisons of various treatment layouts. Part 1: assessment of carbon and nitrogen removal. Water Science and Technology 65, 1705-1712.

Rogers HR (1996): Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. Science of the Total Environment 185, 3-26.

Ruel SM, Esperanza M, Choubert JM, Valor I, Budzinski H, Coquery M (2010): On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants. Water Science and Technology 62, 2970-2978.

Ruel SM, Choubert JM, Budzinski H, Miege C, Esperanza M, Coquery M (2012): Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations. Water Science and Technology 65, 1179-1189.

Sabaliunas D, Webb SF, Hauk A, Jacob M, Eckhoff WS (2003): Environmental fate of Triclosan in the River Aire Basin, UK. Water Research 37, 3145-3154.

Sheng G-P, Yu H-Q, Li X-Y (2010): Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. Biotechnology Advances 28, 882-894.

Sipma J, Osuna B, Collado N, Monclus H, Ferrero G, Comas J, Rodriguez-Roda I (2010): Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. Desalination 250, 653-659.

Song M, Chu SG, Letcher RJ, Seth R (2006): Fate, partitioning, and mass loading of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) during the treatment processing of municipal sewage. Environmental Science & Technology 40, 6241-6246.

Tian Y, Zheng L, Sun D-z (2006): Functions and behaviors of activated sludge extracellular polymeric substances (EPS): a promising environmental interest. Journal of Environmental Sciences 18, 420-427.

Vieno N, Tuhkanen T, Kronberg L (2007): Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. Water Research 41, 1001-1012.

Vigneswaran S, Shon HK, Phuntsho S, Kandasamy J, Cho J, Kim JH (2009): Physico-chemical processes for organic removal from wastewater effluent, Water and Wastewater treatment technologies. EOLSS, Oxford (UK), pp. 205-263.

Wang S, Teng S, Fan M (2010): Interaction between Heavy Metals and Aerobic Granular Sludge In: Sarkar SK (Editor), Environmental Management. Sciyo, Croatia, pp. 173-189.

Ying GG, Williams B, Kookana R (2002): Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. Environment International 28, 215-226.

Zgheib S, Moilleron R, Chebbo G (2008): Screening of priority pollutants in urban stormwater: innovative methodology, Water Pollution IX. Modelling, Monitoring and Management. WIT Transactions on Ecology and the environment. Wit Press, pp. 235-244.

Zhou JL, Liu R, Wilding A, Hibberd A (2006): Sorption of Selected Endocrine Disrupting Chemicals to Different Aquatic Colloids. Environmental Science & Technology 41, 206-213.

4 Qualité des rejets de STEP vis à vis des résidus médicamenteux et autres polluants émergents

4.1 Introduction

Les parties précédentes de ce chapitre se sont principalement intéressées à l'évolution des micropolluants au sein des filières conventionnelles de traitement des eaux usées. L'article 1 a synthétisé notamment les résultats des campagnes de mesure menées récemment en STEP par le programme OPUR, délivrant une vision assez précise sur l'évolution des polluants prioritaires. Le jeu de données acquis par OPUR permet de dresser un état des lieux pour les polluants prioritaires (Bergé *et al.* 2014, Gasperi *et al.* 2010, Gilbert *et al.* 2012, Mailler *et al.* 2014b). Ces derniers sont majoritairement bien abattus par les STEP, notamment par l'éliminaion des particules. Au contraire, les résidus pharmaceutiques et hormones (PPHs) n'ont pas été étudiés jusqu'ici par le programme OPUR en STEP. La synthèse bibliographique a permis de montrer que globalement ces composés sont plutôt mal éliminés par les filières conventionnelles de traitement, notamment les antibiotiques comme le sulfaméthoxazole ou le triméthoprime, les bêtabloquants comme l'aténolol ou le bêtanolol, la carbamazépine ou le diclofénac, molécule faisant partie de la liste de surveillance de la DCE (EC 2013).

Afin d'avoir une vision large et claire sur la contamination des rejets par les polluants émergents, un panel de 55 PPHs et 6 autres micropolluants organiques a été suivi dans 3 effluents de STEP du SIAAP pendant 68 campagnes réparties sur 3 ans (2013-2015). Ce suivi large et régulier s'est effectué dans le cadre d'un projet de recherche impliquant OPUR et la DDP du SIAAP ayant pour but d'évaluer l'efficacité des traitements tertiaires des ERU sur les micropolluants émergents. Cette évaluation portait notamment sur un procédé de traitement au charbon actif (CarboPlus®), qui fait l'objet du chapitre 3 de cette thèse. De plus, les 3 effluents étudiés représentent en cumulé près de 2 millions de m^3 d'eau par jour, qui sont déversés dans la Seine. La caractérisation fine de leur contamination par les micropolluants donne donc une bonne indication de ce qui est déversé dans le milieu naturel aquatique au niveau de l'agglomération parisienne.

Cette partie du chapitre 1 a pour but de synthétiser les résultats acquis dans le cadre de ce suivi. Elle présente i) la qualité générale (paramètres globaux) des effluents échantillonnés et ii) la fréquence de détection et la concentration des différents composés dans les effluents de STEP. Une analyse globale de la qualité est dans un premier temps réalisée, puis une comparaison des concentrations observées dans les différents effluents. Les variations saisonnières pour ces molécules sont égalemet abordées.

4.2 Matériels et méthodes

4.2.1 Les effluents échantillonnés

L'analyse de la qualité des effluents de STEP s'est effectuée grâce à l'étude de 3 effluents différents provenant de deux STEP gérées par le SIAAP : Seine Centre (Colombes, 92) et Seine Aval (Achères, 78).

Seine Centre traite 240 000 m^3/jour (900 000 EH) dans sa configuration normale temps sec. Le traitement est composé d'un prétraitement (dessablage - deshuilage), d'une décantation physico-chimique lamellaire et d'un traitement biologique par biofiltration en trois étages (carbone, nitrification totale, dénitrification). Seine Aval traite 1 700 000 m^3/jour (6 000 000 EH) dans sa configuration normale temps sec. Le traitement se compose d'un prétraitement

(dessablage - deshuilage), d'une décantation classique, d'un traitement du carbone par boues activées, d'une déphosphatation par clariflocculation et d'un traitement de l'azote par biofiltration en deux étages (nitrification totale, dénitrification). Une description plus complète des deux STEP est donnée par (Rocher *et al.* 2012) pour Seine Centre et (Gasperi *et al.* 2012) pour Seine Aval.

Les 3 effluents échantillonnés correspondent au rejet (sortie de biofiltration) de Seine Centre (effluent 1), à la sortie d'un traitement biologique à boues activées aération prolongée (avec déphosphatation biologique) à Seine Aval (effluent 2) et au rejet (sortie de biofiltre de nitrification - dénitrification) de Seine Aval (effluent 3). Ainsi, ces effluents ont subi des traitements différents, ce qui influe sur leur qualité générale comme discuté ci-après (Figure I-19).

4.2.2 Stratégie de prélèvement

Le suivi des effluents s'est effectué au moyen d'échantillons moyens 24 h prélevés à l'aide de préleveurs automatiques asservis au débit, réfrigérés (4°C) et équipés de tuyaux en Teflon®. Des flacons en verre de 20 L, préalablement lavés ont été utilisés. Au total, 32 campagnes ont été réalisées pour l'effluent 1 (juin 2013 - avril 2015), 20 pour l'effluent 2 (juillet 2014 - avril 2015) et 16 pour l'effluent 3 (juin - octobre 2013).

L'ensemble des échantillons étaient reconditionnés avant analyse, soit après filtration sur filtres GF/F (Whatman®) de 0,7 µm pour les micropolluants, soit sans filtration pour les paramètres globaux. Les échantillons micropolluants étaient envoyés à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) du CNRS à Villeurbanne par transporteur, et traités dans les 48 h, alors que les échantillons paramètres globaux étaient analysés par le laboratoire d'analyse de la DDP.

4.2.3 Les composés recherchés

Un total de 45 résidus pharmaceutiques, 10 hormones et 6 autres composés organiques ont été recherchés dans la phase dissoute des échantillons provenant des trois effluents de STEP du SIAAP. La liste des composés est donnée dans le Tableau I-14 avec leurs limites de détection (LD) et de quantification (LQ), déterminées dans la matrice rejet Seine Centre. Après filtration à 0,7 µm, ces composés ont été extraits selon trois méthodes d'extraction différentes puis analysés à l'ISA par LC-MSMS. Les méthodes analytiques ont été adaptées de (Vulliet *et al.* 2011) et (Barrek *et al.* 2009).

La première extraction (méthode A) est réalisée sur 450 mL d'échantillon par extraction sur phase solide (SPE) sur cartouche Oasis HLB (Waters® ; 150 mg, 6 mL), préalablement conditionnée avec 5 mL de méthanol et 5 mL d'eau ultrapure. Après rinçage à l'eau ultrapure et séchage, la cartouche est éluée par 5 mL de dichlorométhane. Enfin, l'échantillon est évaporé à sec avant d'être repris par 400 µL d'un mélange eau ultrapure/méthanol (95:5, v:v) contenant 100 ppb de phénacétine-^{13}C, l'étalon interne.

La seconde extraction (méthode B) est identique à la précédente à l'exception d'un ajout de 5 mL d'acide citrique à 5 mmol/L à l'échantillon avant extraction, et de l'élution qui se fait par 2 x 5 mL de méthanol.

La troisième extraction (méthode C) est identique à la première extraction à l'exception de l'élution qui se fait par 5 mL de méthanol et 5 mL d'éthylacétate.

Tableau I-14 : Liste des composés recherchés dans les trois rejets de STEP avec leurs limites de détection et de quantification

Composé	LD	LQ	Composé	LD	LQ
	ng/L			ng/L	
Analgésiques / Anti-inflammatoires (5)					
Acétaminophène (A)	75,9	130,3	Kétoprofène (B)	15	16
Diclofénac (C)	130	171	Naproxène (B)	127,1	192,9
Ibuprofène (C)	4,8	9,8			
Antibiotiques (31)					
Ampicilline** (B)	6,7	20	Orbifloxacine* (C)	1,6	5,3
Chlortétracycline* (B)	19,9	65,6	Oxytétracycline* (B)	14,5	47,8
Ciprofloxacine (C)	24,5	28,2	Penicilline G** (C)	13,8	45,4
Danofloxacine** (C)	40,6	134	Roxithromycine (A)	9,4	10,6
Dicyclanile* (A)	0,5	7,5	Sulfabenzamide** (C)	7,8	25,9
Difloxacine** (C)	14,8	48,8	Sulfadiazine (C)	7,2	14,9
Econazole (B)	2,8	9,3	Sulfadimérazine** (C)	7,6	25,1
Enrofloxacine* (C)	9	29,8	Sulfadiméthoxine (C)	1,6	5,2
Erythromycine (A)	1,2	3,7	Sulfaméter (C)	1	2,2
Florfénicol* (A)	0,1	0,2	Sulfaméthoxazole (C)	0,4	1
Marbofloxacine (C)	11,3	37,4	Sulfanilamide** (C)	113,3	340
Métronidazole (B)	272,7	900	Sulfathiazole (C)	1	1,3
Monensine (A)	0,4	1,2	Tétracycline (B)	3,3	10,9
Narasine* (A)	0,4	1,5	Triméthoprime (A)	6,8	8,1
Norfloxacine (C)	13,1	43,3	Tylosine* (A)	3	9,8
Ofloxacine (C)	1,5	4,6			
Substances psychoactives (4)					
Carbamazépine (A)	0,03	0,1	Lorazépam (A)	0,1	0,5
Fluvoxamine** (B)	3,2	10,5	Oxazépam (A)	3,2	9,6
Bêtabloquants (2)					
Aténolol (A)	7	23	Propranolol (B)	1,1	3,3
Diurétique (1)					
Furosémide (C)	125,5	414			
Hypolipémiants (2)					
Bézafibrate (B)	31	38,4	Fénofibrate (B)	1,9	6,3
Hormones (10)					
17-α-oestradiol (A)	2,2	7,1	Noréthindrone** (A)	3,8	12,4
17-β-oestradiol (A)	2,2	7,1	Oestriol** (A)	233,3	700
Androstènedione (A)	3,8	4,8	Oestrone (A)	0,4	1,2
Gestodène** (B)	2,4	8	Progestérone* (A)	3,8	8
Lévonorgestrel** (A)	4	13,3	Testostérone* (A)	6	15
Autres micropolluants organiques (6)					
Atrazine* (C)	38,2	126	Isoproturon (C)	2,6	8,6
Bisphénol A (A)	16,7	50	PFOA (C)	6,2	7,4
Diuron (A)	2,2	7,4	PFOS (C)	6,7	7,2

* composés jamais quantifiés
** composés jamais détectés
(A) ou (B) ou (C) : méthodes analytiques employées

En plus de ces micropolluants organiques, les paramètres globaux de qualité des eaux usées ont été analysés par le laboratoire de la DDP du SIAAP. Ainsi, le COD, la DCO, la DBO_5, les MES, l'UV-254, le NTK, le NH_4^+, le NO_3^-, le NO_2^-, le PO_4^{3-} et le TP ont été suivis dans les effluents selon les méthodes décrites en Annexe 2.

4.2.4 Traitement des données

Afin de représenter de façon claire et précise les résultats de ce suivi large, quelques critères ont été établis dans la représentation des données. Lorsque le nombre de valeurs disponibles pour un même paramètre ou composé était supérieur ou égal à 6, une représentation par boites à moustaches a été privilégiée. Au contraire, lorsque la fréquence de quantification était trop faible (n < 6 valeurs), toutes les valeurs individuelles du paramètre ou composé ont été représentées. Ainsi, les boites à moustaches sur la Figure I-19 et la Figure I-21 représentent le minimum, le 1er quartile, la médiane, le 3ème quartile et le maximum observés pour chaque paramètre ou composé.

L'interprétation des résultats s'est effectuée selon deux niveaux. Tout d'abord, les résultats des 3 effluents ont été considérés ensemble, soit un maximum de 68 valeurs par composé, afin de caractériser la contamination globale des effluents de STEP du SIAAP. Les concentrations moyennes et les écart-types globaux ont ainsi été représentés en fonction de la fréquence de détection de chaque micropolluant étudié sur la Figure I-20. Ensuite, la contamination de chaque effluent a été considérée séparemment (Figure I-19 et Figure I-21), afin de caractériser les éventuelles différences entre effluents.

4.3 Qualité générale des rejets de STEP

La Figure I-19 représente les résultats observés pour les paramètres globaux sur les 3 effluents considérés séparément. Globalement, ces effluents sont caractérisés par des paramètres de qualité plutôt proches et faibles, notamment pour le PO_4^{3-} et le TP (< 1 mgP/L), les MES (< 10 mg/L), le NTK (< 6 mgN/L) ou la DBO_5 (< 10 mgO_2/L). La qualité globale de l'eau est notamment légèrement meilleure que l'effluent de traitement biologique par boues activées étudié par (Margot *et al.* 2013) en Suisse, qui avaient des valeurs moyennes en MES de 14,8 ± 5,3 mg/L ou en DBO_5 de 11,2 ± 10,2 mgO_2/L. De même, un traitement conventionnel à boues activées faible charge étudié par (Radjenović *et al.* 2009) en Espagne permettait d'obtenir des concentrations moyennes de 20 mg/L en MES, 30 mgN/L en NH_4^+, 88 mgO_2/L en DCO et 15 mgO_2/L en DBO_5. Ils sont en particulier bien en dessous des valeurs limites de rejet définies par les arrêtés du 3 et 22 novembre 1994, pour les MES (35 mg/L), la DCO (125 mgO_2/L), la DBO_5 (25 mgO_2/L), le NGL (15 mgN/L) et le TP (2 mgP/L) (Boeglin 1998).

Ces résultats mettent cependant en évidence de légères différences de qualité générale entre les 3 effluents. En effet, la DCO, la DBO_5 et le COD indiquent que l'effluent 2 est celui qui a subi l'élimination du carbone la plus poussée, alors que l'effluent 3 présente les concentrations résiduelles en carbone les plus élevées. De même, l'effluent 3 a une concentration médiane en MES plus élevée que les deux autres - 9 mg/L pour l'effluent 3 contre 4 et 3,5 mg/L pour les effluents 1 et 2.

Les 3 effluents ont subi une nitrification poussée, se traduisant par des concentrations médianes en NH_4^+ faibles (< 1 mgN/L). Cependant, l'effluent 2 a des concentrations en NO_2^- plus faibles que les deux autres, laissant penser que la nitrification y est plus complète.

Ainsi, l'observation des paramètres globaux permet de mettre en évidence une qualité globale assez proche des 3 effluents, même si quelques différences sont observées, témoignant des traitements amont, notamment biologiques, différents. Ainsi, l'effluent 2 est celui qui possède la meilleure qualité globale, alors que l'effluent 3 est celui avec les concentrations les plus élevées (sauf pour NO_3^- où il est le meilleur).

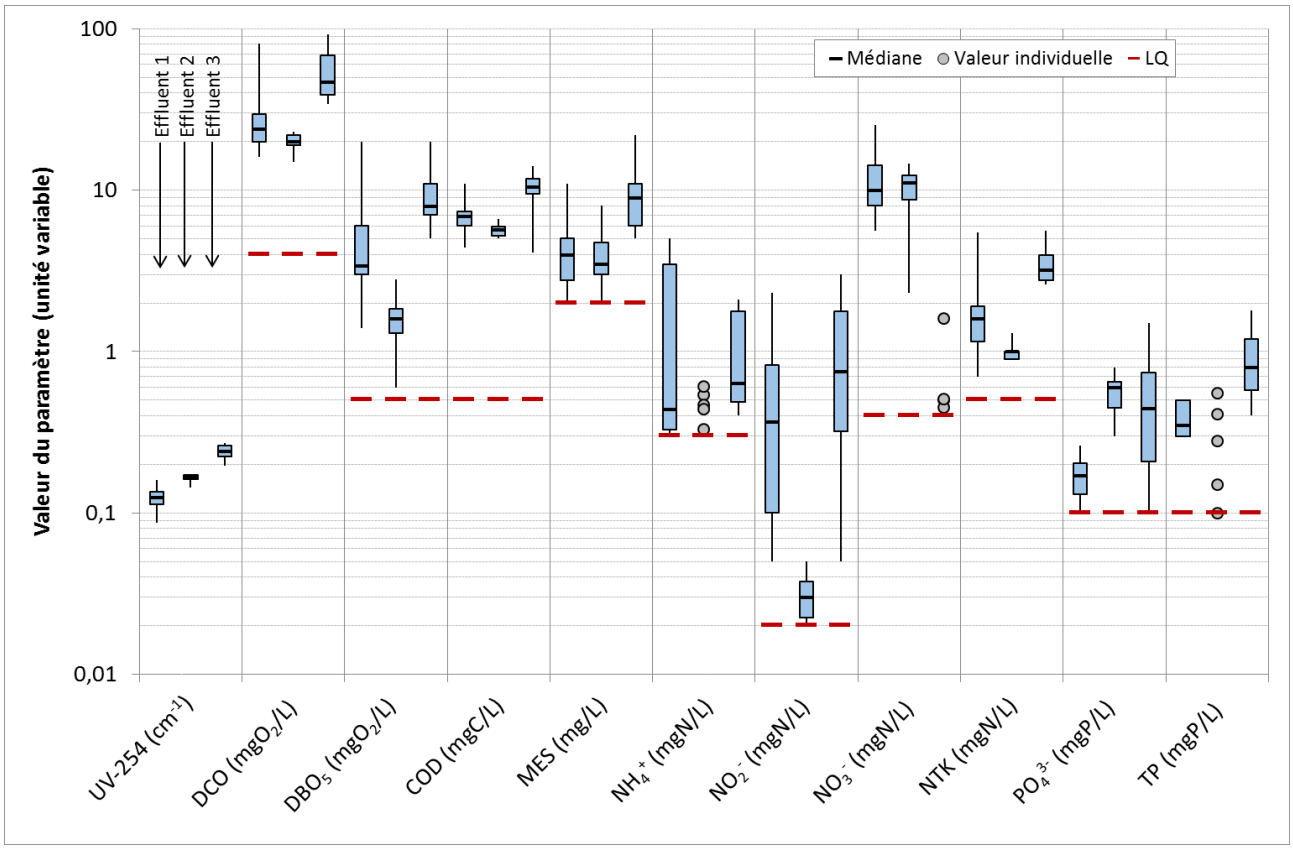


Figure I-19 : Qualité générale (paramètres globaux) des effluents des STEP du SIAAP

4.4 PPHs dans les effluents de STEP

4.4.1 Contamination globale des effluents

Globalement, 31 PPHs (sur 55) et 5 autres micropolluants organiques (sur 6) ont été quantifiés dans les effluents de STEP du SIAAP au cours des 68 campagnes (Figure I-20). Parmi eux, 7 composés sont quantifiés très fréquemment (> 90%), dont 4 systématiquement (carbamazépine, ofloxacine, propranolol et sulfaméthoxazole). Au contraire, 23 composés n'ont jamais été quantifiés (<LQ), dont 12 n'ont jamais été détectés (<LD) (7 antibiotiques, 4 hormones et la fluvoxamine). En particulier, 6 hormones (sur 10) et 14 antibiotiques (sur 31) n'ont jamais été quantifiés. La liste des composés non quantifiés et non détectés est donnée dans le Tableau I-14. Quatre groupes de composés ont été définis au regard de leurs concentrations et fréquences de détection dans les effluents de STEP (Figure I-20).

- **Groupe 1 : fréquence de détection (< 50%) et concentration (< 100 ng/L) modérées**

Au sein du groupe 1, on trouve 8 antibiotiques (econazole, marbofloxacine, monensine, sulfadiazine, sulfadiméthoxine, sulfaméter, sulfathiazole et tétracycline), 4 hormones (androstènedione, 17-α- et 17-β-oestradiols et oestrone), l'isoproturon, le PFOA et le PFOS, pour un total de 15 composés. Parmi ces derniers, l'isoproturon (32 ± 20 ng/L - 7% ; moyenne ± écart-type - fréquence de détection) et le PFOS (32 ± 20 ng/L - 43%) font partie de la liste des composés prioritaires de la DCE alors que le 17-β-oestradiol (14 ± 4 ng/L - 6%) et l'oestrone

(10 ± 6 ng/L - 47%) sont sur la liste de vigilance de cette Directive. L'econazole, la monensine, le sulfaméter et le sulfathiazole sont mesurés à des concentrations toujours inférieures à 10 ng/L.

De faibles concentrations ont déjà été observées dans les effluents de STEP pour la majorité des composés de ce groupe, en particulier les hormones, certains antibiotiques et l'isoproturon (Tableau I–15). Cependant, les concentrations obtenues dans les effluents du SIAAP pour la tétracycline sont en dessous de ceux de la littérature (Deblonde *et al.* 2011, Miège *et al.* 2009, Verlicchi *et al.* 2012). Pour l'oestrone et le PFOS, les résultats sont également cohérents avec ceux de la littérature synthétisés dans le Tableau I–15.

Les fréquences de détection et concentrations modérées de ces composés signifient qu'ils sont i) faiblement consommés ou utilisés par les consommateurs, et/ou ii) qu'ils sont plutôt bien éliminés par les traitements conventionnels. La synthèse bibliographique présentée dans ce chapitre a montré que les hormones font plutôt partie de la deuxième catégorie alors que les antibiotiques de ce groupe, l'isoproturon et le PFOA feraient plutôt partis de la première (Tableau I-11).

- **Groupe 2 : fréquence de détection modérée (< 50%) et concentration forte (> 100 ng/L)**

5 PPHs, incluant l'acétaminophène (3622 ± 3283 ng/L - 16%), le bézafibrate (151 ± 193 ng/L - 32%), le furosémide (481 ng/L - 3%), l'ibuprofène (241 ± 409 ng/L - 35%) et le naproxène (325 ± 128 ng/L - 19%), ainsi que le bisphénol A (126 ± 117 ng/L - 44%), sont mesurés à des fréquences de détection modérées ou faibles mais à des concentrations supérieures à 100 ng/L. Parmi eux, l'acétaminophène, l'ibuprofène et le naproxène sont connus pour être relativement bien biodégradés (> 70%) au cours du traitement biologique (Choubert *et al.* 2011, Deblonde *et al.* 2011, Margot *et al.* 2013) (Tableau I-7). De plus, les 3 effluents étudiés ont subi une nitrification poussée (c.f. NH_4^+ - Figure I-19) et cette étape du traitement est l'étape cruciale dans la biodégradation des micropolluants biodégradables (Carballa *et al.* 2011, Clara *et al.* 2005b, Fernandez-Fontaina *et al.* 2012, Margot *et al.* 2011).

Malgré leur bonne élimination par les traitements conventionnels de STEP, ces 3 composés sont parfois quantifiés dans les effluents. Cela peut s'expliquer par des baisses ponctuelles des performances des traitements biologiques. Comme ces composés ont des concentrations dans les eaux brutes très élevées (Tableau I–15), une légère baisse de performance peut entraîner leur détection à des concentrations importantes dans les rejets (Figure I-20). Cela se traduit notamment par une concentration d'acétaminophène très variable, tantôt pas quantifié et tantôt quantifié à plusieurs µg/L, ce composé étant particulièrement sensible à la biodégradation (Tableau I-7).

Le bézafibrate et le bisphénol A sont plutôt moyennement (30-70%) abattus au cours des traitements conventionnels (Choubert *et al.* 2011, Deblonde *et al.* 2011, Margot *et al.* 2013). Leur faible fréquence de détection ne résulte donc pas seulement de leurs concentrations modérées dans les eaux brutes (Tableau I–15), mais également de l'abattement réalisé par la STEP.

- **Groupe 3 : fréquence de détection forte (> 50%) et concentration modérée (< 100 ng/L)**

Le groupe 3 est seulement composé du lorazépam (22 ± 24 ng/L - 88%). Pour ce composé, la quantité de données bibliographiques disponible est très faible. Cependant, la seule étude disponible (Verlicchi *et al.* 2012) rapporte des concentrations nettement plus élevée, en moyenne 200 ng/L. Ce composé, bien qu'ayant une concentration moyenne modérée voire faible (< 100 ng/L), est quantifié très fréquemment (88%), il est par conséquent pertinent et prioritaire de le suivre.

- **Groupe 4 : fréquence de détection (> 50%) et concentration fortes (> 100 ng/L)**

Enfin, le groupe 4 est composé de 7 antibiotiques (ciprofloxacine, erythromycine, ofloxacine, norfloxacine, roxithromycine, sulfaméthoxazole et triméthoprime), 2 bêtabloquants (aténolol et propranolol), 2 anti-inflammatoires (diclofénac et kétoprofène), la carbamazépine, le diuron et l'oxazépam. Ces composés sont à la fois quantifiés fréquemment (> 50%) et à des concentrations supérieures à 100 ng/L. En particulier, le sulfaméthoxazole (826 ± 852 ng/L - 99%), le diclofénac (778 ± 746 ng/L - 91%), l'ofloxacine (729 ± 485 ng/L - 100%) et l'aténolol (389 ± 244 ng/L - 96%) sont mesurés à des concentrations importantes et à des fréquences de détection de plus de 90%. Les autres composés sont tous mesurés à des concentrations moyennes comprises entre 100 et 300 ng/L.

Les concentrations observées pour ce groupe sont plutôt cohérentes avec la littérature (Tableau I–15), notamment pour l'aténolol, le diclofénac ou le triméthoprime. Au contraire, les concentrations observées en sulfaméthoxazole et ofloxacine sont légèrement plus élevées que dans la littérature, alors que la carbamazépine et le kétoprofène sont plutôt moins concentrés. De plus, le kétoprofène, l'oxazépam, l'ofloxacine et le propranolol sont quantifiés à des fréquences beaucoup plus grandes que dans l'étude de (Margot *et al.* 2013), qui avaient également réalisé un grand nombre de campagne sur un effluent de traitement à boues activées forte charge à Lausanne (Suisse).

La carbamazépine, le diclofénac et le sulfaméthoxazole ont été sélectionnés comme composés indicateurs par (Margot *et al.* 2013) dans leur étude sur le déploiement de traitements tertiaires des eaux usées en Suisse, ce qui confirme leur importance.

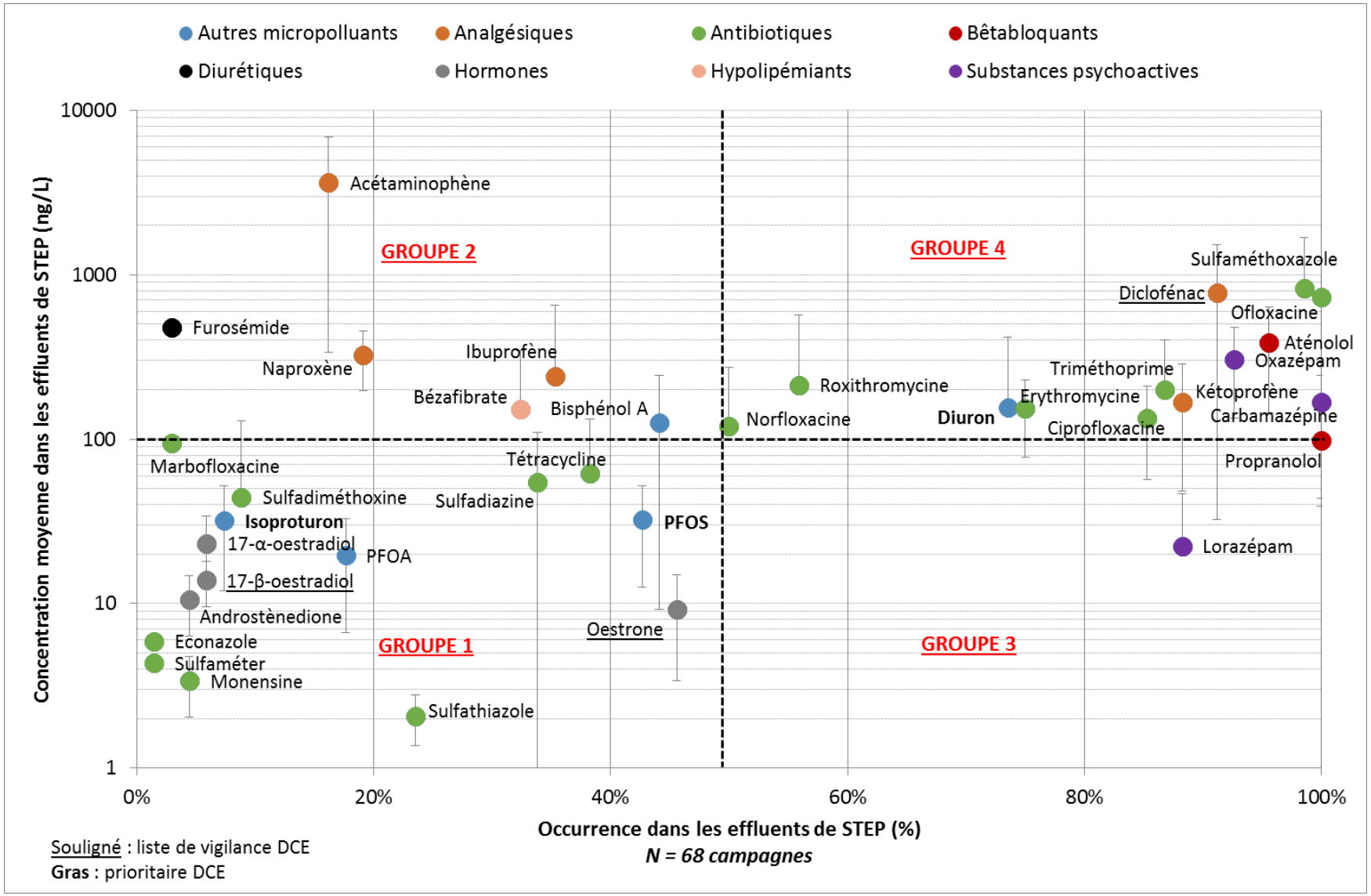


Figure I-20 : Contamination des effluents de STEP par les PPHs et autres polluants émergents - fréquence de détection et concentration moyenne

Tableau I-15 : Synthèse bibliographique des concentrations en PPHs mesurées dans les eaux de STEP

	Concentrations dans les eaux usées brutes en ng/L					Concentrations dans les eaux traitées rejetées en ng/L					
Molécules	**[1]**	**[2]**	**[3]**	**[4]**	**[5]**	**[1]**	**[2]**	**[3]**	**[4]**	**[5]**	**[6]**
Analgésiques / Anti-inflammatoires											
Acétaminophène	80 000 (5 530 – 292 000)	N/A	1 570 – 56 900	38 000	51 438 ± 31 884	N/A	N/A	ND – 30	890	<7,9	N/A
Diclofénac	1 340 (105 – 4110)	1 039 (160 – 3 100)	<1 – 94 200	1 000	1 197 ± 497	680 (35 – 1 950)	679 (40 – 2 448)	<1 – 690	800	1 187 ± 389	50 (174)
Ibuprofène	14 600 (170 – 83 500)	13 482 (14 – 22 700)	<4 – 603 000	37 000	4 101 ± 2 465	1 960 (2 – 24 600)	3 480 (30 – 12 600)	ND – 55 000	3 600	952 ± 759	805 (2 129)
Kétoprofène	1 030 (80 – 5 700)	483 (146 – 940)	<4 – 8 560	1 100	1 119 ± 1 328	325 (40 – 1 620)	333 (125 – 630)	<3 – 3 920	360	669 ± 757	86 (1 653)
Naproxène	26 400 (1 790 – 611 000)	5 077 (206 – 23 210)	<2 – 52 900	6 000	697 ± 249	1 890 (170 – 33 900)	934 (17 – 2 620)	<2 – 5 090	1 000	380 ± 110	27 (958)
Antibiotiques											
Ciprofloxacine	413 (180 – 571)	620 (90 – 5 524)	N/A	1 600	2 291 ± 600	72 (45 – 140)	234 (7 – 2 378)	N/A	860	779 ± 372	96 (264)
Erythromycine	108 (71 – 141)	580 (346 – 830)	140 – 10 000	1 800	N/A	22 (90 – 300)	590	20 – 2 840	730	N/A	N/A
Métronidazole	N/A	90	N/A	360	1 168 ± 866	N/A	55	N/A	250	567 ± 497	N/A
Norfloxacine	438 (343 – 515)	115 (66 – 250)	N/A	230	334 ± 167	61 (39 – 120)	53 (7 – 330)	N/A	60	59 ± 35	N/A
Ofloxacine	N/A	482 (7 – 2 275)	N/A	5 100	234 ± 60	N/A	171 (7 – 816)	N/A	450	84 ± 36	N/A
Roxithromycine	62 (25 – 117)	780 (27 – 1 500)	N/A	1 500	N/A	50 (36 – 69)	472 (8 – 870)	N/A	500	N/A	N/A
Sulfadiazine	N/A	N/A	N/A	5 100	N/A	N/A	N/A	N/A	70	N/A	3,5 (105)
Sulfadiméthoxine	N/A	N/A	N/A	70	N/A	N/A	N/A	N/A	90	N/A	N/A
Sulfaméthoxazole	342 (20 – 1 250)	320 (20 – 674)	< 3 – 980	920	340 ± 261	115 (18 – 320)	264 (70 – 620)	<3 – 1 150	280	171 ± 127	280 (1 691) 142 (1 147)
Sulfathiazole	N/A	N/A	N/A	110	N/A	N/A	N/A	N/A	10	N/A	N/A

	Concentrations dans les eaux usées brutes en ng/L					**Concentrations dans les eaux traitées rejetées en ng/L**					
Molécules	**[1]**	**[2]**	**[3]**	**[4]**	**[5]**	**[1]**	**[2]**	**[3]**	**[4]**	**[5]**	**[6]**
Tétracycline	457 (240 – 790)	48 000	N/A	330	N/A	282 (50 – 850)	2 375	N/A	140	N/A	N/A
Triméthoprime	449 (80 – 1 300)	430 (54 – 1 300)	60 – 6 800	760	235 ± 52	118 (20- 550)	424 (40 – 1 340)	<10 – 3 050	360	158 ± 73	229 (800)
Tylosine	N/A	N/A	N/A	55	N/A	N/A	N/A	N/A	ND	N/A	ND
Substances psychoactives											
Carbamazépine	968 (100 – 1 900)	732 (82 – 1 680)	<40 – 3 780	1 200	482 ± 586	674 (150 – 2 300)	774 (42 – 2 100)	<5 – 4 600	1 040	461 ± 292	832 (4 609)
Fluoxétine	N/A	5 850	N/A	540	N/A	N/A	0,112	N/A	240	N/A	2,1 (21,5)
Lorazépam	N/A	N/A	N/A	ND	N/A	N/A	N/A	N/A	200	N/A	N/A
Oxazépam	N/A	N/A	N/A	N/A	305 ± 134	N/A	N/A	N/A	N/A	350	162 (1 766)
Bêtabloquants											
Aténolol	30	1 080 (30 – 1 197)	100 – 33 100	4 500	1 274 ± 436	154 (10 – 380	468 (160 – 1 025)	130 – 7 600	3 700	682 ± 267	N/A
Propranolol	75 (50 – 119)	198 (36 – 510)	N/A	320	127 ± 37	341 (10 – 688	102 (30 – 180)	N/A	170	114 ± 17	N/A
Diurétique											
Furosémide	N/A	413	N/A	2400	N/A	N/A	170	N/A	660	N/A	N/A
Hypolipémiants											
Bézafibrate	2 440 (100 – 7 600)	1 948 (50 – 4 900)	50 – 1 390	3 500	953 ± 262	816 (20 – 4 800)	763 (35 – 2 200)	30 – 670	900	595 ± 314	25 (343)
Fénofibrate	N/A	N/A	N/A	ND	N/A	N/A	N/A	N/A	110	N/A	1,1 (25,7)
Hormones											
17-α-œstradiol	7,4 (1,5 – 17,2)	N/A	N/A	N/A	N/A	0,8 (0,1 – 3,1)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
17-β-œstradiol	22,2 (2,5 – 125)	N/A	2 – 50	250	14 ± 1	2,8 (0,3 – 30)	N/A	<1 – 7	10	1,3	ND
17-α-éthinylestradiol	4,2 (0,4 – 70)	N/A	1 – 3	20	5,3 ± 4,3	0,9 (0,2 – 5,0)	N/A	<1 – 2	3	<1,9	ND

	Concentrations dans les eaux usées brutes en ng/L					**Concentrations dans les eaux traitées rejetées en ng/L**					
Molécules	**[1]**	**[2]**	**[3]**	**[4]**	**[5]**	**[1]**	**[2]**	**[3]**	**[4]**	**[5]**	**[6]**
Œstriol	115 (14,6 – 660)	N/A	125 – 800	170	306 ± 140	13,1 (0,4 – 275)	N/A	ND	16	<97,5	N/A
Œstrone	672 (2,4 – 670)	N/A	10 – 170	80	134 ± 87	21 (0,6 – 95)	N/A	< 1 – 80	30	71 ± 83	N/A
Autres composés organiques											
Bisphénol A	N/A	2 070 (88 – 11 800)	< 13 – 2 140	N/A	834 ± 460	N/A	600 (6 – 4 090)	< 30 – 1 100	N/A	338 ± 311	N/A
Diuron	N/A	N/A	30 – 1 960	N/A	69 ± 49	N/A	N/A	2 – 2 530	N/A	70 ± 41	62 (1 426)
Isoproturon	N/A	N/A	N/A	N/A	62 ± 67	N/A	N/A	N/A	N/A	39 ± 32	10 (270)
PFOA	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	255 (15 900)
PFOS	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	63 (2 101)

[1] : (Miège *et al.* 2009) - moyenne (min - max)
[2] : (Deblonde *et al.* 2011) - moyenne (min - max)
[3] : (Luo *et al.* 2014) - min - max
[4] : (Verlicchi *et al.* 2012) - moyenne
[5] : (Margot *et al.* 2013) - moyenne ± écrat-type
[6] : (Loos *et al.* 2013) - moyenne (max)
* le sulfaméthoxazole a été mesuré par L'Insitut Flamand pour la Recherche Technologique (VITO) et par le Join Research Center (JRC) en Italie.

4.4.2 Variations entre type d'effluents

La Figure I-21 représente séparemment les concentrations des différents PPHs et autres micropolluants dans les 3 effluents étudiés. L'analyse des résultats par effluent a permis de dégager plusieurs tendances.

Comme illustré sur la Figure I-21, 8 composés ont globalement des concentrations équivalentes dans les 3 effluents. A l'exception du propranolol, cette homogénéité de concentration est statistiquement significative (tests de Shapiro-Wilk, Kruskal-Wallis et ANOVA - p-value > 0,05), i.e. l'aténolol (p_{KW} = 0,166), la ciprofloxacine (p_{KW} = 1), le diuron (p_{KW} = 0,549), l'erythromycine (p_{KW} = 0,051), le kétoprofène (p_{KW} = 0,313), la norfloxacine (p_{KW} = 1) ou le sulfaméthoxazole (p_{KW} = 0,189).

Au contraire, 5 composés sont mesurés à des concentrations plus faibles dans l'effluent 2. C'est notamment le cas du bisphénol A, du bézafibrate et du PFOS dont les fréquences de détection sont très faibles (< 12%) dans cet effluent. Un comportement similaire est observé pour l'ibuprofène et l'oestrone, composés biodégradables (Tableau I-7). Etant donné le traitement poussé du carbone et de l'azote (Figure I-19), qui indique que cet effluent a subi une nitrification plus complète que les 2 autres, les faibles fréquences de détection dans cet effluent apparaissent cohérentes. Le faible nombre de valeurs dans l'effluent 2 pour ces composés ne permet pas de confirmer cela par des tests statistiques.

5 résidus pharmaceutiques ont, à l'inverse des précédents, des concentrations significativement supérieures (p-value < 0,05) dans l'effluent 2 comparativement aux effluents 1 et 3 (Figure I-21). Il s'agit du diclofénac ($p_{KW} = 5.10^{-4}$), du lorazépam ($p_{KW} = 9.10^{-6}$), de l'ofloxacine ($p_{KW} = 4.10^{-5}$), de l'oxazépam ($p_{KW} = 1.10^{-4}$), composés connus pour être plutôt réfractaires aux traitements conventionnels (Tableau I-7 et Tableau I-11). La carbamazépine ($p_{KW} = 5.10^{-6}$) et le triméthoprime ($p_{KW} = 4.10^{-6}$) sont significativement plus concentrés dans l'effluent 3, alors que leurs concentrations dans les effluents 1 et 2 sont plutôt comparables. A l'inverse, la sulfadiazine et le sulfathiazole ne sont jamais détectés dans l'effluent 3 contrairement aux autres eaux échantillonnées (Figure I-21).

Certains composés tels que l'acétaminophène, l'ibuprofène ou le naproxène sont mesurés à des concentrations plus fortes dans l'effluent 1 comparativement aux deux autres (Figure I-21). Cependant, ces composés ont en fait été quantifiés à des niveaux très élevés pendant les mois de novembre et décembre 2013 du fait d'une légère dégradation du traitement biologique de cette STEP à cette période (soutien à une autre STEP), qui a eu un impact important sur la concentration de ces composés biodégradables.

Enfin, pour les autres composés, il est difficile de se faire une philosophie étant donné les faibles fréquences de détection. Ils ne sont détectés que sporadiquement dans un seul effluent (econazole, marbofloxacine, monensine, sulfadiméthoxine, sulfaméter, furosémide, 17-α-oestradiol, 17-β-oestradiol, androstènedione et isoproturon), ne permettant pas de conclure.

Ces différences de comportement peuvent avoir diverses origines notamment i) une contamination initiale des eaux brutes plus forte, ii) une efficacité de la filière de traitement amont différente et iii) des variations saisonnières, comme les 3 effluents n'ont pas été échantillonnés aux mêmes périodes de l'année. Afin de répondre à cette intérogation, les variations saisonnières des concentrations ont été étudiées sur ces effluents.

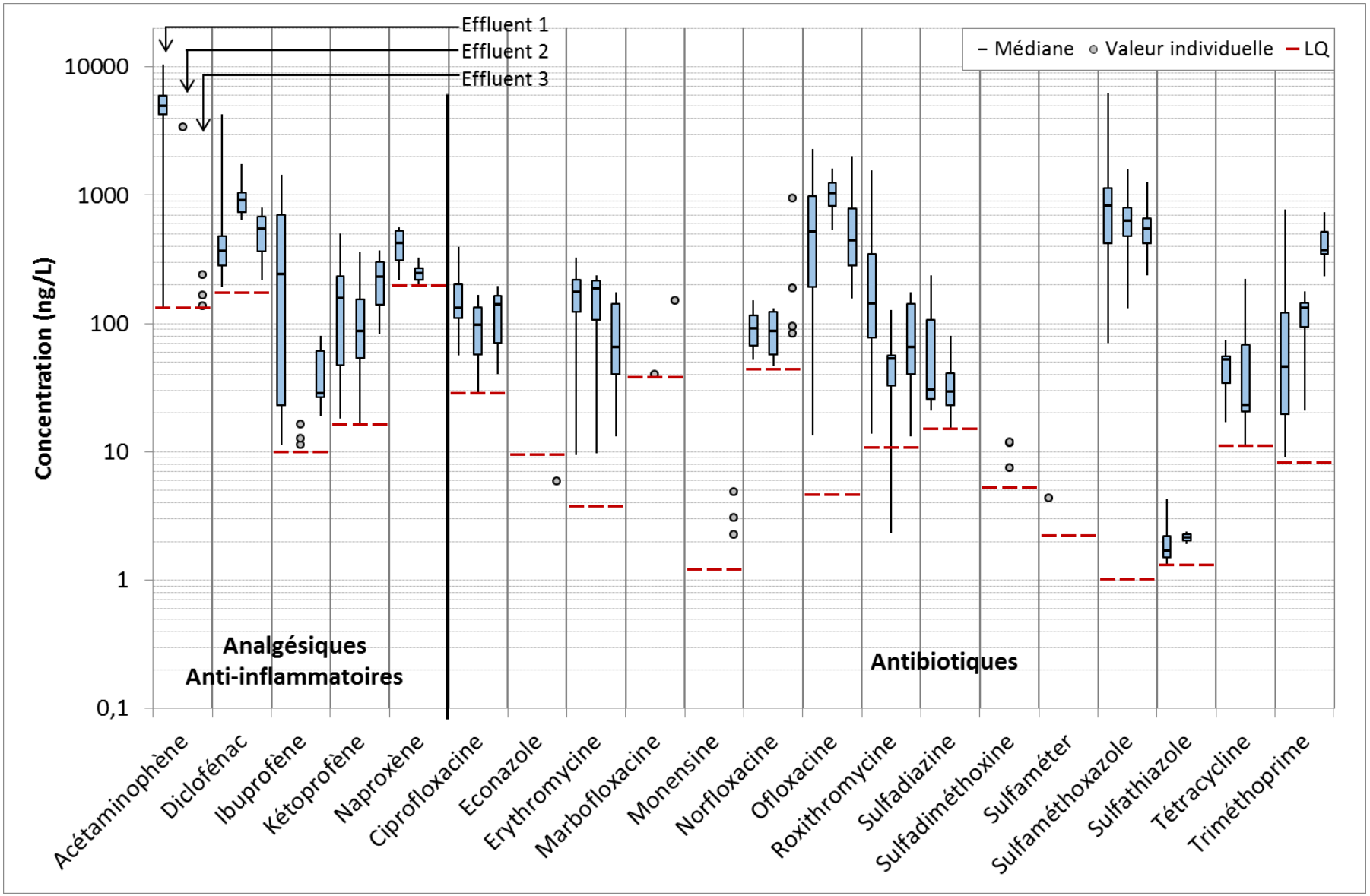
4.4.3 Variations saisonnières

Les concentrations mesurées dans les 3 effluents en fonction de la date d'échantillonnage ont été étudiées pour les composés dont la fréquence de détection est supérieure à 50% (15 sur 36). La variation saisonnière est donnée pour quelques composés du groupe 4 sur la Figure I-22, et pour les autres en Annexe 3.

Pour les 15 composés étudiés (Figure I-22 et Annexe 3), une tendance saisonnière claire apparait pour 8 PPHs. 4 d'entre eux (diclofénac, aténolol, roxithromycine et triméthoprime) semblent connaitre un pic de consommation/utilisation entre novembre 2013 et avril 2014 (c.f. diclofénac sur Figure I-22). Pour les 4 autres composés (kétoprofène, lorazépam, oxazépam et propranolol), une montée progressive de la concentration est observée au cours de l'automne et de l'hiver 2013-2014, avant une chute pendant le printemps et l'été (c.f. propranolol sur Figure I-22).

Pour les 7 autres micropolluants (dont 6 PPHs), aucune tendance saisonnière ne peut être mise en évidence d'après nos résultats. Cependant, on distingue deux cas de figure. La carbamazépine et l'ofloxacine, bien qu'aucune tendance ne se dégage, voient leurs concentrations évoluer de façon comparable, avec une baisse des concentrations entre l'été et l'hiver 2013, puis une remontée progressive depuis le printemps 2014. Au contraire, les données ne permettent pas de distinguer d'évolution temporelle pour les 5 autres composés, dont le niveau de concentration semble plutôt aléatoire.

Cette analyse rapide des résultats nécessite confirmation par l'échantillonnage sur plusieurs années. Ils devraient également être recoupés avec des données de consommation de médicaments et d'épidémies de maladie, ce qui n'a pas pu être fait dans le cadre de cette thèse. Cependant, au vu des résultats (Figure I-22 et Annexe 3), les variations constatées entre effluents sur la Figure I-21 semblent pouvoir être expliquées, au moins en partie, par la période d'échantillonnage des effluents pour quelques composés tels que le lorazépam, l'oestrone, l'ofloxacine ou l'oxazépam. Au contraire, cela ne semble pas être le cas pour la carbamazépine, le diclofénac ou la triméthoprime, indiquant que les différences sont plutôt dues à une différence d'efficacité des filières amont (c.f. qualité des effluents - Figure I-19).


Effluent 1
Effluent 2
Effluent 3
Médiane
Valeur individuelle
LQ
Concentration (ng/L)
10000
1000
100
10
1
0,1
Analgésiques
Anti-inflammatoires
Antibiotiques
Acétaminophène
Diclofénac
Ibuprofène
Kétoprofène
Naproxène
Ciprofloxacine
Econazole
Erythromycine
Marbofloxacine
Monensine
Norfloxacine
Ofloxacine
Roxithromycine
Sulfadiazine
Sulfadiméthoxine
Sulfaméter
Sulfaméthoxazole
Sulfathiazole
Tétracycline
Triméthoprime

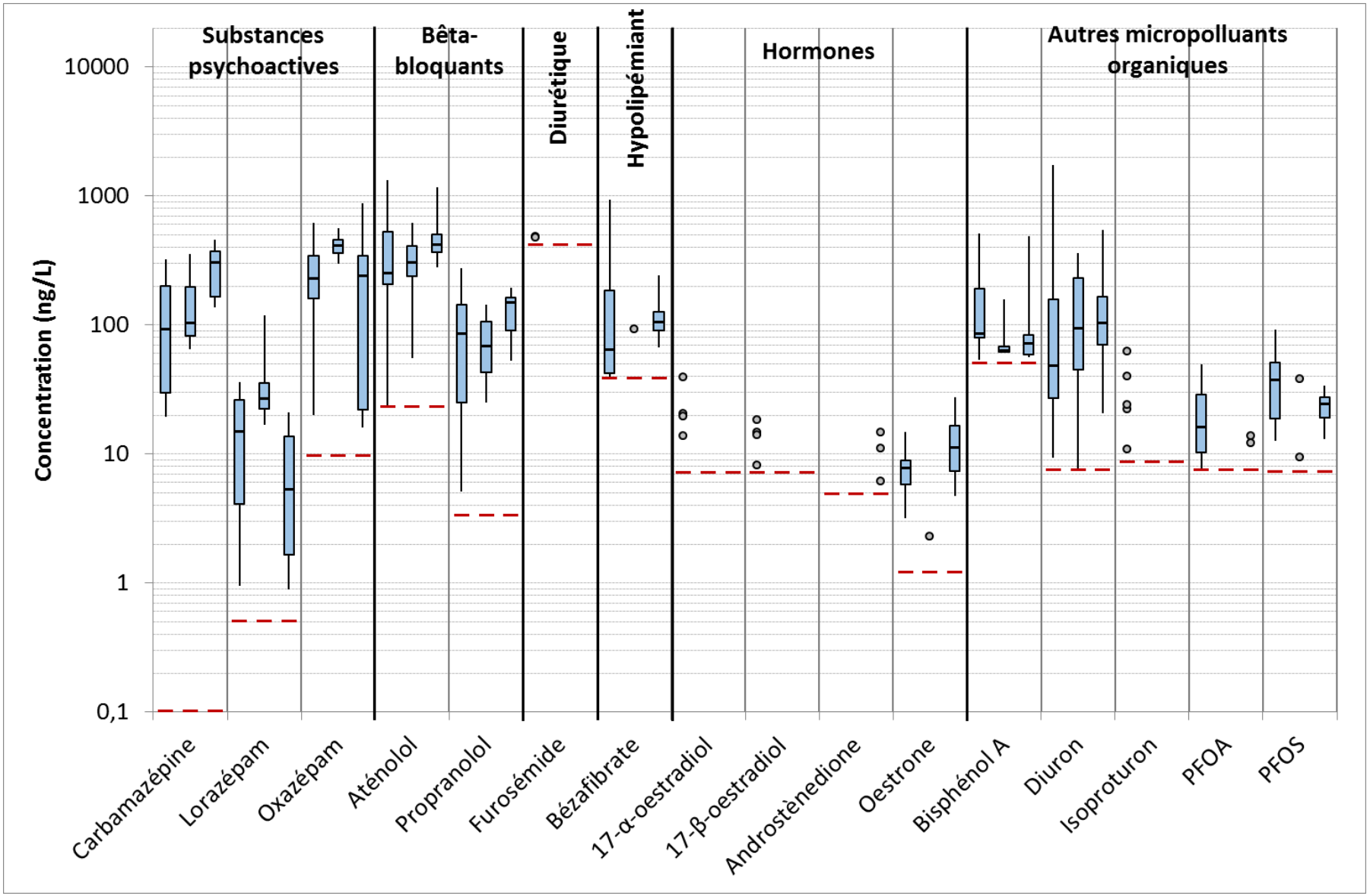


Figure I-21 : Concentrations des différents PPHs et autres micropolluants dans les trois rejets de STEP échantillonnés

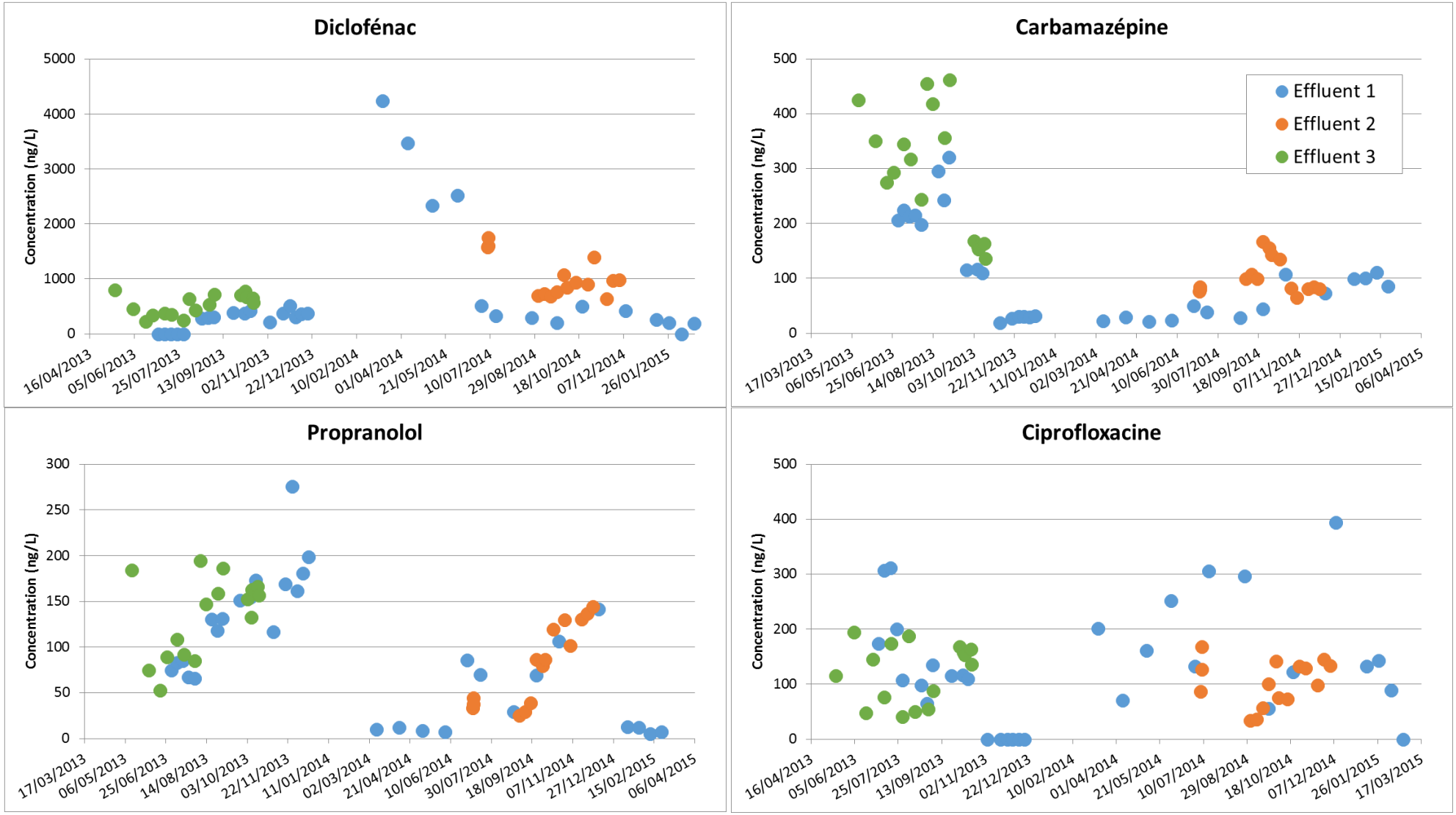


Figure I-22 : Variations temporelles observées pour le diclofénac, la carbamazépine, le propranolol et la ciprofloxacine dans les effluents de STEP du SIAAP

4.5 Conclusions

Le suivi étendu (N=68) de 3 effluents de STEP du SIAAP, ayant subi des traitements amont différents, a permis de caractériser de façon fine et pertinente la qualité des effluents de STEP en termes de PPHs et autres micropolluants organiques

Les paramètres globaux de qualité des eaux usées (Figure I-19) montrent une qualité globale proche pour les 3 effluents. Cependant, de légères différences, notamment en termes de traitement de l'azote, sont constatées (nitrification plus complète pour l'effluent 2 de Seine Aval). Ces légères différences de qualité résultent de légères différences d'efficacité entre les procédés, et peuvent avoir un impact sur les concentrations de micropolluants dans les effluents, notamment les composés biodégradables.

L'analyse globale du jeu de données micropolluants a mis en évidence différents groupes de composés selon leurs fréquences de détection et concentrations dans les effluents (Figure I-20). En particulier, 15 composés ont été observés fréquemment (> 50% - groupes 3 et 4), parmi lesquels le diclofénac et le diuron listés par la Directive Cadre sur l'Eau. Au contraire, 21 composés ont une fréquence de détection modérée (< 50% - groupes 1 et 2), parmi lesquels l'isoproturon (prioritaire DCE) et le 17-β-oestradiol (surveillance DCE). De plus, 7 PPHs ont une fréquence de détection de plus de 90% et des concentrations moyennes de plus de 100 ng/L, l'aténolol, la carbamazépine, le diclofénac, l'ofloxacine, l'oxazépam, le propranolol et le sulfaméthoxazole. Ces composés sont particulièrement pertinents et prioritaires à suivre des les rejets de STEP.

L'analyse comparée des effluents a mis en évidence une homogénéité de concentration entre les 3 rejets échantillonnés pour 8 composés, dont l'aténolol, le diuron ou le sulfaméthoxazole. Au contraire, certains PPHs ont été mesurés à des concentrations plus fortes dans l'effluent 1 (acétaminophène, ibuprofène et naproxène), l'effluent 2 (diclofénac, ofloxacine ou oxazépam) ou l'effluent 3 (carbamazépine et triméthoprime). Enfin, certaines concentrations étaient plus faibles dans l'effluent 2 (bézafibrate, bisphénol A, oestrone ou PFOS).

Quelques composés semblent avoir des variations saisonnières de concentration, notamment l'aténolol, le diclofénac, la roxithromycine, la sulfadiazine et le triméthoprime dont le pic de concentration est rencontré en hiver/printemps ou le bézafibrate, le kétoprofène, le lorazépam, l'oestrone, l'oxazépam et le propranolol, qui voient leur concentration augmenter progressivement pendant l'automne et l'hiver puis chuter au moment du printemps. A l'inverse, aucune tendance claire n'a été observée pour d'autres composés comme certains antibiotiques (ciprofloxacine, norfloxacine ou sulfaméthoxazole, carbamazépine et ofloxacine).

Au final, les variations de concentration entre effluents peuvent avoir 3 origines différentes. La première est une variabilité saisonnière. La seconde est la légère différence d'efficacité entre les procédés, comme il a été montré avec les paramètres globaux. Enfin, une différence de concentration dans les eaux brutes des STEP n'est pas à exclure, même si elle est peu probable puisque les eaux alimentant les 2 STEP proviennent du même bassin versant, fortement urbanisé (agglomération parisienne).

5 Conclusions du chapitre 1

Ce chapitre avait pour but de faire un bilan des connaissances et travaux réalisés sur l'élimination des micropolluants par les traitements conventionnels de STEP, et d'étudier la qualité des effluents de STEP en termes de résidus pharmaceutiques et hormones (PPHs).

La première partie consistait en une synthèse bibliographique réalisée sur les 5 principaux procédés de traitement primaire (décantation et décantation physico-chimique lamellaire) et biologique (boues activées, bioréacteur à membrane - BRM - et biofiltration). Elle a montré que très peu de données étaient disponibles sur l'élimination des micropolluants par les procédés primaires et par la biofiltration, au contraire du traitement à boues activées et du BRM. Pour ces deux derniers, plusieurs études ont montré la bonne élimination des composés hydrophobes (log K_{OW} > 4) ou volatils (K_H > 100-1000 Pa.m^3/mol) comme les HAPs, les phtalates ou les PBDEs et de certains composés biodégradables comme les analgésiques ou les hormones (Tableau I-11). Elles ont également observé qu'au contraire, la majorité des PPCPs, des pesticides ou certains métaux ne sont que très peu éliminés au sein de ces filières. Cette partie a également mis en évidence les 3 principaux processus d'élimination des micropolluants que sont la sorption sur les particules ou les boues, la biodégradation et la volatilisation.

Ensuite, les récents travaux du programme OPUR sur les micropolluants en STEP ont été synthétisés dans la seconde partie sous forme d'un article scientifique (article 1). Il a permis de fournir des valeurs d'abattements pour un grand nombre (n=104) de composés pour les 5 procédés d'épuration précédemment cités, ainsi que de les comparer entre eux. De très bons abattements (> 80%) ont été obtenus pour les métaux analysés (Cu, Ni, Pb, Zn) et les composés hydrophobes (log K_{OW} > 4) tels que les HAPs, PBDEs, PCBs et phtalates par les traitements primaires, et la décantation physico-chimique lamellaire s'est avérée plus efficace que la décantation classique pour abattre ces polluants, par un meilleur abattement des MES (+20%). De même, de très bons abattements ont été observés par boues activées et biofiltration sur les mêmes molécules, les alkylphénols, les COVs ou les parabènes. Pour les alkylphénols, ces observations doivent être confirmées en incluant un des produits de dégradation comme le NP1EC. Enfin, l'analyse de l'efficacité à l'échelle de la filière de traitement (décantation + boues activées *vs.* décantation physico-chimique lamellaire + biofiltration) en normalisant à l'élimination de l'azote a confirmé que les deux filières étudiées étaient aussi efficaces l'une que l'autre, sauf pour quelques composés légèrement mieux abattus par boues activées (alkylphénols, DEHP ou COVs).

Enfin, la troisième partie a permis d'analyser les données acquises sur 61 PPHs et autre micropolluants organiques au cours de 68 campagnes de mesure dans 3 effluents de STEP du SIAAP. Il a été montré que les 3 effluents, qui avaient une qualité globale proche au regard des paramètres globaux (Figure I-19) malgré quelques légères différences (carbone, NO_3^-, NO_2^-), contiennent un grand nombre de micropolluants (36 sur 61). Ces derniers peuvent être classés en 4 groupes (Figure I-20) selon leurs fréquences de détection (> ou < 50%) et concentrations (> ou < 100 ng/L). En particulier, 14 composés sont mesurés dans plus de 50% des échantillons, dont 7 ont des fréquences de détection supérieures à 90% (aténolol, carbamazépine, diclofénac, ofloxacine, oxazépam, propranolol et sulfaméthoxazole), et à des concentrations moyennes supérieures à 100 ng/L. L'analyse de ces données effluent par effluent (Figure I-21) a montré que certains composés (n=8) avaient des concentrations similaires/proches dans les 3 effluents, dont l'aténolol, la ciprofloxacine ou le sulfaméthoxazole, alors que d'autres (N=14) sont plutôt plus concentrés dans un des effluents, notamment le diclofénac, ofloxacine ou triméthoprime.

Des variations saisonnières ont été identifiées pour l'aténolol, le diclofénac, la roxithromycine, la sulfadiazine et la triméthoprime d'un côté (pic de concentration en hiver/printemps), ou le bézafibrate, le kétoprofène, le lorazépam, l'oestrone, l'oxazépam et le propranolol (augmentation progressive de concentration en automne/hiver et chute au printemps) de l'autre. Au contraire, les données ne permettent pas de mettre en évidence de telles tendances pour les autres composés. Ainsi, les différences de concentrations constatées précédemment entre les effluents sont dues à i) des variations saisonnières (effluents échantillonnées à des dates différentes), ii) à des différences d'efficacité des traitements de STEP (c.f. paramètres globaux sur la Figure I-19) et iii) à des différences de qualité des eaux brutes entre STEP, même si ce dernier point est peu probable.

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

De même, la présence de nombreux polluants prioritaires et émergents dans les effluents de STEP, comme montré dans ce chapitre (Figure I-20 et Tableau I–15), bien que certains soient très bien abattus par les filières conventionnelles de traitement (Tableau I-11) (Choubert *et al.* 2011, Mailler *et al.* 2014b, Sipma *et al.* 2010), pose la question de la mise en place d'une filière tertiaire de traitement. Le chapitre 3 de ce manuscrit aborde cette problématique en se focalisant sur le traitement au charbon actif. Il présente ainsi les résultats d'un pilote de taille industrielle positionné en sortie de traitement biologique à la STEP de Seine Centre, ainsi que des expériences laboratoires menées en complément afin de mieux comprendre le processus de sorption des micropolluants.

Chapitre II : Filières de traitement des boues résiduaires urbaines

1 Introduction

La contamination des eaux usées par de nombreux micropolluants organiques ou métalliques a été mise en évidence depuis une vingtaine d'années (Chipasa 2003b, Gasperi *et al.* 2010, Loos *et al.* 2013, Rogers 1996, Verlicchi *et al.* 2012). Ce constat a amené plus récemment la communauté scientifique à s'intéroger sur les niveaux de contaminations des boues de stations d'épuration (STEP) par de nombreux micropolluants, le devenir de ces composés au sein des filières de traitement des STEP, mais également leur devenir dans les milieux récepteurs.

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

Les BRU représentent en Europe une production annuelle de plus de 11 millions de tonnes de matière sèche (MS), dont plus d'un million pour la France (Kelessidis et Stasinakis 2012). Comme ces boues contiennent beaucoup de nutriments, notamment le phosphore, elles sont principalement réutilisées, que ce soit en Europe (> 60%) ou en France (> 70%), via l'épandage agricole (Kelessidis et Stasinakis 2012). Ainsi, la contamination de ces dernières par les micropolluants peut représenter une voie d'introduction importante de ces composés dans l'environnement (ici les sols). Dans ce contexte, il est important de bien cerner la contamination physico-chimique des BRU.

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

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

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

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

- **Quelle est la contamination des BRU par une large gamme (175) de micropolluants prioritaires et émergents ?**

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

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

Dans un second temps, une collaboration a été initiée avec le laboratoire de biotechnologie de l'environnement (LBE) de l'INRA Narbonne et l'institut des sciences analytiques (ISA) du CNRS à Lyon pour l'analyse d'autres substances émergentes (58 nouvelles + 12 substances communes), notamment des résidus de médicaments et des acides perfluorés.

Le présent chapitre s'articule autour de 3 parties.

La première est une synthèse bibliographique. Elle décrit notamment ce que sont les boues résiduaires, les différentes filières de valorisation, les aspects réglementaires sur les micropolluants, les composés retrouvés et leurs niveaux de concentration, et enfin les filières de traitement qui existent et leur efficacité vis à vis des micropolluants.

Ensuite, les résultats des campagnes *in-situ* sont présentés. Dans un premier temps, les résultats de la phase 1 sont présentés, incluant les métaux, les organoétains, les alkylphénols ou les PCBs. Ce travail de synthèse a fait l'objet d'une publication en 2014 (Mailler *et al.* 2014a). Dans cet article sont traitées les deux questions, à savoir la qualité des boues de fin de filière et l'efficacité de traitement.

Article 2 : Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. R. Mailler, J. Gasperi, V. Rocher, G. Chebbo. *Waste Management 2014*, 34 (7): 1217-26.

Dans un second temps, les résultats relatifs à la phase 2 du projet sont présentés incluant les résidus de médicaments, les acides perfluorés, les alkylphenols, les phtalates ou les sulfonates d'alkylbenzène linéaires. Contrairement à la première phase, les résultats relatifs à la qualité des boues de fin de filières (article 3) et ceux concernant les abatements et processus d'élimination (article 4) sont dissociés et font l'object de deux articles séparés.

Article 3 : Fate of emerging and priority micropollutants during the sewage sludge treatments: case study of Paris conurbation. Part 1: Contamination of the different types of sludges, condensed and centrifuged water. R. Mailler, J. Gasperi, D. Patureau, E. Vulliet, S. Deshayes, V. Eudes, S. Guerin, R. Moilleron, G. Chebbo, V. Rocher. *Waste Management 2015*, (Soumis).

Article 4 : Fate of emerging and priority micropollutants during the sewage sludge treatments: case study of Paris conurbation. Part 2: Removals and mass balances of emerging compounds. D. Patureau, R. Mailler, J. Gasperi, E. Vulliet, S. Deshayes, V. Eudes, S. Guerin, R. Moilleron, G. Chebbo, V. Rocher. (En rédaction).

2 Synthèse bibliographique

2.1 Les boues résiduaires urbaines (BRU)

2.1.1 Origines et production

Les boues résiduaires urbaines (BRU) sont les résidus solides produits par les traitements des STEP au cours desquels les phases liquides et solides sont séparées. Ces boues sont produites au sein des procédés primaires, biologiques et tertiaires. Les traitements primaires et tertiaires produisent des boues par la décantation des MES alors que les traitements biologiques produisent plutôt des boues dues au développement des microorganismes épurateurs. Ainsi ces boues ont des caractéristiques différentes (matières sèches, matières volatiles, nutriments, alcalinité, graisses, etc.). A titre d'exemple, les boues primaires diffèrent des boues secondaires par leur taux de pathogènes plus élevé et leur plus grande facilité à être déshydratées (Donner *et al.* 2010).

Tableau II-1 : Production de boues par les différents procédés de traitement des eaux (Boeglin 2000)

Traitement		Production (g MS/hab./j)
Primaire	Primaire classique	40 à 60
	Primaire physico-chimique	80 à 110
Biologique	Biologique - boues activées	80 à 85
Tertiaire	Tertiaire - déphosphatation	20 à 30
Filière compacte	Physico-chimique + biofiltration	90 à 120

Les quantités de boues produites varient d'un procédé à un autre (Tableau II-1). Par exemple, un traitement primaire par décantation simple (40 à 60 g MS/hab./j) produit moins de boues qu'un traitement primaire physico-chimique (80 à 110 g MS/hab./j) du fait du meilleur abattement des MES induit par l'ajout de coagulant et de flocculant ainsi qu'à l'apport de matière que constituent les réactifs, alors qu'un traitement biologique conventionnel (boues activées) produira en général entre 80 et 85 g MS/hab./j. Une filière compacte (décantation physico-chimique + biofiltration), comme exploitée à la STEP de Seine Centre, supervisée par le SIAAP, produit quant à elle en moyenne un total de 90 à 120 g MS/hab./j. Enfin, les procédés biologiques comme les systèmes à aération prolongée ou les zones humides artificielles produisent moins de boues que les procédés conventionnels (Metcalf et Eddy 2003). Au final, la moyenne européenne de production de boues par une STEP est d'environ 90 g MS/hab./j (Fytili et Zabaniotou 2008).

La production annuelle de boues est estimée à près de 11 millions de tonnes de matière sèche au sein de l'Union Européenne (2005), dont plus de 1 million pour la France (Kelessidis et Stasinakis 2012). Le SIAAP produit à lui seul 120 000 tonnes de matière sèche de boues par an (source SIAAP), soit plus de 10% de la production française.

Tableau II-2 : Production de boues résiduaires par les différents pays de l'Union Européenne (Kelessidis et Stasinakis 2012)

Pays (année) (source Eurostat)	Production annuelle (10^3 tonnes MS/an)	Production spécifique (kg/EH/an)
Allemagne (2005)	2 170	26,2
Royaume-Uni (2005)	1 771	29,5
Espagne (2005)	1 121	26,0
France (2004)	**1 059**	**17,0**
Italie (2005)	1 053	18,1
Pays-Bas (2005)	348	22,0

Autriche (2006)	254	30,8
Suède (2005)	210	23,3
Portugal (2007)	189	18,0
Finlande (2005)	148	28,2
Danemark (2007)	140	26,0
Grèce (2005)	115	10,5
Belgique (2004)	103	10,8
Irlande (2005)	60	14,6
Luxembourg (2003)	14	27,8
UE-15	9 806	21,9
UE-27	10 957	17,7
EH = équivalent habitant ; 1 EH équivaut à 60 g DBO_5/j, charge de matière organique biodégradable estimée émise par habitant et par jour ; UE = Union Européenne.		

Comme le montre le Tableau II-2, l'Allemagne, la France, le Royaume-Uni, l'Espagne et l'Italie représentent presque 73% du tonnage de boues produit dans l'Europe des 15 (UE-15). Au contraire, les plus gros producteurs par équivalent habitant sont l'Autriche, le Royaume-Uni, la Finlande et le Luxembourg. Ces variations sont dues à la part de la population connectée au réseau d'assainissement, aux différences de traitements utilisés dans les STEP des pays et la part des rejets industriels (Fytili et Zabaniotou 2008). Selon (Wieland 2003), plus de 90% de la population est connectée à une STEP urbaine en Allemagne, aux Pays-Bas et au Royaume-Uni, alors que les pays méditerranéens et de l'Est ont des pourcentages plus faibles. De même, les pays du Nord de l'Europe (Allemagne, Pays-Bas, Finlande, Danemark, Suède) appliquent un traitement tertiaire (déphosphatation) dans plus de 80% de leurs STEP contrairement aux autres pays européens.

2.1.2 Filières de valorisation des BRU

Avant 1998, les boues étaient classiquement rejetées à la mer ou épandues comme fertilisants agricoles sans traitements importants (Kelessidis et Stasinakis 2012). Cependant, les modifications réglementaires ont fait évoluer la stratégie de gestion de ces boues, en interdisant le rejet à la mer et en encadrant l'épandage. A l'heure actuelle, il existe principalement trois stratégies de gestion des boues résiduaires :

- La réutilisation : épandage, utilisation agricole ou compost,
- L'incinération,
- L'enfouissement.

L'incinération est une technique très intéressante pour gérer les boues en Europe. La part de l'incinération dans le traitement des boues devrait augmenter dans les années à venir (Fytili et Zabaniotou 2008). Les nouvelles technologies d'incinérateurs ont rendu cette technique de plus en plus attractive que ce soit en termes de coûts, compacité, efficacité. Les principaux avantages de cette technique sont la réduction importante du volume des boues, la destruction thermique des composés toxiques organiques, le pouvoir calorifique des boues permettant une production énergétique et la minimisation des odeurs. Environ 30% du solide incinéré demeure à l'état de poussières, qui doivent être enfouies. Si 9 pays de l'UE-27 ne l'utilisent pas du tout, certains pays l'utilisent massivement, comme les Pays-Bas (67%), la Belgique (55%) ou l'Allemagne (50%) (source Eurostat). La Suisse a

également décidé en 2003 d'interdire toute utilisation des boues résiduaires à des fins agricoles ; aujourd'hui la totalité des boues résiduaires sont incinérées dans ce pays. Cette filière a tendance à être stable dans la plupart des pays, mais a progressé en Grèce (+46%), Allemagne (+28%), aux Pays-Bas (+16%) et au Luxembourg (+11%) entre 2000 et 2009 (Fytili et Zabaniotou 2008).

L'enfouissement était une des filières privilégiées avant 1998, mais aujourd'hui il ne représente qu'une part mineure de la gestion des boues résiduaires. Ainsi, certains pays l'ont totalement abandonné (Finlande, Luxembourg, Allemagne, Belgique), alors que d'autres l'ont fortement réduit (Grèce, Portugal, Irlande). Il demeure une option relativement importante en Italie (42%), Grèce (38%), Suède (23%) ou Espagne (15%).

Enfin, la réutilisation des boues consiste à les utiliser comme fertilisants agricoles car elles sont riches en azote et phosphore, à cause de la phase de nitrification/dénitrification du traitement des eaux (Metcalf et Eddy 2003). Cependant, les boues contiennent également des composés persistants et indésirables, du fait de leur sorption sur celles-ci au cours des traitements primaires et biologiques (Mailler *et al.* 2014b, Ruel *et al.* 2012), qui sont la plupart du temps toxiques ou cancérigènes pour l'homme ou l'environnement. C'est pourquoi des législations ont été mises en place pour encadrer cette filière, et des traitements sont mis en œuvre sur les boues.

Les boues peuvent notamment être compostées avant épandage. Cette filière de gestion est la plus utilisée en Europe, notamment en Finlande (100%), au Luxembourg (90%) ou au Portugal (85%) (Kelessidis et Stasinakis 2012). Elle a tendance à se développer en Europe puisqu'entre 2000 et 2009, elle a progressé dans la plupart des pays comme le Portugal (+71%), l'Irlande (+28%), le Royaume-Uni (+14%) ou l'Espagne (+11%) (Kelessidis et Stasinakis 2012). Certains pays ont généralisé le compostage des boues avant utilisation agricole (Finlande, Estonie ou Slovaquie). La filière réutilisation, notamment les traitements qui la composent, est décrite plus en détails dans les paragraphes suivants. Les aspects réglementaires y sont également traités.

De façon globale, 54% des boues européennes (UE-15, 2005) sont réutilisées (44% épandage et 10% compost), 21% incinérées, 15% enfouies et 10% font l'objet d'autres types de valorisations comme dans la construction (source Eurostat) (Kelessidis et Stasinakis 2012). Concernant la France, 47% des boues étaient valorisées en agriculture et épandues en 2008, 26% étaient compostées, 20% incinérées et 7% enfouies (source Eurostat). La tendance nationale est plutôt au développement du compostage (+20% entre 2000 et 2009) au détriment de l'enfouissement (-16%), comme c'est également le cas en Finlande (Kelessidis et Stasinakis 2012).

2.1.3 Aspects réglementaires

Les boues résiduaires sont classées comme déchets non dangereux depuis 2001 et les stratégies de gestion ont été hierarchisées, afin d'encourager leur réutilisation. Le principal texte qui régit actuellement la valorisation des boues est la Directive européenne 86/278/EEC (EC 1986), amendée en 1991 (EC 1991). Ce texte définit et encadre les pratiques d'épandage des boues, encourage leur réutilisation agricole lorsque leur qualité le permet et réglemente leur utilisation pour éviter les effets néfastes sur les sols, la végétation, les animaux et l'Homme (Kelessidis et Stasinakis 2012). Outre les règles pour l'échantillonage et l'analyse des boues et sols, elle fixe des valeurs limites pour certains métaux lourds (Tableau II-3).

Tableau II-3 : Valeurs limites dans les boues fixées par l'Union Européenne (EC 1986) et par la France (arrêté du 08/01/1998) en métaux lourds

	Valeur limite (mg/kg MS) - (EC 1986)	Valeur limite (mg/kg MS) - France	Flux annuel maximum, apporté par les boues (moyenne de 10 ans) (kg/hab/an) - (EC 1986)	Flux maximum cumulé, apporté par les boues en 10 ans (g/m^2) - France
Cadmium (Cd)	20 - 40	10	0,15	0,015
Chrome (Cr)	-	1000	-	1,5
Cuivre (Cu)	1000 - 1750	1000	12	1,5
Mercure (Hg)	16 - 25	10	0,1	0,015
Nickel (Ni)	300 - 400	200	3	0,3
Plomb (Pb)	750 - 1200	800	15	1,5
Zinc (Zn)	2500 - 4000	3000	30	4,5
Cr + Zn + Cu + Ni	-	4000	-	6

Cependant, il est possible pour les pays membres de fixer des valeurs limites plus contraignantes pour d'autres molécules et/ou pour les métaux. Ainsi, 16 pays sur 27 (UE-27) ont une législation plus contraignante sur les métaux dans les boues que les valeurs fixées par la Directive, comme la France, l'Allemagne, les Pays-Bas, le Danemark ou la Suède (Kelessidis et Stasinakis 2012). Globalement, les pays nordiques sont ceux qui ont les réglementations les plus sévères, alors que les pays méditéranéens se contentent des valeurs de la Directive. Un grand nombre de pays a également instauré des valeurs limites pour le chrome (19 sur 27) et les pathogènes (11 sur 27), alors que 9 pays ont instauré des limites pour certains polluants organiques comme les organiques halogénés, les LAS, les phtalates, le 4-NP, les HAPs, les PCBs et les polychloro dibenzodioxines/dibenzofuranes.

Outre ce texte, la Directive 91/271/EEC (EC 1991) interdit le rejet des boues dans les eaux de surface depuis décembre 1998, et la Directive 99/31/EC (EC 1999) interdit l'épandage des boues liquides et non traitées. Selon ces Directives, la production des boues solides doit être réduite de 50% et 65% respéctivement aux horizons 2013 et 2020.

En ce qui concerne la France, des textes nationaux encadrent les teneurs en PCBs et HAPs dans les boues, en plus des métaux lourds (HAPs et PCBs - Tableau II-4; métaux - Tableau II-3), notamment l'arrêté du 8 janvier 1998.

Tableau II-4 : Valeurs limites fixées par la France en PCBs et HAPs (arrêté du 08/01/1998)

	Valeur limite (mg/kg MS)		Flux maximum cumulé, apporté par les boues en 10 ans (g/m^2)	
	Cas général	Epandage sur pâturages	Cas général	Epandage sur pâturages
Σ7 PCBs*	0,8	0,8	1,2	1,2
Fluoranthène	5	4	7,5	6
Benzo[*b*]fluoranthène	2,5	2,5	4	4
Benzo[*a*]pyrène	2	1,5	3	2

*PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180.

2.1.4 Présence des micropolluants dans les BRU

Un grand nombre de molécules présentes dans les eaux usées et peu biodégradables par les traitements biologiques des eaux se retrouvent dans les boues résiduaires. On peut distinguer trois types de composés sorbés sur les boues :

- Les métaux ont tendance à se trouver dans la phase solide sous différentes formes : précipités dans les flocs de boues, complèxes solubles avec les biopolymères, accumulation dans les cellules des microorganismes et ions métalliques solubles (Chipasa 2003b).
- Les molécules hydrophobes (log K_{OW} > 4) : ces molécules se retrouvent majoritairement en phase particulaire de par leur hydrophobicité,
- Les molécules adsorbables : certaines molécules hydrophiles (log K_{OW} < 4) ont une tendance plus ou moins prononcée à s'adsorber sur les boues de par leurs propriétés physico-chimiques (polarité, sites liaisons hydrogènes, structure chimique) (Byrns 2001, Ternes *et al.* 2004a),

Ainsi, nombre de molécules sont retrouvées dans les boues résiduaires. En ce qui concerne les composés plutôt hydrophobes, les alkylphénols, phtalates, organoétains, PBDEs, HAPs ou PCBs sont classiquement retrouvés dans les boues de STEP (Tableau II-5). Les métaux ont également une forte affinité avec la phase particulaire. D'ailleurs, (Karvelas *et al.* 2003) ont déterminé qu'entre 40 et 80%, selon le métal, du flux massique se retrouve piégé dans les boues de STEP.

La contamination varie en fonction du bassin versant ou du type de boues mais des teneurs élevées de l'ordre du mg/kg MS sont généralement retrouvées pour ces composés. (Byrns 2001) estime que les molécules hydrophobes sont majoritairement éliminées par sorption sur les boues, et que ce phénomène est corrélé au log K_{OW} des molécules. Des mesures *in-situ* dans la littérature ont montré que ces composés, notamment les HAPs, métaux, chloroalcanes, DEHP, PBDEs et alkylphénols sont fortement présents dans la phase particulaire des eaux usées, et sont donc abattus par l'intermédiaire de l'abattement des MES (Fatone *et al.* 2011, Gasperi *et al.* 2010, Gilbert *et al.* 2012, Ruel *et al.* 2012). Cela explique la fréquence de détection et les teneurs élevées auxquelles ils sont généralement retrouvés dans les boues (Tableau II-5).

De plus, certaines études confirment directement la conceptualisation de Byrns en établissant des bilans. Ainsi, entre 10 et 80% du flux des HAPs, dépendant du composé, se retrouve dans les boues issues des traitements primaires et biologiques (Manoli et Samara 1999). (Boonyaroj *et al.* 2012) ont estimé que dans un BRM, 85% du flux de DEHP (log K_{OW} = 7,54) se retrouvait sorbé sur les boues contre seulement 11% pour le bisphénol A (log K_{OW} = 3,32). De même, (Keller *et al.* 2003) ont montré qu'entre 51,5 et 93,5% du flux de 4-NP (log K_{OW} = 5,76) entrant se retrouve dans les boues traitées de 3 STEP américaines, alors qu'environ 49% du PFOS est transféré aux boues résiduaires (Arvaniti *et al.* 2014).

Pour les alkylphénols, ce phénomène de sorption peut paraître moins prédominant au regard des fractions éliminées par sorption, puisque la biodégradation intervient également. Ainsi, (Clara *et al.* 2007) ont montré que dans les eaux usées environ 15% du flux d'alkylphénols abattu l'est par sorption sur les boues au cours des traitements à boues activées alors que 85% du flux est biodégradé. Etant donné les K_D élevés déterminés dans la littérature pour ces composés (Ahel *et al.* 1994, Brunner *et al.* 1988, Clara *et al.* 2007, Langford *et al.* 2005), cela signifie que les alkylphénols se sorbent massivement, mais que la majorité de ces molécules sorbées sont ensuite biotransformées par la biomasse épuratrice.

D'autres molécules, plus hydrophiles (log K_{OW} < 4), peuvent également se retrouver sorbées dans les boues, malgré leur affinité pour la phase dissoute, via un processus d'adsorption sur ces dernières. En effet, en fonction de leurs propriétés physico-chimiques, certaines molécules pourront former des liaisons faibles de type hydrogène avec les boues, notamment avec les exopolymères sécrétés par les microorganismes. Ainsi, la présence dans les boues de STEP de résidus pharmaceutiques, produits de soins personnels (PPCPs) ou hormones a été mise en évidence par différents travaux (Tableau II-5).

Une synthèse bibliographique des teneurs rencontrées classiquement dans les boues résiduaires pour les composés précédemment cités est donnée dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Synthèse bibliographique sur les teneurs rencontrées dans les boues résiduaires

Molécules	Pays	Type de boues	n[1]	Moyenne[2]	Min[2]	Max[2]	Référence
Hydrocarbones aromatiques polycycliques (HAPs)							
Σ6 HAPs[3]	Royaume-Uni	Digérées	1	14,8	4,75	28,1	(Stevens *et al.* 2002)
	Espagne	Séchées	1	1,89	0,13	7,35	(Abad *et al.* 2005)
	France	Déshydratées	1	1,68	0,52	3,36	(Blanchard *et al.* 2004)
Phtalates							
Di(2-ethylhexyl) phtalate (DEHP)	Finlande	Digérées	1	126	91	179	(Marttinen *et al.* 2003)
	Espagne	Digérées	1	159	13	345	(Aparicio *et al.* 2009)
	Espagne	Séchées	1	148.8	1,5	3514	(Abad *et al.* 2005)
	Monde	Divers	13	58	<0,02	3514	(Clarke et Smith 2011)
Alkylphénols							
Nonylphénols (4-NP)	Grèce	Digérées	1	0,17	<0,04	0,45	(Stasinakis *et al.* 2008)
	Espagne	Digérées	1	102,1	<0,19	358,2	(González *et al.* 2010)
	France	Séchées	1	61,7	16,5	124,9	(Ghanem *et al.* 2007)
	Grèce	Séchées	1	10,59	2,71	26,33	(Samaras *et al.* 2013)
	Grèce	Digérées	1	6,48	2,32	9,42	(Samaras *et al.* 2013)
	Monde	Divers	24	128	0,02	2530	(Bergé *et al.* 2012a)
Nonylphénol monoethoxylate (NP1EO)	Grèce	Digérées	1	12,3	1,01	41,3	(Stasinakis *et al.* 2008)
	Espagne	Digérées	1	53,2	<0,75	287,8	(González *et al.* 2010)
	Grèce	Digérées	1	1,86	1,25	1,88	(Samaras *et al.* 2013)
	Grèce	Séchées	1	1,88	0,38	5,11	(Samaras *et al.* 2013)
	Monde	Divers	18	40,2	0,15	850	(Bergé *et al.* 2012a)
Polychlorobiphényles (PCBs)							
Σ7 PCBs	Royaume-Uni	Digérées	1	0,080	0,033	0,221	(Stevens *et al.* 2002)
	Espagne	Séchées	1	0,041	<0,006	0,131	(Abad *et al.* 2005)
	France	Déshydratées	1	0,617	0,12	1,93	(Blanchard *et al.* 2004)
Polybromodiphényléthers (PBDEs)							
BDE 209	Suède	Divers	1	0,120	0,006	1,000	(Law *et al.* 2006)
	Allemagne	Digérées	1	0,443	0,133	1,339	(Knoth *et al.* 2007)
	Monde	Divers	14	1,039	0,003	18,632	(Clarke et Smith 2011)
ΣPBDEs	Suède	Divers	1	0,250	0,024	1,260	(Law *et al.* 2006)
	Allemagne	Digérées	1	0,577	0,186	1,627	(Knoth *et al.* 2007)
	Monde	Divers	7	1,360	0,005	4,690	(Clarke et Smith 2011)
Résidus pharmaceutiques et produits de soin personnel (PPCPs)							
Triclosan	Grèce	Digérées	1	3,39	1,79	6,22	(Samaras *et al.* 2013)
	Grèce	Séchées	1	2,70	0,38	6,82	(Samaras *et al.* 2013)
	Monde	Divers	10	4,41	0,09	133	(Clarke et Smith 2011)
Carbamazépine	USA	Divers	1	0,14	0,009	6,03	(Clarke et Smith 2011)
	Espagne	Digérées	1	*	0,011	0,042	(Nieto *et al.* 2010)
	Espagne	Digérées	1	*	0,0736	0,0897	(Radjenović *et al.* 2009)
Naproxène	Espagne	Digérées	1	*	<LQ	0,057	(Nieto *et al.* 2010)
	USA	Brutes	1	*	0,000001	1,022	(Harrison *et al.* 2006)
	Grèce	Séchées	1	0,93	0,05	5,46	(Samaras *et al.* 2013)
Diclofénac	Espagne	Digérées	1	*	<LQ	0,087	(Nieto *et al.* 2010)
	Grèce	Digérées	1	0,03	<LD	0,25	(Samaras *et al.* 2013)

	Espagne	Digérées	1	*	<LQ	0,4247	(Radjenović *et al.* 2009)
Ibuprofène	Espagne	Digérées	1	*	0,024	0,144	(Nieto *et al.* 2010)
	USA	Brutes	1	*	0,000006	3,988	(Harrison *et al.* 2006)
	Grèce	Séchées	1	0,23	0,01	0,71	(Samaras *et al.* 2013)
Sulfaméthoxazole	Espagne	Digérées	1	*	<LQ	0,178	(Nieto *et al.* 2010)
	Allemagne	Brutes	1	*	0,018	0,113	(Göbel *et al.* 2005)
	Suède	Brutes	1	*	0,020	0,079	
Hormones							
Oestrone (E1)	Allemagne	Digérées	1	*	0,0228	0,0278	(Andersen *et al.* 2003)
	USA	Divers	1	*	<LD	0,965	(Clarke et Smith 2011)
	France	Brutes	1	*	0,002	0,008	(Muller *et al.* 2008)
Oestradiol (E2)	Allemagne	Digérées	1	*	0,0049	0,0054	(Andersen *et al.* 2003)
	USA	Divers	1	*	<LD	0,355	(Clarke et Smith 2011)
	France	Brutes	1	*	0,001	0,010	(Muller *et al.* 2008)
Sulfonates d'alkylbenzène linéaires (LAS)							
ΣLAS	Espagne	Digérées	1	*	710	10070	(Cantarero *et al.* 2012)
	Danemark	Divers	1	*	50	1507	(Jensen et Jepsen 2005)
	Monde	Divers	12	*	<1	30200	(Harrison *et al.* 2006)
Organoétains							
Tributylétain (TBT)	Suède	Digérées	1	0,004	*	*	(Olofsson *et al.* 2012)
	Suisse	Digérées	1	1,1 ± 0,4	*	*	(Fent 1996)
	Monde	Divers	7	0,86	0,02	6	(Clarke et Smith 2011)
Dibutylétain (DBT)	Suède	Digérées	1	0,075	*	*	(Olofsson *et al.* 2012)
	Suisse	Digérées	1	1,5 ± 0,5	*	*	(Fent 1996)
	Monde	Divers	6	1,28	0,41	7,5	(Clarke et Smith 2011)
Monobutylétain (MBT)	Suède	Digérées	1	0,074	*	*	(Olofsson *et al.* 2012)
	Suisse	Digérées	1	0,5 ± 0,2	*	*	(Fent 1996)
	Monde	Divers	6	0,93	0,1	6	(Clarke et Smith 2011)
Autres organiques							
Tributylphosphate	Danemark	Divers	1	*	<0,020	2,400	(Tørsløv *et al.* 1997)
	Suède	Digérées	1	0,011	*	*	(Olofsson *et al.* 2012)
Bisphénol A	Grèce	Digérées	1	1,86	<0,015	3,91	(Samaras *et al.* 2013)
	Grèce	Séchées	1	0,11	<0,015	0,36	(Samaras *et al.* 2013)
	Monde	Divers	7	0,28	0,004	325	(Clarke et Smith 2011)
Acide perfluorooctane-sulfonique (PFOS)	Grèce	Digérées	1	*	0,0018	0,0167	(Arvaniti *et al.* 2012)
	USA	Divers	4	0,196	<0,010	3,12	(Clarke et Smith 2011)
	Danemark	Brutes	1	*	0,0048	0,0741	(Bossi *et al.* 2008)
Acide perfluorooctanoïque (PFOA)	Grèce	Digérées	1	*	<0,00036	0,0194	(Arvaniti *et al.* 2012)
	USA	Divers	4	0,075	<0,003	0,244	(Clarke et Smith 2011)
	Danemark	Brutes	1	*	0,0007	0,0197	(Bossi *et al.* 2008)
Métaux							
Zinc (Zn)	Chine	Déshydratées	1	557,4	361,0	1105,9	(Chen *et al.* 2008)
	Grèce	Digérées	1	4500 ± 450	*	*	(Karvelas *et al.* 2003)
	France	Traitées	1	875 ± 1005	*	*	(Martin *et al.* 2008)
Cuivre (Cu)	Chine	Déshydratées	1	225,4	67,0	659,0	(Chen *et al.* 2008)
	Pologne	Digérées	1	240,4 ± 1,2	*	*	(Sprynskyy *et al.* 2007)
	Grèce	Digérées	1	1200 ± 220	*	*	(Karvelas *et al.* 2003)
	France	Traitées	1	335 ± 338	*	*	(Martin *et al.* 2008)
Plomb (Pb)	Chine	Déshydratées	1	329,2	53,6	1270,2	(Chen *et al.* 2008)
	Pologne	Digérées	1	38,12 ± 1,2	*	*	(Sprynskyy *et al.* 2007)
	Grèce	Digérées	1	330 ± 84	*	*	(Karvelas *et al.* 2003)
	France	Traitées	1	71 ± 70	*	*	(Martin *et al.* 2008)

[1] n = nombre de publications.
[2] en mg/kg DS.
[3] Fluoranthène, benzo[*b*]fluoranthène, benzo[*k*]fluoranthène, benzo[*a*]pyrène, benzo[*ghi*]pérylène et indéno[*123-cd*]pyrène.
LD : limite de détection
LQ : limite de quantification
* Pas de données

Globalement, la proportion retrouvée dans les boues d'un micropolluant va dépendre i) de son affinité avec la phase particulaire et ii) de sa présence dans les eaux usées. Trois cas de figure, dépendant de ces deux paramètres, sont dès lors observés d'après le Tableau II-5.

Tout d'abord, les polluants présents à des concentrations élevées dans les eaux usées et qui ont tendance à se sorber sur les les boues (> 10 mg/kg MS). Ainsi, il est logique qu'on retrouve les métaux, notamment le Zn (> 500 mg/kg MS) et le Cu (> 200 mg/kg MS), ou les molécules organiques hydrophobes (log K_{OW} > 4) comme le DEHP, les HAPs, le 4-NP, le NP1EO, le triclosan ou les LAS, à des teneurs importantes (Tableau II-5).

Au contraire, les molécules ayant une affinité forte pour la phase dissoute seront détectées plus rarement dans les boues et à des teneurs plus faibles (< 1 mg/kg MS), même si cela dépend également des concentrations trouvées dans les eaux et des propriétés des molécules (sites pour liaison hydrogène). Il s'agit typiquement des PPCPs et des pesticides (non représentés).

Enfin, d'autres molécules ayant une affinité importante pour la phase particulaire mais présentes à des concentrations plus faibles dans les eaux usées, sont mesurées à des teneurs plutôt faibles dans les boues. On peut distinguer les PBDEs et organoétains, présents à des teneurs faibles mais significatives (≈ 1 mg/kg MS), des PCBs, hormones, bisphénol A ou acides perfluorés, dont les teneurs sont très faibles (< 0,1 - 1 mg/kg MS) (Tableau II-5).

Cependant, il convient de souligner que les variations de teneurs rencontrées sont globalement importantes (i.e. DEHP - Tableau II-5), à l'exception des métaux qui sont toujours mesurés à des teneurs très élevées.

En termes de types de boues, il est difficile de dégager des tendances claires du fait de ces grandes variations de teneurs rencontrées et de l'origine des boues étudiées. Néanmoins, il semblerait que les teneurs soient comparables dans tous les types de boues pour les métaux.

2.2 Le traitement des BRU

2.2.1 Les grands procédés de traitement

Le traitement des boues de STEP est réalisé afin de modifier leurs propriétés pour faciliter leur réutilisation ou leur stockage. Ces traitements ont pour but de (Scrimshaw et Jason 2002) :

- Stabiliser les boues (réduction de leur fermentescibilité),
- Réduire leur volume,
- Diminuer la contamination microbienne.

Bien qu'une configuration de traitement type n'existe pas, le traitement des boues se faisant selon des agencements variables d'un site à un autre, ces objectifs sont réalisés par l'intermédiaire de différents procédés selon un schéma général présenté par la Figure II-1.

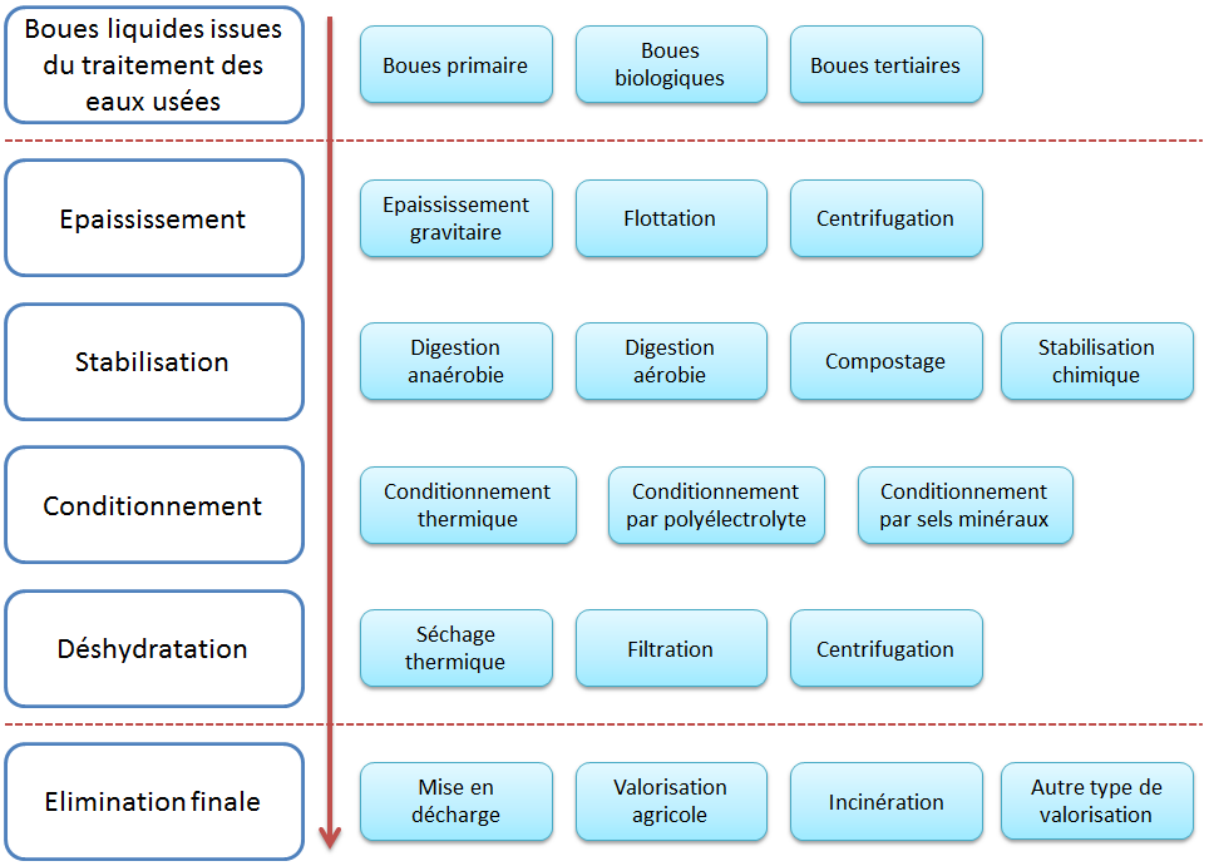


Figure II-1 : Schéma général d'une filière de traitement des boues résiduaires (Boeglin 2000)

Les boues liquides sont d'abord épaissies, stabilisées, conditionnées, déshydratées puis réutilisées ou enfouies. La stabilisation des boues est atteinte de façon biologique (digestion ou compostage) ou chimique (chaulage). La réduction de volume des boues est atteinte par diminution de la teneur en eau par des procédés d'épaississement, de déshydratation, de séchage, de centrifugation ou de filtration. Enfin, les boues peuvent être désinfectées de façon thermique (pasteurisation) ou chimique (augmentation du pH par la chaux) (Scrimshaw et Jason 2002).

Au final, les boues peuvent subir, selon les cas, quatre types de traitement (Donner *et al.* 2010) :

- *Les traitements biologiques :* il s'agit des méthodes les plus communément appliquées actuellement. Elles utilisent l'action de microorganismes se développant en conditions aérobie ou anaérobie afin de traiter les boues et réduire la quantité de matière fermentescibles (sources d'odeurs). Les applications les plus courantes sont la digestion et le compostage.
- *Les traitements chimiques :* il s'agit d'utiliser un catalyseur chimique comme une enzyme, l'ozone ou un surfactant, afin d'éliminer certains polluants cibles. Il peut aussi s'agir d'incorporer des produits chimiques pour stabiliser les boues, comme c'est le cas dans le chaulage, afin par la suite de les déshydrater et sécher.
- *Les traitements thermiques intenses :* il s'agit de techniques qui détruisent les composants organiques des boues et laissent seulement des cendres inorganiques comme déchet. Les procédés les plus utilisés sont la combustion, la pyrolyse, la gazéification et l'oxydation humide. La pasteurisation est un traitement thermique particulier puisqu'il permet simplement de désinfecter les boues avant digestion.

- *Les traitements de déshydratation :* il s'agit de traitements dont le but est de réduire le volume des boues pour en faciliter la gestion. Ils peuvent être soit mécaniques (centrifugation, filtration et épaississement mécanique) soit thermiques (séchage thermique).

Cependant, les traitements biologiques, qui constituent la base du traitement des boues, sont parfois précédés de prétraitements permettant d'augmenter leur biodégradabilité. En effet, une fraction des matières organiques n'est pas disponible pour les microorganismes épurateurs, ne représentant souvent que 30 ou 40% de la matière solide totale dans les boues (Barnabé *et al.* 2009), et ces traitements vont permettre d'augmenter la fraction biodisponible. Les principales méthodes développées pour cela sont le traitement aux ultrasons, l'hydrolyse alcaline, l'hydrolyse thermique et l'oxydation partielle par réaction Fenton ou ozonation. Ces traitements améliorent la biodisponibilité en permettant la rupture des cellules des microorganismes, de libérer des nutriments, de solubiliser une fraction des matières solides, d'augmenter la fraction soluble de la demande chimique en oxygène, de diminuer la viscosité ou d'améliorer la biodégradabilité d'ensemble des boues (Barnabé *et al.* 2009, Verma *et al.* 2007).

Par la suite, seuls les principaux procédés vont être considérés et présentés. Il s'agit de l'épaississement, la stabilisation, le séchage thermique et l'incinération.

a) Les procédés d'épaississement

Il s'agit le plus souvent de la première étape de traitement des boues de STEP qui consiste à réduire le volume de celles-ci en séparant les matières sèches et l'eau (Boeglin 2000). Classiquement, l'épaississement est réalisé de façon mécanique, soit par décantation soit par flottation.

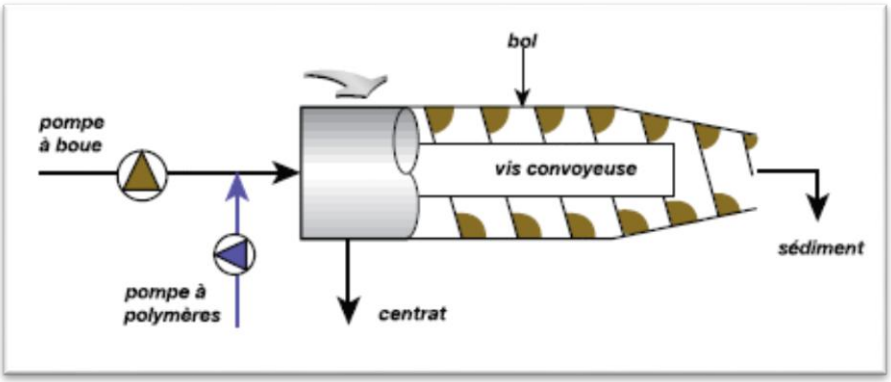


Figure II-2 : Schéma d'une centrifugeuse (source SIAAP)

La centrifugation est une autre technologie mécanique de réduction de la teneur en eau des boues. Il s'agit d'entraîner les boues, auxquelles on ajoute du polymère, par rotation d'une vis, ce qui va séparer les phases en fonction de leur densité par l'intermédiaire de la force centrifuge. La séparation est effectuée dans un rotor cylindro-conique horizontal contenant une vis convoyeuse qui tourne dans le même sens que le rotor mais à une vitesse légèrement supérieure (Figure II-2). Sous l'action de la force centrifuge, les solides se déposent en couche sur les parois (bol). La différence de vitesse de la vis convoyeuse fait progresser la boue vers la sortie de la machine, alors que le liquide extrait se collecte au centre de la centrifugeuse pour être évacué (centrat).

b) Les procédés de stabilisation

II.2.2.1.b.1 La digestion anaérobie

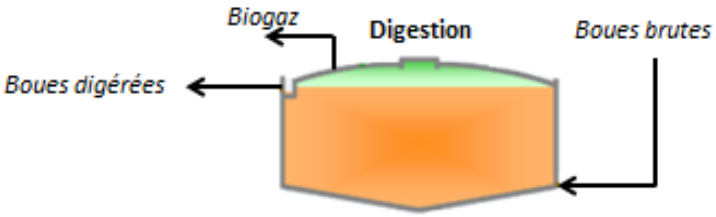


Figure II-3 : Schéma général d'un digesteur de boues (source SIAAP)

La digestion anaérobie (Figure II-3) est un procédé biologique dans lequel la matière organique contenue dans les boues subie plusieurs réactions de biodégradation par l'intermédiaire de microorganismes anaérobies (hydrolyse et acidogénèse, acétogénèse et methanogénèse - Figure II-5). Ce procédé permet d'obtenir du biogaz (CH_4 + CO_2), pouvant être valorisé par la suite par combustion. Elle permet de stabiliser les boues, c'est à dire de réduire fortement leur pouvoir fermentescible et leur teneur en pathogènes. En général, la matière organique est abattue à hauteur de 45-50% (Boeglin 2000). Cette technique est de loin la plus efficace pour stabiliser les boues, surtout pour les STEP de plus de 20 000 EH (Carballa *et al.* 2007b). De ce fait, elle est la technique la plus étudiée en ce qui concerne les micropolluants.

La digestion anaérobie est réalisée en conditions méthanogènes par une communauté complexe de microorganismes. Il s'agit du même type de réaction que ce qui peut être observé lors de la digestion humaine ou dans tout type d'écosystème où la matière organique est en conditions anaérobies. De plus, la digestion peut être soit mésophile (T = 33 - 35°C) soit thermophile (T > 50°C), ce qui implique le développement d'une biomasse différente en fonction de la température de fonctionnement. Cependant, les performances d'élimination des matières organiques sont généralement comparables et l'impact se fait principalement sur la cinétique et donc le temps de rétention des boues (Moletta 2008).

Son application en conditions mésophiles est majoritaire pour des raisons énergétiques, mais l'application thermophile s'est également développée, notamment aux Etats-Unis, en Suisse et en Allemagne, du fait de la forte demande en boues à traiter et car elle permet une très bonne stabilisation des BRU, malgré son coût (Guibelin 1999). En France, la très grande majorité des unités de digestion fonctionnent en conditions mésophiles, et seulement une installation de très grande capacité (STEP de 1 750 000 EH) a été recensée dans cette configuration (source Association Technique Energie Environnement 2011). Elle permet d'accélérer les réactions biochimiques, d'améliorer la désinfection et l'efficacité de dégradation de la matière organique, en comparaison de la digestion mésophile (Zabranska *et al.* 2000). Cependant, la configuration thermophile peut être plus sensible aux conditions opératoires comme la température, la charge en matière organique et les caractéristiques des boues d'entrée (Kim *et al.* 2002).

II.2.2.1.b.2 La digestion aérobie et le compostage

La digestion aérobie est assez similaire à un procédé boues activées à aération prolongée (Donner *et al.* 2010). Elle consiste à mettre en contact les boues avec des microorganismes épurateurs aérobies placés en respiration endogène, c'est à dire dans des conditions où ils n'ont pas de substrats pour se développer et utilisent leur auto-oxydation comme source d'énergie (Boeglin 2000). Dans ces conditions, ils dégradent les matières organiques libres ou stockées dans la masse bactérienne. Comme tout procédé biologique, la digestion aérobie est fortement influencée par la température de fonctionnement. Le taux de réduction des matières organiques varie entre 15 et 25% (valeur maximale) selon la configuration (Boeglin 2000).

Le compostage est une autre technique biologique qui se développe fortement actuellement, pouvant être appliquée soit sur des boues déshydratées, soit sur des boues mélangées à une autre source de matière organique (ordures ménagères, déchets agricoles, déchets forestiers, lisiers, etc.). Il s'agit d'une décomposition aérobie thermophile des matières organiques réalisée par un consortium de microorganismes très divers. Elle engendre une élévation de température de 45 à 70°C ce qui permet la destruction des pathogènes présents dans les boues. Selon l'origine de la matière à composter et l'intensité du traitement, le compostage dure entre 3 jours et 3 semaines. Deux technologies principales sont utilisées :

- Le compostage lent en tas sur aires, avec retournement régulier des tas,
- Le compostage accéléré en enceinte close (tunnel), avec contrôle des paramètres opératoires (températures, humidité et composition de l'atmosphère ambiante).

En ce qui concerne l'évaluation de l'efficacité de cette technique pour éliminer les polluants, cette dernière est assez complexe car elle pose des problèmes en termes de représentativité des prélèvements. Par ailleurs, le fait que la plupart du temps les boues soient mélangées à des refus de criblage (déchets ménagers ou végétaux), le phénomène de dilution ou contamination par ces compléments doit être pris en compte et complexifie l'analyse.

II.2.2.1.b.3 La stabilisation chimique

Il s'agit d'ajouter massivement aux boues un réactif chimique, en l'occurrence de la chaux, afin d'élever le pH (> 12 généralement) pour bloquer la fermentation et éviter le dégagement de mauvaises odeurs (Guibelin 1999). Généralement, il s'agit de chaux éteinte (lait de chaux) qui est ajoutée soit en amont d'un épaississeur, soit sur les boues liquides épaissies avant valorisation agricole. Cependant, cette stabilisation n'est que temporaire, c'est pourquoi les techniques de stabilisation biologique (digestion anaérobie ou compostage) sont le plus souvent préférées (Boeglin 2000). Les boues chaulées sont appréciées des agriculteurs car elles représentent un apport calcique bon marché pour leurs sols.

c) Les procédés thermiques de déshydratation et d'élimination

II.2.2.1.c.1 Le séchage thermique

Le séchage thermique est un procédé permettant d'évaporer l'eau contenue dans les boues résiduaires. Il existe deux applications (Guibelin 1999) :

- Séchage partiel afin d'augmenter la siccité de la boue avant incinération,
- Séchage intense, permettant d'éliminer une très grande quantité d'eau (siccité > 90%) dans les boues.

Les boues sont simplement mises en contact avec une source de chaleur importante (T > 100°C) pendant quelques minutes. L'échange thermique se fait généralement par conduction (contact entre les boues et la paroi chauffée par un liquide caloporteur) et peut être renforcé par convection en injectant un flux de gaz chaud à co-courant du flux de boues. Il est intéressant de noter que près de 50% des 450 installations de séchage thermique européennes se trouvent en Allemagne à l'heure

actuelle alors que les autres pays possèdent chacun moins de 10% des installations (Kelessidis et Stasinakis 2012).

Le séchage thermique peut également être réalisé au sein de sécheurs solaires, qui utilisent les rayonnements du soleil pour évaporer l'eau, ou de lits de séchage plantés de roseaux reposant sur le pouvoir drainant et filtrant d'un lit où se développent des roseaux.

II.2.2.1.c.2 L'incinération

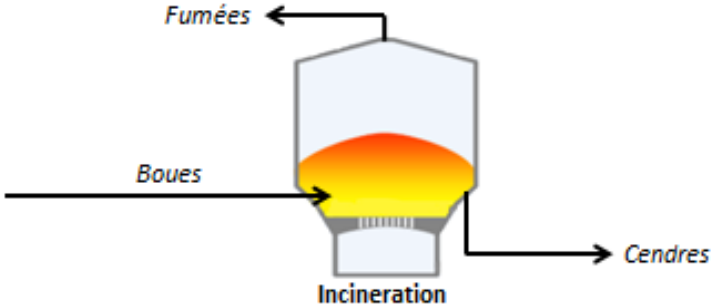


Figure II-4 : Schéma général d'un incinérateur de boues (source SIAAP)

Lorsqu'une utilisation agricole n'est pas envisageable (contamination, boues non conformes à la réglementation, etc.), deux voies d'élimination sont possibles pour les boues résiduaires : la mise en décharge des boues en l'état ou l'incinération suivie de la mise en décharge des cendres. L'incinération (Figure II-4) ou oxydation thermique des boues est une technique permettant une valorisation énergétique et une réduction très importante des volumes à mettre en décharge.

La plupart des incinérateurs actuels sont de type lit fluidisé car il permet un bilan énergétique et une durée de vie plus intéressante que les anciennes techniques, est plus compact et facile à automatiser.

2.2.2 Processus d'abattement des micropolluants lors du traitement des boues

La très grande diversité des procédés utilisés pour traiter les boues implique différents processus d'abattement. Ainsi, un procédé de réduction du volume n'agira *à priori* que sur la teneur en eau et n'éliminera pas les micropolluants présents dans les boues, sauf si un transfert à la phase aqueuse s'opère. Au contraire, des procédés d'élimination de la matière sèche tels que la digestion ou l'incinération, ou les traitements chimiques induisent un abattement des polluants organiques au sein des boues. Le paragraphe suivant se scinde en deux parties : la première est dédiée aux processus d'élimination des micropolluants au sein des traitements biologiques des boues et la seconde aborde les processus au sein des autres traitements des boues.

a) Processus au sein des traitements biologiques

La digestion anaérobie a pour principal objectif de métaboliser une partie de la matière organique contenue dans les boues, notamment la matière organique volatile. Cet objectif est rempli par l'action des microorganismes qui permettent la fermentation méthanique des boues en absence d'air. La métabolisation de la matière organique se fait en deux étapes (Boeglin 2000) :

- Une phase de liquéfaction, pendant laquelle les molécules organiques sont dégradées en molécules plus simples par des réactions enzymatiques extra et intracellulaires,
- Une phase de gazéification, où les molécules volatiles sont consommées par les bactéries méthaniques pour donner du biogaz, par réactions enzymatiques intracellulaires.

Le mécanisme général de dégradation de la matière organique est donné plus en détails sur la Figure II-5 (Gay 2002).

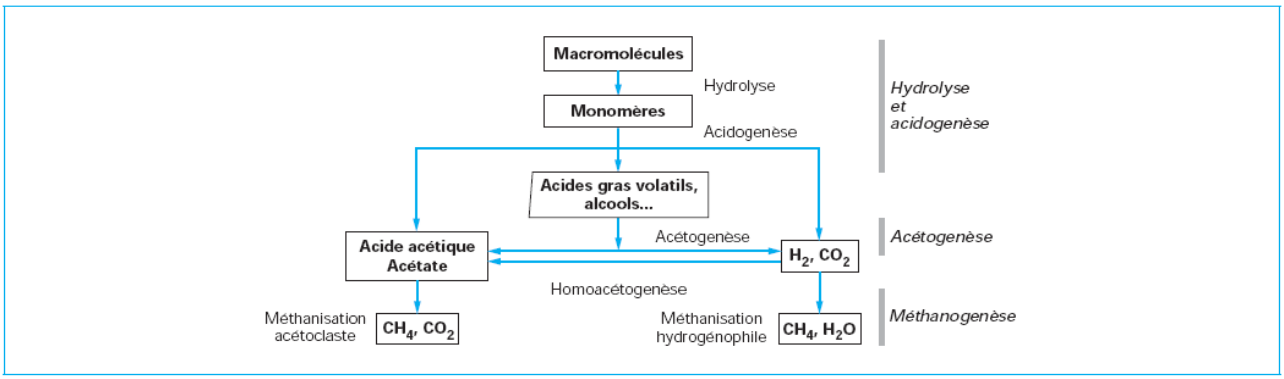


Figure II-5 : Mécanisme général de la digestion anaérobie (Gay 2002)

Le réacteur étant fermé et la température modérée (T = 35-55°C), les processus de transformation abiotiques tels que l'hydrolyse ou la photolyse sont peu probables. Etant donné la production de méthane au sein de ce procédé, des pertes par volatilisation peuvent être observées même si elles restent faibles par rapport à la biodégradation, notamment pour les HAPs (Barret *et al.* 2010b, Trably *et al.* 2003).

Lorsqu'ils sont biodégradés, les micropolluants ne sont en général pas utilisés comme source directe de carbone et subissent plutôt une cométabolisation (Barret *et al.* 2010b, Patureau et Trably 2006). La cométabolisation pourrait être qualifiée de dégradation indirecte et incomplète puisqu'au cours de ce processus, les micropolluants ne sont pas la cible, ils sont dégradés lors la conversion de co-substrats qui sont la source de carbone des bactéries (Siegrist *et al.* 2003). La dégradation des micropolluants est permise par l'aptitude des enzymes à dégrader différents substrats, comme les bactéries méthanotrophes connues pour oxyder les HAPs, alcanes et les composés aromatiques (Pomiès *et al.* 2013).

Les paramètres opératoires comme le temps de séjour des boues et la température ont été identifiés comme impactant la biodégradation de certains micropolluants comme le DEHP et les alkylphénols durant la digestion anaérobie (Stasinakis 2012). Selon l'auteur et assez logiquement, la biodégradation de ces molécules évolue favorablement lorsque la température et le temps de séjour augmentent. Au contraire, une telle influence n'a pas été observée sur certains résidus pharmaceutiques, produits de soins personnels et hormones (Carballa *et al.* 2006, Carballa *et al.* 2007b). Cependant, le diclofénac, le diazépam et les hormones semblent mieux abattus par une biomasse acclimatée, où l'abondance de microorganismes dégradant les micropolluants est plus grande (Carballa *et al.* 2006, Carballa *et al.* 2007b). (Chang *et al.* 2005a) ont montré que la présence d'une source de carbone biodégradable améliore la dégradation du 4-NP grâce à la stimulation de la cométabolisation. Il semblerait que le même phénomène intervienne pour d'autres micropolluants comme les HAPs (Barret *et al.* 2010b).

Enfin, les propriétés physico-chimiques des micropolluants ainsi que les caractéristiques des boues jouent un rôle important dans leur biodégradation puisqu'elles affectent la biodisponibilité et l'accessibilité du carbone biodégradable par les microorganismes (Paterakis *et al.* 2012, Stasinakis 2012). Elle dépend des propriétés des molécules, de la matière sèche des boues mais aussi des paramètres opératoires comme la température, le pH, la force ionique ou la présence d'agents complexants (Stasinakis 2012). Ainsi, même si les boues digérées contiennent moins de matière organique, de carbohydrates et de lipides, du fait de leur utilisation comme substrat de développement des microorganismes pendant la digestion (Barret *et al.* 2010c), les polluants hydrophobes semblent plus fortement liés à celles-ci qu'aux boues primaires et biologiques (Barret *et al.* 2010c). Une explication pourrait être la consommation préférentielle d'une fraction de la matière organique pour laquelle les micropolluants ont le moins d'affinité au cours de la digestion, laissant la matière organique avec laquelle ils sont le plus fortement liés. Au contraire, les polluants plus hydrophiles comme les PPCPs et hormones ne semblent pas affectés par la digestion en termes de sorption, leur K_D ne change pas (Carballa *et al.* 2008).

Chaque famille de molécules a des mécanismes d'élimination différents. Les connaissances sur les mécanismes identifiés ou suspectés responsables de l'élimination des micropolluants en digestion anaérobie sont résumées par famille ci-dessous.

- Les HAPs

La faisabilité thermodynamique de la biodégradation des HAPs en conditions de méthanogénèse a déjà été démontrée (Christensen *et al.* 2004), même si les conditions sulfato-réductrices semblent plus favorables. La biodégradation est le processus d'abattement majoritaire pour les HAPs même si des pertes par volatilisation sont possibles notamment avec les HAPs les plus volatils. Si (Trably *et al.* 2003) ont obtenu des pertes allant jusqu'à 25% pour les HAPs légers, d'autres études ont obtenu des pertes beaucoup plus faibles, même pour les plus légers (< 10% - (Chang *et al.* 2003, Christensen *et al.* 2004) ; < 1% - (Barret *et al.* 2010b)). Cette biodégradation semblerait due à la cométabolisation lors de la dégradation de la matière sèche et semble également limitée par la biodisponibilité des HAPs (Trably *et al.* 2003). A l'heure actuelle, les microorganismes et les cinétiques impliqués dans la biodégradation des HAPs au cours de la digestion anaérobie ne sont pas clairement déterminés et définis (Barret *et al.* 2010b), mais il semblerait que leur abattement soit directement lié à celui des matières solides totales (Trably *et al.* 2003).

- Les phtalates

La dégradation des phtalates est liée à la taille de la chaîne alkyl (Shelton *et al.* 1984). Ainsi, DEP ou DBP sont plus facilement dégradés dans des conditions anaérobies que DEHP ou DOP. Leur biodégradation commence par une hydrolyse des deux chaînes ester latérales donnant l'acide phtalique et des alkyl alcools qui sont ensuite convertis en méthane et dioxyde de carbone. La dégradation du DEP, DBP et DEHP peut être décrite par une cinétique d'ordre 1 (Gavala *et al.* 2003). (O'Connor *et al.* 1989) ont constaté une légère minéralisation du DEHP qui se transforme en méthane. Ils ont également déterminé des concentrations à partir desquelles le DEHP (100 mg/L) et DEP (20 mg/L) sont toxiques pour les microorganismes réalisant la méthanogénèse.

- Les alkylphénols

La biodégradation des alkylphénols se fait par réduction de la chaîne éthoxylée jusqu'à la formation du NP1EO, NP2EO et 4-NP (Lu *et al.* 2008). NP1EO et NP2EO sont dégradés en 4-NP (Hernandez-Raquet *et al.* 2007). Le 4-NP se dégrade selon une cinétique de premier ordre et (Chang

et al. 2005a) ont identifié différents microorganismes pouvant le métaboliser. La dégradation du 4-NP est plus lente que sa formation par la déalkylation des précurseurs éthoxylés et carboxylés.

- Les PCBs

L'abattement se fait selon un processus de déchlorination progressif, comme il a été mis en évidence dans la littérature (El-Hadj *et al.* 2007a). (Patureau et Trably 2006) ont également obtenu des pertes par processus abiotiques en parallèle de pertes par biodégradation.

- Les PBDEs

La débromination anaérobie par les microorganismes a été rapportée par différentes études à l'échelle laboratoire (Gerecke *et al.* 2005, He *et al.* 2006, Robrock *et al.* 2008). Il semblerait qu'une concentration seuil existe, en dessous de laquelle le processus de débromination ne peut pas avoir lieu (Cho *et al.* 2003, Shin *et al.* 2010). Cependant, la présence de ce mécanisme dans les digesteurs anaérobie des STEP n'a pas été prouvée mais simplement supposée pour expliquer l'abattement de ces composés (Shin *et al.* 2010).

- Les PPCPs

La cométabolisation du triclosan en condition anaérobie est théoriquement possible. Ses principaux produits de dégradation sont le phénol, catéchol et 2,4-dichlorophénol (Gangadharan Puthiya Veetil *et al.* 2012).

La formation de 6-O-désméthylnaproxène a été observée pendant la biodégradation du naproxène en conditions anaérobies (Lahti et Oikari 2011).

- Les hormones

Pendant la digestion, la réduction d'E1 en E2 a été observée dans tous les types de boues (Carballa *et al.* 2006, Carballa *et al.* 2007b, Paterakis *et al.* 2012). L'oxydation de E2 en E1 est également possible en conditions anaérobies, comme il a été observé dans des sédiments (Czajka et Londry 2006). Au final, le mécanisme en jeu semble dépendre des concentrations initiales : quand la concentration de E2 est plus élevée, on observe son oxydation en E1 et inversement (Paterakis *et al.* 2012).

- Les LAS

(Sanz *et al.* 2003) ont constaté des abattements totaux de 70 à 95% selon la molécule par biodégradation. Une plus grande biodégradation des LAS a été obtenue en absence de co-substrat ce qui indique que ces composés peuvent être utilisés comme source de carbone par les microorganismes épuratoires.

- Les organoétains

La biodégradation du TBT pendant la digestion anaérobie a été observée mais reste limitée (Voulvoulis et Lester 2006). La déalkylation progressive des organoétains a été observée par différentes études en conditions aérobies et anaérobies (Craig 2003, Maguire et Tkacz 1985, Stasinakis *et al.* 2005). Cependant, on ne trouve pas d'étude démontrant ce processus en digestion anaérobie.

(Poulsen et Bester 2010) ont mis en évidence la biodégradation de micropolluants (muscs synthétiques, DEHP, triclosan, tributylphosphate, etc.) au cours du compostage, en suivant certains sous-produits. Les processus de dégradation abiotiques (hydrolyse, photolyse) ne sont pas susceptibles de se produire au cours du compostage étant donné que les micropolluants sont piégés dans le compost et que l'opération s'effectue dans des compartiments faiblement éclairés (Poulsen et Bester 2010). De même, la forte sorption des micropolluants sur le compost ainsi que les faibles taux de renouvellement de l'air rendent peu probables les transferts à l'atmosphère.

Au final, les mêmes mécanismes d'abattement sont attendus lors du compostage et de la digestion. Cependant, peu d'études se sont intéressées aux processus dans le cas du compostage, contrairement à la digestion.

b) Processus au sein des autres traitements

Certains traitements sont susceptibles d'éliminer les micropolluants comme le séchage thermique ou le chaulage, car ils modifient de façon importante les propriétés des boues. Au contraire, aucun abattement n'est attendu, *à priori*, au cours des traitements d'épaississement (centrifugation, filtration, etc.), pour lesquels seule la quantité d'eau des boues est réduite.

Lors du chaulage, l'ajout d'un réactif chimique peut perturber la sorption des micropolluants (pH, réactions, etc.) qui peuvent être relargués et volatilisés, ou subir des transformations chimiques au contact de la chaux. Cependant, aucune étude ne s'est intéressée au devenir des micropolluants au cours du chaulage. De même, le séchage thermique s'effectuant à une température relativement élevée (T > 100°C), des transferts à l'atmosphère peuvent se produire par désorption et volatilisation des polluants (Tuncal *et al.* 2011). Des transformations abiotiques telles que l'hydrolyse sont également possibles à une telle température (Kepp *et al.* 2000, Veeken et Hamelers 1999).

De manière générale, ces pertes ne sont pas estimées ou si estimées elles demeurent faibles. À titre d'exemple, selon (Voulvoulis et Lester 2006), seulement une très faible quantité d'organoétains peut être perdue en théorie au cours du séchage thermique des boues étant donné la forte tendance de ces molécules à être adsorbées sur les particules. En effet, les points d'ébullition du MBT, DBT et TBT sont respectivement de 145°C, 135°C et 172°C. De plus, le TBT est thermiquement stable jusqu'à 200°C (Zuckerman *et al.* 1979). Ainsi, il est clair que ces molécules auront plutôt tendance à être résistantes au séchage thermique qui s'effectue la plupart du temps à 105°C, et les processus de volatilisation ou dégradation thermique ne seront que très minoritaires en cas d'abattement (Voulvoulis et Lester 2006). A des températures plus élevées, notamment à plus de 200°C, des pertes abiotiques sont à envisager.

2.2.3 Efficacité d'élimination des micropolluants

Peu d'études fournissant des efficacités d'élimination des micropolluants par les traitements des boues de STEP sont disponibles dans la littérature. La plupart des travaux se concentre sur certaines catégories de molécules comme les HAPs, métaux, nonylphénols et phtalates (DEHP), qui sont connus pour se sorber sur les boues et pour leur toxicité (Donner *et al.* 2010). De plus, la plupart des travaux disponibles concernent des procédés à l'échelle laboratoire et non en conditions réelles d'exploitation. La digestion anaérobie étant le procédé le plus utilisé dans les stations de traitement des boues résiduaires (Christensen *et al.* 2004) et permettant un abattement des molécules organiques (matière sèche), ce procédé est de loin celui qui a été le plus étudié dans la littérature. Dans une

moindre mesure le compostage et les autres traitements aérobies ont également fait l'objet de quelques études.

Le Tableau II-7 présente une synthèse des connaissances sur le devenir de différentes familles de micropolluants au cours des deux principaux traitements biologiques (digestion anaérobie et compostage).

a) La digestion anaérobie

II.2.2.3.a.1 Abattements en digestion anaérobie

Plusieurs études se sont intéressées au devenir des micropolluants au sein de la digestion anaérobie en se basant sur l'abattement du flux et non de teneur (mg/kg MS), étant donné l'élimination de matière sèche qui a lieu au cours de ce procédé. Les principaux résultats sont présentés par famille de molécule.

- HAPs

(Barret *et al.* 2010b) ont étudié le devenir de 13 HAPs dans différents digesteurs anaérobie alimentés par des boues différentes. Des abattements de modérés à bons (28 - 82%, Tableau II-6) ont été observés. Il semblerait que les HAPs les plus légers soient les mieux abattus. De même, les meilleurs abattements ont été obtenus pour la digestion de boues issues de traitements biologiques, alors que les boues mixtes et séchées semblent permettre une élimination plus faible. Les auteurs expliquent ce résultat par la différence de composition des boues (matière organique, carbohydrates, protéines, etc.) qui influence la biodisponibilité des HAPs et la cométabolisation.

Tableau II-6 : Résultats d'abattement (%) obtenus par (Barret *et al.* 2010b)

	Boues primaires	Boues primaires séchées	Boues biologiques	Boues biologiques + cellulose
Fluorène	67	64	82	45
Phénanthrène	63	54	78	39
Anthracène	64	54	80	37
Fluoranthène	58	46	70	47
Pyrène	56	55	68	28
Benzo[*a*]anthracène	55	38	72	47
Chrysène	53	47	72	48
Benzo[*b*]fluoranthène	51	44	68	53
Benzo[*k*]fluoranthène	51	49	71	51
Benzo[*a*]pyrène	35	44	69	44
Dibenzo[*a,h*]anthracène	47	40	70	47
Benzo[*ghi*]pérylène	45	37	64	40
Indeno[*1,2,3-cd*]pyrène	40	40	47	56
Abattement moyen HAPs	53	47	70	45

(Trably *et al.* 2003) ont obtenu des abattements comparables (49-52%) pour les mêmes molécules à l'échelle d'un digesteur anaérobie expérimental. Ils ont également déterminé que l'abattement des HAPs est directement lié à l'abattement des matières solides et leur biodisponibilité est le facteur limitant de la biodégradation du fait de la forte sorption sur la matière organique. Avec

le même type de digesteur mais en conditions thermophiles, (El-Hadj *et al.* 2007b) ont mesurés des abattements compris entre 51 et 65%.

Au final, les différentes études disponibles convergent vers des résultats similaires témoignant de la biodégradabilité des HAPs par digestion anaérobie, avec des abattements compris entre 40 et 60%.

- Phtalates

(Gavala *et al.* 2004) ont déterminé une élimination d'environ 42% du DEHP en conditions mésophiles. En conditions thermophiles (El-Hadj *et al.* 2007b) ont mesuré des abattements comparables entre 32 et 47%. Un abattement de 32% avait également été obtenu par (Marttinen *et al.* 2003). Plusieurs études ont montré que le DEHP, qui possède une longue chaîne alkyl, était de l'ordre de 30% moins bien abattu que les phtalates à plus courte chaîne (Gavala *et al.* 2003, Parker *et al.* 1994b), notamment le DEP, DBP et BBP qui sont très bien abattus (> 90%). De plus, il semblerait que les conditions thermophiles et l'augmentation du temps de séjour facilitent la biodégradation du DEHP, l'optimum déterminé étant de 12 à 18 jours (El-Hadj *et al.* 2006). De même, il existe une concentration à partir de laquelle la biodégradation du DEHP est inhibée (Gavala *et al.* 2003).

- Alkylphénols

Concernant les alkylphénols, la plupart des études s'intéressent aux nonylphénols et nonylphénols éthoxylés, alors qu'aucune étude ne reporte le devenir des octylphénols, octylphénols éthoxylés ou des alkylphénols carboxylés. De façon générale, les résultats sont plutôt contradictoires, notamment pour le 4-NP.

(Paterakis *et al.* 2012) ont obtenu des abattements très variables du 4-NP, NP1EO et NP2EO, tantôt très importants (80 - 100%) et tantôt très faibles voire négatifs, en fonction du type de boues et de la configuration étudiée. Au contraire, l'abattement des nonylphénols éthoxylés à longue chaîne (NP3EO à NP12EO) semble toujours compris entre 60 et 80%, étant plutôt meilleur en conditions thermophiles. Des abattements très faibles du 4-NP, NP1EO et NP2EO (0 - 5%) avaient déjà été observés par (Hernandez-Raquet *et al.* 2007) en conditions anaérobies. Ces abattements apparaissent meilleurs en conditions aérobies. Plus récemment, (Samaras *et al.* 2013) ont rapporté des abattements significatifs du NP1EO et NP2EO (33-55%) à l'échelle industrielle, alors que le 4-NP avait un abattement négatif (-15%). Les auteurs expliquent ce résultat par la compensation de la dégradation du 4-NP par la production de 4-NP à travers la dégradation des précurseurs éthoxylés et carboxylés. Une production plus rapide que sa disparition a été mise en évidence par (Chang *et al.* 2005a). Les auteurs ont également montré que la présence d'une source de carbone biodégradable améliore la dégradation du 4-NP grâce à la stimulation de la cométabolisation. Ce résultat est également en accord avec de précédentes études qui avaient déterminées que les alkylphénols éthoxylés et carboxylés se dégradent progressivement jusqu'à NP1EO et NP2EO qui sont eux même dégradés en 4-NP, alors que ce dernier s'accumule dans les boues (Hernandez-Raquet *et al.* 2007, Stasinakis 2012). (Chang *et al.* 2005a) ont confirmé que le 4-NP est biodégradé en conditions anaérobies et que cette biodégradation est plus lente que la formation de ce composé par les précurseurs.

Globalement, il semblerait que la dégradation des alkylphénols éthoxylés et carboxylés soit plutôt rapide, ce qui permet d'obtenir des abattements élevés, alors que selon les conditions, le 4-NP peut être soit bien abattu, soit produit.

- PCBs

(Patureau et Trably 2006) ont observé des abattements compris entre 35 et 45% des 6 principaux PCBs (PCB 52, 101, 118, 138, 153 et 180) à l'échelle d'un pilote laboratoire. Au contraire, une plus grande variété d'abattements a été constatée dans une autre étude avec des taux d'élimination faibles pour les PCB 28 et 52 (0 - 25%), et élevés pour les autres PCBs (> 60%) (El-Hadj *et al.* 2007a). Les auteurs ont également obtenu des abattements significativement plus importants en configuration thermophile par rapport à la configuration mésophile, avec des abattements respectifs de 59 - 84% contre 33 - 58%, pour la somme des PCBs.

- PBDEs

Peu d'études se sont intéressées au devenir des PBDEs dans les boues (Knoth *et al.* 2007, Shin *et al.* 2010). (Shin *et al.* 2010) ont constaté en laboratoire que les congénères les plus bromés étaient mieux éliminés, avec des abattements de 21 - 24% pour les BDE 47, 99 et 100 contre des abattements de 31 - 65% pour les BDE 138, 183 et 209. Ceci résulte de la débromination successive des PCBs les plus lourds.

- PPCPs

(Carballa *et al.* 2006, Carballa *et al.* 2007b) ont étudié le devenir de plusieurs PPCPs lors de la digestion anaérobie en conditions thermophiles et mésophiles. Ils ont notamment observé que le temps de séjour et la température n'avaient pas une influence importante sur l'abattement, même si l'augmentation du premier permet d'améliorer légèrement l'abattement. Ils ont obtenu des abattements importants pour certaines molécules dans les deux configurations notamment pour le sulfaméthoxazole (99%), la roxithromycine (94%) et le naproxène (88%). De plus, le galaxolide (69%), le tonalide (63%), le diclofénac (69%), le diazépam (50%), l'ibuprofène (41%) et l'iopromide (22%) sont également éliminés plus ou moins bien. Au contraire, la carbamazepine semble récalcitrante à la biodégradation (0%), confirmant les observations de (Stamatelatou *et al.* 2003). (Lahti et Oikari 2011) ont au contraire constaté la persistance du diclofénac. Des abattements proches pour le tonalide et le galaxolide (autour de 50%) ont été obtenus par (Kupper *et al.* 2006). Des résultats plutôt similaires ont été obtenus à l'échelle industrielle, avec des abattements élevés pour l'ibuprofène et le naproxène (80 - 90%), et faibles pour le triclosan (23%) (Samaras *et al.* 2013). Concernant le triclosan et le triclocarban, peu d'études sont disponibles mais (Heidler et Halden 2009) n'ont pas observé d'abattement significatif (faible ou nul) de ces molécules sur un digesteur anaérobie à l'échelle industrielle. Au contraire, d'autres études ont montré que le triclosan se dégradait à hauteur de 50 - 70% (Carballa *et al.* 2006, Clara *et al.* 2011, Kupper *et al.* 2006).

- Hormones

Les hormones semblent globalement être facilement biodégradées lors de la digestion puisque des abattements supérieurs à 80% ont été rapportés dans la littérature (Carballa *et al.* 2006, Carballa *et al.* 2007b). Cependant, (Paterakis *et al.* 2012) ont constaté une plus grande hétérogénéité des comportements, avec un très bon abattement de E1 (70 - 96%) qui est l'hormone dominante (> 70% du total), un abattement moyen à faible de E3 et EE2 (4 - 45%) et un abattement négatif de E2 (dégradation de E1 en E2).

Globalement, la majorité des PPCPs et hormones semblent pouvoir être éliminés au cours de la digestion anaérobie de façon importante, à quelques exceptions près. Cependant, la diversité de ces molécules en termes de propriétés physico-chimiques entraîne l'observation d'une large gamme d'efficacité d'élimination.

- LAS

Deux études en laboratoire ont montré que les LAS sont significativement éliminés (50 - 95%) pendant la digestion anaérobie (Angelidaki *et al.* 2004, Carballa *et al.* 2007a). Au contraire, (García *et al.* 2005) avaient observé la persistance de ces composés en digestion anaérobie. Par ailleurs, il semblerait que les résultats soient similaires entre digestion mésophile et thermophile (Carballa *et al.* 2007a). A l'échelle industrielle, des abattements plus faibles (18 - 35%) ont été constatés (Osburn 1986, Prats *et al.* 1997).

- Organoétains et bisphénol A

Quelques autres composés ont été étudiés, notamment des composés semblant être faiblement abattus comme le bisphénol A (35% en conditions mésophiles) (Samaras *et al.* 2013) ou le TBT (25%) (Voulvoulis et Lester 2006).

II.2.2.3.a.2 Impacts des prétraitements

En amont de la digestion, différents prétraitements peuvent être opérés afin d'améliorer la digestion des boues. Ces prétraitements permettent de rompre les cellules des microorganismes, libérer les nutriments, solubiliser une partie de la matière solide, augmenter la DCO soluble, diminuer la viscosité et augmenter la biodégradabilité générale (Barnabé *et al.* 2009). Plusieurs études ont démontré leur efficacité pour augmenter la biodégradabilité des boues et la production de biogaz par la digestion (Barnabé *et al.* 2009, Müller 2000, Odegaard 2004).

L'abattement des HAPs semble augmenter avec un prétraitement à l'ozone grâce à une amélioration de la biodisponibilité (Bernal-Martinez *et al.* 2007). En particulier, les HAPs lourds (plus de 3 cycles benzéniques) voient leur élimination significativement augmenter. La combinaison de la digestion avec d'autres traitements biologiques (compostage, traitements aérobies thermophiles ou post aération) et chimiques (post ozonation) semble permettre d'améliorer l'abattement global des polluants émergents (Hernandez-Raquet *et al.* 2007, Patureau *et al.* 2008, Sanz *et al.* 2006). Au contraire, plusieurs études ont montré que l'hydrolyse thermique (Barret *et al.* 2010a, Carballa *et al.* 2006), le prétraitement thermique (Gavala *et al.* 2004) ou le prétraitement à l'ozone (Carballa *et al.* 2007a) ne permettaient pas d'améliorer l'abattement des micropolluants émergents par digestion.

b) Les traitements aérobies et le compostage

Les traitements aérobies, dont le compostage, ont également fait l'objet de quelques publications en termes de devenir des micropolluants (Donner *et al.* 2010), mais beaucoup moins d'études sont disponibles que pour la digestion anaérobie, notamment à l'échelle industrielle. (Donner *et al.* 2010) ont synthétisé les différents travaux sur le sujet et ont pu déterminer que les HAPs peuvent être éliminés efficacement des boues par les traitements biologiques, même si leur biodégradation est relativement difficile du fait de leur faible biodisponibilité. (Trably et Patureau 2006) ont obtenu des abattements importants des HAPs (> 80%, sauf pour les benzo[$b+j+k$]fluoranthènes : 37%) au cours de la digestion aérobie de boues urbaines, et ont montré que de faibles pertes abiotiques étaient possibles à 45°C. La littérature suggère que la digestion aérobie tend à mieux abattre les HAPs que la digestion anaérobie, mais ses coûts opérationnels sont plus élevés (Donner *et al.* 2010). Il semblerait que les résultats soient plus variables en compostage qu'en digestion anaérobie allant de

15 à 75% (Cai *et al.* 2012, Moeller et Reeh 2003a, Oleszczuk 2007). L'abattement est principalement dû à la biodégradation de ces composés.

De même, les phtalates, et notamment le DEHP, semblent bien abattus par les traitements biologiques aérobies, notamment le compostage. La dégradation biologique représente la voie la plus étudiée dans la littérature pour ces molécules et il semble que les conditions aérobies soient plus favorables à leur biodégradation que des conditions anaérobies ou que les autres traitements des boues (Donner *et al.* 2010). Par ailleurs, il semblerait que la sonification ou l'ajout de levure permette d'augmenter l'activité microbienne et d'améliorer l'abattement des phtalates (Chang *et al.* 2007). Par exemple, le compostage permet d'éliminer entre 34 et 85% du DEHP présent dans les boues (Donner *et al.* 2010). D'autres études confirment l'abattement élevé du DEHP par compostage, comme (Marttinen *et al.* 2003) qui ont obtenu un abattement de la teneur en DEHP de 58% (supérieur à l'abattement de la matière sèche) ou (Pakou *et al.* 2009) entre 67 et 97% du flux. En conditions réelles, un abattement de 84% du flux de DEHP a été constaté sur un composteur industriel au Danemark (Poulsen et Bester 2010).

Etonnamment, un abattement des teneurs en métaux a été constaté lors du compostage dans la littérature, entre 12% et 50% selon la molécule (Haroun *et al.* 2007). En fait, les métaux étaient désorbés et transférés au lixiviat créant un nouvel effluent à traiter.

Dans la famille des alkylphénols, la dégradation du 4-NP, NP1EO et NP2EO au cours du compostage a été constatée (Moeller et Reeh 2003a). Il semble que ce procédé soit légèrement plus efficace que la digestion anaérobie pour cette famille, puisque des abattements de 75 - 99% ont été obtenus pour les NPnEO, et 50 - 70% pour le 4-NP (Muller *et al.* 2007, Pakou *et al.* 2009). En digestion aérobie, la possibilité d'éliminer efficacement le 4-NP a été démontrée, avec un abattement proche de 100% (Hernandez-Raquet *et al.* 2007). (Chang *et al.* 2005b) ont par ailleurs montré que l'ajout de surfactants ou d'extraits de levure pouvait améliorer l'abattement du 4-NP en conditions aérobies.

Peu de données sont disponibles pour les PCBs, mais (Muller *et al.* 2007) ont constaté que les PCBs étaient abattus à des taux proches du 4-NP, autour de 50% par un composteur taille réelle.

A notre connaissance, il n'existe pas d'étude traitant du devenir des résidus pharmaceutiques en compostage ou digestion aérobie, que ce soit en laboratoire ou *in-situ*. Au contraire, des abattements élevés pour certains PCPs comme le triclosan et le galaxolide (> 80%), et de leur principaux produits de dégradation (> 60%), ont été rapportés par (Poulsen et Bester 2010).

Concernant les LAS, des performances similaires sont constatées en compostage par rapport à la digestion anaérobie, avec des abattements de 70 - 98% (Sanz et al. 2006; Pakou et al. 2009). De même, une étude a montré que le tributylphosphate est plutôt bien abattu par compostage (64 - 70%) (Poulsen & Bester 2010).

Tableau II-7 : Synthèse bibliographique sur le devenir des micropolluants au cours de la digestion et du compostage des BRU

Groupes [a]	Article	Pro. [b]	Ech. [c]	C_{init} (mg/kg MS) [d]	R (%) [e]	Remarques
HAPs	(Barret *et al.* 2010b)	AD	EL	*Boues primaires :* *Fluor = 125±10 *B[*a*]P = 49±6 *B[*b*]Fluor = 192±11 *Σ16 HAPs = 2577±117 *Boues secondaires :* *Fluor = 88±12 *B[*a*]P = 48±12 *B[*b*]Fluor = 118±24 *Σ16 HAPs = 2031±201 *Boues centrifugées :* *Fluor = 59±7 *B[*a*]P = 78±12 *B[*b*]Fluor = 197±16 *Σ16 HAPs = 908±115	 58,4 34,7 50,5 71,0 70,5 68,8 67,8 84,0 47,5 43,6 52,8 46,5	Les HAPs sont mieux abattus dans les boues biologiques que primaires ou séchées (+10 - 25%). Les HAPs lourds (4 - 6 cycles) sont moins bien abattus (plus lentement). Les pertes par transferts abiotiques ont été déterminées et sont très minoritaires (< 1%).
	(Trably *et al.* 2003)			Fluor B[*b*]Fluor B[*k*]Fluor B[*a*]P I[*cd*]P	52 *(T)* 55 49 52 52	Les pertes par volatilisation des HAPs les plus légers peuvent atteindre jusqu'à 25% et sont négligeables pour les HAPs plus lourds. L'abattement des HAPs est directement lié à l'abattement des matières solides et à la biodisponibilité, du fait de leur forte sorption sur la matière organique.
	(Bernal-Martínez *et al.* 2005)			*(M / O_3 + M)* *Σ13 HAPs = 402±10	 48±3 / 61 - 81	Quels que soient les tests, l'ozonation a permis d'augmenter la biodégradabilité des boues et d'améliorer l'abattement des HAPs (post-traitement).
	(Bernal-Martinez *et al.* 2007)			*(M / O_3 + M)* *Phen = 24,3±3 *Fluor = 89,3±0,6 *B[*a*]P = 42,3±0,1 *B[*b*]Fluor = 51,0±0,4 *B[*k*]Fluor = 23,7±0,4 *B[*ghi*]P = 40,4±0,5 *I[*cd*]P = 47,2±0,1	 30 / 65 25 / 45 18 / 27 22 / 28 20 / 38 19 / 22 19 / 30	La biodégradabilité de tous les HAPs est améliorée par l'ozonation. Les abattements sont plus faibles lors de la digestion d'une boue prédigérée que lors de la digestion d'une boue non traitée. L'ajout de surfactant au cours de l'ozonation améliore l'abattement des HAPs lourds mais réduit celui des légers. Les abattements des HAPs et des matières solides totales sont similaires. Les HAPs les plus légers (> 4 cycles) et les plus solubles sont les mieux abattus (relation avec la solubilité des molécules).
	(Moeller et Reeh 2003a)	C	EL	Σ9 HAPs	18 - 74	Durant l'étude, les pertes en polluants par volatilisation ont été estimées à moins de 0,1%. La biodégradation est le mécanisme majoritaire.
	(Oleszczuk 2007)			Σ16 HAPs = 2,27 - 18,1	15,8 - 57,9	Les résultats obtenus sont en accord avec de précédents travaux (Moeller et Reeh 2003a). Une étude plus récente trouve des résultats similaires (Cai *et al.* 2012).
Phtalates	(Gavala *et al.* 2003)	AD	EL	*DEHP = 3100 *DBP = 255400	3,8 - 41,8 *(M)* 76,6 - 97,6	Des concentrations élevées en DEHP ont un effet négatif sur les taux de dégradation de ce composé.
	(El-Hadj *et al.* 2006)			DEHP	31,7 - 46,7 *(T)*	Un temps de séjour plus élevé permet d'améliorer l'abattement du DEHP. Le temps de séjour optimum a été déterminé entre 12 et 18 jours.

	(Parker *et al.* 1994b)			*DEHP = 10,1±3.3 *DEP = 11,1±3.6 *DBP = 12,4±4.1 *BBP = 9,4±2.7	61,0 *(M)* 92,8 93,8 92,8	
	(Poulsen et Bester 2010)	C	EI	DEHP = 31	84	
	(Pakou *et al.* 2009)		EL	DEHP = 55,1 ou 227	97,0 ou 67,2	Le DEHP est mieux abattu à faible concentration. Des hautes concentrations initiales pourraient inhiber les microorganismes dégradant ce composé. (Amir *et al.* 2005) ont également observé cette inhibition et l'attribuent à un impact de ce composé sur les membranes des cellules.
Métaux	(Chipasa 2003b)	AD	EI	Cd = 5,0 Pb ≈ 40 Cu ≈ 200 Zn = 1085,5	- 99 - 53 - 78 - 49	Les métaux s'accumulent dans les boues ce qui cause une augmentation de leur teneur (mg/kg dm). L'enrichissement est le plus fort pour les molécules présentes aux concentrations les plus faibles en entrée (Cd < Cu < Pb < Zn).
	(Haroun *et al.* 2007)	C	EL	Cd = 3,2 Cr = 36 Pb = 3,2 Cu = 62 Zn = 162	50,0 33,3 31,3 22,6 11,8	Les métaux sont partiellement abattus par transfert dans les lixiviats. Nécessité de retraiter cet effluent. Les métaux biodisponibles dans la boue compostée ne représentent que 2% de la masse totale de métaux.
Alkylphénols	(Paterakis *et al.* 2012)	AD	EL	*(M/T)* *Boues primaires :* 4-NP = 0,3 / 0,23 $NP_{1-2}EO$ = 2,1 / 15 $NP_{3-12}EO$ = 1,5 / 1,3 *Boues mixtes :* 4-NP = 0.23 / 0.1 $NP_{1-2}EO$ = 1.7 / 90 $NP_{3-12}EO$ = 0.7 / 0.7	0 / 50 88 / 3 66 / 73 100 / 100 0 / 100 67 / 83	NP_1EO et NP_2EO sont présents à des teneurs plus élevées dans les boues mixtes, du fait de la dégradation des alkylphénols dans les traitements biologiques des eaux usées. Globalement, les NP_nEO sont mieux abattus dans les boues mixtes. De même, la configuration thermophile permet d'améliorer les taux d'abattement par rapport à la configuration mésophile (stimulation de la biodégradation).
	(Hernandez-Raquet *et al.* 2007)			*4-NP = 3732 *NP_1EO = 391 *NP_2EO = 139	0,4 3,8 2,6	Le traitement aérobie des boues permet d'obtenir de meilleurs abattements en nonylphénols que le traitement anaérobie.
	(Samaras *et al.* 2013)		EI	4-NP NP_1EO NP_2EO	- 15 *(M)* 55 33	Les auteurs expliquent les résultats par la déalkylation des précurseurs éthoxylés et carboxylés qui compense la dégradation du 4-NP.
	(Muller *et al.* 2007)	C	EI	NP_1EO = 10,5±0,9 NP_2EO = 4,9±0,15 4-NP = 4,75±0,15	90 > 99 48	NP_1EO et NP_2EO sont dégradés rapidement entraînant une production de 4-NP. 4-NP est néanmoins dégradé durant la phase mésophile, ce qui est confirmé par (Moeller et Reeh 2003b) à l'échelle prototype.
	(Pakou *et al.* 2009)		EL	NP_nEO = 22,1 ou 197 4-NP = 3,73 ou 0,44	74 ou 95 69 ou - 91	L'abattement des NP_nEO dépend de leurs concentrations initiales. La dégradation des NP_nEO produit du 4-NP qui s'accumule comme la dégradation de ce composé est moins rapide.
PCBs	(El-Hadj *et al.* 2007a)	AD	EL	*(M/T)* PCB 28 = 0,11 - 0,31 PCB 52 = 0,12 - 0,29	- 18 / 10 8 / 26	Les résultats présentés sont les abattements maximaux obtenus pour le plus grand temps de séjour (26 jours). Ils diminuent avec le temps de séjour.

				PCB 101 = 0,55 - 1,06 PCB 138 = 0,33 - 0,65 PCB 153 = 0,14 - 0,41 PCB 180 = 0,16 - 0,35 Σ6 PCBs = 1,56 - 2,91	64 / 92 72 / 96 70 / 94 84 / 94 58 / 84	Globalement la somme des PCBs est abattue à hauteur de 58% en mésophile et 84% en thermophile. L'abattement se fait selon un processus de déchlorination.
	(Patureau et Trably 2006)			PCB 52 = 0,024 PCB 101 = 0,217 PCB 118 = 0,184 PCB 138 = 0,429 PCB 153 = 0,477 PCB 180 = 0,308	38 *(M)* 43 42 35 37 39	La diminution de concentration est due à des pertes abiotiques (10 - 20%) et à la biodégradation (20 - 30%).
	(Muller *et al.* 2007)	C	EI	PCB 52-101-118-153 Σ4 PCBs = 0,09±0,006	50	
PBDEs	(Shin *et al.* 2010)	AD	EL	BDE 47, 99, 100 BDE 138, 183, 209	21,4 - 24,0% 30,7 - 64,4%	Les congénères les plus bromés sont mieux dégradés. Une faible biodisponibilité limite la biodégradation de certains PBDEs. Cette observation est en accord avec une précédente étude qui met en évidence l'existence d'une valeur seuil en dessous de laquelle la débromination ne peut pas avoir lieu (Cho *et al.* 2003).
PPCPs et hormones	(Carballa *et al.* 2006, Carballa *et al.* 2007b)	AD	EL	*(M / T)* *SMX = 49 *ROX = 40 *DCF = 10 *DZP = 20 *CBZ = 20,5 *IBF = 22 *NPX = 21 *IPM = 50 *E1+E2 = 13,32 *EE2 = 4,23 *GAL = 1686 *TON = 649	*(M / T)* 99±1 / 99±1 85±15 / 95±5 60±18 / 73±9 60±18 / 38±21 0 / 0 40±15 / 47±10 87±5 / 91±5 23±15 / 23±11 85±10 / 85±15 85±5 / 75±15 65±15 / 67±16 60±8 / 67±15	Les résultats représentés sont ceux de l'étude de (Carballa *et al.* 2006) pour un temps de séjour de 20 jours. Des résultats similaires sont obtenus par (Carballa *et al.* 2007b). Les auteurs concluent dans les deux études que la digestion anaérobie permet i) un très bon abattement (> 85%) du naproxène, sulfaméthoxazole, roxithromycine et des hormones, ii) un bon abattement (> 60%) du galaxolide, tonalide et diclofénac, iii) un abattement moyen (40 - 60%) du diazépam et ibuprofène, iv) un abattement faible du iopromide (20%) et v) pas d'abattement de la carbamazépine. Les résultats hormones, diazépam et diclofénac interviennent après adaptation de la biomasse. De plus, le temps de séjour (10, 20 ou 30 jours) et la température (M vs. T) ne semblent pas avoir d'influence importante sur l'abattement des PPCPs même si l'augmentation du premier améliore légèrement l'abattement.
	(Paterakis *et al.* 2012)			*(M/T)* *Boues primaires :* E1 = 0,158 / 0,064 E2 = 0,009 / 0,006 E3 = 0,009 / 0,006 EE2 = 0,018 / 0,009 *Boues mixtes :* E1 = 0,09 / 0,032 E2 = 0,006 / 0,003 E3 = 0,008 / 0,005 EE2 = 0,01 / 0,01	 79 / 96 -324 / -367 45 / 17 34 / 43 70 / 68 - 325 / - 621 43 / 4 4 / 14	E1 est l'hormone principale (> 70% du total des hormones) dans les deux types de boues non traitées, mais les boues mixtes semblent contenir plus de E3, produit final de dégradation de E1 et E2. Les boues primaires permettent un meilleur abattement des hormones par digestion que les boues mixtes.

	(Samaras *et al.* 2013)		EI	IBF NPX TCS	82 86 23	Dans leur étude, les différents types de boues n'affectent pas de façon significative les concentrations des molécules mesurées, bien que les deux STEP étudiées n'aient pas la même taille.
	(Poulsen et Bester 2010)	C	EI	TCS = 0,29 Me-TCS = 0,07 GAL = 1 GAL-l = 0,12	84 74 89 59	Les évolutions des concentrations en Me-TCS et GAL-l montrent que leurs composés parents (TCS et GAL) subissent une biodégradation. Les sous-produits sont dégradés moins vites.
LAS	(Carballa *et al.* 2007a)	AD	EL	C10 = 1,2 - 3,0 C11 = 31,1 - 66,4 C12 = 59,2 - 112,3 C13 = 59,8 - 89,7	*(M et T)* 50 - 90	L'abattement obtenu est similaire dans les deux configurations (M et T). Les abattements obtenus sont supérieurs à ceux trouvés dans la littérature pour la digestion anaérobie à l'échelle industrielle, entre 18 et 35% (Osburn 1986, Prats *et al.* 1997). Les mécanismes d'élimination n'ont pas pu être identifiés.
	(Angelidaki *et al.* 2004)			C10+C11+C12+C13 Σ4 LAS	 80	Plus de la moitié de l'abattement est due à la biodégradation.
	(Sanz *et al.* 2003)			C10 C11 C12 C13 *Σ4 LAS = 4000 - 6000	68 - 91 75 - 93 83 - 95 87 - 96 78 - 94	L'abattement par biodégradation représente entre 61 et 87% selon la molécule et la configuration, indiquant qu'il s'agit du mécanisme majoritaire. La configuration avec co-substrat entraîne des abattements plus faibles.
	(Sanz *et al.* 2006)	C	EI	C10+C11+C12+C13 Σ4 LAS = 67900	69,0 - 98,5	La température optimale semble être de 40°C pour maximiser l'abattement des LAS. Au contraire, (Moeller et Reeh 2003a) ont déterminé une dégradation optimale des LAS à 55°C.
	(Pakou *et al.* 2009)		EL	C10+C11+C12+C13 Σ4 LAS = 121±107	77,3 - 90,8	L'augmentation de température induite par le compostage n'affecte pas de façon importante l'élimination des LAS. L'abattement des LAS dépend de la concentration initiale.
Autres composés organiques	(Voulvoulis et Lester 2006)	AD	EL	TBT = 0,08	25	
	(Samaras *et al.* 2013)	AD	EI	BPA	35 *(M)*	Il s'agit des premières données sur le devenir du BPA en digestion anaérobie.
	(Poulsen et Bester 2010)	C	EI	TBP = 0.25	64 - 70	

a. HAPs = hydrocarbones aromatiques polycycliques ; PCBs = polychlorobiphényles; PBDEs = polybromodiphénylethers ; PPCPs = résidus pharmaceutiques et produits de soins personnels ; LAS = sulfonates d'alkylbenzène linéaires.
b. Procédé : AD = digestion anaérobie ; C = compostage.
c. EL = échelle laboratoire ; EI = échelle industrielle.
d. Concentration initiale dans les boues en mg/kg MS ou en µg/L (*). M = mésophile ; T = thermophile.
Fluor = fluoranthène ; B[*a*]P = benzo[*a*]pyrène ; B[*b*]Fluor = benzo[*b*]fluoranthène ; B[*k*]Fluor = benzo[*k*]fluoranthène ; I[*cd*]P = indéno[*1,2,3-cd*]pérylène ; B[*ghi*]P = benzo[*ghi*]pérylène ; Phen = phénanthrène ; DEHP = bis(2-éthylhexyl)phtalate ; Σ16 PAH = liste US-EPA ; DEP = diéthyl phtalate; DBP = dibutyl phtalate; BBP = benzylbutyl phtalate; 4-NP = nonylphénols ; NPEC = nonylphénols carboxylates ; NPnEO = nonylphénols éthoxylates ; NP1EO = nonylphénol monoéthoxylate ; NP2EO = nonylphénol diéthoxylathe ; SMX = sulfaméthoxazole ; ROX = roxithromycine ; DCF = diclofénac ; CBZ = carbamazépine ; IBF = ibuprofène ; NPX = naproxène ; IPM = iopromide ; E1 = estrone ; E2 = 17β-estradiol ; E3 = estriol ; EE2 = 17α-ethinylestradiol ; TCS = triclosan ; Me-TCS = méthyl-triclosan ; GAL = galaxolide ; GAL-l = galaxolactone ; TON = tonalide; TBT = tributylétain; BPA = bisphénol A ; TBP = tributylphosphate.
e. R = abattement du flux, sauf pour les métaux (abattement de teneur).

c) Les traitements de déshydratation

On ne trouve pratiquement aucune étude qui s'est intéressée au devenir des micropolluants au cours des traitements de réduction de la teneur en eau, puisque ces derniers ne sont pas censés éliminer les micropolluants ou la matière organique. Cependant, (Tuncal *et al.* 2011) ont indiqué que des mécanismes abiotiques comme l'hydrolyse ou la volatilisation peuvent se produire dans ce type de procédé à cause de la température élevée. De même, (Samaras *et al.* 2013) ont récemment étudié le devenir de résidus pharmaceutiques et alkylphénols au cours de deux filières de traitement des boues résiduaires. Outre la digestion anaérobie, le séchage thermique des boues a été étudié. Pour la plupart des composés (ibuprofène, triclosan, 4-NP, NP1EO et NP2EO), les teneurs en sortie de séchage sont similaires à celles en entrée, ce qui semble indiquer qu'ils ne sont pas abattus. Au contraire, le naproxène et le bisphénol A voient leurs teneurs diminuer significativement au cours de ce procédé avec des abattements respectifs de 80% et 94%. De plus, le diclofénac est détecté en entrée mais pas en sortie, ce qui indique une dégradation ou un transfert. Les auteurs émettent l'hypothèse que les conditions opératoires peuvent induire une destruction abiotique de ces composés, même si la température de fonctionnement n'est pas communiquée dans l'article.

d) Les autres traitements

Il semblerait que plusieurs techniques permettent un abattement partiel des métaux dans les boues, notamment l'extraction chimique, le bio lessivage, le traitement électrocinétique ou l'extraction par fluide supercritique (Donner *et al.* 2010). Ainsi, ces traitements permettraient de réduire de 6 à 31% le flux de métaux dans les boues. L'extraction chimique est particulièrement prometteuse et pourrait en théorie permettre une élimination totale des métaux, mais des recherches plus approfondies sont nécessaires pour limiter l'usage de réactif chimiques (chaux ou acides). De même, d'autres procédés biologiques innovants, comme le traitement aux algues, semblent prometteurs (Rodríguez-Rodríguez *et al.* 2012).

Conclusions

De façon générale, les connaissances sur l'efficacité des procédés de traitement des boues sur les micropolluants restent assez limitées. En effet, même si des données sont trouvées pour la majorité des composés dans la littérature, la plupart sont obtenues à l'échelle de pilote de laboratoire et ne traitent que de quelques micropolluants. Il n'existe pas d'études portant sur le devenir d'un large panel de molécules sur des unités industrielles. De plus, la bibliographie existante a plutôt une vision « chimie » et macroscopique du problème, ne s'intéressant que peu aux filières de traitement et ne faisant pas la distinction entre les types de boues. Les données sur les teneurs retrouvées dans les boues « traitées » (sans précision) ou les boues digérées sont assez fournies dans la littérature (Tableau II-5), au contraire des boues centrifugées ou séchées.

La synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence que les connaissances disponibles sont très limitées sur l'efficacité des procédés de traitement des boues pour éliminer les micropolluants, surtout pour les procédés non biologiques comme le séchage thermique (2 références) ou la centrifugation (0 références). Le peu d'études disponibles (27 références) s'accordent à dire que seuls les procédés biologiques, comme la digestion ou le compostage, permettent une élimination de ces composés. Ainsi, certains polluants semblent très bien éliminés par ces traitements (LAS, alkylphénols, certains résidus pharmaceutiques), d'autres partiellement éliminés (résidus pharmaceutiques, PBDEs, PCBs, HAPs, phtalates, organoétains) alors que les métaux y sont totalement résistants. Par exemple, de très bonnes éliminations des LAS par digestion (Sanz *et al.* 2003) ou des alkylphénols par compostage (Muller *et al.* 2007, Pakou *et al.* 2009) ont été observés en laboratoire. Les hormones (Paterakis *et al.* 2012), les HAPs (Barret *et al.* 2010b) ou les résidus pharmaceutiques (Carballa *et al.* 2006, Carballa *et al.* 2007b) semblent quant à eux éliminés de façon plus variable par digestion. Cependant, ces procédés ne représentent pas une solution miracle au problème de la contamination des boues résiduaires.

Concernant la qualité des boues, les études sont plus nombreuses (Tableau II-5; Tableau I-12), même si la plupart du temps elles ne précisent pas clairement le type de boues analysé. Cependant, les LAS, les métaux, les HAPs, le DEHP, les alkylphénols et le triclosan sont retrouvés à de hautes fréquences et à des teneurs importantes (> 1 mg/kg MS). De plus, le nombre d'études sur des boues produites en France est très faible (7 références).

Au final, il n'existe pas de procédé permettant une élimination efficace de l'ensemble des micropolluants, même si certains possèdent une efficacité significative (compostage et digestion).

3 Polluants prioritaires dans les boues de STEP et comportement au sein des filières de traitement des boues

Le LEESU, par l'intermédiaire du programme OPUR, a lancé un projet de recherche avec le SIAAP afin d'étudier le devenir d'un large panel de polluants (n=175) au sein de 3 filières de traitement des BRU gérées par le SIAAP. Ces filières comportent les principaux procédés de traitement des boues utilisés en France, i.e. centrifugation, digestion anaérobie, séchage thermique et cuisson suivie de filtration presse (cake), et seul le compostage n'est pas étudié.

En collaboration avec la DDP du SIAAP, les campagnes *in-situ* de caractérisation de la qualité physico-chimique des BRU et du devenir de ces composés au cours du traitement ont été menées en deux phases.

Comme indiqué précédemment, la première phase s'intéresse aux polluants plutôt hydrophobes et prioritaires (DEHP, organoétains, métaux, HAPs, PCBs, etc.), même si des composés organiques volatils (COVs), des pesticides et des dérivés du benzène ont également été recherchés. Pour ces 117 polluants, 3 à 6 campagnes de prélèvement ont été réalisées en 2011 sur les filières du SIAAP. Le laboratoire du SIAAP a assuré l'analyse des composés réglementés dans les boues (6 métaux, 6 HAPs et 7 PCBs). Afin de couvrir une gamme de composées la plus large possible, un laboratoire préstataire (Eurofins) a été sollicité pour la plupart des analyses, permettant d'analyser au total 98 molécules.

Les données collectées, provenant de différents types de boues et différents procédés de traitement des boues permettent d'aborder la problématique des micropolluants selon deux aspects : un premier aspect plutôt « qualité » et un second aspect plutôt « élimination ». Ainsi un bilan de la contamination des boues a été réalisé, suivi d'une analyse des abattements des différents polluants au sein de chaque procédé. Enfin, une analyse de l'évolution de la contamination des cakes de boues de Seine Aval par les métaux et 3 HAPs a été réalisée. Ces composés sont régulièrement suivis dans ces cakes depuis les années 70, ce qui a permis d'analyser la tendance historique.

L'ensemble des résultats obtenus lors de la phase 1 de ce projet sont présentés par la suite sous la forme d'un article publié en 2014 dans la revue Waste Management (article 2). Dans cet article, les deux problématiques de ce chapitre, à savoir la qualité des boues et l'élimination des micropolluants par les procédés de traitement des boues, sont traitées.

Article 2 : Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. R. Mailler, J. Gasperi, V. Rocher, G. Chebbo. *Waste Management 2014*, 34 (7): 1217-26.

Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment

(WASTE MANAGEMENT - 2014 - 34:7, 1217-1226)
DOI:10.1016/j.wasman.2014.03.028

R. Mailler [a]*, J. Gasperi [a], G. Chebbo [a] and V. Rocher [b]

[a] LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, Agro ParisTech), 6-8 avenue Blaise Pascal, Champs-sur-Marne, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France. (Phone : +33145171328)(E-mail: *maillerr@leesu.enpc.fr*; *gasperi@u-pec.fr*)
[b] SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, 82 avenue Kléber, 92700 Colombes, France. (E-mail: *vincent.rocher@siaap.fr*)
* Corresponding author

Highlights

- 117 pollutants were studied in different treated sludges from Parisian WWTPs
- The pollutant pattern is quite similar in the different sludges
- During centrifugation, no removal of pollutant is observed
- Thermal drying allows a 10 - 80% removal of alkylphenols, PAHs and MBT
- Pollutants are not, similarly or more removed than dry matter during digestion

Abstract

This paper aims at characterizing the quality of different treated sludges from Paris conurbation in terms of micropollutants and assessing their fate during different sludge treatment processes (STPs). To achieve this, a large panel of priority and emerging pollutants (n=117) have been monitored in different STPs from Parisian wastewater treatment plants including anaerobic digestion, thermal drying, centrifugation and a sludge cake production unit. Considering the quality of treated sludges, comparable micropollutant patterns are found for the different sludges investigated (in mg/kg DM - dry matter). 35 compounds were detected in treated sludges. Some compounds (metals, organotins, alkylphenols, DEHP) are found in every kinds of sludge while pesticides or VOCs are never detected. Sludge cake is the most contaminated sludge, resulting from concentration phenomenon during different treatments. As regards treatments, both centrifugation and thermal drying have broadly no important impact on sludge contamination for metals and organic compounds, even if a slight removal seems to be possible with thermal drying for several compounds by abiotic transfers. Three different behaviors can be highlighted in anaerobic digestion: i) no removal (metals), ii) removal following dry matter (DM) elimination (organotins and NP) and iii) removal higher than DM (alkylphenols - except NP -, BDE 209 and DEHP). Thus, this process allows a clear removal of biodegradable micropollutants which could be potentially significantly improved by increasing DM removal through operational parameters modifications (retention time, temperature, pre-treatment, etc.).

Keywords

Anaerobic digestion; thermal drying; centrifugation; emerging pollutants; priority pollutants; sludge

3.1 Introduction

Wastewater treatment plants (WWTPs) produce an important quantity of sludge resulting from total suspended solids (TSS) removal and growth of microorganisms within biological treatments. Actually, about 1 million tons dry matter (DM) of sludge are produced every year by French WWTPs, while Germany and UK produce respectively 2.2 and 1.8 million tons (Kelessidis et Stasinakis 2012), for a total of 11 million tons DM of sludge in all Europe (EU-27). The management of these sludges is achieved through three principal pathways: agricultural uses (land farming), incineration and disposal/landfilling (Fytili et Zabaniotou 2008). In 2008, land farming was the main pathway both in France (> 60%) and in the European Union (> 50%) (Kelessidis et Stasinakis 2012).

Contamination of WWTP sludges by micropollutants has been reported for several years (Clarke et Smith 2011, Harrison *et al.* 2006, Scancar *et al.* 2000). This results from pollutant sorption during primary and biological treatments because of their hydrophobicity or propensity to be adsorbed on particles (Byrns 2001). As sludges are mainly land farmed, this contamination is worrying especially considering accumulation of some micropollutants in sludge and their transfer to the environment, like polybromodiphenylethers (PBDEs) (Eljarrat *et al.* 2008), metals (Chipasa 2003b), organotins (Craig 2003) or polychlorobiphenyls (PCBs) (Stevens *et al.* 2002). To limit contamination of the environment by micropollutants, European and national regulations have been established to progressively forbid sludge disposal and regulate land farming. Such regulations concern principally heavy metals, PAHs and PCBs (Tableau II-8). In particular, the Urban Wastewater Treatment Directive (EC 1986), amended by (91/271/EEC) (EC 1991), states maximum thresholds and maximum annual flux to land farm for metals.

Tableau II-8 : French (order of 8th of January 1998) and European (EC 1986) thresholds for PCBs, PAHs and metals in sludges to landfarm

	Threshold value in sludge (mg/kg DM)		**Maximal flux from sludges in last 10 years (g/m^2)**	
	General case	Pasture case	General case	Pasture case
Σ7 PCBs*	0.8	0.8	1.2	1.2
Fluoranthene	5	4	7.5	6
Benzo(b)fluoranthene	2.5	2.5	4	4
Benzo(a)pyrene	2	1.5	3	2
Cadmium	10 *(20 - 40)*		0.015	
Chrome	1 000		1.5	
Copper	1 000 *(1 000 - 1 750)*		1.5	
Mercury	10 *(16 - 25)*		0.015	
Nickel	200 *(300 - 400)*		0.3	
Lead	800 *(750 - 1200)*		1.5	
Zinc	3 000 *(2 500 - 4 000)*		4.5	
Chrome + Zinc + Copper + Nickel	4 000		6	

* PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180.
Figures presented are from French regulation (order of 8th of January 1998), while European thresholds from Wastewater Treatment Directive (EC 1986) are given in brackets.

Despite that, data and knowledge are still missing concerning i) the quality of treated sludges and ii) the efficiency of the sludge treatment processes (STPs) for micropollutant removal as well as the mechanisms involved. This paper aims at improving and completing knowledge about Parisian sludges contamination by micropollutants and their fate during four different STPs, i.e. anaerobic digestion, centrifugation, thermal drying and sludge cake production.

As no typical sludge treatment layout can be identified, and different configurations exist depending on the capacity of the treatment plant or the quality of treated sludge expected (regulations), the characterization of each process individually seems to be a relevant strategy.

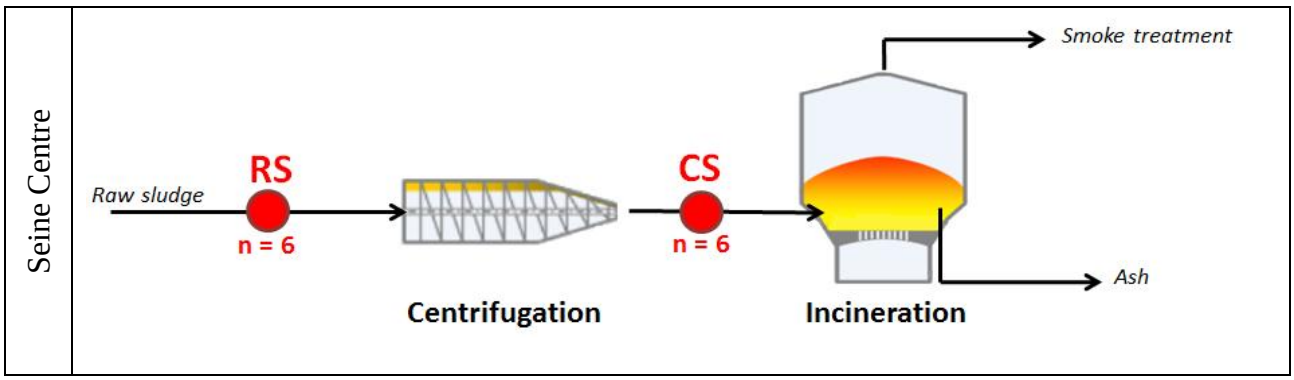
To achieve that, a large number of micropollutants (n=117) were monitored in these STPs. Contents were measured in raw, digested, centrifuged, thermally dried sludges and sludge cake (cooked then press filtered). Micropollutant removals were calculated, to better understand the behaviors of these compounds and to determine the potential of these processes for controlling the micropollutant contamination of sludge.

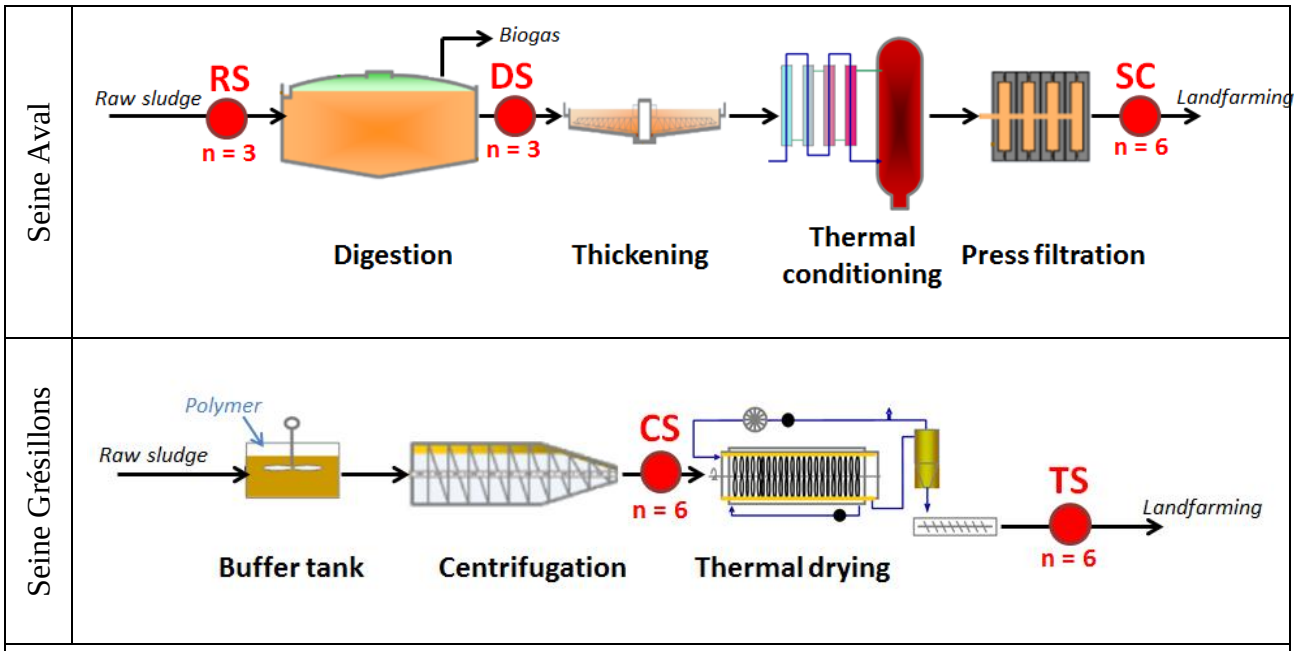
3.2 Materials and methods

3.2.1 Sludge treatment processes (STPs) description and sampling procedure

Three STPs from three WWTPs in Paris were studied (Figure II-6). It should be noted that these WWTPs, run by the Parisian public sanitation service (SIAAP), treat wastewater from the same catchment (downstream Paris conurbation) and the comparison of processes and treated sludges (digested sludge - DS, centrifuged sludge - CS, sludge cake - SC and thermally dried sludge - TS, **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) is then relevant to underline the differences in micropollutants fate.

The Seine Centre plant treats 240 000 m^3 of wastewater per day. Sludge produced is first centrifuged to achieve a volume reduction, resulting in a production of almost 21 000 tons DM of centrifuged sludge per year (SIAAP source). Then, sludge is incinerated producing ash and smoke, which is specifically treated to minimize odors. The Seine Aval plant receives 1 700 000 m^3 of wastewater per day (biggest in Europe) and produces more than 55 000 tons DM of treated sludge per year (SIAAP source). The first STP consists in a mesophilic (37°C) anaerobic digestion to transform an important part of organic matter into biogas and eliminating pathogens and parasites. Digested sludge is then dewatered by thickening, thermal conditioning (heat exchange and cooking at 195°C and 20 bars) and press filtration. These successive treatments allow reducing sludge volume by more than a factor 10 (i.e. DM, Tableau II-9) and producing a dewatered cake called sludge cake which is reused as agricultural fertilizer. The Seine Grésillons plant treats 100 000 m^3 of wastewater per day. Sludge treatment is performed by centrifugation and thermal drying. The thermal drying process can operate at a wide range of temperature, but the facility used in this plant operates at a high temperature (260°C) compared to conventional dryers (generally 105°C (Voulvoulis et Lester 2006)). This allows reducing the water content drastically (i.e. DM content, Tableau II-9) to obtain, after compacting, almost 8 000 tons DM of solid pellets per year (SIAAP source) which are stocked in big bags or silos before to be reused in agriculture. More information about WWTPs and treatment processes are presented in Annexe 4 and on SIAAP website (www.siaap.fr - in French).





n = number of campaigns performed.

Figure II-6 : Layouts of the three studied plants

Different sampling points have been defined to study both the quality of treated sludges and the fate of micropollutants during treatments: raw sludge (RS), CS, DS, TS and SC – Figure II-6. Thus, inlet and outlet of digestion, centrifugation and thermal drying were sampled, as well as SC.

While six independent campaigns (between October and December 2011) were performed for thermal drying and sludge cake, consecutive day sampling was considered for centrifugation and digestion to throw off the possible lack of homogeneity. Thus, one sample per day was collected within three consecutive days for digestion (October 2011). Similarly, six samples were collected within two periods of three consecutive days (one in October and one in December) for centrifugation. Each sludge sample was manually collected (2 L for TS and SC - 3 L for RS, CS and DS) respecting all guidelines to avoid sample contamination. SC samples are a mix of sludge produced within a week (7 days) while other samples were punctual due to technical issues. For digestion, a period of 16 days has been applied between inlet and outlet samples to take the solid retention time into account.

3.2.2 General sludge quality parameters

Tableau II-9 displays the general quality parameters for each sample, i.e. dry matter (DM, in % - 1% = 10 g/L) and volatile matter (VM, in % DM). Both criteria are commonly used in sludge management. Minimum, maximum and mean (in italics below) values are given.

Tableau II-9 : Dry matter and volatile matter contents (min - max - mean) of sludges studied

	Digestion		Thermal drying		Centrifugation		Sludge cake
	RS	DS	CS	TS	RS	CS	TS
Dry matter - DM (% - 10 g/L)	3.0 - 3.3 *3.2*	1.8 - 1.9 *1.8*	24.9 - 27.7 *26.2*	92.9 - 95.6 *94.1*	3.6 - 4.4 *3.9*	22.3 - 24.9 *23.8*	34.2 - 52.7 *48.2*
Volatile matter - VM (% DM)	78.8 - 80.1 *79.3*	62.0 - 62.1 *62.0*	66.1 - 72.9 *70.5*	65.4 - 74.4 *70.4*	74.2 - 78.3 *77.1*	75.9 - 80.0 *79.0*	39.1 - 48.0 *41.9*

Overall, removals of dry matter and volatile matter during anaerobic digestion are about 42% and 56% respectively. This removal is in good agreement with conventional anaerobic digestion removal (Moletta 2008). VM content in sludge cake is low (42 % DM) compared to the other sludges

highlighting a removal during the sludge cake production process (thermal conditioning + press filtration, Figure II-6). This is most likely due to the solubilization of a fraction of the organic matter (Neyens et Baeyens 2003, Valo *et al.* 2004) during thermal conditioning (195°C and 20 bars). This fraction is then removed with water during press filtration. In contrary, VM is rather constant in both thermal drying and centrifugation, highlighting that VM is whether not or similarly removed (no change in percentage) as DM during these treatments.

3.2.3 Pollutants and analytical procedures

A total of 117 pollutants were monitored and depending on the compound, two accredited laboratories (COFRAC - French official accreditation committee) were involved: Eurofins and SIAAP laboratory. Tableau II-10 gives the different groups of pollutants monitored, their analytical procedures and quantification limits. The complete list of studied compounds is given in Annexe 5.

Tableau II-10 : Groups of pollutants and analytical methods

Groups[a]	Total[b]	n[c]	Standards	Methods[d]	LQ[e]
Organotins	4	3 - 6	Eurofins Internal Method	GC-PFPD	0.005
Organochlorine pesticides	22	3 - 6	XP X 33-012	GC-MSMS	0.005 to 0.800
Organophoshorus pesticides	2	3 - 6	XP X 33-012	GC-MSMS	0.02
Nitrogenous herbicides	2	3 - 6	XP X 33-012	GC-MSMS	0.02
Urea pesticides	4	3 - 6	XP X 33-012	GC-MSMS	0.02 to 0.05
Various herbicides	3	3 - 6	XP X 33-012	GC-MSMS	0.02 to 0.05
Benzene based products	12 2	3 - 6	NF ISO 15009 XP X 33-012	GC-FID GC-MSMS	0.02
Nitrobenzenes	3	3 - 6	XP X 33-012	GC-MSMS	0.05
VOCs	17	3 - 6	NF ISO 15009	GC-ECD	0.02
Phenolic compounds	8	3 - 6	XP X 33-012	GC-MSMS	0.04 to 0.05
DEHP	1	3 - 6	XP X 33-012	GC-MSMS	0.05
Alkylphenols	6	3 - 6	XP X 33-012	GC-MSMS	0.01
PBDEs	9	3 - 6	XP X 33-012/Isotopic Dilution	GC-MSMS	0.05
Other organic compounds[f]	3	3 - 6	XP X 33-012	GC-MSMS	0.01 to 0.02
Eurofins screening	*98*				
PAHs	6	3 - 6	NF ISO 17993	GC-MSMS	0.04 to 0.2
PCBs	7	3 - 6	XP X 33-012	GC-MSMS	0.01
Metals	6	3 - 6	NF EN ISO 11885 (T90-136)	ICP-AES	5 to 20
SIAAP laboratory screening	*19*				

a Groups of molecules: DEHP = di(2-ethylhexyl) phthalate ; PBDE = polybromodiphenylethers; VOC = volatile organic compounds; PAH = polycyclic aromatic hydrocarbons; PCB = polychlorobiphenyls.
b Number of molecules.
c Number of measuring campaigns.
d Analytical methods: GC = gas chromatography; GC-PFPD = GC with pulsed flame photometric detector; GC-MSMS = GC with tandem mass spectrometry; GC-ECD = GC with electron capture detector; GC-FID = GC with flame ionization detector; ICP-AES = inductively coupled plasma with atomic emission spectrometry.
e Quantification limit in mg/kg DM.
f Chloroalkanes C10-C13, tributylphosphate and hexachlorocyclopentadiene.

3.2.4 Methodology of result exploitation and efficiency evaluation

Only contents above the quantification limits were considered. Then, removals have been calculated only when the compound is quantified both in inlet and outlet of the treatment. Removals could be also evaluated when the compound is quantified only in inlet or outlet, but this case was not encountered here.

For the second part of this paper dealing with pollutant fate during sludge treatment, thermal drying and centrifugation are differently examined from anaerobic digestion. In fact, dry matter is not removed and only water quantity is reduced (volume reduction) during dewatering treatments such

as thermal drying and centrifugation. Given this, removals of micropollutant content (in mg/kg DM) have been considered for these treatments since it is not linked to the volumetric flow, which varies between inlet and outlet resulting from water removal.

In contrary, since the matrix is reduced as regards digestion, removal calculations were not based on content removals but on the removal of micropollutant loads. Therefore, the micropollutant loads ($L_{\mu p}$) have been calculated according to Équation 7.

$$\boldsymbol{L_{\mu p}}\left[{}^{\boldsymbol{mg_{\mu p}}}/_{\boldsymbol{day}}\right] = \boldsymbol{C_{\mu p}} \times \boldsymbol{DM} \times \boldsymbol{Q_v};$$

With $C_{\mu p}$: micropolluant content (mg/kg DM), DM: dry matter content (kg/L) and Q_v: sludge feed rate (L/day).

Équation 7

A conservation of volumetric flow during anaerobic digestion has been considered. The removal of load (R_{load}) is then given by **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, calculated from the removal of the micropollutant content (R_C) and the removal of the dry matter content (R_{DM}).

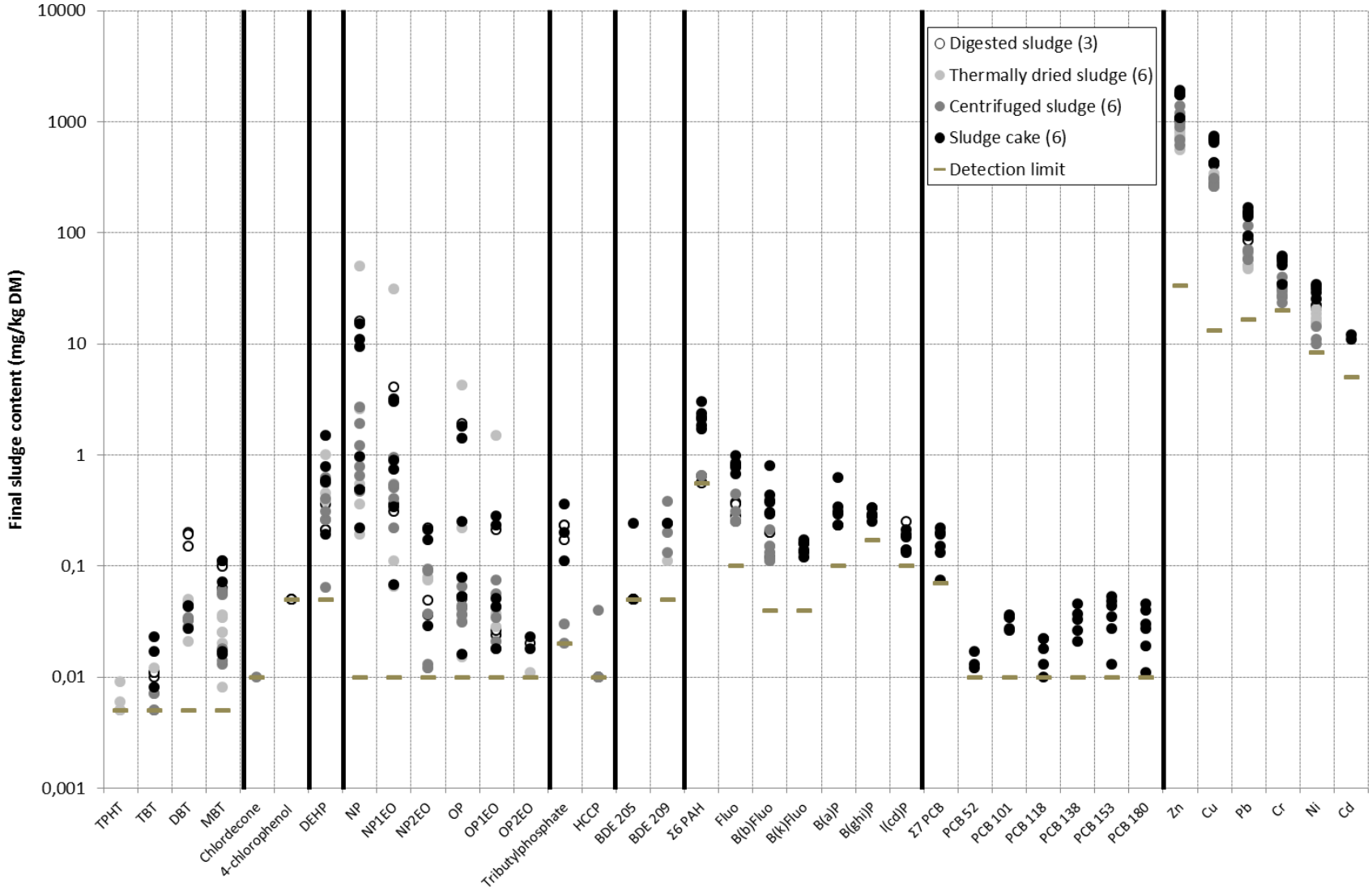
$$R_{load} = {}^{(L_{in} - L_{out})}/_{L_{in}} = 1 - {}^{C_{out}}/_{C_{in}} \times {}^{DM_{out}}/_{DM_{in}} = 1 - (1 - R_C) \times (1 - R_{DM});$$

Équation 8

3.3 Results and discussion

3.3.1 Micropollutant contamination of treated sludges

Figure II-7 displays the quality of treated sludges regarding micropollutants. Each type of sludge (number of samples in brackets) and quantification limits for each compound detected are illustrated. A table with contents of all compounds found in treated sludges is given in Annexe 6. In order to enable comparison of results, Tableau II-11 provides a literature synthesis concerning micropollutant sludge contents.



With TPHT: triphenyltin, TBT: tributyltin, DBT: dibutyltin, MBT: monobutyltin, DEHP: di(2-ethylhexyl)phthalate, NP: nonylphenols, NP1EO: nonylphenol monoethoxylate, NP2EO: nonylphenol diethoxylate, OP: octylphenol, OP1EO: octylphenol monoethoxylate, OP2EO: octylphenol diethoxylate, HCCP: hexachlorocyclopentadiene, BDE 209: decabromodiphenyl ether ; Fluo: fluoranthene, B(b)Fluo: benzo(b)fluoranthene, B(k)Fluo: benzo(k)fluoranthen, B(a)P: benzo(a)pyrene, B(ghi)P: benzo(ghi)perylene, I(cd)P: indeno(1,2,3-cd)pyrene, Zn: zinc, Cu: copper, Pb: lead, Cr: chromium, Ni: nickel, Cd: cadmium.

Figure II-7 : Micropollutant contents of treated sludges studied

Tableau II-11 : Literature review of studied micropollutants in sludge

Molecules	Location	Type of sludge	n[1]	Mean[2]	Min[2]	Max[2]	Reference
Organotins							
TPHT	World	Various	5	0.63	<0.02	9	(Clarke et Smith 2011)
TBT	Sweden	Digested	1	0.004	*	*	(Olofsson *et al.* 2012)
	Switzerland	Digested	1	1.1 ± 0.4	*	*	(Fent 1996)
	World	Various	7	0.86	0.02	6	(Clarke et Smith 2011)
DBT	Sweden	Digested	1	0.075	*	*	(Olofsson *et al.* 2012)
	Switzerland	Digested	1	1.5 ± 0.5	*	*	(Fent 1996)
	World	Various	6	1.28	0.41	7.5	(Clarke et Smith 2011)
MBT	Sweden	Digested	1	0.074	*	*	(Olofsson *et al.* 2012)
	Switzerland	Digested	1	0.5 ± 0.2	*	*	(Fent 1996)
	World	Various	6	0.93	0.1	6	(Clarke et Smith 2011)
Phtalates							
DEHP	Finland	Digested	1	126	91	179	(Marttinen *et al.* 2003)
	Spain	Digested	1	159	13	345	(Aparicio *et al.* 2009)
	Spain	Thermally dried	1	148.8	1.5	3 514	(Abad *et al.* 2005)
	World	Various	13	58	<0.02	3 514	(Clarke et Smith 2011)
Alkylphenols							
NP	Greece	Digested	1	0.17	<0.04	0.45	(Stasinakis *et al.* 2008)
	Spain	Digested	1	102.1	<0.19	358.2	(González *et al.* 2010)
	France	Thermally dried	1	61.7	16.5	124.9	(Ghanem *et al.* 2007)
	World	Various	24	128	0.02	2530	(Bergé *et al.* 2012a)
NP1EO	Greece	Digested	1	12.3	1.01	41.3	(Stasinakis *et al.* 2008)
	Spain	Digested	1	53.2	<0.75	287.8	(González *et al.* 2010)
	World	Various	18	40.2	0.15	850	(Bergé *et al.* 2012a)
Various							
Tributylphosphate	Denmark	Various	1	*	<0.020	2.400	(Tørsløv *et al.* 1997)
	Sweden	Digested	1	0.011	*	*	(Olofsson *et al.* 2012)
PBDEs							
BDE 209	Sweden	Various	1	0.120	0.006	1.000	(Law *et al.* 2006)
	Germany	Digested	1	0.443	0.133	1.339	(Knoth *et al.* 2007)
	World	Various	14	1.039	0.003	18.632	(Clarke et Smith 2011)
Σ6 PBDEs [3]	Sweden	Various	1	0.250	0.024	1.260	(Law *et al.* 2006)
Σ8 PBDEs [4]	Germany	Digested	1	0.577	0.186	1.627	(Knoth *et al.* 2007)
	World	Various	7	1.360	0.005	4.690	(Clarke et Smith 2011)
PAHs							
Σ6 PAHs [5]	UK	Digested	1	14.8	4.75	28.1	(Stevens *et al.* 2002)
	France	Dewatered	1	1.68	0.52	3.36	(Blanchard *et al.* 2004)
Σ11 PAHs [6]	Spain	Thermally dried	1	1.89	0.13	7.35	(Abad *et al.* 2005)
PCBs							
Σ7 PCBs [7]	UK	Digested	1	0.080	0.033	0.221	(Stevens *et al.* 2002)
	Spain	Thermally dried	1	0.041	<0.006	0.131	(Abad *et al.* 2005)
	France	Dewatered	1	0.617	0.12	1.93	(Blanchard *et al.* 2004)
Metals							
Zn	China	Dewatered	1	557.4	361.0	1 105.9	(Chen *et al.* 2008)
	Greece	Digested	1	4 500 ± 450	*	*	(Karvelas *et al.* 2003)
	France	Treated	1	875 ± 1005	*	*	(Martin *et al.* 2008)
Cu	China	Dewatered	1	557.4	361.0	1 105.9	(Chen *et al.* 2008)
	Poland	Digested	1	240.4 ± 1.2	*	*	(Sprynskyy *et al.* 2007)
	Greece	Digested	1	1 200 ± 220	*	*	(Karvelas *et al.* 2003)
	France	Treated	1	335 ± 338	*	*	(Martin *et al.* 2008)
Pb	China	Dewatered	1	225.4	67.0	659.0	(Chen *et al.* 2008)
	Poland	Digested	1	38.12 ± 1.2	*	*	(Sprynskyy *et al.* 2007)
	Greece	Digested	1	330 ± 84	*	*	(Karvelas *et al.* 2003)
	France	Treated	1	71 ± 70	*	*	(Martin *et al.* 2008)

[1] n = number of publications.
[2] in mg/kg DM.
[3] BDE 47, 99, 100, 153, 154 and 209.
[4] BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 and 209.

[5] Fluoranthene, benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene and indeno(1,2,3-cd)pyrene.
[6] See [5] + acenaphtene, phenanthrene, fluorene, pyrene and benzo(j)fluoranthene.
[7] PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180.

Out of the 117 molecules monitored (Tableau II-10), 35 are detected in treated sludges but pesticides, VOCs, hepta-, hexa-, penta-, tetra- and octa- PBDEs and benzene based products (BBP) were never detected. Concerning pesticides, it is consistent as they are mainly hydrophilic (log K_{ow} < 3-4) and their presence in water are both variable and weak (Gasperi *et al.* 2010). Moreover, a lot of them are now forbidden (i.e. endosulfan or atrazine). Similarly, VOCs and BBPs are volatile and mainly removed by volatilization during wastewater treatment (Byrns 2001, Joss *et al.* 2008). Finally, BDE 209 is the main PBDE congener used and found in water by far and other congeners are generally quantified in sludge in lower contents than the detection limit in this study (50 µg/kg DM), as showed by (Knoth *et al.* 2007). Contrariwise, metals (Zn, Pb, Cu and Cr), organotins, DEHP and alkylphenols are always detected in all samples. In addition, tributylphosphate, a hydrophobic compound principally used as extractant and plasticizer but also employed as anti-foaming or herbicide agent in detergents or paints, was detected in several samples. PCBs and PAHs are classically found in sludges (Tableau II-11), but they are only detected in sludge cake in this study due to analytical performances (detection and quantification limits).

The pollutant content variability is broadly weak (less than one order of magnitude) for one type of sludge except for alkylphenols. For this family, a variability of two orders of magnitude is observed within a type of sludge, as observed for DS and TS comparatively to others sludges. This high variability of NP was also observed for wastewater by (Bergé *et al.* 2012b). Contents from sludge to sludge vary in a range of about one order of magnitude due to treatments but overall all sludges have a similar micropollutant pattern. This is consistent as they are produced by WWTPs treating water from the same catchment. Sludge cake and digested sludge are the most contaminated, particularly for PAHs, PCBs and metals, with contents found in the upper part of the range. This results from a dry matter removal of more than 40% allowed by digestion and further treatments (sludge cooking) in Seine Aval (Figure II-6). In contrary, contents in centrifuged and thermally dried sludges are found in the lower part of the range for most of the compounds.

Contents found are in accordance with the literature (Tableau II-11), particularly for organotins (0.005 - 0.2 mg/kg DM), alkylphenols (NP 0.22 - 50 and NP1EO 0.067 - 31 mg/kg DM), BDE 209 (0.11 - 0.38 mg/kg DM), individual PAHs (0.11 - 0.99 mg/kg DM), PCBs (0.010 - 0.053 mg/kg DM) and metals (10-3 000 mg/kg DM). In particular, high contents of metals, NP and NP1EO are observed while other compounds are all found below 1 mg/kg dm. Tributylphosphate is poorly documented in sludge and is found between 0.02 and 0.36 mg/kg DM. Surprisingly, DEHP is found in the very lower part of the range displayed in the literature (0.1 - 1 mg/kg DM), especially in digested sludge. Nevertheless, (Blanchard *et al.* 2012) observed similar DEHP levels in sludge coming from the same plants.

Comparing to regulations (Tableau II-8), treated sludges respect European standards (EC 1986) for metals overall, except Cd for which two sludge cake samples slightly exceeded the actual threshold value (10 mg/kg DM). Similarly, French standards (Tableau II-8) are respected as contents of Σ7 PCBs (< 0.8 mg/kg DM) and both individual and sum of PAHs (< 2 and < 5 mg/kg DM) are always below the threshold values for agricultural reuse (EC 2001b). In addition and as shown by Figure II-8 : illustrating the historical evolution of heavy metals and PAH yearly average contents in sludge cake, no exceedances of threshold values were observed in the past, except the first years after the application of the Urban Wastewater Treatment Directive (EC 1986) for Zn, Pb and Cd. Zn content respects regulation since 1988, Pb since 1987 and Cd since 1993, while Cu, Ni and Cr ones have always been below threshold values on a yearly average basis. Similarly, PAH contents were

always in accordance with French standards since they are measured (2001). All data presented in Figure II-8 were provided by SIAAP from their routine quality controls which are accredited and subject to European norms. They are published for the first time (PAHs) or represent an update of former works (metals - (Meybeck et al., 2007)).

Moreover, contents obtained in this study (mean values in the box on the right - Figure II-8) are totally consistent as they are in the continuity of the time-trends from Seine Aval sludge, both for PAHs and metals.

An important decrease of metal contents in sludge cake is observed since the 80s. In particular, contents have decreased from 1980 to 2012 with a factor 3 for Zn (-70%), a factor 7 for Cr (-89%) and a factor 3 to 5 for Ni (-88%), Cu (-65%), Pb (-80%) and Cd (-95%). This tendency results from a decrease of emissions like atmospheric fallout, roof runoff, street runoff, domestic sewage and industrial sewage (Thevenot *et al.* 2007), which was driven by different regulatory standards adopted over past decades and by global de-industrialization of Parisian catchment (Meybeck *et al.* 2007), inducing changes in metal uses and decrease of both industrial and domestic metal discharges. However, this decrease is not linear and three phases can be observed: until 1994 contamination of sludge decreased significantly (i.e. -76% for Zn), then between 1994 and 1996 a short period of increase is observed before another phase of decrease which is slight and tends to stabilize in the 2000s. Finally, all metals seem to undergo the same evolutions. PAH data are available since 2001 and it is not possible to establish a clear trend as contents vary with a factor 2 from year to year. In fact, the evolutions of the three PAH contents in sludge seem linked as they have all the same historical pattern. Even if contents seem overall stable over the years, periodic evolutions seem to occur when looking at weekly data (not represented), with contamination peaks observed regularly.

Actually, time-trends of sludge contamination significantly follow time-trends of quantity used in the society, generally decreasing due to regulatory actions, as shown by (Olofsson *et al.* 2012). Even if no time-trend is available for PBDEs in Parisian sludge, (Ricklund *et al.* 2009) observed a factor 10 increase in Swedish treated sludge content of BDE 209 between 2000 and 2009, showing the increasing use of this compound during this period. Thus largely used compounds can have a tendency to contaminate more and more sewage sludge if limitation is not stronger enough.

3.3.2 Removal of micropollutants by sewage sludge treatments

a) Thermal drying and centrifugation

Figure II-9 displays the content removals of studied compounds within dewatering processes (thermal drying and centrifugation).

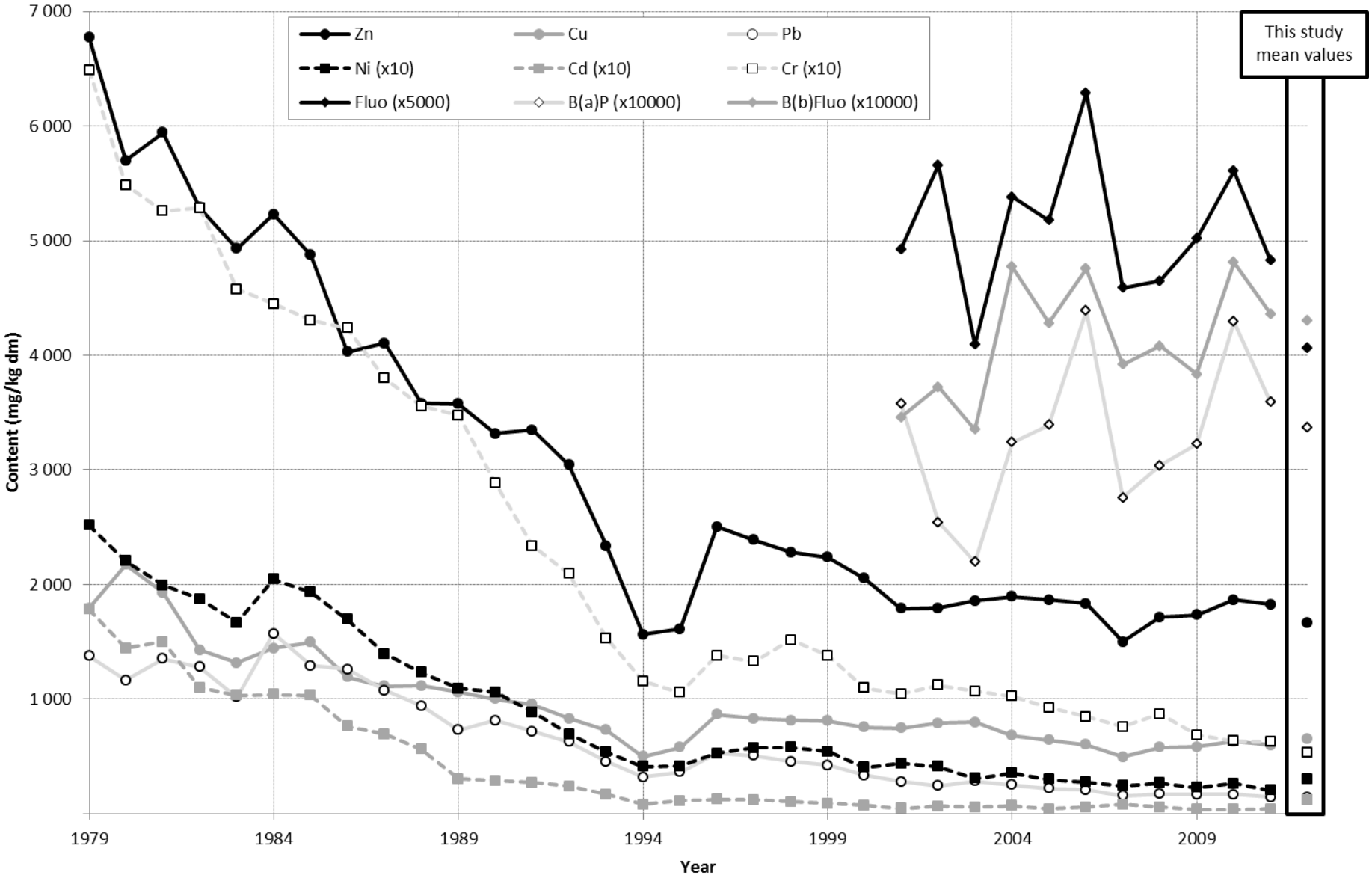


Figure II-8 : Historical evolution of metal and PAHs contamination of sludge cake from SIAAP routine quality controls at Seine Aval WWTP

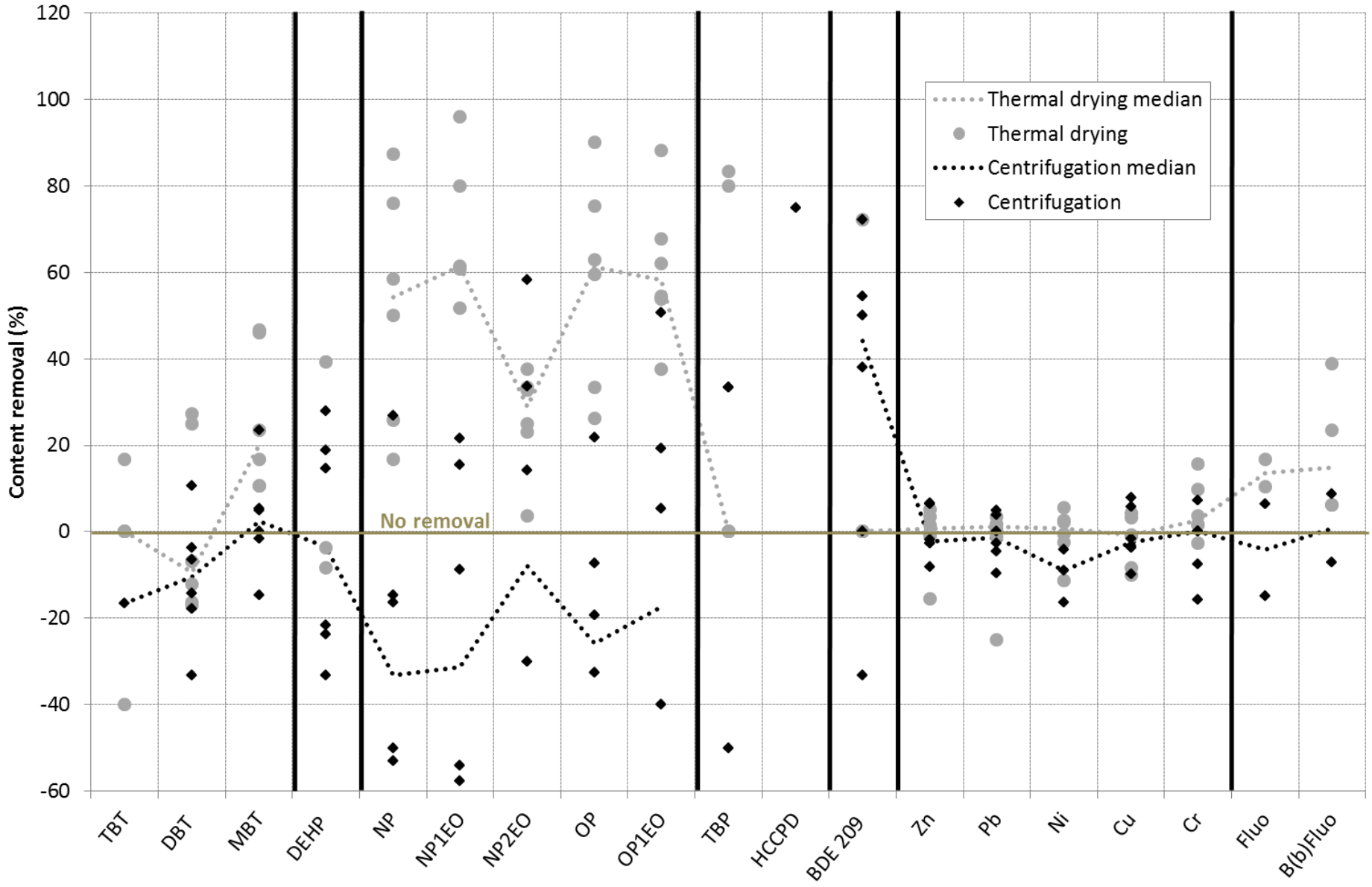


Figure II-9 : Fate of micropollutants during dewatering processes

Results obtained for both dewatering processes show a high variability of content removals, except for metals and PAHs. The higher variability of removal for organic pollutants, particularly for alkylphenols, compared to metals, probably results from both the significantly lower contents of these compounds (higher analytical uncertainty) and the variability of the mechanisms involved in their removal. For metals, the low variability can be explained by both the lower analytical uncertainty and their fate during sludge treatment, since no removal mechanism is occurring for them.

Values calculated for hexachlorocyclopentadiene and tributylphosphate have to be considered with caution as these molecules were always detected very close from their detection limits or not detected.

Most of pollutants are broadly not removed during dewatering treatments, whatever the process used. This is particularly significant for metals as they are known to be highly persistent (not biodegradable and volatile) during sludge treatment (Chipasa 2003b, Dong *et al.* 2013). Contents of metals, TBT, DBT, tributylphosphate and DEHP are not affected by both treatments.

Only alkylphenols, MBT, PAHs and BDE 209 seem to have a different behavior in both treatments. Contrary to centrifugation, thermal drying seems to allow a quite stable removal of about 10 - 40% for PAHs and MBT, and a very variable removal of 20 - 90% for alkylphenols. As temperature inside the dryer reaches 260°C, transfers to atmosphere by desorption and volatilization could be significantly enhanced as depicted by (Tuncal *et al.* 2011) in spite of a short solid retention time (3 min). Similarly, abiotic degradation of these compounds, such as hydrolysis, may occur at this temperature (Kepp *et al.* 2000, Veeken et Hamelers 1999). More specific measurements should be performed to highlight these pathways. In contrary, a removal of about 50% of BDE 209 is observed in centrifugation despite a high variability, while content is rather stable during thermal drying. As this molecule is strongly hydrophobic (log K_{ow} = 12.8, (Langford *et al.* 2005)), so strongly linked to the particulate phase, further specific measurements are needed to explain this astonishing result.

b) Anaerobic digestion

Anaerobic digestion is widely used all over the world to stabilize sludge and reduce the quantity of dry matter. Results obtained during campaigns performed are represented in Figure I-14 : separated by behavior by dotted lines.

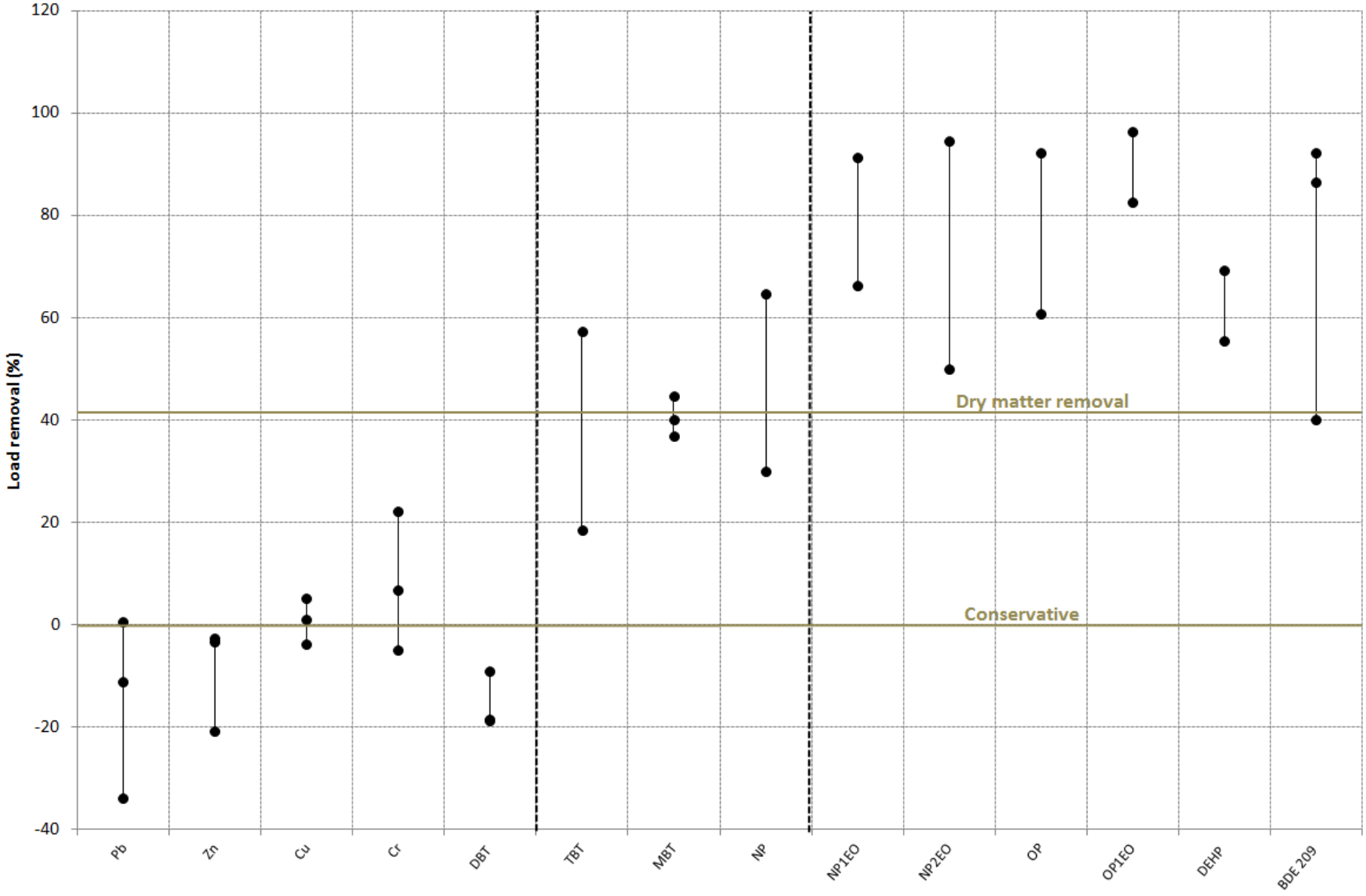


Figure II-10 : Fate of micropollutants during mesophilic anaerobic digestion

As regards the three campaigns performed and similarly to dewatering processes, a higher variability of removal is observed for organic pollutants (20 - 50%) than for metals like Pb or Cr (max 30%), probably due to lower contents and a variability of degradation. However, three different behaviors can be observed depending on the compound: i) conservation of load, ii) removal in the same extent to dry matter removal and iii) removal higher than dry matter removal. Conservative species are those which are not removed resulting in an increase of their contents (mg/kg DM) in digested sludge, as matrix is partially removed (DM - 42%, Tableau II-9). In contrary, compounds with removal of load higher than dry matter have their content decreasing in sludge. Finally, a load removal comparable to dry matter removal is linked with stability in sludge content. Thus, even if every positive load removal corresponds to a real elimination of the compound, it doesn't reflect automatically a decrease of content in sludge.

Loads of metals are conservative during digestion which is consistent as they are not biodegradable and volatile. Thus, this confirms the validity of the data treatment strategy applied in this study. This conservation results in an increase of metal contents in sludge within treatments. In the context of land farming, limitation of emissions (contamination of water) seems to be the easiest strategy to reduce metals contamination of sludge. As it was previously shown (Meybeck *et al.* 2007), this strategy clearly leads to a decrease of contents in treated sludge.

Organotins are degraded similarly to dry matter except DBT which is not removed and even slightly produced (-15%). This is confirmed by Figure II-7 where it is clear that DBT content in digested sludge is significantly higher than in other sludges. Biodegradation of TBT in DBT through dealkylation mechanism has been observed at laboratory scale and in surface water and sediment under both aerobic and anaerobic conditions (Craig 2003, Maguire et Tkacz 1985, Stasinakis *et al.* 2005). This reaction in anaerobic digestion of sludge could counteract DBT biodegradation and explain this result.

Alkylphenols are more removed than dry matter, except NP. Anaerobic biodegradation of carboxylate and ethoxylate species to NP has been observed in the literature (Ejlertsson *et al.* 1998, Lu *et al.* 2008) as well as NP biotransformation (Patureau *et al.* 2008, Salanitro et Diaz 1995). Thus, the lesser load removal observed for NP compared to other alkylphenols could actually highlight that NP anaerobic biodegradation is slower than its formation from other alkylphenols with longer chains, as proposed by (Chang *et al.* 2005a, Stasinakis 2012). However, biodegradation kinetic measurements should be performed to validate this assumption. DEHP (50 - 70%) and BDE 209 (40 - 90%) are also removed in a higher proportion than matrix. For DEHP, such high removal has already been observed at pilot scale by (Parker *et al.* 1994b). Biodegradation of phthalate esters such as DEHP has been reported under methanogenic conditions (El-Hadj *et al.* 2006, Gavala *et al.* 2003, Marttinen *et al.* 2003) and results from hydrolysis of the two ester side chains to phthalic acid and alkyl alcohols which can then be degraded to methane and carbon dioxide (Shelton *et al.* 1984, Stasinakis 2012). Concerning BDE 209, anaerobic debromination of this congener to less brominated congeners could explain this removal as this mechanism has been highlighted by several papers (Gerecke *et al.* 2005, He *et al.* 2006, Robrock *et al.* 2008).

Overall, alkylphenols, DEHP and BDE 209 are significantly removed (> 50%) while organotins and NP are moderately removed (40%) and metals and DBT are not removed. These results show that anaerobic digestion allows a significant removal of some micropollutants despite not being designed for that.

Conclusions

This study has investigated the fate of a large panel of micropollutants (n=117) during sludge treatment and the quality of treated sludges obtained. While some data are available for anaerobic digestion, centrifugation and thermal drying are still not documented. In addition, the content of a lot of micropollutants in French and Parisian sludges in particular is not well documented.

Overall, treated sludges have a similar micropollutant pattern despite different treatments. Some compounds are always detected (metals, organotins, alkylphenols, DEHP) while others are never detected (pesticides, BBPs and VOCs). Contents found in the different sludges are rather similar and in accordance with previous works. In treated sludges, micropollutant contents are always in compliance with regulations except two sludge cake samples for which Cd exceeds the threshold value. Historical evolution of micropollutants in sludge cake allows showing that contamination is directly linked to compounds uses and establishment of regulations on uses seems to be an efficient strategy to decrease the sludge content of micropollutants, as it is the case for metals.

Regarding dewatering processes, centrifugation and thermal drying seem to have no significant impact on micropollutant content of sludge overall. A slight removal of alkylphenols, MBT and PAHs by abiotic transfers (volatilization, hydrolysis) seems however to be possible by thermal drying thanks to the high temperature inside the reactor. In contrary, digestion enables the removal of a lot of organics. DEHP, BDE 209, organotins and alkylphenols are similarly or better removed than dry matter which is the designing parameter of the process, while metals are persistent. This result confirms that among the existing and largely used sludge treatments, digestion is the only one with composting to really allow a reduction of the biodegradable micropollutants load.

Specific studies on mechanisms involved in thermal drying and on the fate of micropollutants during composting should be held to complete this work. In addition, a similar work will be soon performed on pharmaceuticals, to enrich the data base obtained and improve the understanding of the micropollutant fate during sludge treatments. An optimization of digestion operational parameters (temperature, hydraulic retention time, pre-treatment) in order to improve matrix elimination could lead to a significant improvement of treated sludge quality in terms of organic micropollutants, as they influence the biodegradation of a lot of compounds such as DEHP or alkylphenols (El-Hadj *et al.* 2007b, Stasinakis 2012). However, some specific processes such as bioleaching treatments (Pathak *et al.* 2009) could be implemented in parallel of regulations reinforcement to decrease the metal contents of sewage sludge, as they are currently persistent in almost all the treatments including digestion.

Acknoledgement

This study was carried out within the framework of OPUR (Observatory of Urban Pollutants) research program. The authors would like to thank SIAAP teams for their technical support and their active participation in sampling campaigns and data analysis.

List of references

Abad, E., Martínez, K., Planas, C., Palacios, O., Caixach, J., Rivera, J., 2005. Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. Chemosphere 61, 1358-1369.

Aparicio, I., Santos, J.L., Alonso, E., 2009. Limitation of the concentration of organic pollutants in sewage sludge for agricultural purposes: A case study in South Spain. Waste Management 29, 1747-1753.

Bergé, A., Cladière, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B., Moilleron, R., 2012a. Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols. Env Sci Poll Res Int 19, 3798-3819.

Bergé, A., Gasperi, J., Rocher, V., 2012b. Phthalate and alkylphenol removal within wastewater treatment plants using physicochemical lamellar clarification and biofiltration, 11th International Conference on Water Pollution: Modelling, Monitoring and Management. Water Pollution XI, UK.

Blanchard, M., Alliot, F., Bourges, C., Dargnat, C., Desportes, A., Dinh, T., Eurin, J., Labadie, P., LeBot, B., Mompelat, S., Moreau-Guigon, E., Tamtam, F., Teil, M.-J., Chevreuil, M., 2012. Contamination of urban sludge from different treatment processes. Example of phtalates, PBDE, PAH and antibiotics., Piren-Seine 2012, Paris (in French).

Blanchard, M., Teil, M.J., Ollivon, D., Legenti, L., Chevreuil, M., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). Environmental Research 95, 184-197.

Byrns, G., 2001. The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants. Water Research 35, 2523-2533.

Chang, B.V., Chiang, F., Yuan, S.Y., 2005. Anaerobic degradation of nonylphenol in sludge. Chemosphere 59, 1415-1420.

Chen, M., Li, X.-m., Yang, Q., Zeng, G.-m., Zhang, Y., Liao, D.-x., Liu, J.-j., Hu, J.-m., Guo, L., 2008. Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China. Journal of Hazardous Materials 160, 324-329.

Chipasa, K.B., 2003. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. Waste Management 23, 135-143.

Clarke, B.O., Smith, S.R., 2011. Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. Environment International 37, 226-247.

Craig, P.J., 2003. Organometallic compounds in the environment. John Wiley & Sons.

Dong, B., Liu, X., Dai, L., Dai, X., 2013. Changes of heavy metal speciation during high-solid anaerobic digestion of sewage sludge. Bioresource Technology 131, 152-158.

EC, 1986. Directive of the European Parliament and of the Council n°86/278/EEC establishing a framework for the community action in the field of sewage sludge policy. JO-EU L 181.

EC, 1991. Directive of the European Parliament and of the Council n°91/271/EC establishing a framework for the community action in the field of sewage sludge policy. JO-EU L 135/40.

EC, 2001. Disposal and recycling routes for sewage sludge. DG Environment B/2.

Ejlertsson, J., Nilsson, M.-L., Kylin, H., Bergman, Å., Karlson, L., Öquist, M., Svensson, B.H., 1998. Anaerobic Degradation of Nonylphenol Mono- and Diethoxylates in Digestor Sludge, Landfilled Municipal Solid Waste, and Landfilled Sludge. Environmental Science & Technology 33, 301-306.

El-Hadj, B., Dosta, T., Mata-Alvarez, J., 2006. Biodegradation of PAH and DEHP micro-pollutants in mesophilic and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. International Water Association, London, ROYAUME-UNI.

El-Hadj, T.B., Dosta, J., Márquez-Serrano, R., Mata-Álvarez, J., 2007. Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal. Water Research 41, 87-94.

Eljarrat, E., Marsh, G., Labandeira, A., Barceló, D., 2008. Effect of sewage sludges contaminated with polybrominated diphenylethers on agricultural soils. Chemosphere 71, 1079-1086.

Fent, K., 1996. Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. Science of the Total Environment 185, 151-159.

Fytili, D., Zabaniotou, A., 2008. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 12, 116-140.

Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert, S., Azimi, S., Chebbo, G., 2010. Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration. Water Research 44, 3065-3076.

Gavala, H.N., Alatriste-Mondragon, F., Iranpour, R., Ahring, B.K., 2003. Biodegradation of phthalate esters during the mesophilic anaerobic digestion of sludge. Chemosphere 52, 673-682.

Gerecke, A.C., Hartmann, P.C., Heeb, N.V., Kohler, H.-P.E., Giger, W., Schmid, P., Zennegg, M., Kohler, M., 2005. Anaerobic Degradation of Decabromodiphenyl Ether. Environmental Science & Technology 39, 1078-1083.

Ghanem, A., Bados, P., Estaun, A.R., de Alencastro, L.F., Taibi, S., Einhorn, J., Mougin, C., 2007. Concentrations and specific loads of glyphosate, diuron, atrazine, nonylphenol and metabolites thereof in French urban sewage sludge. Chemosphere 69, 1368-1373.

González, M.M., Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2010. Occurrence and risk assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge from different conventional treatment processes. Science of the Total Environment 408, 563-570.

Harrison, E.Z., Oakes, S.R., Hysell, M., Hay, A., 2006. Organic chemicals in sewage sludges. Science of the Total Environment 367, 481-497.

He, J., Robrock, K.R., Alvarez-Cohen, L., 2006. Microbial Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). Environmental Science & Technology 40, 4429-4434.

Joss, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., 2008. Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants ? Water Science and Technology 57.

Karvelas, M., Katsoyiannis, A., Samara, C., 2003. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. Chemosphere 53, 1201-1210.

Kelessidis, A., Stasinakis, A.S., 2012. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. Waste Management 32, 1186-1195.

Kepp, U., Machenbach, I., Weisz, N., Solheim, O.E., 2000. Enhanced stabilisation of sewage sludge through thermal hydrolysis: three years of experience with full scale plant. International Water Association, London, ROYAUME-UNI.

Knoth, W., Mann, W., Meyer, R., Nebhuth, J., 2007. Polybrominated diphenyl ether in sewage sludge in Germany. Chemosphere 67, 1831-1837.

Langford, K.H., Scrimshaw, M.D., Birkett, J.W., Lester, J.N., 2005. The partitioning of alkylphenolic surfactants and polybrominated diphenyl ether flame retardants in activated sludge batch tests. Chemosphere 61, 1221-1230.

Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J., de Wit, C.A., 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. Chemosphere 64, 187-208.

Lu, J., Jin, Q., He, Y., Wu, J., Zhang, W., Zhao, J., 2008. Anaerobic degradation behavior of nonylphenol polyethoxylates in sludge. Chemosphere 71, 345-351.

Maguire, R.J., Tkacz, R.J., 1985. Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto Harbor. Journal of Agricultural and Food Chemistry 33, 947-953.

Martin, S., Choubert, J.M., Ginestet, P., Coquery, M., 2008. Semi-quantitative analysis of a specific database on priority and emerging substances in wastewater and sludge. Water Science and Technology 57, 10.

Marttinen, S.K., Kettunen, R.H., Rintala, J.A., 2003. Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. Science of The Total Environment 301, 1-12.

Meybeck, M., Lestel, L., Bonte, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Herve, D., de Ponteves, C., Grosbois, C., Thevenot, D.R., 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). Science of the Total Environment 375, 204-231.

Moletta, R., 2008. Méthanisation de la biomasse (Biomass methanisation). Techniques de l'ingénieur (in French).

Neyens, E., Baeyens, J., 2003. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. Journal of Hazardous Materials 98, 51-67.

Olofsson, U., Bignert, A., Haglund, P., 2012. Time-trends of metals and organic contaminants in sewage sludge. Water Research 46, 4841-4851.

Parker, W.J., Monteith, H.D., Melcer, H., 1994. Estimation of anaerobic biodegradation rates for toxic organic compounds in municipal sludge digestion. Water Research 28, 1779-1789.

Pathak, A., Dastidar, M.G., Sreekrishnan, T.R., 2009. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. Journal of Environmental Management 90, 2343-2353.

Patureau, D., Delgenes, N., Delgenes, J.-P., 2008. Impact of sewage sludge treatment processes on the removal of the endocrine disrupters nonylphenol ethoxylates. Chemosphere 72, 586-591.

Ricklund, N., Kierkegaard, A., McLachlan, M.S., Wahlberg, C., 2009. Mass balance of decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in a WWTP. Chemosphere 74, 389-394.

Robrock, K.R., Korytár, P., Alvarez-Cohen, L., 2008. Pathways for the Anaerobic Microbial Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers. Environmental Science & Technology 42, 2845-2852.

Salanitro, J.P., Diaz, L.A., 1995. Anaerobic biodegradability testing of surfactants. Chemosphere 30, 813-830.

Scancar, J., Milacic, R., Strazar, M., Burica, O., 2000. Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. The Science of the Total Environment 250, 9-19.

Shelton, D.R., Boyd, S.A., Tiedje, J.M., 1984. Anaerobic biodegradation of phthalic acid esters in sludge. Environmental Science & Technology 18, 93-97.

Sprynskyy, M., Kosobucki, P., Kowalkowski, T., Buszewski, B., 2007. Influence of clinoptilolite rock on chemical speciation of selected heavy metals in sewage sludge. Journal of Hazardous Materials 149, 310-316.

Stasinakis, A.S., 2012. Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion. Bioresource Technology 121, 432-440.

Stasinakis, A.S., Gatidou, G., Mamais, D., Thomaidis, N.S., Lekkas, T.D., 2008. Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants. Water Research 42, 1796-1804.

Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Nikolaou, A., Kantifes, A., 2005. Aerobic biodegradation of organotin compounds in activated sludge batch reactors. Environmental Pollution 134, 431-438.

Stevens, J.L., Northcott, G.L., Stern, G.A., Tomy, G.T., Jones, K.C., 2002. PAHs, PCBs, PCNs, Organochlorine Pesticides, Synthetic Musks, and Polychlorinated n-Alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications. Environmental Science & Technology 37, 462-467.

Thevenot, D.R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.-C., Rocher, V., Cambier, P., Bonte, P., Colin, J.-L., de Ponteves, C., Meybeck, M., 2007. Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. Science of The Total Environment, Human activity and material fluxes in a regional river basin: the Seine River watershed - Seine Special Issue 375, 180-203.

Tørsløv, J., Miljøstyrelsen, Environment, V.I.f.t.W., 1997. Use of Waste Products in Agriculture: Contamination Level, Environmental Risk Assessment and Recommendations for Quality Criteria.

Tuncal, T., Jangam, S.V., Gunes, E., 2011. Abatement of Organic Pollutant Concentrations in Residual Treatment Sludges: A Review of Selected Treatment Technologies Including Drying. Drying Technology 29, 1601-1610.

Valo, A., Carrère, H., Delgenès, J.P., 2004. Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 79, 1197-1203.

Veeken, A., Hamelers, B., 1999. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. Bioresource Technology 69, 249-254.

Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2006. Fate of organotins in sewage sludge during anaerobic digestion. Science of the Total Environment 371, 373-382.

4 Polluants émergents dans les boues de STEP

La phase 2 des campagnes de mesure *in-situ* sur les filières de traitement des boues du SIAAP s'est intéressée à des composés plutôt émergents (58 nouveaux + 12 communs à la phase 1). Parmi les 58 nouvelles moélcules étudiées, figurent notamment les résidus pharmaceutiques, les acides pefluorés et les sulfonates d'alkylbenzène linéaires.

Afin de caractériser la contamination des boues parisiennes par ces composés, 7 nouvelles campagnes ont été menées sur les mêmes filières en 2013-2014.

En plus des prélévements de boues pour chaque procédé, les eaux résiduelles produites par les procédés de centrifugation (centrat) et de séchage thermique (condensat) ont été échantillonnées.

Afin de réaliser ces objectifs ambitieux, qui posaient notamment d'importants défis analytiques, une collaboration avec à des institutions reconnues comme l'Institut des Sciences Analytiques (ISA, Villeurbanne) du CNRS et le Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement (LBE, Narbonne) de l'INRA a été initiée.

La quantité et la variété des données collectées ont conduit à l'adoption d'une stratégie de valorisation au format d'un double article à publier en revue internationale. La première partie de cet article permet de faire une description large et complète de la contamination des différents types de boues de STEP par un nombre important de polluants émergents (n=70), en s'appuyant sur une synthèse bibliographique poussée (54 références). Elle permet également de fournir les premières données sur la contamination des centrats et condensats par ces polluants. La seconde partie de l'article (en rédaction) fournira une analyse pointue des abattements de ces molécules par des procédés de traitement des boues communément utilisés (centrifugation, digestion anaérobie, séchage thermique) en France, et dans le monde en général. Elle permettra également, grâce aux données collectées dans les eaux résiduelles, de réaliser des bilans massiques sur les filières de traitement, et également de s'intéresser aux processus impliqués dans les abattements observés.

Les résultats de la phase 2 de ce projet sont présentés ci-dessous sous la forme d'un premier article (article 3).

Article 3 : Fate of emerging and priority micropollutants during the sewage sludge treatments: case study of Paris conurbation. Part 1: Contamination of the different types of sludges, condensed and centrifuged water. R. Mailler, J. Gasperi, D. Patureau, E. Vulliet, S. Deshayes, V. Eudes, S. Guerin, R. Moilleron, G. Chebbo, V. Rocher. *Waste Management 2015*, (soumis).

Un second article sur les abattements et bilans de masses du devenir des composés, dont Dominique Patureau sera le premier auteur, est en cours de rédaction et n'est pas intégré à ce manuscrit de thèse.

Article 4 : Fate of emerging and priority micropollutants during the sewage sludge treatments: case study of Paris conurbation. Part 2: Removals and mass balances of emerging compounds. D. Patureau, R. Mailler, J. Gasperi, E. Vulliet, S. Deshayes, V. Eudes, S. Guerin, R. Moilleron, G. Chebbo, V. Rocher. (en préparation).

Fate of emerging and priority micropollutants during the sewage sludge treatments: case study of Paris conurbation.
Part 1: Contamination of the different types of sewage sludges, condensed and centrifuged waters

(WASTE MANAGEMENT - soumis)

R. Mailler [1]*, J. Gasperi [1]*, D. Patureau [2], E. Vulliet [3], S. Deshayes [1,4], S. Guerin [5], V. Eudes [4], R. Moilleron [1], G. Chebbo [6] and V. Rocher [5]*

[1] LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, Agro ParisTech), 61 avenue du Général De Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France. (E-mail: maillerr@leesu.enpc.fr; gasperi@u-pec.fr)
[2] LBE (UMR 0050, INRA), avenue des Etangs, 11100 Narbonne, France.
[3] ISA (UMR 5208, CNRS), 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France.
[4] LCPP (UMR 0050, INRA), 39 bis rue de Dantzig, 75015 Paris, France.
[5] SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, 82 avenue Kléber, 92700 Colombes, France. (E-mail: vincent.rocher@siaap.fr)
[6] LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, Agro ParisTech), 6-8 avenue Blaise Pascal, Champs-sur-Marne, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France.
* corresponding author

Abstract

This articles aims at providing data on the contamination of different kind of sludges by a wide range of pollutants; Therefore, 70 pollutants including pharmaceuticals and hormones (PPHs), perfluorinated acids (PFAs), linear alkylbenzene sulfonate (LAS), alkylphenols (APs), phthalates (PAEs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorobiphenyls (PCBs) were monitored in raw, centrifuged, digested and thermally dried sludges and sludge cakes.

Very high contents of LAS (100-10,000 mg/kg DM) compared to other compounds were found in all types of sludges followed by DEHP (10,000-100,000 µg/kg DM) and fluoroquinolones (1,000-100,000 µg/kg DM). APs were measured at intermediary contents in Parisian sludges, lying in the 2,000-20,000 µg/kg DM range. Finally, PAHs, PCBs, PAEs, PFAs and the remaining PPHs were all found at contents lower than 1,000 µg/kg DM.

For most compounds, no significant differences were found between raw sludges from Seine Aval and Seine Centre treatment plants, and between centrifuged sludge from Seine Centre and Seine Grésillons treatment plants, highlighting the homogeneity of sludge contamination in downstream Paris catchment.

For several compounds, data on their contamination are for the first time provided. For more documented compounds, a mini review of sludge contamination was performed and some difference appears as regards data reported in the literature.

Results highlighted the increase of contents through sludge treatment for LAS, APs, PAHs, DEHP and PCBs, while PPHs and PFAs are rather more eliminated than dry matter and water as their contents decrease. However, an increase of content does not automatically mean

there is no removal, it simply highlights a lower removal than dry matter, and mass balances are necessary to deeply characterize the fate of compounds. This is the aim of a second article.

In addition, the first data on centrifuged (CDW) and condensed (TDW) waters from centrifugation and thermal drying were collected. Several PPHs, PFAs, LAS, PAEs, APs and PAHs were quantified in CDW and TDW, displaying a transfer through the water removal. Some compounds (fluoroquinolones, LAS and PAHs) are transferred with the particulate phase (release of particles from sludge) while others are also present in the dissolved phase (PAEs, PPHs and PFAs). The concentrations observed are rather comparable to those found in wastewater.

Keywords
Emerging pollutants; priority substances; sewage sludge; sludge treatment; residual water

4.1 Introduction

The presence of micropollutants in wastewater has been well demonstrated in the literature (Heberer 2002, Loos *et al.* 2013, Luo *et al.* 2014, Verlicchi *et al.* 2012). A wide range of these compounds, particularly hydrophobic pollutants, are eliminated during primary and biological treatments in wastewater treatment plants (WWTP), through sorption to sewage sludges (Clara *et al.* 2007, Mailler *et al.* 2014b, Ruel *et al.* 2012). This results in the contamination of sewage sludges by various priority and emerging pollutants, such as alkylphenols (APs), phthalates (PAEs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), pharmaceuticals and hormones (PPHs) or organotins (Bergé *et al.* 2012a, 2013, Clarke et Smith 2011, Mailler *et al.* 2014a).

The production of sewage sludges is estimated to be about 11 million tons of dry matter (DM) in Europe, including 1 million for France only (Kelessidis et Stasinakis 2012). These sludges are treated and conditioned before to be land farmed, incinerated or landfilled (Fytili et Zabaniotou 2008). In France (> 70% of the DM mass), as well as in Europe in general (> 50%), the main pathway for sludge management is land farming. In this context, the presence of micropollutants in sludge is of concern, especially considering the transfer from sludge to soil of some pollutants such as metals (Chipasa 2003a), organotins (Craig 2003) or polychlorobiphenyls (PCBs) (Stevens *et al.* 2002). To limit contamination of the environment by micropollutants, European (EC 1986) and national (French order of 8th January of 1998) regulations have been established to progressively forbid sludge disposal and regulate land farming. Such regulations concern principally heavy metals, PAHs and PCBs. In particular, the Urban Wastewater Treatment Directive (EC 1986), amended by (91/271/EEC) (EC 1991), states maximum thresholds and maximum annual flux to land farm for metals. Moreover, present regulations are currently discussed and other compounds could possibly be added to the watch lists.

However, the studies displaying micropollutant contents in sewage sludge are still scarce compared to those for wastewater, in particular for emerging compounds such as PPHs or perfluorinated acids (PFAs). In addition, the impact of sludge treatments on micropollutant concentrations is difficult to evaluate considering that most studies do not distinguish different types of sludge from a given sludge treatment plant (STP); they just aimed at characterizing the contamination of raw and/or final treated sludge disregarding the type of sludge treatment. Finally, data about French sludge are very partial since only a dozen references are today available.

In this context, the Paris public sanitation service (SIAAP), which treats wastewater and sewage sludge from about 9 million inhabitants, and the Water Environment and Urban Systems laboratory (LEESU) have decided to assess the contamination of Parisian sewage sludges by micropollutants and their fate during sludge treatments. This project aims at i) featuring micropollutant contaminations of the different types of sludges and ii) assessing the efficiency of 4 sludge treatments to remove/decrease these contaminations. Therefore, raw sludge, centrifuged sludge, digested sludge, thermally dried sludge and sludge cake were studied and centrifugation, anaerobic digestion, thermal drying and cooking + press filtration were considered.

The first part of this project was mainly focused on priority pollutants and pesticides and a paper was recently published on both sludge contamination and treatments. Results shown a partial removal of alkylphenols, di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), organotins and PAHs by sludge treatments, in contrary to metals and PCBs which accumulate through treatment. In addition, this work revealed that pesticides and volatile organic products were absent from Parisian sludges (< LD), or present at very low contents (< LQ).

The second part of this project is focused on new or emerging pollutants by investigating the fate of a total of 70 compounds, including 58 new molecules, i.e. PPHs, PFAs, APs, PAEs or linear alkyl benzene sulfonates (LAS), and 12 molecules in common with the phase 1 of the project.

In addition to objectives established for phase 1, the phase 2 also aims at establishing mass balances at the scale of sludge treatments, i.e. centrifugation, digestion, thermal drying and sludge cake process, to have both a large (impact of the treatment at STPs scale) and a process engineering view (removals and transfers at processes scale). Therefore, micropollutants in condensed water from thermal drying and centrifuged water from centrifugation were investigated too, in order to precisely identify the transfer pathways of each pollutant. Such data are among the first to be published.

Results obtained from the second part of this project are divided in two papers. The removals and transfer pathways of micropollutants are assessed in the 2nd part of this article; this 1st part aims at describing the contamination of the different types of Parisian sewage sludges by emerging micropollutants and comparing it to the literature. Therefore, a mini review of available data is furnished. In addition, this present article aims at i) evaluating the quality of the different types of sludges commonly encountered regarding emerging pollutants and ii) assessing their possible transfer via centrifuged and condensed water.

4.2 Materials and methods

4.2.1 Sludge treatment plants (STPs) description

The three STPs monitored are the same as described in (Mailler *et al.* 2014a) - Seine Aval, Seine Centre and Seine Grésillons. They are supervised by SIAAP and treat sludge produced by three WWTPs fed with wastewater from the same catchment (downstream Paris conurbation). The characteristics of each WWTP and STP are given in Annexe 4, as well as the complete layout of each STP (Figure II-6).

The Seine Centre plant treats 240,000 m^3 of wastewater per day. Sludge produced is first centrifuged to achieve a volume reduction, resulting in a production of almost 21,000 tons DM of centrifuged sludge per year (SIAAP source). Then, sludge is incinerated producing ash and smoke, which is specifically treated to minimize odors. The Seine Aval plant receives 1,700,000 m^3 of wastewater per day (biggest in Europe) and produces more than 55,000 tons DM of treated sludge per year (SIAAP source). The first sludge treatment consists in a mesophilic (37°C) anaerobic digestion to transform an important part of organic matter (about 40%) into biogas and eliminating pathogens and parasites. Digested sludge is then dewatered by thickening, thermal conditioning (heat exchange and cooking at 195°C and 20 bars) and press filtration. These successive treatments allow reducing sludge volume/mass/loads by more than a factor 10 (i.e. DM, Tableau II-12) and producing a dewatered cake called sludge cake which is used as agricultural fertilizer. The Seine Grésillons plant treats 100,000 m^3 of wastewater per day. Sludge treatment is performed by centrifugation and then thermal drying. The thermal drying process can operate at a wide range of temperature, but the facility used in this plant operates at a high temperature (260°C) compared to conventional dryers (generally 105°C (Voulvoulis et Lester 2006)). This allows reducing drastically the water content (Tableau II-12) to obtain, after compacting, almost 8,000 tons DM of solid pellets per year (SIAAP source) which are stocked in big bags or silos before to be used in agriculture.

4.2.2 Sampling strategy

Different types of sludges have been monitored within the three studied STPs, as described in Figure II-6: raw sludge (RS), centrifuged sludge (CS), digested sludge (DS), thermally dried sludge (TS) and sludge cake (SC). In addition, centrifuged (CDW) and condensed water (TDW) were also analyzed to determine if a transfer occurs from sludge to water. The sampling strategy allows assessing both the contamination of final sludges and the fate of emerging micropollutants within STPs.

Sampling campaigns were performed in April-May 2013 and April 2014. Each sludge sampling point (Figure II-6) was sampled seven times except the inlet and outlet of thermal drying which were sampled six times. Samples were all punctual due to technical issues, except sludge cake which is a composite sample of sludge produced within a week, respecting all the guidelines to avoid sample contamination. In addition, the sampled volume was 3 L for RS, CS and DS while it was 2 L for TS and SC. For digestion, DS was sampled 16 days after RS, to take the sludge retention time (SRT) into account. CDW and TDW samples were also punctual and performed simultaneously with sludge samples in centrifugation and thermal drying.

4.2.3 General sludge quality parameters

The general quality of each type of sampled sludge, characterized by dry matter (DM, in % - 1% = 10 g/L) and volatile matter (VM, in % DM), is displayed in Tableau II-12 with min - max values and mean. Both parameters are commonly used in sludge management. In addition, total suspended solids (TSS) were measured in condensed and centrifuged waters (Table 1).

Tableau II-12 : Dry matter and volatile matter content of the studied sludges

	Digestion			Thermal drying		Centrifugation		Cake
	RS	DS	Removal	CS	TS	RS	CS	SC
DM (%)	3.5 - 4.6 *3.9*	2.1 - 2.4 *2.3*	34% - 50% *40%*	21.7 - 47.7 *29.7*	77.9 - 95.2 *89.9*	4.1 - 5.1 *4.7*	24.3 - 28.9 *25.9*	48.8 - 57.5 *52.1*

VM (% DM)	71.0 - 80.3 *75.9*	57.4 - 60.8 *59.0*	46% - 60% *54%*	51.0 - 75.9 *64.4*	50.3 - 75.8 *63.6*	69.2 - 78.5 *75.6*	70.7 - 80.3 *77.7*	37.3 - 40.0 *38.5*
TSS (mg/L)				Condensed water (TDW)		Centrifuged water (CDW)		
				8 - 92 *57*		831 - 1,488 *1,220*		

Overall, removals of dry matter and volatile matter during anaerobic digestion are about 40% and 54% respectively, in good agreement with conventional anaerobic digestion removal (Mailler *et al.* 2014a, Moletta 2008). This is due to the biotransformation of organic matter to methane. VM in sludge cake is low (38.5% DM) compared to digested sludge highlighting a removal of organic matter during the process (thermal conditioning + press filtration, Figure II-6). This is most likely due to the solubilization of a fraction of the organic matter (Neyens et Baeyens 2003, Valo *et al.* 2004) during thermal conditioning (195°C and 20 bars). This fraction is then removed with water during press filtration. In contrary, VM is rather constant in both thermal drying and centrifugation, highlighting that VM is whether not or similarly removed (no change in percentage) as DM during these treatments. The general quality parameters show that Seine Aval STP is the only one in the studied STPs to significantly reduce the quantity of volatile matter in sludge (not considering incineration).

Regarding CDW and TDW, the TSS concentrations indicate that thermal drying performs a far more efficient separation of dry matter and water, as the concentration of TSS in TDW do not exceed 100 mg/l. TSS concentrations are 5,000 times lower than in sludge entering the process.

CDW present significant higher TSS concentration (831-1,488 mg/l), about 40 times lower than RS. Considering the higher amount of particles in CDW this could lead to transfers of pollutants from the sludge to the wastewater, as CDW and TDW are reinjected in raw wastewater of the WWTPs.

4.2.4 Pollutants and analytical procedures

A total of 70 emerging micropollutants have been analyzed in all sampled sludges, including 58 new compounds and 12 in common with first part of the project. Tableau II-13 gives the groups of pollutants and the main information about their respective analytical methods. Depending on the compound, three laboratories were involved in analyses: the Institute of Analytical Sciences (CNRS - Villeurbanne, France) for pharmaceuticals and perfluorinated compounds, the laboratory of Environmental Biotechnology (INRA - Narbonne, France) for hormones, LAS, alkylphenols, PAHs and PCBs, and the laboratory of the Police Prefecture of Paris (LCPP - Paris, France) for phthalates and octylphenol (OP). The complete list of monitored compounds and their limits of detection (LD) and quantification (LQ) are given in Annexe 7.

Tableau II-13 : Pollutants and analytical methods

Groups[a]	Total[b]	Methods[c]	Reference[d]	LQ[e]
Pharmaceuticals	18	LG - PLE or QuEChERS - SPE - (LC-MSMS)	ISA (Peysson et Vulliet 2013)	1 - 50
Perfluorinated acids	2			4 and 30
Hormones	4	LG - ASE - SPE - (LC-MSMS)	LBE (Patureau *et al.*	
LAS	4	LG - ASE - (LC-FLD)		40

PAHs	13		2012)	20
PCBs	20	LG - ASE - (GC-ECD)	(Muller *et al.*	8
Nonylphenols	4	LG - ASE - (LC-FLD)	2010)	5200 - 12700
OP	1	LG - SE - AC - (GC-MS)	LCPP	10
Phthalates	4			
Total	*70*			

a Groups of molecules: LAS = linear alkyl benzene sulfonates; PAHs = polycyclic aromatic hydrocarbons; PCBs = polychlorobiphenyls.
b Number of compounds per group.
c Methods used for extraction-purification-analysis.
LG = lyophilized and ground; PLE = pressurized liquid extraction; SPE = solid phase extraction; ASE = accelerated solvent extraction; SE = sonication extraction; AC = alumina column purification; LC = liquid chromatography; LC-MSMS = LC with tandem mass spectrometer; LC-FLD = LC with fluorescence detector; GC = gas chromatography; GC-ECD = GC with pulsed flame photometric detector; GC-MS = GC with mass spectrometer.
d Laboratories involved and bibliographic reference for the analytical method.
e Limits of detection in µg/kg DM.

For the compounds analyzed by ISA, sludge samples are first lyophilized, grinded and sieved at 250 µm. Then, for tetracyclines and fluoroquinolones, a pressurized liquid extraction is performed with a mix of acetonitrile/methanol/nitric acid (20:20:80, v:v) on a part of the sample (0.5 g). The extract (20 mL) is mixed with ultrapure water (480 mL) before to be purified by solid phase extraction (SPE) on an Autotrace® device with StrataX® cartridges, eluted with 6 mL of methanol. In contrary, for perfluorinated acids and the rest of pharmaceuticals, a QuEChERS extraction is performed on a part of the sample (2 g) with EDTA, heptane and acetate buffer. Then, a purification step is performed by SPE. Both parts of the sample are then analyzed by LC-MSMS.

For the compounds analyzed by LBE, sludge samples are also lyophilized and grinded, before to be centrifuged. The sample is extracted by accelerated solvent extraction with hexane/acetone (50:50, v:v) for alkylphenols, PAHs and PCBs, methanol for LAS and methanol/acetone (50:50, v:v) for hormones. The extract is purified by SPE for hormones analysis. Finally, the three fractions of the sample are analyzed by LC-FLD for LAS, alkylphenols and PAHs, LC-MS for hormones and GC-ECD for PCBs.

For OP and phthalates, samples were frozen during 72 hours at a temperature of –18°C. After lyophylization, about 1 g of sample was extracted by sonication (SE) in 20 mL of mixture of methanol/dichloromethane (10:90, v:v). This step was repeated twice to ensure complete extraction of the compounds. Both extracts were then purified on an alumina column (1 g), previously conditioned with 6 mL of dichloromethane. The extracts were then concentrated under a stream of nitrogen to a final volume of 1 mL. The concentrate was taken up in 1 mL of mixture of methanol and dichloromethane containing the internal standards. All chemicals and solvents were pesticide residue grade. OP and phthalates were analyzed by GC-MS (simple Quad, Agilent Technologies).

More information about the analytical methods used in this article are given in (Patureau *et al.* 2012) for LAS, nonylphenols, PCBs and PAHs, (Muller *et al.* 2010) for hormones, (Peysson et Vulliet 2013) for pharmaceuticals and PFAs.

4.3 Results and discussion

4.3.1 Pharmaceuticals and hormones (PPHs)

PPHs are compounds that are not expected to be sorbed to sewage sludge a priori, considering their hydrophilic nature. However, most of PPHs monitored were detected in each type of sludge. The PPHs contents for each type of sludge considered are provided in Figure II-11. Statistical data such as Fischer, Student and Mann-Whitney tests, to compare homogeneity of RS and CS from STP to STP, are provided in Annexe 10. Occurrences of the compounds are also furnished in Annexe 8.

In raw sludges (Figure II-11) and based on all RS samples (14 samples), all PPHs monitored were detected. Moreover, acetaminophen, carbamazepine, ciprofloxacin, domperidone, escitalopram, lidocaine, norfloxacin, ofloxacin, propranolol, tramadol and verapamil have a frequency of detection higher than 50%, while the remaining compounds are detected scarcely (occurrence < 50%). Fluoroquinolones (ofloxacin, ciprofloxacin and norfloxacin) are predominant in sludge with high contents (> 3,000 µg/kg DM) while other PPHs lay in the 10-1000 µg/kg DM range. For these latter compounds, ciprofloxacin has the highest content, with a median value of 10,285 µg/kg DM. Sulfamethoxazole, acetaminophen or lidocaine are found in median around 100 µg/kg DM.

In addition, a statistical analysis performed on RS (N=14) demonstrated that PPHs contents are not significantly different (p-value > 0.05 - confidence level of 95%) between Seine Aval and Seine Centre (Fischer, Student and Mann-Whitney tests, see Annexe 10). This indicates that sewage sludge is quite homogenous in Paris, despite different wastewater treatment processes. This is consistent as the different WWTPs studied treat wastewater from the same catchment. A similar trend is observed between CS from Seine Centre and Seine Grésillons. Finally, DEHP, APs, LAS and PAHs also have comparable contents in RS from Seine Aval and Seine Centre and in CS from Seine Centre and Seine Grésillons (Annexe 10).

In treated sludges (CS, DS, TS and SC), the number of compounds detected and the occurrence are lower than in RS. The fluoroquinolones (n=3) and carbamazepine are the only compounds to be still frequently detected in all treated sludges.

In TS and SC, which are both final sludges that are actually used as agricultural amendment, most compounds are measured at lower contents than in RS. For instance, acetaminophen and ciprofloxacin were respectively measured at a median RS content of 90.9 and 12,858 µg/kg DM against 47.6 and 6,077 µg/kg DM in TS, and 65.4 and 7,438 µg/kg DM in SC. This highlights the positive impact of the STP on micropollutant contamination of the sludge, although they were not designed for that.

However, some compounds have similar or higher contents in TS or SC compared to RS. For instance, carbamazepine, domperidone, escitalopram, ofloxacin and propranolol have similar contents in TS and RS. Ofloxacin has also a comparable content in SC while loratadine is much more concentrated in cake (1,360 µg/kg DM - median) than in RS (38 µg/kg DM). These recalcitrant compounds are whether similarly or less removed than dry matter during the sludge treatment process, leading sometimes to content increase, even if the mass flux has actually decreased. The part 2 of this article will focus more particularly on the mass balance and transfer during treatment.

In DS, acetaminophen, carbamazepine, miconazole and fluoroquinolones have similar or higher contents than RS, resulting from a low biodegradability (no biodegradation or weaker than the dry matter). The remaining compounds are not or scarcely (< 3 times) detected, displaying a notable impact of this process on sludge contamination (content decrease).

In CS, no transformation of the compounds can theoretically occur as this process consists in a simple physical separation of sludge and water. However, most PPHs (n=10) have lower contents in CS comparatively to RS, indicating a removal. In contrary, azithromycin, domperidone, glybencyclamide, loratadine, miconazole, and fluoroquinolones have similar or higher contents in CS.

Finally, comparing DS and SC allows having an idea of the impact of cooking and press filtration on sludge contamination. A reduction of contamination is observed for several compounds, i.e. acetaminophen, carbamazepine, miconazole and the three fluoroquinolones. This reduction should be due to solubilization and removal of water (Neyens et Baeyens 2003, Valo *et al.* 2004). Moreover, acetaminophen and carbamazepine are also removed during centrifugation. In contrary, the other pharmaceuticals are rather accumulated as their contents are higher after cooking and press filtration.

The variability of contents is high for most pharmaceuticals in RS with coefficients of variability (CV) between 50% and 150% (based on 14 RS samples), as a probable result of the variability of concentrations in wastewater. In treated sludge, the variability remains high, especially in CS (33-200%) and TS (25-170%), except for digestion which seems to have a buffer effect (6-100%).

Regarding the literature (Annexe 9), several works have displayed their propensity to be present in the particulate fraction thanks to adsorption mechanisms (Carballa *et al.* 2004, Giger *et al.* 2003, Lindberg *et al.* 2005a). Some pharmaceuticals were monitored in sewage sludge in different countries and the data available are rather large. Some compounds are well documented such as acetaminophen, azithromycin, carbamazepine, fluoroquinolones, propranolol or sulfamethoxazole but not for all types of sludge and without a process engineering point of view.

Azithromycin, when detected, was found at lower contents in RS than former studies (Clarke et Smith 2011, Göbel *et al.* 2005). In contrary, ciprofloxacin (Golet *et al.* 2003, Li *et al.* 2013), ofloxacin (Jones *et al.* 2014), carbamazepine (Nieto *et al.* 2010), sulfamethoxazole (Li *et al.* 2013, Nieto *et al.* 2010) and propranolol (Jones *et al.* 2014, Nieto *et al.* 2010) are rather more concentrated in RS from this study, because of a higher contamination of wastewater and/or more efficient treatments in WWTP resulting in a greater sorption. In treated sludges, data from the literature are in accordance with what is observed in Paris for acetaminophen, azithromycin, carbamazepine, propranolol and sulfamethoxazole (Clarke et Smith 2011, Harrison *et al.* 2006, Narumiya *et al.* 2013, Peysson et Vulliet 2013, Radjenović *et al.* 2009, Subedi *et al.* 2014), but fluoroquinolones are more concentrated than in former studies (Golet *et al.* 2003, Jia *et al.* 2012, Lindberg *et al.* 2005b).

In contrary, no or very few data were found for domperidone, escitalopram, glybencyclamide, ivermectine, lidocaine, loratadine, miconazole, tramadol and verapamil, whatever the type of sludge.

4.3.2 Perfluorinated acids (PFAs)

PFAs are emerging pollutants with a growing interest. They are classified as priority substances since 2013 (EC 2013). Similarly to fluoroquinolones, PFOS was always detected in all sludges contrary to PFOA with a lower occurrence (< 50%). PFOA was never detected in TS, and only 2 times in SC and DS. Their sludge contents are in the range of those from pharmaceuticals (Figure II-11). In RS, the median content of PFOA and PFOS are respectively 26 and 316 µg/kg DM. For both compounds, the contents measured in the different treated sludges were lower, indicating a partial removal during treatments, even during centrifugation. Thus, PFOS was measured at a median content of 293 µg/kg DM in CS, 49 µg/kg DM in DS, 55 µg/kg DM in TS and 157 µg/kg DM in SC.

Similarly to pharmaceuticals, the variability of content is relatively high for perfluorinated compounds with CV between 60 and 120%. The variability for these compounds is similar in all kind of sludges.

PFOA contents found in the literature are similar to those observed in Paris sludge (Bossi *et al.* 2008, Loganathan *et al.* 2007, Stasinakis *et al.* 2013). Contrariwise, PFOS seems to be notably more concentrated in Parisian sludges, with contents in the literature lower than 100 µg/kg DM (Arvaniti *et al.* 2012, Schultz *et al.* 2006, Sinclair et Kannan 2006). A higher contamination of raw wastewater leading to a higher sorption of PFAs on sludge could explain this difference.

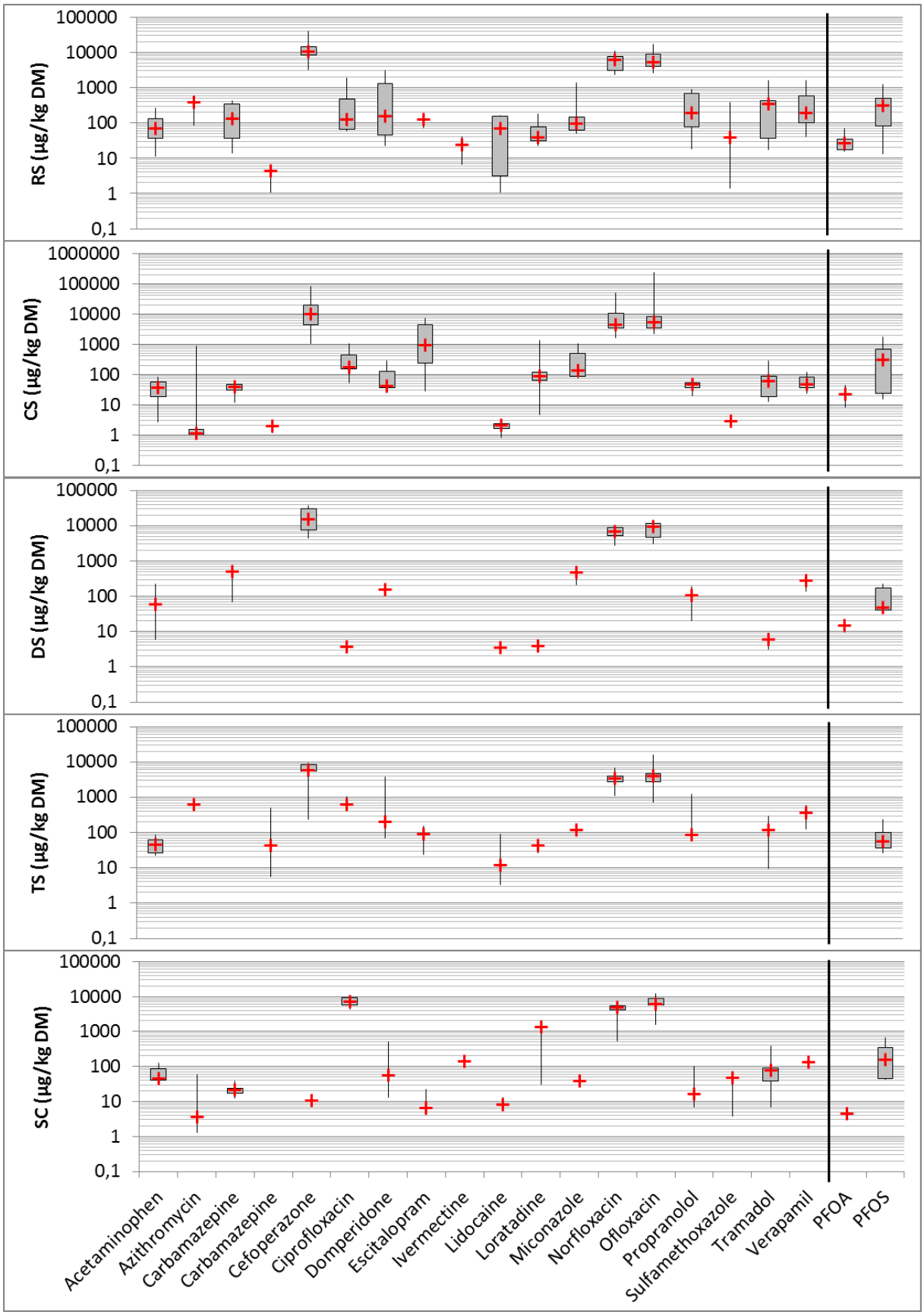


Figure II-11 : Pharmaceuticals and PFAs contents in Parisian sewage sludges

4.3.3 Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

PAHs are cited in French sludge regulations (order of 8th January of 1998). In this text, threshold values are stated for fluoranthene (5,000 µg/kg DM), benzo[*b*]fluoranthene (2,500 µg/kg DM) and benzo[*a*]pyrene (2,000 µg/kg DM), limiting the use of contaminated sludge for agricultural amendment.

Regarding the Parisian sewage sludge (Figure II-12; Annexe 8), the 13 monitored PAHs were detected in all analyzed samples. The PAHs pattern is similar in the different sludges (Figure II-12), even if some differences of contents can be observed from sludge to sludge. Thus, anthracene and dibenzo[*a*]anthracene have significantly lower contents than the other PAHs, always lower than 100 µg/kg DM. In contrary, phenanthrene, fluoranthene and pyrene are always the most concentrated PAHs in sludge, with contents higher than 100 µg/kg DM. PAHs are rather more concentrated in treated sludges, especially SC, as already observed in a former study (Mailler *et al.* 2014a). Concerning TS and SC, managed through land farming, the three regulated compounds were never measured above the threshold values. Indeed, these molecules were always measured below 800 µg/kg DM, whatever the sludge.

The variability of content observed for PAHs is moderate (50% < CV < 100%) in RS except for dibenzo[*ah*]anthracene for which it is high (CV=114%). Sludge treatments reduce this variability and the coefficients of variability of all PAHs are below 50% in DS, TS and SC.

The RS contents observed in Paris are lower than in China (Cai *et al.* 2007, Zeng *et al.* 2010), Korea (Ju *et al.* 2009) and UK (Jones *et al.* 2014) for all PAHs. Overall, the contents found in Parisian treated sludge in this study (sampling in 2013-2014) are very close from those found in 2011 (Mailler *et al.* 2014a). Furthermore, another recent French study measured comparable contents in various French STPs (Besnault *et al.* 2015). This suggests that PAHs contamination of sewage sludge is rather homogenous in France. The results are also comparable to those from (Aparicio *et al.* 2009) but higher contents were found in digested sludge from UK (Stevens *et al.* 2002).

4.3.4 Phthalates (PAEs)

PAEs were only monitored in 2014 (n=3-7 campaigns, depending on the STP). 4 compounds were monitored including the di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), benzyl butyl phthalate (BBP), di-n-butyl phthalate (DnBP) and diethyl phthalate (DEP). The 4 compounds were found in all samples from RS, CS, DS and TS but BBP was not detected in SC while DnBP and DEP were only detected once in this sludge.

DEHP is present at much higher contents in Parisian sludge than the three other compounds (Figure II-12). Thus, this molecule was measured at a median content of 41,500 µg/kg DM in RS, 70,600 µg/kg DM in CS, 58,100 µg/kg DM in DS, 90,200 µg/kg DM in TS and 68,300 µg/kg DM in SC. BBP, DEP and DnBP are found in the same range as PAHs, with median content of 44.9-144.6 µg/kg DM for DEP, 351.9-1,141.0 µg/kg DM for BBP and 109.3-290.6 µg/kg DM for DnBP. The contents in DS and SC are always lower or similar than in RS for BBP, DEP and DnBP, highlighting a removal close or higher than dry matter. In contrary, DEHP accumulates in sludge throughout the treatment process, resulting in an increase of the content.

For PAEs, RS and CS are the only sludge with enough samples (n=6-7) to estimate the variability of content. The latter is low (CV < 50%) in both sludges, except for BBP which is more variable (55-80%).

In the literature, most studies found these compounds at comparable contents, especially in European countries (Bergé *et al.* 2013, Clara *et al.* 2010, Clarke et Smith 2011, Gibson *et al.* 2005). However, Chinese (Cai *et al.* 2007) - factor 10 for DEP and DnBP - and Spanish (Abad *et al.* 2005, Aparicio *et al.* 2009) - factor 3 for DEHP - sludges appear more contaminated, just like PAHs.

4.3.5 Alkylphenols (APs)

For APs, nonylphenols (NP), octylphenol (OP), nonylphenol monoethoxylate (NP1EO) and diethoxylate (NP2EO), as well as the sum of analyzed nonylphenols ethoxylates (Σ NPEOs), were monitored (Figure II-13). OP, NP and NP1EO were detected in every sludge sample, contrary to NP2EO with an occurrence below 50% in CS, TS and SC.

In RS, NP, NP1EO and NP2EO had a comparable median content, respectively 1,380, 1,720 and 940 µg/kg DM (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). While the repartition and the contents are similar to RS in CS and TS, this is slightly different for DS and SC. In DS and SC, the three compounds have a higher median content (4,520, 3,380 and 1,300 µg/kg DM). This increase of contents results from dry matter and water removals. OP has a comparable content whatever the sludge, with a median content varying between 190 and 609 µg/kg DM depending on the sludge.

The variability of content observed is from relatively low to moderate for these compounds, with CV of 20-60%. This is surprising for DS taking their biodegradability into account and the fact that NP1EO and NP2EO can be degraded in NP during such treatment (Ejlertsson *et al.* 1998, Lu *et al.* 2008). Moreover, very variable removals were observed previously on the same facilities (Mailler *et al.* 2014a), inducing a much higher variability of content in DS, SC and TS.

NP and nonylphenols ethoxylates in sewage sludge have been well studied in the literature, particularly in treated sludge (Annexe 9). Contents available are rather variable, even for one type of sludge, and the contamination of Parisian sludge is in the lower range. In particular, several studies measured these compounds at much higher contents than what is observed in this study (Aparicio *et al.* 2009, Ghanem *et al.* 2007, González *et al.* 2010, Samaras *et al.* 2013), while others at comparable levels (Jones *et al.* 2014, Mailler *et al.* 2014a, Nie *et al.* 2009). For OP, no comparison was found in the literature.

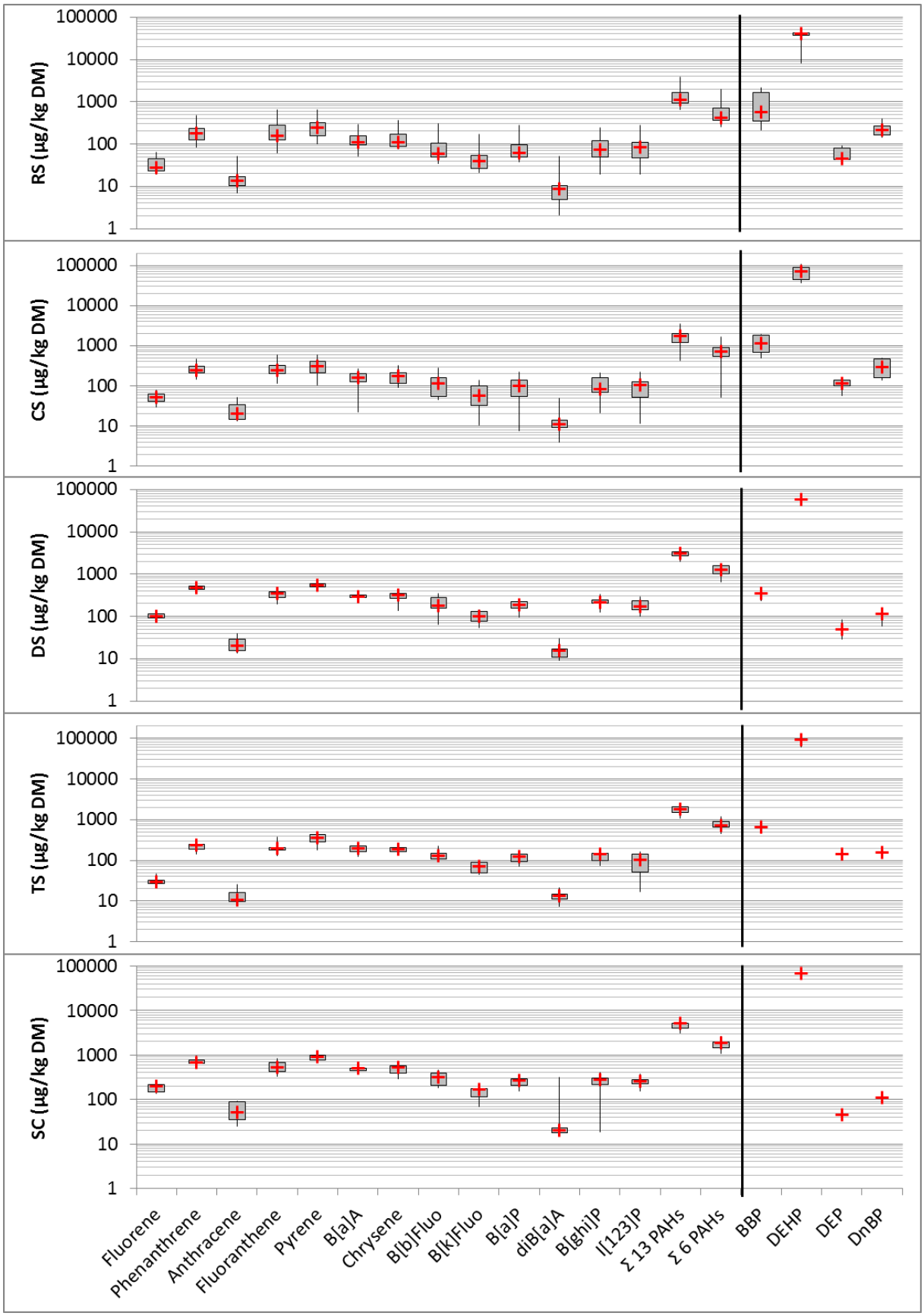


Figure II-12 : PAHs and PAEs contents in Parisian sewage sludges

4.3.6 Linear alkylbenzene sulfonates (LAS)

LAS analyses include analyses of C10, C11, C12 and C13 congeners, as well as the sum of LAS content. LAS, whatever the chain length (C10-C13), were always detected in all types of sludge (Figure II-13). These compounds are measured at very high contents in sludge compared to all the other emerging micropollutants, i.e. about 100-10,000 mg/kg DM.

In RS, C10 is always significantly less concentrated than the others with a median content of 193 mg/kg DM, while C11, C12 and C13 have close median contents of respectively 1,171, 1,484 and 982 mg/kg DM. Similarly to PAHs, the LAS pattern doesn't change with the sludge treatment; the LAS proportions are stable, indicating that the 4 compounds are similarly impacted by the treatments. The pattern observed is in accordance with most of former studies (Aparicio *et al.* 2009, Carballa *et al.* 2007a, Muller *et al.* 2007) with a predominance of C10 in comparison to C11, C12 and C13. Moreover, LAS contents are rather similar or higher in treated sludge compared to RS, indicating that they are not notably eliminated by the processes or at least less than the dry matter. For instance, the median Σ LAS content varies from 4,053 mg/kg DM in RS to 6,224 mg/kg DM in CS, 5,161 mg/kg DM in DS, 7,400 mg/kg DM in TS and 8,821 mg/kg DM in SC.

The variability of contents is low for this group of compounds, with CV between 25 and 35% in RS, 25-50% in CS, 20-25% in DS and 10-40% in TS. In SC, this variability is even lower (< 15%).

LAS are studied for a couple of decades in sewage sludges and the literature available is quite large (Annexe 9). About 20 references were found. In addition, the contents observed are rather variable from study to study, from a mean value of total LAS of 10.7 mg/kg DM in China (Zeng *et al.* 2012) to more than 10,000 mg/kg DM in UK (Holt et Bernstein 1992) and Greece (Pakou *et al.* 2009). However, most studies provided data that are consistent with what is observed in Paris. Furthermore, no data were found for centrifuged and thermally dried sludge for this group of compounds.

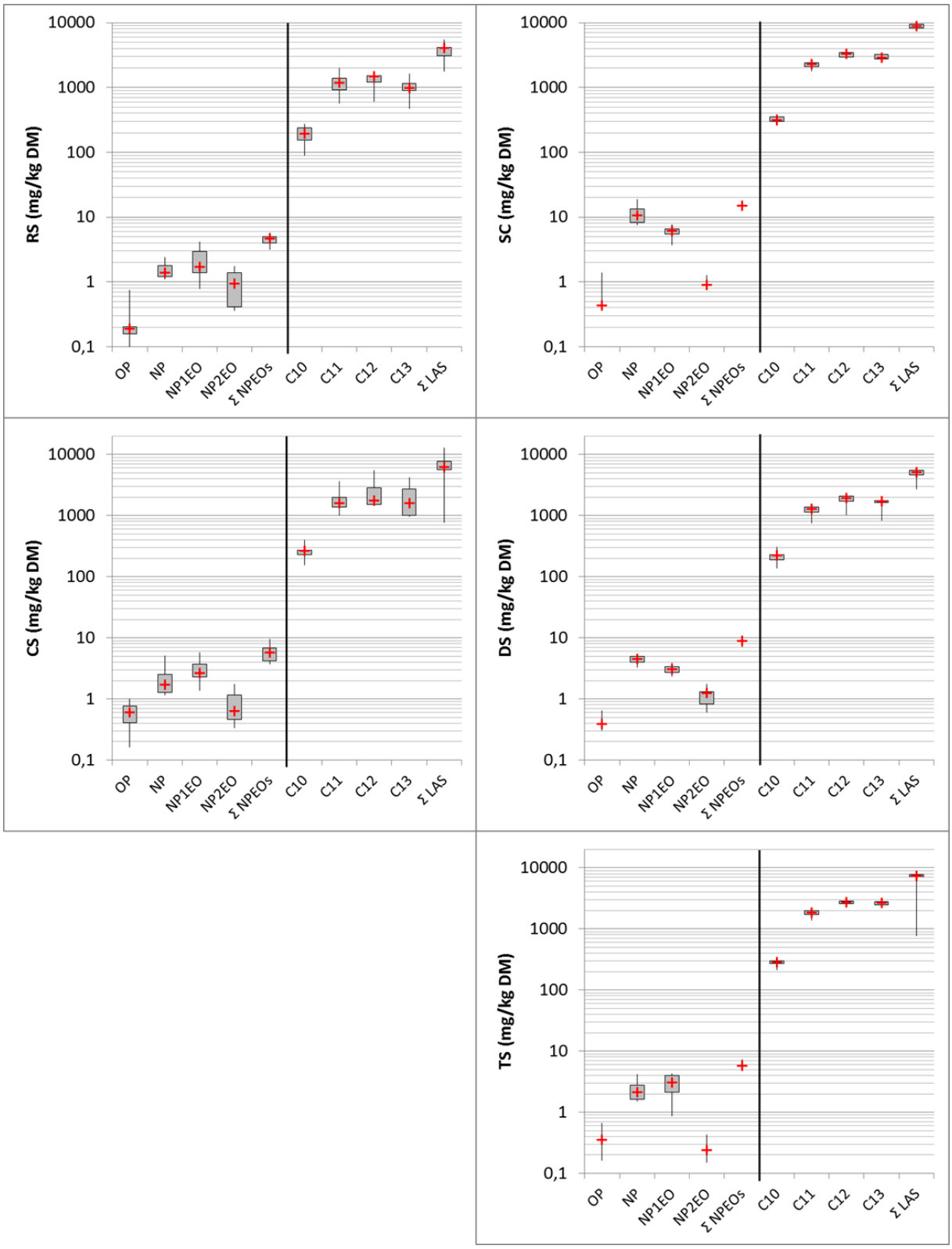


Figure II-13 : APs and LAS contents in Parisian sewage sludges

4.3.7 Polychlorobiphenyls (PCBs)

PCBs (n=20) were only monitored in 2013 (N=3-4 campaigns). Similarly to PAHs, French regulation stated a threshold value (800 µg/kg DM) for the sum of 7 PCBs (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180).

Contents measured in RS for PCBs (Annexe 8) lie in the 10-2,000 µg/kg DM range for individual PCBs. This range is similar to the one for PPHs, PFAs and PAHs. The 7 PCBs from the French regulation are those with the highest contents, leading to a median value of the sum of 518 µg/kg DM, what is below the French threshold value. They represent 60-75% of the total PCBs content in RS. In addition, PCB 101 is the only congener with a median content higher than 100 µg/kg DM (106 µg/kg DM), while other congeners 18, 33, 105, 128, 170, 187, 194, 195, 199, 206 and 209 were measured at a median content below 20 µg/kg DM.

An increase of PCBs content in sludge is observed during sludge treatments, with higher contents observed in DS, CS and SC than in RS. For instance, PCB 101 median contents in CS, DS and SC are respectively 132, 203 and 368 µg/kg DM. SC is the sludge with the highest PCB contents resulting from the reduction of the mass of sludge in digestion and cooking followed by press filtration. This has already been observed within the same STPs (Mailler *et al.* 2014a). Thus, the Σ 7 PCBs content reaches a median value of 2,503 µg/kg DM in SC, what is significantly higher than the threshold value, and the total PCBs content reaches 3,368 µg/kg DM. In contrary, a decrease of content is observed for all PCBs after thermal drying. This phenomenon is stronger for the lighter congeners. This results in lower PCBs contents in TS than in the other sludges, in particular RS. In this type of sludge, the Σ 7 PCBs and Σ 20 PCBs median contents are respectively 304 and 523 µg/kg DM.

Similarly to APs, PCBs are more concentrated in Parisian sludge than in the other studies available (Abad *et al.* 2005, Gibson *et al.* 2005, Ju *et al.* 2009, Muller *et al.* 2007, Stevens *et al.* 2002). In contrary, (Blanchard *et al.* 2004) measured the Σ 7 PCBs in French treated sludge between 120 and 1,930 µg/kg DM. This could suggest a decrease of sludge contamination by these compounds in ten years, as it was previously observed in France for metals (Mailler *et al.* 2014a) or in Sweden for some polybromodiphenylethers and norfloxacin (Olofsson *et al.* 2012).

4.3.8 Micropollutant concentrations in CDW and TDW

All micropollutants monitored in sludges, except PCBs, were also monitored in 2014 in the centrifuged (CDW) and condensed (TDW) waters from centrifugation and thermal drying to identify possible transfer pathways.

Most pollutants (36 on the 50 monitored) were detected in CDW except several PPHs, including carbamazepine, miconazole or sulfamethoxazole. LAS, APs, PAHs and PAEs were detected in all samples. Similarly to sludge, LAS are measured at very high concentrations, lying in the 50,000-250,000 ng/L range. DEHP, DEP and DnBP concentrations are also high (1,000-12,500 ng/L), while BBP, APs and PAHs are quantified at notably lower concentrations (1-1,000 ng/L).

For PPHs, acetaminophen, azithromycin, lidocaine, propranolol and tramadol were systematically detected in CDW (Tableau II-14). In addition, domperidone, fluoroquinolones and verapamil, as well as PFAs, were detected at least ones. These molecules were quantified

at relatively low concentrations (5-2,300 ng/L), in the same range as APs and PAHs, except fluoroquinolones and azithromycin which are measured between 2,000 and 6,000 ng/L.

Regarding the partitioning of compounds in CDW, three cases are encountered. First, acetaminophen, lidocaine and tramadol were only detected in the dissolved phase. It could be assumed that these compounds were initially present in the dissolved phase in RS and not sorbed to dry matter. This is consistent considering their hydrophilic properties (log $K_{OW} < 2.5$). The contamination of CDW for them could be hence due to their high affinity for dissolved phase.

Then, LAS, PAHs, APs, fluoroquinolones and verapamil were only detected in the particulate phase, what is consistent as they are hydrophobic (log $K_{OW} > 4$) or have a great affinity for sorption on particles (Byrns 2001, Gasperi *et al.* 2010, Golet *et al.* 2003, Zhou *et al.* 2013). For these compounds, the contamination of CDW is due to the fraction of TSS lost during centrifugation.

Finally, the remaining detected compounds were found in both dissolved and particulate phase. Thus, for PFA, azithromycin, domperidone, propranolol, OP and PAEs, the contamination of CDW is due to both presence in water and TSS lost.

In TDW, regarding the low concentration of TSS (Tableau II-12), only dissolved concentrations were assessed. PAHs, LAS and most PPHs were not quantified in dissolved phase of TDW. However azithromycin (350-3000 ng/L), lidocaine (64-178 ng/L), tramadol (184-2315 ng/L) and verapamil (< LQ-301 ng/L) were detected in TDW samples. In addition, NP (3400-5350 ng/L), OP (732-2133 ng/L) and PAEs (67-30119 ng/L) were also detected in all TDW samples.

The results from TDW confirm that a very efficient separation of particles and water (thermal drying), doesn’t lead to a complete prevention of the micropollutant transfers with the residual waters, as a fraction of several pollutants is transferred with the dissolved phase.

These results about micropollutants in residual waters from sludge treatment are the first published and are required to understand well the micropollutant transfers in STPs. A deeper analysis of the removal pathways (dissolved and/or particulate fraction) and mass balances will be performed in a second article.

Tableau II-14 : Concentrations measured in centrifuged (CDW) and condensed (TDW) water in 2014 campaigns

Pollutant	CDW 1	CDW 2	CDW 3	TDW 1	TDW 2	TDW 3
	Total concentration (ng/L)			*Dissolved concentration (ng/L)*		
Acetaminophen	*233*	*274*	*424*	<LQ	<LQ	<LQ
Azithromycin	5529	4733	*359*	*350*	*2949*	*408*
Carbamazepine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Cefoperazone	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Ciprofloxacin	<LQ	<LQ	2,283	<LQ	<LQ	<LQ
Domperidone	<LQ	*88*	178	<LQ	<LQ	<LQ
Escitalopram	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Glybencyclamide	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Ivermectine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Lidocaine	*278*	*185*	*94*	*82*	*178*	*64*
Loratadine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Miconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Norfloxacin	<LQ	<LQ	2,066	<LQ	<LQ	<LQ
Ofloxacin	<LQ	<LQ	2029	<LQ	<LQ	<LQ
Propranolol	*407*	*522*	513	<LQ	<LQ	<LQ
Sulfamethoxazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Tramadol	*942*	*1163*	*587*	*515*	*2315*	*184*
Verapamil	<LQ	114	<LQ	<LQ	*301*	*283*
PFOA	8	*5*	<LQ	*5*	*11*	<LQ
PFOS	26	<LQ	24	*29*	*52*	<LQ
OP	278	<LQ	91	2133	1314	732
NP	610	940	590	*3400*	*3800*	*5350*
NP1EO	140	90	220	-	-	-
NP2EO	80	80	230	-	-	-
BBP	396	302	299	186	288	67
DEHP	2939	2816	12493	30119	21630	4080
DEP	1404	2101	1097	1165	1676	445
DnBP	3229	3172		2560	2520	4932
C10	69609	70660	65861	<LQ	<LQ	<LQ
C11	781899	203487	190669	<LQ	<LQ	<LQ
C12	124308	182687	171976	<LQ	<LQ	<LQ
C13	64088	113839	64789	<LQ	<LQ	<LQ
Σ LAS	1039904	570664	493294	-	-	-
Fluorene	10	7	11	<LQ	<LQ	<LQ
Phenanthrene	45	38	37	<LQ	<LQ	<LQ
Anthracene	0,6	0,7	7	<LQ	<LQ	<LQ
Fluoranthene	117	47	607	<LQ	<LQ	<LQ
Pyrene	42	24	28	<LQ	<LQ	<LQ
Benzo[*a*]anthracene	14	9	12	<LQ	<LQ	<LQ
Chrysene	11	3	8	<LQ	<LQ	<LQ
Benzo[*b*]fluoranthene	<LQ	<LQ	5	<LQ	<LQ	<LQ
Benzo[*k*]fluoranthene	6	0,5	2	<LQ	<LQ	<LQ
Benzo[*a*]pyrene	4	2	5	<LQ	<LQ	<LQ
Dibenzo[*a*]anthracene	0,8	<LQ	1,3	<LQ	<LQ	<LQ
Benzo[*ghi*]perylene	5	<LQ	7	<LQ	<LQ	<LQ
Σ 13 PAHs	255	131	734	-	-	-

*LQ in dissolved phase
Dissolved concentration in italics, particulate concentration underlined

Conclusions

The contamination of various types of untreated and treated sewage sludges by a large panel of emerging pollutants (n=70) has been investigated in this paper. Parisian sludges, from two WWTPs treating wastewater from the same catchment, were considered in this paper, which represents 15% of the total mass (DM) of yearly sludge produced in France.

This study presents among the first data for several pharmaceutical compounds (PPHs), such as domperidone, lidocaine or tramadol. It also contributes to complete the database about sludge contamination for different groups of interesting pollutants (perfluorinated acids, phthalates, PAHs, LAS, alkylphenols and PCBs).

LAS are the predominant pollutants with contents ranging from few dozens to several thousands of mg/kg DM. They are by far more concentrated than DEHP (10-100 mg/kg DM), fluoroquinolones (1-100 mg/kg DM) and alkylphenols (APs; 2-20 mg/kg DM). Finally, the remaining compounds (PPHs, PFAs, PAHs, PCBs and PAEs) are less concentrated in sludges, with contents varying between 10 and 1000 µg/kg DM. In addition, a statistical analysis demonstrated the homogeneity of contents for most compounds in raw sludge from Seine Aval and Seine Centre, and in centrifuged sludge from Seine Centre and Seine Grésillons.

A simple and quick assessment of sludge contents allows highlighting the accumulation of some compounds in treated sludge, such as LAS, APs, PAHs, DEHP and PCBs. The increase of content results from dry matter and water removal coupled with a resistance of these compounds to treatment. In contrary, some compounds have lower contents in treated sludges, such as PPHs and PFAs, displaying a good propensity to be eliminated (more than dry matter). These results have to be confirmed by mass balances and flux calculations, and are the subject of a second article.

Then, this paper also presents interesting data of micropollutants in residual waters from two important sludge treatment processes: centrifugation and thermal drying. The presence of different types of molecules at relatively high concentrations in CDW and TDW highlights the transfers that occur within the dissolved phase and the particles released from sludge during these processes. An extended investigation of this issue is realized in a second article, performing a complete analysis of removals and mass flux calculations.

Acknowledgments

This study has been conducted with the OPUR research program and the SIAAP supports. Authors would like to thank the SIAAP, LBE and ISA technical teams for their active participation in sampling and analyses.

List of references

Abad, E., Martínez, K., Planas, C., Palacios, O., Caixach, J., Rivera, J., 2005. Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. Chemosphere 61, 1358-1369.

Aparicio, I., Santos, J.L., Alonso, E., 2009. Limitation of the concentration of organic pollutants in sewage sludge for agricultural purposes: A case study in South Spain. Waste Management 29, 1747-1753.

Arvaniti, O.S., Ventouri, E.I., Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., 2012. Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and

determination of their solid–water distribution coefficients. Journal of Hazardous Materials 239–240, 24-31.

Bergé, A., Cladière, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B., Moilleron, R., 2012. Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols. Env Sci Poll Res Int 19, 3798-3819.

Bergé, A., Cladière, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B., Moilleron, R., 2013. Meta-analysis of environmental contamination by phthalates. Env Sci Poll Res Int, 1-20.

Besnault, S., Choubert, J.-M., Miège, C., Martin Ruel, S., Noyon, N., Esperanza, M., Budzinski, H., Le Menach, K., Dherret, L., Bados, P., Coquery, M., 2015 (submitted). Devenir des micropolluants adsorbables à travers les procédés de traitement des boues. Techniques Sciences et Méthodes.

Blanchard, M., Teil, M.J., Ollivon, D., Legenti, L., Chevreuil, M., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). Environmental Research 95, 184-197.

Bossi, R., Strand, J., Sortkjær, O., Larsen, M.M., 2008. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments. Environment International 34, 443-450.

Byrns, G., 2001. The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants. Water Research 35, 2523-2533.

Cai, Q.-Y., Mo, C.-H., Wu, Q.-T., Zeng, Q.-Y., Katsoyiannis, A., 2007. Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China. Chemosphere 68, 1751-1762.

Carballa, M., Manterola, G., Larrea, L., Ternes, T., Omil, F., Lema, J.M., 2007. Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products. Chemosphere 67, 1444-1452.

Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M., Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. Water Research 38, 2918-2926.

Chipasa, K.B., 2003. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. Waste Management 23, 135-143.

Clara, M., Scharf, S., Scheffknecht, C., Gans, O., 2007. Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. Water Research 41, 4339-4348.

Clara, M., Windhofer, G., Hartl, W., Braun, K., Simon, M., Gans, O., Scheffknecht, C., Chovanec, A., 2010. Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. Chemosphere 78, 1078-1084.

Clarke, B.O., Smith, S.R., 2011. Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. Environment International 37, 226-247.

Craig, P.J., 2003. Organometallic compounds in the environment. John Wiley & Sons.

EC, 1986. Directive of the European Parliament and of the Council n°86/278/EEC establishing a framework for the community action in the field of sewage sludge policy. JO-EU L 181.

EC, 1991. Directive of the European Parliament and of the Council n°91/271/EC establishing a framework for the community action in the field of sewage sludge policy. JO-EU L 135/40.

EC, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. JO-EU L226/1.

Ejlertsson, J., Nilsson, M.-L., Kylin, H., Bergman, Å., Karlson, L., Öquist, M., Svensson, B.H., 1998. Anaerobic Degradation of Nonylphenol Mono- and Diethoxylates in

Digestor Sludge, Landfilled Municipal Solid Waste, and Landfilled Sludge. Environmental Science & Technology 33, 301-306.

Fytili, D., Zabaniotou, A., 2008. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 12, 116-140.

Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert, S., Azimi, S., Chebbo, G., 2010. Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration. Water Research 44, 3065-3076.

Ghanem, A., Bados, P., Estaun, A.R., de Alencastro, L.F., Taibi, S., Einhorn, J., Mougin, C., 2007. Concentrations and specific loads of glyphosate, diuron, atrazine, nonylphenol and metabolites thereof in French urban sewage sludge. Chemosphere 69, 1368-1373.

Gibson, R.W., Wang, M.-J., Padgett, E., Beck, A.J., 2005. Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids. Chemosphere 61, 1336-1144.

Giger, W., Alder, A.C., Golet, E.M., Kohler, H.P.E., McArdell, C.S., Molnar, E., Siegrist, H., Suter, M.J.F., 2003. Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges, and surface waters. Chimia 57, 485-491.

Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C.S., Joss, A., Giger, W., 2005. Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment. Environmental Science & Technology 39, 3981-3989.

Golet, E.M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A.C., Giger, W., 2003. Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil. Environmental Science & Technology 37, 3243-3249.

González, M.M., Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2010. Occurrence and risk assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge from different conventional treatment processes. Science of the Total Environment 408, 563-570.

Harrison, E.Z., Oakes, S.R., Hysell, M., Hay, A., 2006. Organic chemicals in sewage sludges. Science of the Total Environment 367, 481-497.

Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology Letters 131, 5-17.

Holt, M.S., Bernstein, S.L., 1992. Linear alkylbenzenes in sewage sludges and sludge amended soils. Water Research 26, 613-624.

Jia, A., Wan, Y., Xiao, Y., Hu, J., 2012. Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. Water Research 46, 387-394.

Jones, V., Gardner, M., Ellor, B., 2014. Concentrations of trace substances in sewage sludge from 28 wastewater treatment works in the UK. Chemosphere 111, 478-484.

Ju, J.-H., Lee, I.-S., Sim, W.-J., Eun, H., Oh, J.-E., 2009. Analysis and evaluation of chlorinated persistent organic compounds and PAHs in sludge in Korea. Chemosphere 74, 441-447.

Kelessidis, A., Stasinakis, A.S., 2012. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. Waste Management 32, 1186-1195.

Li, W., Shi, Y., Gao, L., Liu, J., Cai, Y., 2013. Occurrence, distribution and potential affecting factors of antibiotics in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. Science of the Total Environment 445–446, 306-313.

Lindberg, R.H., Olofsson, U., Rendahl, P., Johansson, M.I., Tysklind, M., Andersson, B.A.V., 2005a. Behavior of Fluoroquinolones and Trimethoprim during Mechanical, Chemical, and Active Sludge Treatment of Sewage Water and Digestion of Sludge. Environmental Science & Technology 40, 1042-1048.

Lindberg, R.H., Wennberg, P., Johansson, M.I., Tysklind, M., Andersson, B.A.V., 2005b. Screening of Human Antibiotic Substances and Determination of Weekly Mass Flows in Five Sewage Treatment Plants in Sweden. Environmental Science & Technology 39, 3421-3429.

Loganathan, B.G., Sajwan, K.S., Sinclair, E., Senthil Kumar, K., Kannan, K., 2007. Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia. Water Research 41, 4611-4620.

Loos, R., Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D., Gawlik, B.M., 2013. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. Water Research 47, 6475-6487.

Lu, J., Jin, Q., He, Y., Wu, J., Zhang, W., Zhao, J., 2008. Anaerobic degradation behavior of nonylphenol polyethoxylates in sludge. Chemosphere 71, 345-351.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the Total Environment 473–474, 619-641.

Mailler, R., Gasperi, J., Chebbo, G., Rocher, V., 2014. Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. Waste Management 34, 1217-1226.

Mailler, R., Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert-Pawlik, S., Geara-Matta, D., Moilleron, R., Chebbo, G., 2014c. Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? Env Sci Poll Res Int 21, 5379-5390.

Moletta, R., 2008. Méthanisation de la biomasse (Biomass methanisation). Techniques de l'ingénieur (in French).

Muller, M., Combalbert, S., Delgenès, N., Bergheaud, V., Rocher, V., Benoît, P., Delgenès, J.-P., Patureau, D., Hernandez-Raquet, G., 2010. Occurrence of estrogens in sewage sludge and their fate during plant-scale anaerobic digestion. Chemosphere 81, 65-71.

Muller, M., Patureau, D., Balaguer, P., Delgenes, N., Dagnino, S., Delgenes, J.P., Hernandez-Raquet, G., 2007. Assessment of estrogenic and xenobiotic receptor activities in combination with chemical analysis of micropollutants during wastewater biosolids composting, Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial, and Public Synergy, Moncton, New Brunswick, Canada.

Narumiya, M., Nakada, N., Yamashita, N., Tanaka, H., 2013. Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. Journal of Hazardous Materials 260, 305-312.

Neyens, E., Baeyens, J., 2003. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. Journal of Hazardous Materials 98, 51-67.

Nie, Y., Qiang, Z., Zhang, H., Adams, C., 2009. Determination of endocrine-disrupting chemicals in the liquid and solid phases of activated sludge by solid phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1216, 7071-7080.

Nieto, A., Borrull, F., Pocurull, E., Marce, R.M., 2010. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in sewage sludge. Environmental toxicology and chemistry / SETAC 29, 1484-1489.

Olofsson, U., Bignert, A., Haglund, P., 2012. Time-trends of metals and organic contaminants in sewage sludge. Water Research 46, 4841-4851.

Pakou, C., Kornaros, M., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., 2009. On the fate of LAS, NPEOs and DEHP in municipal sewage sludge during composting. Bioresource Technology 100, 1634-1642.

Patureau, D., Delgenes, N., Muller, M., Dagnino, S., Lhoutellier, C., Delgenes, J.-P., Balaguer, P., Hernandez-Raquet, G., 2012. Chemical and toxicological assessment of a full-scale biosolid compost. Environmental Toxicology and Chemistry 31, 2748-2756.

Peysson, W., Vulliet, E., 2013. Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography–time-of-flight-mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1290, 46-61.

Radjenović, J., Petrović, M., Barceló, D., 2009. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. Water Research 43, 831-841.

Ruel, S.M., Choubert, J.M., Budzinski, H., Miege, C., Esperanza, M., Coquery, M., 2012. Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations. Water Science and Technology 65, 1179-1189.

Samaras, V.G., Stasinakis, A.S., Mamais, D., Thomaidis, N.S., Lekkas, T.D., 2013. Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion. Journal of Hazardous Materials 244–245, 259-267.

Schultz, M.M., Higgins, C.P., Huset, C.A., Luthy, R.G., Barofsky, D.F., Field, J.A., 2006. Fluorochemical Mass Flows in a Municipal Wastewater Treatment Facility. Environmental Science & Technology 40, 7350-7357.

Sinclair, E., Kannan, K., 2006. Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment Plants. Environmental Science & Technology 40, 1408-1414.

Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Arvaniti, O.S., Asimakopoulos, A.G., Samaras, V.G., Ajibola, A., Mamais, D., Lekkas, T.D., 2013. Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. Science of the Total Environment 463–464, 1067-1075.

Stevens, J.L., Northcott, G.L., Stern, G.A., Tomy, G.T., Jones, K.C., 2002. PAHs, PCBs, PCNs, Organochlorine Pesticides, Synthetic Musks, and Polychlorinated n-Alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications. Environmental Science & Technology 37, 462-467.

Subedi, B., Lee, S., Moon, H.-B., Kannan, K., 2014. Emission of artificial sweeteners, select pharmaceuticals, and personal care products through sewage sludge from wastewater treatment plants in Korea. Environment International 68, 33-40.

Valo, A., Carrère, H., Delgenès, J.P., 2004. Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 79, 1197-1203.

Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. Science of the Total Environment 429, 123-155.

Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2006. Fate of organotins in sewage sludge during anaerobic digestion. Science of the Total Environment 371, 373-382.

Zeng, L., Wang, T., Ruan, T., Liu, Q., Wang, Y., Jiang, G., 2012. Levels and distribution patterns of short chain chlorinated paraffins in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. Environmental Pollution 160, 88-94.

Zeng, X., Lin, Z., Gui, H., Shao, W., Sheng, G., Fu, J., Yu, Z., 2010. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic carbons in sludges from wastewater treatment plants in Guangdong, China. Environ Monit Assess 169, 89-100.

Zhou, X., Zhang, Y., Shi, L., Chen, J., Qiang, Z., Zhang, T.C., 2013. Partitioning of Fluoroquinolones on Wastewater Sludge. CLEAN – Soil, Air, Water 41, 820-827.

5 Conclusions du chapitre 2

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

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

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

La Figure II-14 synthétise les résultats obtenus lors des deux phases du projet, en fournissant pour chaque polluant ou famille de polluants les gammes de concentrations.

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

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

Au contraire, les résidus pharmaceutiques et les acides perfluorés voient leurs teneurs diminuer au cours du traitement, indiquant qu'ils sont plutôt mieux éliminés que la matière sèche.

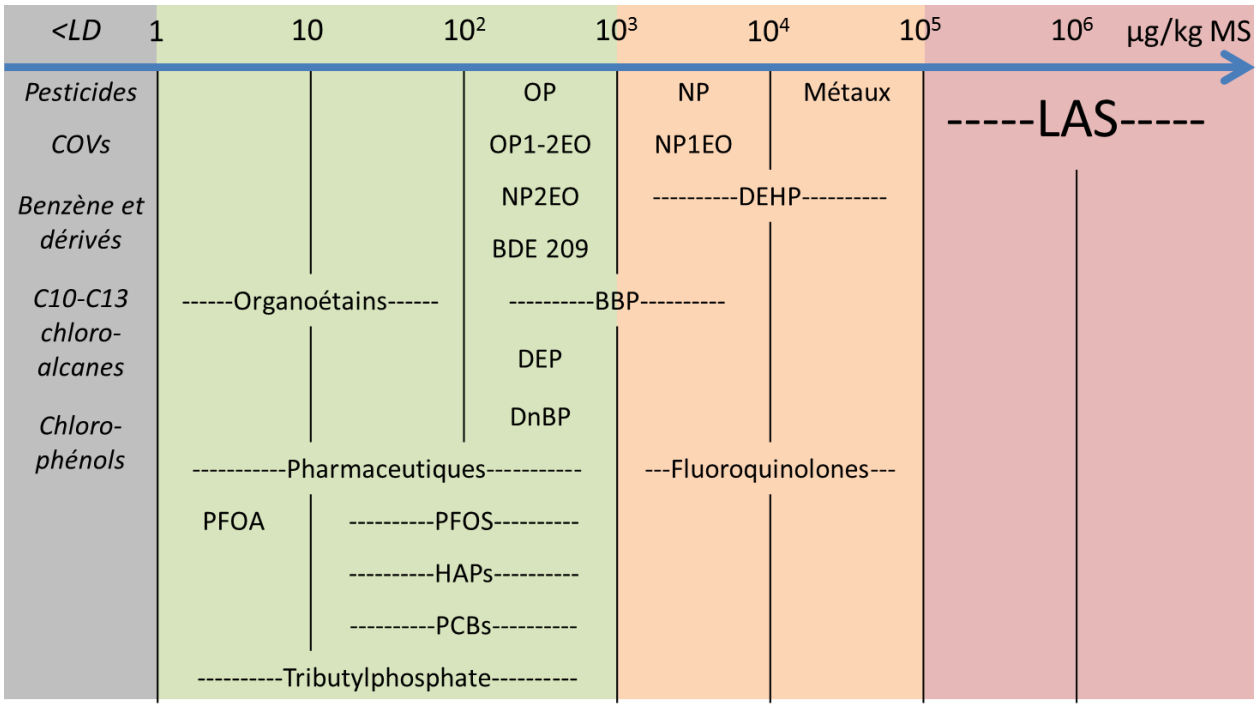


Figure II-14 : Synthèse sur la contamination des BRU parisiennes par les micropolluants prioritaires et émergents

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

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

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

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

Chapitre III : Traitement tertiaire des eaux résiduaires urbaines par charbon actif

1 Introduction

Malgré les traitements conventionnels des eaux usées, de nombreux micropolluants sont présents dans les rejets de STEP (voir chapitre 1). Pour certains, les filières primaires et biologiques permettent de fortement réduire leurs concentrations, tels que les alkylphénols, phtalates, PBDEs ou certains PPCPs (acétaminophène, ibuprofène, parabènes). Pour d'autres, notamment les PPCPs et pesticides, les filières conventionnelles sont peu efficaces.

Afin d'éliminer ces composés dangereux pour l'environnement et l'Homme des rejets de STEP, trois stratégies principales sont envisagées : 1) réduire la contamination à la source, 2) optimiser les traitements existants de STEP et 3) mettre en place une filière tertiaire de traitement, spécifique aux micropolluants. Pour la dernière stratégie, les procédés de traitement au charbon actif sont particulièrement intéressants car ils permettent d'éliminer les composés de l'eau et non de les transformer en sous-produits (oxydation), potentiellement toxiques. De plus, la mise en oeuvre de ce type de traitement semble assez simple et avoir un coût limité (Abegglen et Siegrist 2012).

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

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

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

Afin de répondre à ces différentes problématiques, le chapitre 3 se structure en trois parties principales.

La première partie est une synthèse bibliographique large sur le traitement des eaux par charbon actif. Elle présente tout d'abord ce qu'est le charbon actif et les équilibres d'adsorption en général. Ensuite, son application au traitement des eaux est abordée en faisant un bilan des connaissances sur le processus de sorption et des quelques études s'interessant à son efficacité en STEP.

La seconde partie présente les résultats obtenus lors de l'étude d'un pilote de taille industrielle de traitement au charbon actif par lit fluidisé (pilote CarboPlus®), installé à la STEP de Seine Centre (Colombes, 92). Un panel large de PPHs et autres micropolluants, en plus des paramètres globaux de qualité des eaux, a été suivi pendant 2 ans (2013-2015) sur ce pilote dans différentes configurations opératoires. En particulier, des alkylphénols, analgésiques et anti-inflammatoires, antibiotiques, bêtabloquants, HAPs, hormones, parabènes, pesticides, phtalates, produits de contraste ou substances psychoactives ont été recherchés. Ce suivi s'est effectué dans le cadre d'un partenariat de recherche impliquant le LEESU, la DDP du SIAAP, la société SAUR, l'ISA et le LCPP. En particulier, outre les équipes techniques du SIAAP, de la SAUR et de l'ISA, 3 autres doctorants du LEESU ont été impliqués de près ou de loin dans ce suivi. Dans un premier temps, l'efficacité du pilote avec du CAP a été étudiée (article 5). Cet article présente les abattements pilote pour les paramètres globaux, les PPCPs et les autres micropolluants émergents, ainsi que l'influence de divers paramètres sur les performances.

Article 5 : Study of a large scale powdered activated carbon pilot: removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plants effluents R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet, S. Deshayes, S. Zedek, N. Cartiser, C. Cren-Olivé, V. Eudes, A. Bressy, E. Caupos, R. Moilleron, G. Chebbo, V. Rocher. *Water Research 2015*, 72 (0): 315-330.

Dans un second temps, l'efficacité du pilote avec un autre type de charbon actif (charbon actif micro-grain - CAµG), de taille intermédiaire entre la poudre (< 100 µm) et le grain (> 800 µm), est présentée dans l'article 6. Il présente les abattements pilote pour les paramètres précédemment cités, et compare les performances dans les configurations CAP et CAµG. Il s'intéresse également aux corrélations existant entre l'abattement de l'absorbance UV à 254 nm, du COD et des PPCPs dans les rejets de STEP.

Article 6 : Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plants discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale. R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet, A. Buleté, E. Vulliet, S. Deshayes, S. Zedek, C. Mirande-Bret, V. Eudes, A. Bressy, E. Caupos, R. Moilleron, G. Chebbo, V. Rocher. *Science of the Total Environment 2015*, accepté.

Afin de répondre aux questionnements sur la nature du charbon, l'influence de la matière organique et de l'ajout de coagulant, des tests labo ont été effectués. La troisième partie synthétise l'ensemble des résultats obtenus au cours de ces expériences complémentaires afin de mieux comprendre le processus de sorption des micropolluants. Ainsi, l'article 7 s'intéresse à l'influence des propriétés structurelles des charbons, de la dose de charbon et du temps de contact, de la qualité et de la quantité de matière organique, et de la présence de $FeCl_3$ sur le processus de sorption des résidus pharmaceutiques. Une version anglaise de cet article a également été récemment soumise à la revue Journal of Chemical Environmental Engineering.

Article 7 : Elimination des polluants émergents dans les rejets de STEP - Partie 2 - Etude expérimentale des processus de sorption sur le charbon actif. R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet, C. Derome, A. Buleté, E. Vulliet, A. Bressy, G. Varrault, G. Chebbo, V. Rocher. *Techniques Sciences et Méthodes 2015*, accepté.

2 Synthèse bibliographique

2.1 Théorie de l'adsorption

L'adsorption est un processus physique ou chimique, au cours duquel une substance adsorbée (adsorbat) vient se lier à la surface d'un matériau (adsorbant) par des liaisons qui peuvent être de différentes natures (Meunier et Sun 2003). En termes énergétiques, l'adsorption est un phénomène exothermique alors que la désorption est endothermique.

L'adsorption physique ou physisorption a lieu lorsque les molécules sont liées à la surface solide par des forces de type Van der Waals (essentiellement des liaisons de type hydrogène) et/ou par des forces électrostatiques dues à la polarité de la molécule et la structure ionique de l'adsorbant. Il s'agit d'un phénomène réversible avec des liaisons faibles. Au contraire, l'adsorption chimique ou chimisorption implique des interactions chimiques entre la surface et la molécule, se traduisant par un échange d'électrons, par l'intermédiaire de liaisons de valence ou de covalence. Ce phénomène est peu réversible suite à l'établissement de liaisons fortes (Meunier et Sun 2003).

Il existe différents types de matériaux poreux ayant des propriétés adsorbantes. Dans leur application industrielle, ils peuvent être séparés en quatre grandes familles : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. La famille la plus utilisée est celle des charbons actifs obtenus à partir d'un ensemble assez large de matériaux carbonés comme le bois, le charbon ou la noix de coco (Meunier et Sun 2003). Ces adsorbants sont aussi bien utilisés en phase liquide qu'en phase gazeuse, bien qu'il ne s'agisse pas exactement du même type de charbon pour les deux applications (différence dans la distribution et la taille des pores). Ils sont caractérisés par une surface très poreuse (surface spécifique entre 400 et 2000 m^2/g), permettant une surface de contact très élevée par rapport à l'encombrement du matériau. Cela se manifeste par la présence de macropores (> 50 nm), de mésopores (20-50 nm) et de micropores (< 20 nm), primaires (< 8 nm) et secondaires (8-20 nm), dont la répartition et la taille va influencer le phénomène, puisque les sites d'adsorption se trouvent majoritairement dans la partie microporeuse (méso et micropores), sauf pour les très grosses molécules (Cecchetti 2006). Par exemple, (Ebie *et al.* 2001) ont déterminé la répartition volumique (en %) des pores de trois charbons actifs, le GW-8/20 et le KW-8/16 de Kurare Chemicals (charbons A et C), et le S70 de Mitsubischi Chemicals (charbon B) (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Répartitions de tailles de pores au sein de charbons actifs (Ebie *et al.* 2001)

	0 - 15 nm	15 - 30 nm	30 - 50 nm	50 - 300 nm
Charbon A	76,9 %	11,9 %	3,8 %	7,4 %
Charbon B	41,7 %	32,1 %	6,0 %	20,2 %
Charbon C	23,9 %	65,9 %	8,5 %	1,6 %

2.1.1 Isotherme d'adsorption

L'équilibre d'adsorption se caractérise par des isothermes d'adsorption donnant la répartition du composé entre l'adsorbant et la phase fluide à l'état stable. Il existe différentes allures d'isothermes, décrivant des configurations et des lois d'adsorption différentes. Ces courbes d'équilibre sont déterminées expérimentalement pour chaque composé individuellement, mais il existe plusieurs modèles prédictifs pour les substances (Meunier et Sun 2003) dont les plus connus sont :

- Modèle linéaire, relation linéaire valable pour de très faibles concentrations,
- Modèle de Langmuir, valable pour une surface d'adsorption énergétiquement homogène et les adsorptions monocouche,
- Modèle de Freundlich, valable pour des adsorbants à surfaces hétérogènes,
- Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET), valable pour les adsorptions multicouches.

Le Tableau III-2 donne les relations mathématiques caractérisant les modèles de Freundlich et Langmuir (Meunier et Sun 2003). Ces deux modèles sont les plus utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption des micropolluants en phase liquide (Gupta *et al.* 2011, Hameed *et al.* 2007, Ji *et al.* 2010, Kovalova *et al.* 2013, Nam *et al.* 2014, Nowotny *et al.* 2007, Tahar *et al.* 2013, Yu *et al.* 2008).

Tableau III-2 : Equations des modèles de Freundlich et Langmuir

Modèle de Freundlich	Modèle de Langmuir
$\boldsymbol{q_e = K_F \times C_{dissoute}}^{1/n}$	$q = q_{max} \dfrac{b \times C}{1 + b \times C}$
q = quantité adsorbée (µg/g) ; K_F et 1/n = constantes de Freundlich ; C = concentration dissoute (µg/L) ; q_{max} = quantité maximale adsorbée (µg/g) ; b = constante prenant en compte l'énergie de liaison	

La Figure III-1 montre l'allure de plusieurs isothermes d'adsorption, représentées avec les modèles de Freundlich, Langmuir et linéaire.

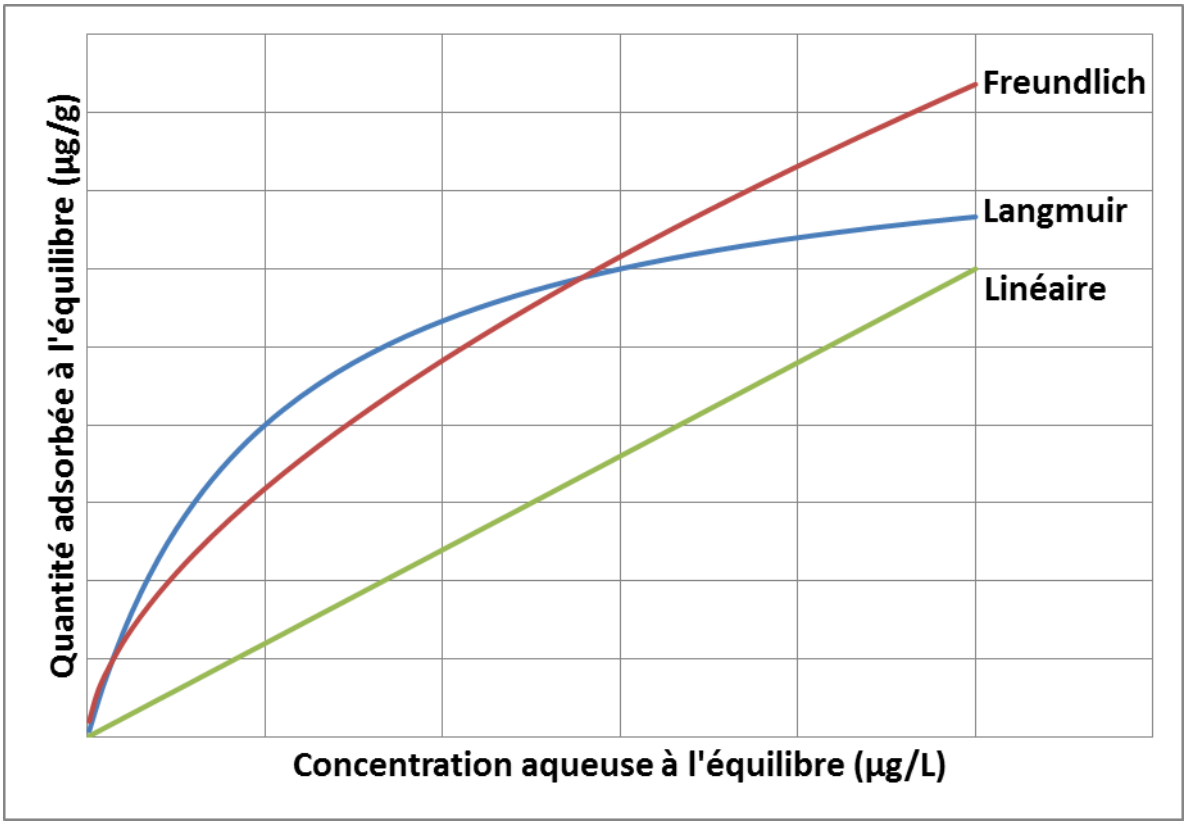


Figure III-1 : Isothermes d'adsorption, représentées avec les modèles de Freundlich, Langmuir et linéaire

Dans le cas de mélanges, il faut également connaître les isothermes de coadsorption, puisque les différents composés n'ont pas nécessairement les mêmes capacités et cinétiques d'adsorption. Certaines molécules seront adsorbées en priorité, d'autres plus difficilement, donnant lieu à une adsorption compétitive. Il faut également ajouter les phénomènes de diffusion interne et externe au sein de l'adsorbant, qui vont impacter la cinétique d'adsorption (Meunier et Sun 2003).

2.1.2 Equilibre et cinétique

Globalement, le modèle de Freundlich convient bien pour définir le comportement des adsorbants vis-à-vis des molécules organiques dans l'eau (Metcalf et Eddy 2003). L'adsorption est alors régit par l'équation suivante :

$$C_{liée}\left[\frac{mg}{L}\right] = C_{CA} \times K_F \times C_{dissoute}{}^{1/n} \; ;$$

Équation III-1

$$q_e[\frac{mg}{mgCA}] = \frac{C_{liée}}{C_{CA}} = K_F \times C_{dissoute}{}^{1/n} \; ;$$

Équation III-2

Dans la littérature, la plupart des travaux de modélisation utilisent les modèles de Freundlich ou Langmuir. (Delgado *et al.* 2012), dans leur revue de l'abattement des composés pharmaceutiques et perturbateurs endocriniens par adsorption sur charbon actif, recensent un ensemble de travaux ayant déterminé les constantes caractérisant ces modèles pour différents composés. Pour l'ensemble des molécules répertoriées, le modèle de Freundlich a été appliqué et validé dans au moins une étude, tandis que le modèle de Langmuir est utilisé plus rarement. Le passage en échelle logarithmique népérien des isothermes de Freundlich (q_e vs $C_{dissoute}$) permet par ailleurs de les linéariser, avec une pente 1/n et d'ordonnée à l'origine ln K_F, facilitant l'exploitation et la comparaison des différents équilibres.

Cependant, les isothermes d'adsorption ne sont pas suffisantes pour dimensionner un adsorbeur, les cinétiques d'adsorption sont également nécessaires afin de déterminer le temps de contact optimal entre adsorbant et adsorbat. Ces courbes s'obtiennent en traçant l'évolution de la concentration en composé en fonction du temps, pour différentes concentrations initiales. Généralement, elles tendent vers une quantité maximale adsorbée qui représente la capacité d'adsorption idéale de l'adsorbant. La cinétique d'adsorption sur matériau microporeux est contrôlée par quatre étapes ayant une importance différente en fonction de la configuration (Meunier et Sun 2003) :

- *Transfert de masse externe (résistance de surface)* : diffusion de la molécule dans le fluide et traversée de la couche limite liquide autour des grains ou particules pour atteindre la surface externe, pouvant intervenir par diffusion moléculaire simple (à travers le fluide et la couche limite) ou par turbulence en cas d'agitation (à travers le fluide),
- *Transfert de masse interne macroporeux* : diffusion interne des molécules à travers les macropores, généralement en phase fluide,
- *Cinétique d'adsorption intrinsèque* : adsorption sur les sites à une vitesse finie, n'influence jamais la cinétique globale car très rapide,

- *Transfert de masse interne microporeux* : diffusion interne des molécules à travers les réseaux microporeux, passage de sites en sites (migration de surface) depuis les zones fortement concentrées en composé jusqu'aux zones faiblement concentrées.

La Figure III-2 représente les différentes étapes de l'adsorption sur particule poreuse (Çeçen et Aktas 2012).

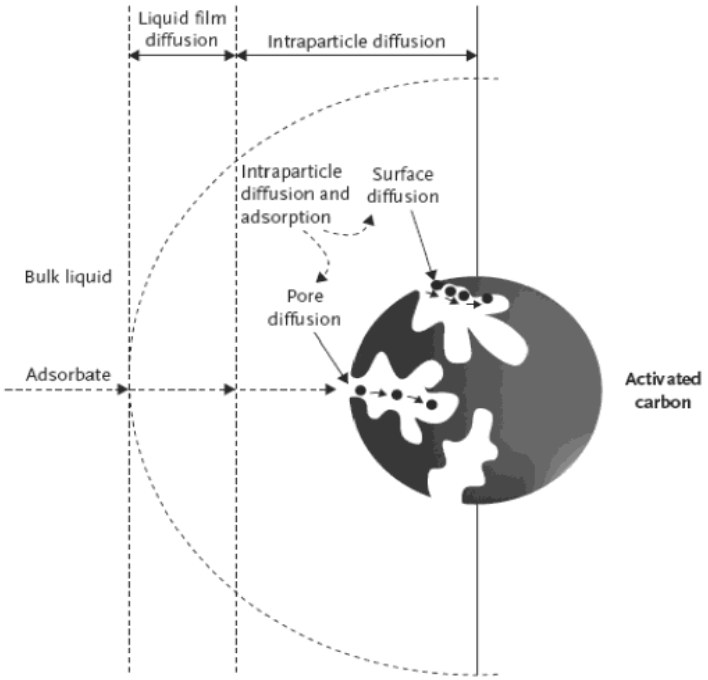


Figure III-2 : Représentation du phénomène d'adsorption et des différentes étapes de la cinétique (Çeçen et Aktas 2012)

Ainsi, seule la première phase dépendra de la configuration du procédé choisi, puisque les trois autres sont internes à l'adsorbant et ne dépendent que des propriétés du charbon et de la molécule. La plupart du temps, la diffusion de surface (transferts microporeux) est reconnue comme l'étape limitante de la cinétique, même si, dans des proportions beaucoup moins importantes, la diffusion dans les pores (transferts macroporeux) contrôle également la cinétique. Cependant, en cas de réaction chimique au moment de l'adsorption, modifiant la nature de la molécule, la cinétique d'adsorption intrinsèque peut devenir l'étape limitante. Ce n'est généralement pas le cas pour l'adsorption des micropolluants en phase aqueuse sur charbon actif (Çeçen et Aktas 2012).

La Figure III-3, tirée de l'étude de (Gupta et al. 2011), illustre la représentation des cinétiques d'adsorption pouvant être réalisées par des expériences en laboratoire.

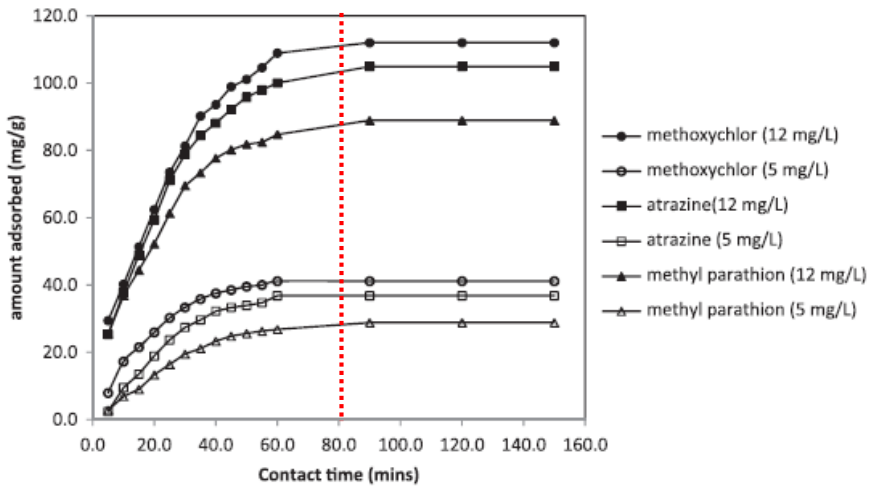


Figure III-3 : Représentation de cinétiques d'adsorption sur charbon actif (Gupta *et al.* 2011)

Le trait en pointillés rouges représente le temps de contact à partir duquel la concentration adsorbée n'évolue plus, il s'agit donc du temps d'équilibre. Pour minimiser la consommation de charbon actif, le choix du temps de contact d'équilibre comme temps de contact opératoire est une bonne solution.

La cinétique d'abattement des micropolluants par le CAP dans l'eau est dominée par la diffusion interne et non par l'adsorption intrinsèque (instantanée) et la diffusion externe. En effet, l'homogénéisation réalisée au sein du réacteur permet une mise en contact permanente des particules et des polluants. Il est alors possible de l'estimer grossièrement à l'aide d'une cinétique de transfert de masse de premier ordre (Équation III-3), plus ou moins réaliste selon le cas (Qiu *et al.* 2009). Cependant des modèles plus complexes, prenant en compte les différentes étapes, ont été développés.

$$v = \frac{-dC}{dt} = k \times (C_0 - C)\ ;$$

Équation III-3

Ainsi, la connaissance des isothermes de Freundlich et des cinétiques d'adsorption permet de déterminer la quantité maximale adsorbée de polluant, et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Ces paramètres permettent de calculer et de choisir les temps de contact et doses de charbon actif injectées pour dimensionner le procédé.

2.2 Adsorption des micropolluants sur le charbon actif

2.2.1 Paramètres influençant l'adsorption des micropolluants

Quel que soit le composé, l'adsorption est un phénomène qui a pour origine les interactions électrostatiques ou non-électrostatiques, elles-mêmes dépendantes de plusieurs paramètres : les propriétés de l'adsorbant (charbon actif), de l'adsorbat (micropolluants) et de la matrice (eaux de STEP). Il faut également ajouter une quatrième catégorie : les conditions opératoires du procédé d'adsorption (Delgado et al. 2012). Une multitude de propriétés de l'adsorbant rentre en jeu au cours de l'adsorption, notamment le volume poreux et la taille des pores, la surface spécifique, la surface externe, la granulométrie, la dureté, la densité apparente, le taux de cendres, les fonctions de surface, l'hydrophobicité, le taux d'humidité, la répartition et la taille des pores (Omlin et Cheseaux 2010). De façon évidente, l'augmentation de la dose

de CAP appliquée permet d'augmenter l'adsorption (Snyder *et al.* 2007). La description de l'ensemble de ces caractéristiques, ainsi que leur influence sur l'adsorption sont données dans Tableau III-3 (Omlin et Cheseaux 2010).

Tableau III-3 : Propriétés du charbon actif influençant l'adsorption (Omlin et Cheseaux 2010)

	Description du paramètre	**Influence sur l'adsorption**
Volume poreux (cm^3/g)	Volume de substance nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'une quantité de solide.	Il est principalement créé par la présence de micro et mésopores. Un volume élevé permet une plus grande capacité d'adsorption (Baudu *et al.* 2001).
Degré d'activation (%)	Taille et répartition finale des pores, peut modifier les propriétés de surface si activation chimique.	Doit être inférieur à 50% pour conserver une microporosité maximale (Baudu *et al.* 2001, Li *et al.* 2002b).
Surface spécifique (m^2/g)	Surface réelle totale du charbon actif en tenant compte de tous les pores.	Plus la surface est grande, plus la capacité d'adsorption l'est. Cependant ce n'est pas un indicateur fiable de l'efficacité d'adsorption (Yu *et al.* 2008).
Surface externe (m^2/g)	Surface apparente tenant uniquement compte des macro et mésopores (exclu les micropores).	En cas d'adsorption multicouches, elle a une influence.
Granulométrie	Répartition de la taille des particules de charbon actif.	Conditionne la vitesse d'adsorption, un grain petit accélère le transfert du polluant vers les sites d'adsorption.
Dureté	Résistance du matériau. Propension à s'éroder ou pas.	Important dans le dimensionnement du système de traitement (colmatage, dépôt, rétro lavage).
Masse volumique apparente (kg/m^3)	Masse de charbon actif contenu dans le volume total apparent du grain ou de la particule.	Valeur élevée indique une bonne qualité de charbon actif.
Taux de cendres (%)	Part de matière inorganique, inerte, amorphe et inutilisable.	Plus il est faible, meilleure est l'adsorption (Delgado *et al.* 2012).
Fonctions de surface	Présence d'hétéroatomes sous forme de groupes fonctionnels à la surface.	Améliore l'adsorption des molécules polaires, gêne les non polaires (Li *et al.* 2002b).
	Charge/Ionisation de la surface.	La présence de charges de surface attirera les charges opposées (Mc Elroy 2005).
Hydrophobicité (mmol/g)	Exprimée par la quantité d'oxygène et d'azote (O+N).	La capacité d'adsorption des micropolluants augmente avec l'hydrophobicité du charbon actif (Quinlivan *et al.* 2005).
Indices de pores	Représentent des tailles de molécules différentes : indices d'iode pour les molécules capables de pénétrer dans les micropores (< 20 Å), de bleu de méthylène pour les mésopores (< 50 Å), de tannin et de mélasse pour les macropores (> 50 Å).	Un indice élevé signifie que le potentiel d'adsorption des molécules concernées est élevé.

En ce qui concerne la taille et la distribution des pores, il semblerait que plus la taille moyenne des pores est petite, plus la capacité d'adsorption est grande, comme le soulignent (Abe *et al.* 1999) pour les alkylphénols. Cela semble cohérent, puisqu'une grande microporosité implique une surface de contact plus élevée et donc un nombre de sites d'adsorption plus important. De plus, il semblerait que ce paramètre ait une influence déterminante sur l'adsorption lorsque la matrice n'est pas de l'eau ultrapure (présence de matière organique) (Ebie *et al.* 2001).

En ce qui concerne les charges de surfaces du charbon actif, le paramètre important à prendre en compte est le Point de Charge Nulle (PZC) du charbon, qui représente le pH auquel sa surface n'est pas chargée. A pH > PZC, la surface sera chargée négativement, et inversement. Un charbon actif ne possédant pas de fonctions de surface ne sera pas affecté par la variation du pH (Mc Elroy 2005).

De même, l'adsorption des molécules va dépendre de leurs propriétés. Ces paramètres sont principalement la structure chimique de la molécule, son poids moléculaire, sa taille, sa solubilité, son hydrophobicité (log K_{ow}), sa polarité, son coefficient de partage (K_D), sa tension de vapeur et sa concentration. (de Ridder *et al.* 2010) ont d'ailleurs modélisé l'adsorption de micropolluants à l'aide de leurs seules propriétés physico-chimiques. En plus des propriétés des molécules, des phénomènes de compétition avec d'autres molécules peuvent également avoir lieu (Omlin et Cheseaux 2010). Selon (Westerhoff *et al.* 2005), l'adsorption sur charbon actif est principalement gouvernée par l'hydrophobicité et peut donc être prédite à l'aide du log K_{ow}. Cependant, certains composés peuvent être chargés à des pH proches de celui des eaux usées, suite à la dissociation ou la protonation de ces groupements fonctionnels. Il s'agit par exemple de composés contenant un groupe carboxyle ou un N-hétérocycle (Delgado *et al.* 2012). La description de l'ensemble de ces caractéristiques, ainsi que leur influence sur l'adsorption sont donnés dans le Tableau III-4 (Omlin et Cheseaux 2010).

Tableau III-4 : Propriétés des molécules influençant l'adsorption (Omlin et Cheseaux 2010)

	Description du paramètre	**Influence sur l'adsorption**
Structure de la molécule	Géométrie de la molécule	La coplanéité et la symétrie augmentent l'adsorption.
	Aromatique vs aliphatique Electrons délocalisés (conjugaison)	La délocalisation d'électron favorise l'adsorption.
	Groupements fonctionnels Sites/groupements d'échanges pour liaison-hydrogène (H-bond)	Les groupements OH, NH_2, SO_2, COOH, les molécules à moins de 6 carbones et les sites de liaison hydrogène : défavorables Les groupements NO_2, NOH, COOR, X, C=O, C=N et les doubles liaisons : favorables
	Charge/Ionisation Polarité/Polarisabilité	L'ionisation d'une molécule (charge) influence fortement son adsorption en fonction des charges de surface du charbon. Une molécule très polaire ou polarisable dans l'eau sera plus difficilement adsorbable qu'une molécule peu polaire.

	Taille de la molécule (nm)	Doit être inférieure à la taille maximale des pores. Une molécule de taille importante sera sorbée lentement, et reciproquement.
	(Cecchetti 2006, de Ridder *et al.* 2010, Delgado *et al.* 2012, Li *et al.* 2002b, Omlin et Cheseaux 2010)	
Poids moléculaire (g/mol)		Plus le poids moléculaire est grand, plus l'adsorption est importante (Cecchetti 2006).
Solubilité dans l'eau (mg/L)	Potentiel à se dissoudre dans l'eau	Moins la solubilité est grande, plus la molécule est adsorbable (Li *et al.* 2002b).
Hydrophobicité log K_{ow}	Hydrophobe (log K_{ow} élevé) ou hydrophile (log K_{ow} faible)	L'hydrophobicité favorise l'adsorption (Ebie *et al.* 2001, Snyder *et al.* 2007).
Coefficient de partage K_D	Représente la capacité d'un composé à s'adsorber sur une phase solide.	Plus le K_D est élevé, plus le composé s'adsorbera.
Tension de vapeur (Pa)	Pression d'équilibre de la partie gazeuse d'un composé en équilibre avec une autre phase de ce même composé. Tendance d'une molécule à passer dans la phase gazeuse.	Plus la tension de vapeur est élevée, moins l'adsorption est efficace (Cecchetti 2006).
Concentration (ng ou µg/L)	Concentration en composé dans l'eau	Plus la concentration est élevée, plus l'adsorption est intense (Knappe *et al.* 1998).
Compétition inter molécules	Présence d'autres molécules adsorbables dans l'eau	Les molécules les plus adsorbables sont adsorbées les premières (Cecchetti 2006).

La présence de groupements fonctionnels peut favoriser l'adsorption. Plus une molécule est substituée, plus ses groupements auront un impact sur l'adsorption. Ainsi, la substitution multiple par des halogènes, rendra la molécule plus adsorbable que la substitution simple (Cecchetti 2006).

La polarité des molécules est un paramètre très important. De façon générale, une meilleure adsorption des molécules polaires par adsorbant polaire et reciproquement est attendue (Meunier et Sun 2003). L'eau étant elle-même fortement polaire, les molécules peu polaires (hydrophobes) sont facilement adsorbées sur le charbon actif, alors que les molécules polaires (hydrophiles) ont une plus grande affinité avec l'eau et sont relativement moins adsorbables. Ainsi, le rapport de l'OFEV sur les essais pilotes de traitement au CAP des micropolluants dans les eaux usées conclut que la polarité doit être fortement considérée pour déterminer et expliquer l'efficacité de traitement (Margot *et al.* 2011).

Enfin, la qualité physico-chimique de l'eau va également fortement influencer les processus de soprtion. Parmi ces paramètres, la présence de matière organique, le pH ou la température (Delgado *et al.* 2012) peuvent affecter la soprtion. La description de l'ensemble de

ces caractéristiques, ainsi que leur influence sur l'adsorption sont données dans le Tableau III-5 (Omlin et Cheseaux 2010).

Tableau III-5 : Propriétés de la matrice influençant l'adsorption (Omlin et Cheseaux 2010)

	Description du paramètre	Influence sur l'adsorption
Matière organique (MO)	Présence ou non de MO dans l'eau	Concurrence les micropolluants par deux mécanismes : obstruction des pores et adsorption compétitive (Ebie *et al.* 2001, Ternes *et al.* 2002b).
pH	pH > ou < PZC	Influence certains composés : les acides sont mieux adsorbés à pH acide, les bases à pH basique (de Ridder *et al.* 2010).
Température (°C)	Température du milieu	L'adsorption étant exothermique, une température élevée la défavorise (Meunier et Sun 2003).
Ionisation ou alcalinité	Présence d'ions dans l'eau peut modifier les interactions électrostatiques et la solubilité	Présence de forces répulsives entre l'adsorbant et le composé : ionisation favorise l'adsorption. Présence de forces attractives entre l'adsorbant et le composé : ionisation défavorise l'adsorption (Badot et Crini 2007). Favorise l'adsorption de certains composés (ex : triclosan et bisphénol A) (Bautista-Toledo *et al.* 2005, Behera *et al.* 2010).

Concernant le pH, ce paramètre va avoir une influence sur certains contaminants et/ou adsorbants (voir précédemment) dont certains groupements fonctionnels peuvent se dissocier (perte d'un ou plusieurs atomes) ou se protoner. Afin de quantifier l'impact de ce phénomène sur l'hydrophobicité, le coefficient log D peut etre calculé à partir du log K_{ow}. Ce coeffcient prend en compte la forme ionique et non ionique du composé (de Ridder *et al.* 2010). Le log D peut être déterminé en utilisant les équations définies par (Schwarzenbach *et al.* 2003) et présentées dans le chapitre 1 (Équation I-6). Le Tableau I-5 (chapitre 1) donne le log K_{ow} et le K_D de différents micropolluants organiques.

Pour les composés neutres (non chargés), le log D et log K_{ow} sont égaux. Lorsque la molécule se charge positivement ou négativement, le log D devient infiérieur au log K_{ow} (de Ridder *et al.* 2010).

Les paramètres opératoires peuvent également influencer l'adsorption des micropolluants. Deux d'entre eux ont une influence plus significative que les autres : le temps de contact et la dose de CAP. Dans une moindre mesure, la dose de coagulant et l'âge du CAP ont également une influence. Si le temps de contact est court (quelques minutes), les molécules à cinétique d'adsorption lente peuvent ne pas avoir été correctement adsorbées. Au contraire, un temps de contact trop élevé est inutile puisque cela entraînerait un sur-dimensionnement du réacteur. De même, la dose de CAP est primordiale, variant dans la littérature de 5 à 30

mgCAP/L. D'où l'intérêt de connaître les capacités d'adsorption des différents polluants sur le charbon sélectionné afin d'affiner la dose. Selon (Margot *et al.* 2011), l'ajout de coagulant a une influence positive sur l'adsorption des micropolluants et la dose injectée est un paramètre important, même si les mécanismes précis ne sont pas encore bien définis. L'augmentation de la dose de coagulant permet d'améliorer le phénomène, même si ce n'est pas linéaire et simple. Enfin, l'âge du CAP peut etre considéré. Si celui-ci est trop faible, le CAP ne sera pas saturé en polluants (sous-utilisation). A un âge élévé, l'efficacité du procédé risque d'être impactée du fait de la saturation des charbons et des phénomènes de désorption peuvent apparaître (Margot *et al.* 2011).

2.2.2 Focus sur la compétition avec la matière organique

Plusieurs études ont montré que la sorption de la MO rentrait en compétition avec celle des micropolluants. Elle peut être adsorbée simultanément, diminuant ainsi les capacités d'adsorption du charbon actif (Delgado *et al.* 2012). Cependant, seulement quelques études ont quantifié cette compétition, et la plupart ont été réalisées avec de la matière organique naturelle (MON), très différente de celle contenue dans les eaux usées (Ebie *et al.* 2001, Nowotny *et al.* 2007, Pelekani et Snoeyink 1999, Pernet-Coudrier *et al.* 2008, Snyder *et al.* 2007, Ternes *et al.* 2002a, Yu *et al.* 2008). Néanmoins, ces études ont démontré que la concentration, la nature de la MO (composition chimique, adsorbabilité, taille), ainsi que la taille et de la distribution des pores du charbon actif (degré d'activation) avait une forte influence sur cette adsorption compétitive (Knappe 2004, Newcombe *et al.* 1997). Il existe deux mécanismes de compétition : la compétition directe pour les sites d'adsorption et le blocage des voies d'accès aux sites par la MO (Ebie *et al.* 2001, Snyder *et al.* 2007). (Ebie *et al.* 2001) ont montré que certains composés organiques (halogénés), se sorbent au niveau des micropores (< 20 Å) alors que la MO se fixerait dans les mésopores voire macropores (20-100 Å). De plus, (Pelekani et Snoeyink 1999) ont montré que la majorité de la MO accède à une fraction des micropores secondaires (8-20 Å) mais n'arrive pas jusqu'aux micropores primaires (< 8 Å). Le mécanisme dominant dépend de la distribution et de la taille des pores. Lorsque les sites d'adsorption des molécules se trouvent au niveau de micropores, le mécanisme principal de compétition serait le blocage des pores. Quand les sites d'adsorption correspondent à des macropores, auxquels les deux peuvent accéder, la compétition de sites serait dominante (Pelekani et Snoeyink 1999).

En fait, il semblerait que ces mécanismes dépendent de la taille de la MO, les molécules de faibles poids moléculaires entrant plutôt en compétition directe avec les micropolluants alors que les molécules de tailles et de poids plus importants induisent plutôt un blocage des pores. Une faible concentration de ce type de MO est suffisante pour perturber l'adsorption de micropolluants (Newcombe *et al.* 1997). Il faut également prendre en compte la quantité de MO. En effet, (Kilduff et Wigton 1998) ont montré qu'à de faibles quantités le mécanisme principal de réduction de l'adsorption était la compétition de sites, mais qu'à des temps de contact plus élevés, le blocage prenait le dessus. Pour la plupart des eaux, le blocage des pores serait le phénomène prédominant dans la réduction d'adsorption, contribuant selon le charbon actif, le polluant et la concentration d'équilibre, à 10-99% de la réduction de capacité d'adsorption (Ebie *et al.* 2001). (Pelekani et Snoeyink 1999) démontrent à titre d'exemple que l'adsorption de l'atrazine est plus affectée par le blocage des sites d'adsorption par la MO que par la compétition de sites. Ainsi, la sélection de charbons actifs avec une distribution large de tailles de pores, notamment un pourcentage conséquent de macro et mésopores (> 20 Å), contribuerait à atténuer le phénomène de blocage et donc à améliorer l'adsorption des micropolluants (Ebie *et al.* 2001).

Le rapport de (Charles 2005) sur la traitabilité des pesticides par adsorption sur charbon actif a également montré que la MO avait un impact néfaste significatif en testant des eaux de surface (forte présence de MO) et des eaux souterraines (faible présence de MO), et que cette influence variait en fonction de la molécule. Par exemple, le mécoprop et l'acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique (MCPA) semblent beaucoup plus impactés par la compétition avec la MO que la dieldrine ou la métamitrone.

Plusieurs études ont porté sur l'adsorbabilité des différentes composantes de la MO, afin de déterminer lesquelles sont responsables de la compétition avec les micropolluants. (Sugiura *et al.* 1997) ont étudié l'effet de 7 composés organiques censés bien correspondre à la fraction de MO à faible poids moléculaire retrouvée dans les eaux naturelles, et ont montré qu'ils induisaient tous une réduction de l'adsorption du 2-méthylisobornéol (MIB) sur charbon actif, avec l'effet le plus important pour l'acide humique testé. Ce résultat a été confirmé pour les acides humiques de faibles poids moléculaires (Kilduff et Wigton 1998), suggérant que la MO se fixe sur les sites à haute énergie d'adsorption baissant le nombre de sites disponibles pour les molécules ayant une affinité pour ces mêmes sites. De façon plus générale, la dépendance du phénomène de compétition à la taille des composés compétiteurs et à la répartition des volumes poreux a été démontrée (Ebie *et al.* 2001, Pelekani et Snoeyink 1999).

Enfin, à ce jour, très peu de données sont disponibles sur l'influence de la chimie de surface du charbon actif (présence de groupements fonctionnels) sur l'adsorption de micropolluants en présence de MO.

Le blocage des pores et la compétition directe des sites interviennent simultanément, mais leur importance varie en fonction des caractéristiques de la MO et des micropolluants, et de la taille et distribution des pores. Le blocage de pores intervient lorsque l'adsorption a lieu dans des pores inaccessibles à la MO (pores trop petits), alors que la compétition de site intervient majoritairement lorsque l'adsorption a lieu dans des pores accessibles aux deux. Ainsi, pour un charbon actif avec une répartition large de tailles des pores, les deux mécanismes sont observés, même s'il semblerait que cela permette de diminuer l'impact de la MO sur l'adsorption de micropolluants par rapport à une répartition de pores plus sélective.

2.2.3 Adsorbabilité des micropolluants

a) Adsorbabilité globale

Les molécules préférentiellement adsorbées sont de haut poids moléculaire, présentent une hydrophobicité élevée (log K_{ow} > 4), ainsi que certains groupements fonctionnels, pouvant notamment créer des liaisons hydrogène. A cela il faut ajouter la polarité, car les molécules polaires seront bien adsorbées par des adsorbants polaires et inversement, ainsi que le pH, puisque l'acidité augmente l'adsorption des acides et la basicité celle des bases.

De façon générale, les groupes de polluants organiques adsorbables sur charbon actif incluent les pesticides, herbicides, solvants aromatiques, les cycles polynucléaires, les cycles et solvants chlorés, les acides aliphatiques et aromatiques de haut poids moléculaire, les amines et amines aromatiques de haut poids moléculaire, les fuels, esters, éthers, alcools, surfactants et colorants organiques solubles (Çeçen et Aktas 2012). Au contraire, les molécules à faible poids moléculaire et polarité forte, telles que certains amines, les nitrosamines, les glycols et certains éthers, sont plus difficilement adsorbables sur charbon actif (Çeçen et Aktas 2012). Le Tableau III-6 donne des exemples de molécules adsorbables.

Tableau III-6 : Exemples de molécules adsorbables par le charbon actif (Çeçen et Aktas 2012)

Groupe de molécules adsorbables	Exemples de molécules adsorbables
Aromatiques	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène
Aromatiques polynucléaires	Naphtalène, Anthracène, Biphényles
Aromatiques chlorés	Chlorobenzène, Biphényles polychlorés
Phénols	Phénol, Crésol, Chlorophénols, Nitrophénols
Hydrocarbonés lourds	Gazole, Kérosène
Aliphatiques chlorés	Trichloroéthylène, Tétrachlorure de carbone
Acides aliphatiques et aromatiques	Goudron acide, acides benzoïques
Cétones, esters, éthers, alcools	Hydroquinone, Polyéthylène glycol
Surfactants	Alkylbenzènes Sulfonates
Colorants organiques solubles	Bleu de méthylène, Indigo carmine

Dans leur livre sur l'utilisation du charbon actif en traitement des eaux, (Çeçen et Aktas 2012) dressent un tableau donnant les potentialités de traitement des différents groupes de polluants par adsorption. Il en ressort que la plupart des polluants organiques sont bien abattus par adsorption. Ils affirment également qu'un charbon actif fonctionnant en mode biologique (le charbon a un âge > 20-30 jours, permettant un traitment biologique) est moins efficace qu'un charbon jeune (âge < 7 jours) ne fonctionnant qu'en mode adsorption. Le Tableau III-7 résume l'adsorbabilité de différents groupes de polluants sur le charbon actif.

Tableau III-7 : Adsorbabilités attendues pour différentes familles de polluants selon les modes de fonctionnement du charbon actif (Çeçen et Aktas 2012)

Groupe de polluants	Elimination attendue par adsorption
Composés organiques volatils (COVs)	Faible à bon
Trihalométhanes	Bon
Hormones	Bon
Pesticides	Moyen à excellent
Résidus pharmaceutiques	Moyen à excellent
Perturbateurs endocriniens	Bon
Hydrocarbones chlorés	Moyen à excellent
Métaux lourds	Très faible à bon*

*Selon le type et les conditions

Ces adsorbabilités sont confirmées pour les pesticides par le rapport de (Charles 2005) qui, à l'aide d'expériences laboratoires, a montré que les pesticides ayant une forte affinité à s'adsorber sur charbon actif (CAP ou CAG) étaient facilement traitables par adsorption même si les doses de CAP requises pour chaque molécule varient.

b) Estimation de l'adsorbabilité à l'aide des constantes de Freundlich

La détermination des isothermes de Freundlich et de leurs paramètres permet de simplement comparer l'adsorbabilité des molécules aux différentes concentrations initiales. En effet, la représentation logarithmique de l'équation de Freundlich (Équation III-4) permet de facilement comparer les molécules et de déterminer les paramètres de l'équation.

$$q_e = K_F \times C^{1/n} \rightarrow \ln q_e = \frac{1}{n} \times \ln C + \ln K_F \ ;$$

Équation III-4

En prenant deux molécules A et B ayant des isothermes d'adsorption différentes, on peut donc les comparer simplement en termes d'adsorbabilité (Tableau III-8).

Tableau III-8 : Comparaison des adsorbabilités en fonction des paramètres de Freundlich

Configuration des paramètres de Freundlich		Adsorbabilité
$K_{F,A} > K_{F,B}$	$1/n_A > 1/n_B$	A toujours plus adsorbable que B
$K_{F,A} < K_{F,B}$	$1/n_A < 1/n_B$	B toujours plus adsorbable que A
$K_{F,A} > K_{F,B}$	$1/n_A < 1/n_B$	A plus adsorbable que B jusqu'à intersection
$K_{F,A} < K_{F,B}$	$1/n_A > 1/n_B$	B plus adsorbable que A jusqu'à intersection

Le point d'intersection des courbes est obtenu à la concentration donnée par l'Équation III-5.

$$C_{eq} = e^{\ln K_A - \ln K_B / 1/n_B - 1/n_A} \ .$$

Équation III-5

Par exemple, (Yu *et al.* 2008) ont comparé les isothermes de plusieurs micropolluants et ont pu les classer par affinité d'adsorption sur un même charbon actif (Figure III-4). Dans cette étude, les isothermes du naproxène, de la carbamazepine et du nonylphénol ont été déterminées expérimentalement, alors que d'autres sont issues de la littérature.

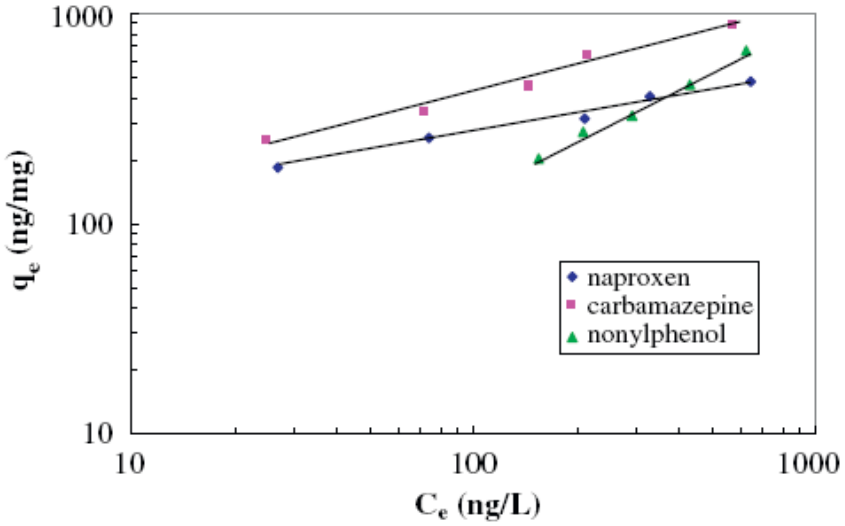


Figure III-4 : Isothermes d'adsorption tirées de l'étude de (Yu *et al.* 2008)

D'après le raisonnement précédent, en considérant un intervalle de concentration entre 1 et 1 000 ng/L, on obtient une adsorbabilité de la carbamazépine supérieure aux deux autres. Le nonylphénol est le moins adsorbable, jusqu'à une concentration d'environ 350 ng/L, où il devient la seconde molécule la plus adsorbable. En extrapolant les isothermes, la courbe du nonylphénol croise les deux autres (1/n plus grand) puis les dépassent à 0,35 et 1,25 µg/L,

devenant le composé le plus adsorbable devant la carbamazépine. Dans cette gamme de concentration, le composé le plus hydrophobe est bien celui qui s'adsorbe le plus. Ces résultats montrent bien qu'en fonction de la gamme de concentrations et des paramètres de Freundlich (K_F et 1/n), les molécules les plus adsorbables ne sont pas toujours les mêmes. Ainsi, la connaissance des paramètres de Freundlich peut nous permettre d'anticiper l'adsorbabilité des molécules à traiter.

Bien que les constantes d'adsorption de Freundlich dépendent beaucoup du couple adsorbant/adsorbat, le Tableau III-9 présente différentes valeurs de ces constantes pour certains micropolluants (Delgado *et al.* 2012).

Tableau III-9 : Quelques valeurs des constantes de Freundlich déterminées dans la littérature

Molécule	Matrice	Charbon actif	Etude	K_F	1/n
Carbamazépine	Eau souterraine	CAG issu de charbon	(Ternes *et al.* 2002b)	90	0,22
	Eau ultrapure		(Yu et al. 2008)	57,56	0,43
Triclosan	Eau ultrapure	CAG issu de charbon	(Behera et al. 2010)	3,03	1,61
Diclofénac	Eau souterraine	CAG issu de charbon	(Ternes *et al.* 2002b)	36	0,21
	Eau ultrapure			141	0,19
Ibuprofène	Eau ultrapure 25°C	CAP issu de liège	(Mestre et al. 2007)	44,4	0,596
	Eau ultrapure 30°C		(Mestre et al. 2009)	69,3	0,446
Atrazine	Eau ultrapure	CAP de marque Norit®	(Ding et al. 2005)	26,5	0,409
Bisphénol A	Eau traitée	CAG issu de charbon	(Choi et al. 2005)	184	0,097
Nonylphénol				211	0,122
	Eau ultrapure	CAG issu de noix de coco	(Yu et al. 2008)	2,49	0,87

Néanmoins, ces valeurs ne sont pas exploitables si les conditions opérationnelles (type de charbon, doses, type d'eau, etc.) ne sont pas les mêmes. Elles permettent simplement pour un même charbon de comparer rapidement les polluants. Ainsi, le triclosan et le nonylphénol semblent être les molécules au plus fort potentiel pour l'adsorption (1/n élevés), alors que le diclofénac et la carbamazépine semblent être relativement moins adsorbables.

c) Estimation à l'aide des propriétés physico-chimiques des molécules

L'analyse des propriétés physico-chimiques influençant l'adsorption donne une idée des molécules sensibles au CAP, sans pour autant avoir à réaliser les isothermes. Si

l'hydrophobicité a été précédemment identifiée comme étant un paramètre crucial dans l'adsorption des micropolluants de l'eau, il faut néanmoins considérer quelques autres propriétés importantes telles que le poids moléculaire et la structure de la molécule (groupements fonctionnels et géométrie). Dans leur rapport pour l'Ecole Polytechnique de Lausanne de mai 2010, (Omlin et Cheseaux 2010) ont essayé de classer 21 micropolluants selon ces considérations, le Tableau III-10 résume les propriétés utilisées pour sept d'entre eux.

Tableau III-10 : Différentes propriétés de quelques substances à adsorber (Omlin et Cheseaux 2010)

Molécule	Famille	Log K_{ow}	Poids moléculaire	Structure
Bézafibrate	Régulateur lipidique	4,25	361,82	COOH
Clarithromycine	Antibiotique	3,16	747,95	
Diclofénac	Analgésique	4,51	296,15	COOH
Gabapentine	Anti épileptique	-1,10	171,24	NH_2, COOH
Iohéxol	Produit de contraste	-3,05	821,14	
Mécoprop	Herbicide	3,13	214,65	COOH
Triclosan	Biocide	4,76	289,54	Cl, symétrie

D'après le Tableau III-10, la gabapentine devrait être difficilement adsorbable étant donné son faible poids moléculaire, son log K_{ow} et la présence de groupements défavorables à l'adsorption (NH_2 et COOH). Au contraire, le triclosan devrait bien s'adsorber étant donné son caractère hydrophobe (log $K_{ow} > 4$), la présence d'halogènes (Cl), la symétrie de sa structure et un poids moléculaire moyen. Un constat similaire est observé pour la clarithromycine qui a un poids moléculaire élevé et un log K_{ow} moyen. Pour les autres molécules il est plus difficile de prédire leur adsorption. L'iohéxol, malgré son haut poids moléculaire, devrait avoir du mal à s'adsorber étant donné son caractère fortement hydrophile. Ces hypothèses ont été confortées par les résultats du programme « Stratégie Micropoll » (Boehler *et al.* 2012, Margot *et al.* 2013). Cependant, tout comme pour l'estimation à l'aide des paramètres de Freundlich, ces hypothèses sont à vérifier à l'aide d'expériences.

De même, la société Lenntech, spécialiste du traitement de l'eau partenaire de l'Université de Delft (Pays-Bas), dresse sur son site internet une liste de produits chimiques potentiellement adsorbables sur charbon actif, d'après leurs propriétés physico-chimiques (solubilité, poids moléculaire, hydrophobicité, etc.) ; cette liste n'intègre pas les produits pharmaceutiques et cosmétiques. Dans les catégories d'adsorbabilité potentielle « forte » voir « très forte », on retrouve notamment la majorité des pesticides/insecticides/herbicides, plusieurs phtalates (DEHP, DEP, DBP), plusieurs HAPs (anthracène, naphtalène et chrysène), beaucoup de produits chlorés (tétrachloroéthylène, les chlorobenzènes, les dichlorophénols, les chlorotoluènes, tétrachlorure de carbone, etc.), et d'autres produits chimiques (benzène, ozone, toluène, xylènes, etc.). Au contraire, dans les catégories d'adsorption potentielle « modérée » voire « faible », on retrouve quelques substances prioritaires, notamment le glyphosate, le chloroforme et le 1,2-dichloroéthane, mais aussi divers produits chimiques comme l'acide acétique, le propylène ou l'urée (site web Lenntech). Le Tableau III-11 présente les différents groupes de molécules classés selon leur adsorbabilité potentielle, d'après leurs propriétés et le retour d'expérience, les substances prioritaires ainsi que d'autres substances pertinentes pour le traitement tertiaire des micropolluants par adsorption sont en gras.

Tableau III-11 : Adsorbabilité de certains pesticides et autres micropolluants (site web Lenntech)

Adsorbabilité potentielle	Famille	Composés
Très forte	Pesticides	2,4-D / **Alachlore** / **Aldrine** / Atrazine / **DDT** / **Déséthylatrazine** / **Dieldrine** / **Diuron** / **Endosulfan** / **Endrine** / Isoproturon / Mécoprop / **Simazine** / **Pentachlorophénol** / MCPA / Propazine / Linuron / Terbutryne / **Isodrine** / Bentazone / Cyanazine / Bromacil / Azinphos-éthyl / Déisopropylatrazine / Lindane / Malathion / Métazachlore / Monuron / Parathion / Triclopyre
	Polluants prioritaires	**Anthracène** / **Naphtalène** / **Tétrachloroéthylène** / **Hexachlorobenzène** / **Hexachlorobutadiène** / **DEHP**
	Autres chimiques	**Xylène** / **Chrysène** / Méthylnaphtalène / 2.2-Bipyridine / Biphényle / Bromodichlorométhane / Butylbenzène / Ethylbenzène / 1.3.5-Triméthylbenzène / Nitrobenzène / Chlorobenzènes / 2-Chlorophénol / Dichlorophénols / Nitrophénols / Chlorotoluènes / Bromophénols / Hypochlorite de calcium / Carbofurane / Hexane / Isooctane / 2-Méthylbutane / Chlore / Dioxyde de chlore / Ozone / Crésol / Cyclohexane / DBP / DEP
Forte	Pesticides	Chlorotoluron
	Polluants prioritaires	**Tétrachlorure de carbone** / **Trichloroéthylène**
	Autres chimiques	**Benzène** / **Toluène** / Styrène / Phénol / Bromoforme / Acide benzoïque / Chloropropane / 1.2-Dichloropropane / Dibromo-3-chloropropane / 1.2-Dichlorométhane / Alcool de benzyl / bis(2-chloroéthyl)éther / 1.1, cis et trans-1.2-Dichloroéthylène / Ethylène / Hydroquinone / Cétone isobutylique méthylique / 4-Méthylbenzénamine / 1-Pentanol / Phénylalanine / Acide O-Phtalique / 1.1.2.2-Tétrachloroéthane / 1.1.1-Trichloroéthane / Acétate de vinyle
Modérée (efficace dans certains cas)	Pesticides	**Glyphosate** / Dikegulac / Imazypur
	Polluants prioritaires	**Chloroforme** / **1.2-Dichloroéthane**
	Autres chimiques	Acide acétique / Chloroéthane / 1.1-Dichloroéthane / 1.1.2-Trichloroéthane / Chlorure de vinyle / Pyridine / Ether éthylique / Acétate éthylique / 1.3-Dichloropropène / Acrylamide / Diméthoate / MTBE / Cétone éthylique méthylique / Fréon 11, 12 et 113
Faible (possible dans certains cas)	Autres chimiques	Urée / Acétone / Acétonitryle / Acrylonitryle / Diméthylformaldéhyde / 1.4-Dioxane / Alcool isopropylique / Chlorure de méthyl / Chlorure de méthylène / 1-Propanol / Propionitryle / Propylène / Tétrahydrofurane

2.2.4 Processus d'élimination au sein des procédés au charbon actif

Au sein des procédés au charbon actif, plusieurs processus ont lieu simultanément et permettent l'élimination de la pollution. L'épuration des micropolluants peut généralement se réaliser par deux grands processus, l'adsorption et la biodégradation. L'importance de ces processus dans l'abattement dépend du temps de séjour du charbon actif dans l'eau (âge du charbon). En effet, si l'adsorption est un phénomène physique présent dès la mise en marche du procédé, la biodégradation n'est pas instantanée et nécessite une période d'adaptation du milieu. Plus l'âge du charbon sera élevé, plus le développement d'une communauté multicellulaire plus ou moins complexe de microorganismes adaptés aux conditions sera possible conduisant à l'apparition d'un biofilm (Çeçen et Aktas 2012, Stoquart *et al.* 2012). Ce développement du biofilm se fait en cinq étapes caractéristiques : l'adhésion réversible (adsorption des microorganismes), l'adhésion permanente, la sécrétion du biofilm (exo polymère), la maturation et la phase de dispersion (Bryers et Characklis 1982). Lorsque le développement d'un biofilm devient significatif (sécrétion et maturation du biofilm), il va affecter les capacités d'adsorption, en recouvrant la surface des particules de charbon (Stoquart *et al.* 2012). Ce biofilm rend très difficile la diffusion des polluants jusqu'aux sites d'adsorption microporeux. Dans cette configuration, la proportion de polluants éliminés biologiquement devient majoritaire comparativement à la sorption (Çeçen et Aktas 2012).

Le charbon actif peut donc être utilisé en mode adsorption ou biologique (Stoquart *et al.* 2012). En général, l'utilisation de matériaux adsorbants en fin de filière de traitement des eaux ou de potabilisation se fait en mode adsorption, avec des temps de contact trop faible pour permettre le développement de microorganismes (mode biologique). Les différentes études sur le sujet suggèrent que du charbon actif de plus de 20-30 jours est majoritairement en mode biologique, alors qu'un charbon de moins de 15 jours est majoritairement en mode adsorption (Stoquart *et al.* 2012). Les différents processus épuratoires en fonction de l'âge du charbon sont illustrés sur la Figure III-5.

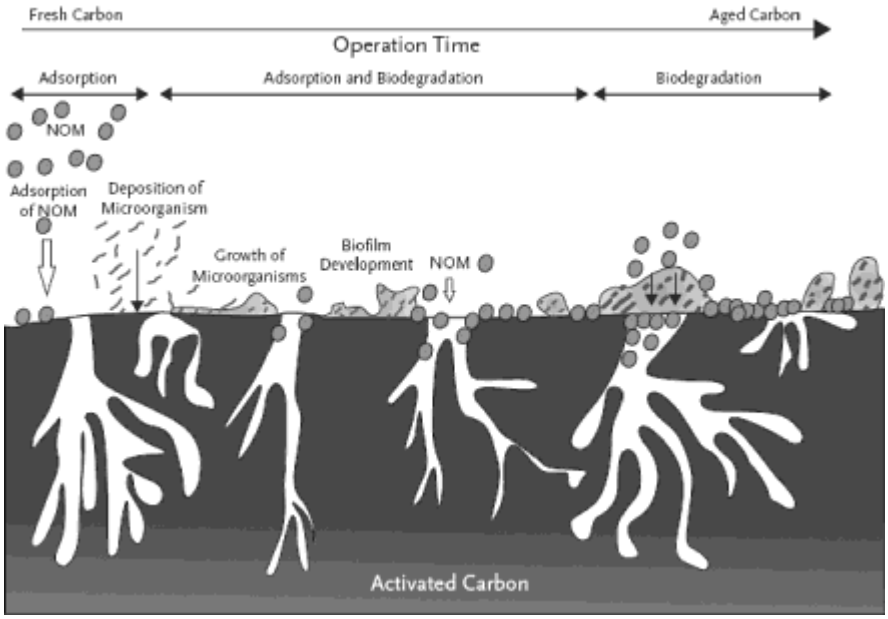


Figure III-5 : Adsorption, biodégradation et développement de biofilms dans les procédés d'épuration au charbon actif (Çeçen et Aktas 2012)

Cependant, certains réacteurs d'adsorption peuvent fonctionnés en mode hybride, avec une partie adsorption (polluants persistants) et une partie biologie (polluants biodégradables) (Çeçen et Aktas 2012). C'est notamment le cas au sein d'adsorbeurs qui n'ont pas encore atteint la saturation de leurs sites d'adsorption et ont commencé à développer un biofilm (âge du charbon intermédiaire). De même, en réacteur à injection en continu de CAP, les deux processus peuvent en théorie coexister si le charbon injecté est maintenu pendant un temps suffisant dans le réacteur avant d'être soutiré. Le CAP neuf injecté réalisera l'adsorption, alors que le CAP usagé sera recouvert d'un biofilm responsable de la biodégradation.

Le processus d'adsorption est impacté et modifié par un ensemble de paramètres qui sont décrits dans la suite de ce rapport, et est guidé, comme il a été expliqué précédemment, par la cinétique et la capacité maximale d'adsorption. Dans un réacteur à CAP, on peut penser que la cinétique n'est pas un paramètre limitant de l'adsorption puisque l'homogénéisation du réacteur permet une cinétique de diffusion externe rapide et la faible taille des particules de CAP limite l'importance de la diffusion interne.

De plus, les procédés à lit fixe sont également le théâtre d'un troisième phénomène qui est la rétention des particules. En effet, le passage de l'eau au sein du lit peut piéger les particules. D'ailleurs, l'accumulation de ce phénomène couplée au développement du biofilm peut conduire à un colmatage du lit. Il en est de même avec les procédés de séparation qui interviennent après le réacteur à CAP, au sein desquels la rétention des particules (filtration ou décantation) est visée.

Enfin, dans des traitements/ouvrages avec une injection de CAP, du coagulant ($FeCl_3$) est généralement ajouté afin de stabiliser la suspension de charbon actif en alourdissant les particules et faciliter leur décantation dans le cas d'une séparation par décanteur. L'ajout de ce réactif, ne modifie pas le mécanisme d'adsorption mais va le faciliter par plusieurs phénomènes :

- *Adsorption des molécules de haut poids moléculaire :* la présence de métaux, notamment de cations métalliques trivalents, peut permettre l'adsorption directe ou indirecte des molécules de haut poids moléculaire. En effet, ces dernières peuvent former des colloïdes métalliques avec le fer qui peuvent s'adsorber directement sur le charbon actif ou sur d'autres cations trivalents qui créent alors un pont avec la particule d'adsorbant (adsorption indirecte). Ceci est cohérent avec le fait que les ions métalliques trivalents comme le Fe^{3+}, sont très bien adsorbés par le charbon actif (Ruel *et al.* 2011).
- *Complexation directe :* les molécules organiques de faible masse molaire capables de se complexer (ligands) peuvent le faire avec les ions métalliques (établissement de liaisons de covalence), notamment les cations trivalents. Ensuite ces complexes organométalliques peuvent s'adsorber sur le charbon soit directement, soit indirectement par l'intermédiaire d'un pont créé par un autre cation métallique.
- *Coagulation/Flocculation/Précipitation :* certains composés organiques de haut poids moléculaires peuvent réagir avec les ions métalliques entraînant une précipitation du produit ou l'agglomération de ces molécules en flocs décantables ou filtrables. De même, la coagulation/flocculation des colloïdes induit un abattement de la fraction colloidale des micropolluants.
- *Interaction avec la matière organique concurrente :* de nombreux travaux ont montré la réactivité des métaux avec la MOD (Le Goff et Bonnomet 2004, Matar 2012), notamment par complexation avec les sites carboxyliques, azotés et sulfurés, ou par les autres mécanismes décrits ci-dessus. Ainsi, on peut imaginer que cela modifie la compétition que la matière organique exerce avec les micropolluants et permet d'en atténuer les effets. (Margot *et al.* 2011) émettent cette hypothèse pour expliquer l'influence positive du chlorure ferrique sur l'abattement des polluants organiques persistants.

L'ensemble de ces mécanismes induits par l'ajout de cations métalliques (dans le coagulant) est résumé sur le schéma ci-dessous (Figure III-6), tiré du papier de (Serpaud *et al.* 1994) sur l'adsorption des métaux lourds présents dans l'eau par les sédiments. Si on considère du chlorure ferrique, le métal (Me^{n+}) est Fe^{3+}.

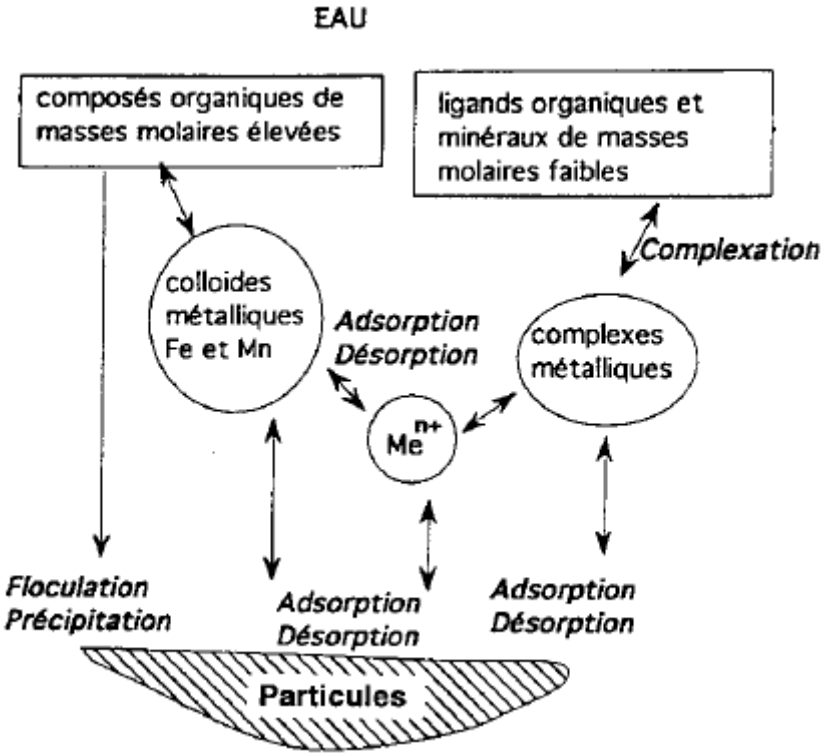


Figure III-6 : Influence du coagulant sur les processus adsorption des composés organiques, d'après (Serpaud *et al.* 1994)

Cependant, ces mécanismes ne sont pas totalement bien définis et démontrés pour les micropolluants organiques, il s'agit de théories explicatives des phénomènes observés avec les colloïdes. Cela montre néanmoins que l'ajout de coagulant peut accentuer les phénomènes d'adsorption des micropolluants.

Pour conclure, on peut considérer qu'il y aura trois combinaisons de processus principaux possibles au sein d'un procédé charbon actif en fonction de son âge :

- Jeune - < 7 jours - (mode adsorption) : adsorption et rétention,
- Intermédiaire - 7 à 30 jours - (mode combiné) : adsorption, biodégradation et rétention,
- Vieux/colonisé - > 20-30 jours - (mode biologique) : biodégradation et rétention.

En cas d'ajout de coagulant, les mécanismes de coagulation facilitent le processus d'adsorption et l'élimination des micropolluants.

2.3 Efficacité du charbon actif pour éliminer les micropolluants de l'eau

2.3.1 Charbon actif en grain (CAG)

Quelle que soit la filière (eau potable ou eaux usées), le CAG est principalement utilisé en mode combiné (adsorption + biodégradation). Très utilisé pour la production d'eau potable, notamment en complément de l'ozonation, il n'a été que très peu étudié dans son application

eaux usées. Pourtant, son efficacité pour éliminer la MO, les sous-produits d'oxydation ou de désinfection, ou certains polluants organiques a été démontrée (Reungoat *et al.* 2012).

En eau potable, (Wang *et al.* 2007) ont étudié l'influence d'un filtre CAG avant une membrane de microfiltration (à l'échelle pilote) et ont obtenu des élimination significatives de microcystines, en accord avec les réglementations d'eau potable. Ils expliquent leurs résultats par deux phénomènes : adsorption des composés hydrophobes et biodégradation des composés hydrophiles biodégradables.

En eaux usées, (Reungoat *et al.* 2012) ont également étudié des biofiltres à charbon actif couplés à de l'ozonation pour l'élimination des micropolluants dans trois STEP en Australie. En effet, cette configuration a prouvé son efficacité sur les polluants organiques à l'état de traces et sur la toxicité de l'eau, malgré une régénération régulière de l'adsorbant pour maintenir l'efficacité (Reungoat *et al.* 2011). Ils ont obtenu, grâce au filtre CAG, des abattements de plus de 90% sur les molécules encore présentes après ozonation et une réduction de prêt de 50% de la toxicité de l'effluent. Certaines molécules sont totalement abattues, comme l'aténolol, et d'autres, peu éliminées par l'ozonation, sont abattues à plus de 70%, comme l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) ou le diuron (Reungoat *et al.* 2012). Les résultats COD montrent que le filtre est majoritairement en mode biologique, mais les auteurs supposent plutôt qu'une combinaison des deux modes est à l'œuvre. Au final, la plupart des polluants connus pour être peu abattus dans les STEP classiques sont bien éliminés par le filtre.

Egalement en eaux usées, (Ruel *et al.* 2011) se sont intéressés, dans le cadre du programme AMPERES, à l'efficacité de différents traitements en eaux usées sur un panel de 100 micropolluants, incluant ceux listés par la DCE et des résidus pharmaceutiques. Cette étude recense des procédés variés sur des STEP de tailles différentes. Concernant le traitement au charbon actif, il s'agit des résultats d'une STEP d'une capacité de 470 000 EH contenant un filtre à CAG. Sur les substances détectées en entrée et sortie ou juste en entrée, des abattements élevés sont obtenus pour la quasi totalité des résidus pharmaceutiques étudiés (entre 90 et 100%), ainsi que pour une partie des composés organiques et métaux (90%). Ainsi, des abattements supérieurs à 70% ont été mesurés pour 41 micropolluants (Tableau III-12). De plus, à l'exception des composés volatils et des métaux, la filtration sur charbon actif permet de retenir autant de substances que la filtration membranaire, et permet une très bonne épuration de l'AMPA. Cela montre la grande efficacité du charbon actif pour abattre notamment les pesticides polaires et les résidus pharmaceutiques. Ces résultats CAG ont par la suite été confirmés par le programme ARMISTIQ (Besnault *et al.* 2014). Les résultats de l'étude de (Ruel *et al.* 2011) sont donnés dans le Tableau III-12.

Tableau III-12 : Abattements des micropolluants organiques et métalliques par CAG en lit fixe observés en eaux usées par (Ruel *et al.* 2011)

Composés		Efficacité de l'osmose inverse	Efficacité de l'ozonation	Efficacité du filtre à CAG
Li, Ti, Ni, Co, Rb	Métaux	> 70%	< 30%	< 30%
B		30-70%	< 30%	30-70%
Cr, Fe, Zn		> 70%	< 30%	> 70%
Cu		30-70%	< 30%	< 30%
Cd		/	/	< 30%
Pb		< 30%	/	> 70%
Dichlorométhane	COVs	/	/	< 30%

Tétrachloroéthylène		/	/	< 30%
AMPA	Pesticides	< 30%	< 30%	> 70%
Atrazine		/	30-70%	> 70%
Diuron		> 70%	> 70%	> 70%
Glyphosate		> 70%	> 70%	> 70%
Isoproturon		/	> 70%	> 70%
Simazine		> 70%	30-70%	> 70%
DEHP	Phtalate	/	> 70%	30-70%
4-NP	Alkylphénols	30-70%	30-70%	< 30%
NP1EO		< 30%	> 70%	< 30%
NP1EC		> 70%	> 70%	> 70%
Benzothiazole	Divers	30-70%	/	> 70%
Oestrone	Hormones	< 30%	> 70%	> 70%
Acébutolol	Bêtabloquants	> 70%	> 70%	> 70%
Aténolol		> 70%	> 70%	> 70%
Bisoprolol		> 70%	> 70%	> 70%
Métoprolol		> 70%	> 70%	> 70%
Nadolol		> 70%	> 70%	30-70%
Oxprénolol		30-70%	> 70%	> 70%
Sotalol		> 70%	> 70%	> 70%
Timolol		> 70%	> 70%	30-70%
Roxithromycine	Antibiotiques	> 70%	> 70%	> 70%
Sulfaméthoxazole		> 70%	> 70%	> 70%
Alprazolam	Psychotropes	> 70%	> 70%	> 70%
Amitriptyline		> 70%	> 70%	> 70%
Bromazépam		> 70%	> 70%	> 70%
Carbamazépine		> 70%	> 70%	> 70%
Diazépam		> 70%	/	> 70%
Fluoxétine		> 70%	> 70%	> 70%
Nordiazépam		> 70%	/	> 70%
Acétaminophène	Analgésiques	> 70%	> 70%	> 70%
Aspirine		> 70%	< 30 %	> 70%
Diclofénac		> 70%	> 70%	> 70%
Ibuprofène		> 70%	> 70%	> 70%
Kétoprofène		> 70%	> 70%	> 70%
Naproxène		/	> 70%	> 70%
Gemfibrozil	Hypolipémiants	> 70%	> 70%	> 70%
Salbutamol	Broncho-dilatateurs	> 70%	> 70%	> 70%
Terbutaline		/	> 70%	> 70%

Ainsi, ces études montrent que le CAG permet de bien éliminer les micropolluants, en combinant adsorption et biodégradation. Par ailleurs, le fonctionnement en mode biologique donne des résultats moins bons qu'en mode adsorption, notamment sur les molécules persistantes (faiblement biodégradables). Cependant, ces résultats ne concernent que des filtres à CAG en lit fixe, aucune information n'est disponible dans la littérature sur des traitements à CAG en lit mobile, type lit fluidisé.

2.3.2 Charbon actif en poudre (CAP)

a) Le CAP appliqué à des eaux naturelles

Tout d'abord, il faut noter que la quantité de données sur l'adsorption des résidus pharmaceutiques par le charbon actif est fortement limitée en comparaison des autres micropolluants comme les pesticides ou les produits chimiques (Yu *et al.* 2008).

(Delgado *et al.* 2012) ont réalisé une revue de la littérature sur l'abattement des résidus pharmaceutiques par procédés au charbon actif en eau potable. L'ensemble des études, testant différents charbons actifs et différentes applications (CAG, CAP), ont montré qu'à quelques exceptions près, la grande majorité des résidus pharmaceutiques était très bien épurée (> 90%). Pour les applications au CAP, son dosage dans l'eau influe sur l'abattement final, surtout pour les molécules plus difficiles à adsorber. Ainsi, (Westerhoff *et al.* 2005) ont montré qu'avec une dose de 20 mgCAP/L, plus de 80% des 62 substances étudiées étaient abattues de manière satisfaisante. De même, (Snyder *et al.* 2007) ont observé pour certaines molécules (difficiles à éliminer) une augmentation importante de l'abattement lorsque les concentrations en CAP varient de 5 à 35 mgCAP/L (Tableau III-13).

Tableau III-13 : Résultats d'éliminations de micropolluants dans l'étude de (Snyder *et al.* 2007)

Composés		Abattement à 5 mgCAP/L	Abattement à 35 mgCAP/L
Iopromide	Agent de contraste	< 5%	< 70%
Diclofénac	Analgésique	/	< 85%
Ibuprofène		< 5%	< 80%
Naproxène		< 5%	/
Erythromycine	Antibiotique	< 20%	< 90%
Sulfaméthoxazole		< 25%	< 90%
Dilantin	Anti-épileptique	< 5%	/
Meprobamate	Anxiolytique	< 20%	/
Triclosan	Biocide	< 75%	< 85%
Gemfibrozil	Hypolipémiant	< 5%	< 85%

L'étude conclut que pour des eaux naturelles le CAG et le CAP sont capables d'abattre pratiquement 90% des 29 molécules testées, si la dose adéquate est appliquée.

b) Le CAP appliqué aux eaux usées

L'application du CAP au traitement des eaux usées n'est que très récente et peu d'études s'y sont intéressées. Cependant, le programme de recherche suisse « Stratégie Micropoll » a étudié l'utilisation du CAP en filière tertiaire du traitement des eaux usées pour épurer les micropolluants persistants, à la STEP de Lausanne (Margot *et al.* 2013, Margot *et al.* 2011) et au sein de l'institut de recherche EAWAG (Boehler *et al.* 2012). Les résultats obtenus sont présentés dans cette partie, ainsi que les quelques autres études menées récemment (Altmann *et al.* 2014, Löwenberg *et al.* 2014).

- Les expérimentations à la STEP de Lausanne (Margot *et al.* 2013)

Le programme « Stratégie Micropoll » a réalisé des expérimentations sur pilotes industriels à la STEP de Lausanne (220 000 EH - décantation + boues activées forte charge). Ils ont suivis un total de 58 substances non éliminées par les filières conventionnelles comme les pesticides, résidus pharmaceutiques ou certains perturbateurs endocriniens, alors que les substances plus hydrophobes comme les métaux lourds, HAPs, pesticides organochlorés, ou PCBs ont été écartées (Margot *et al.* 2013, Margot *et al.* 2011). L'installation pilote s'articule autour de deux filières parallèles censées traiter les polluants persistants : 1) une filière ozonation couplée à une filtration sur sable et 2) un réacteur de contact CAP couplé à une unité d'ultrafiltration (CAP-UF) ou d'un filtre à sable (CAP-FS). La filière CAP fonctionnait à des temps de contact entre 30 et 100 min et traitait 36 m^3/h d'eau provenant d'un traitement à boues activées forte charge.

Les abattements obtenus avec le traitement au CAP-UF pour les 43 substances analysées de façon routinière sont donnés dans le Tableau III-14 (Margot *et al.* 2013). Les doses appliquées de CAP étaient entre 10 et 20 mgCAP/L, avec une dose médiane de 12 mg/L.

Tableau III-14 : Abattements de 43 micropolluants par traitement tertiaire des eaux usées au CAP (dose médiane de 12 mg/L) suivi d'ultrafiltration par (Margot *et al.* 2013)

Composés		LD (ng/L)	Concentration dans l'effluent biologique (ng/L)	n*	Abattement par CAP-UF (%)
Acétaminophène	Analgésique/Anti-inflammatoire	7,9	<LD	0	/
Acide méfénamique		2,6	581 ± 299	8	93 ± 2
Diclofénac		1,2	1 187 ± 389	21	69 ± 19
Ibuprofène		13,4	952 ± 759	6	83 ± 7
Kétoprofène		6,0	669 ± 757	8	81 ± 9
Naproxène		9,4	380 ± 110	21	81 ± 12
Azithromycine	Antibiotiques	75,6	935 ± 333	8	76 ± 8
Ciprofloxacine		36,5	779 ± 372	8	63 ± 32
Clarithromycine		0,4	440 ± 302	21	92 ± 5
Clindamycine		0,2	115 ± 69	8	82 ± 13
Métronidazole		21,0	567 ± 497	5	79 ± 17
Norfloxacine		1,9	59 ± 35	8	82 ± 21
Ofloxacine		0,4	84 ± 36	8	83 ± 24
Sulfaméthoxazole		0,2	171 ± 127	20	64 ± 25
Triméthoprime		0,2	158 ± 73	21	94 ± 4
Aténolol	Bêtabloquants	1,2	682 ± 262	21	88 ± 9
Métoprolol		4,4	653 ± 400	8	95 ± 4
Propranolol		0,3	114 ± 17	8	99 ± 1
Sotalol		0,5	247 ± 63	21	81 ± 15
Oestrone	Hormones	15,6	71 ± 83	3	> 92
Oestriol		97,5	<LD	0	/
Bézafibrate	Hypolipémiants	1,5	595 ± 314	21	79 ± 12
Gemfibrozil		2,9	265 ± 159	8	76 ± 16
Simvastatine		29,7	98 ± 96	4	> 65
Carbamazépine	Substances psychoactives	0,1	461 ± 292	21	90 ± 9
Gabapentine		1,8	3 692 ± 1 456	21	12 ± 11

Primidone		0,7	97 ± 21	21	51 ± 19
Acide iothalamique	Agents contrastants	32,8	370 ± 366	8	15 ± 13
Iohéxol		2177	15 191 ± 7 294	19	57 ± 25
Ioméprol		307	10 534 ± 6 338	20	54 ± 21
Iopamidol		145	2 535 ± 1 587	16	49 ± 21
Iopromide		2045	4 141 ± 2 086	11	47 ± 30
Atrazine	Autres composés organiques	0,2	14 ± 8	21	74 ± 17
Benzotriazole		4,1	6 948 ± 1 846	21	90 ± 7
Bisphénol A		48,9	338 ± 311	3	> 83
Carbendazime		16,1	132 ± 79	5	> 93
Diuron		13,7	70 ± 41	3	> 82
Irgarol		1,0	7,5 ± 6,2	5	0 à > 60
Isoproturon		16,9	39 ± 32	2	75
Mécoprop		9,6	245 ± 239	21	48 ± 27
Méthylbenzo-triazole		48,5	4 201 ± 2 488	8	96 ± 2
Propiconazole		6,9	40 ± 17	7	66 ± 15
Terbutryne		0,1	19 ± 16	20	80 ± 13

**nombre d'abattements calculés*

Les auteurs ont dégagés 3 groupes de composés au regard des abattements obtenus avec les substances suivis sur toutes les campagnes (Tableau III-14).

D'après leurs résultats, 13 composés ont une très forte affinité pour le CAP, avec des abattements supérieurs à 90% dans au moins 50% des campagnes, dont l'aténolol (88 ± 9%), le benzotriazole (90 ± 7%), la carbamazépine (90 ± 9%), le métoprolol (95 ± 4%), l'oestrone (> 92%), le propranolol (99 ± 1%) ou le triméthoprime (94 ± 4%). Au contraire, des abattements faibles ou très variables ont été obtenus pour 12 composés, parmi lesquels la ciprofloxacine (63 ± 32%), la gabapentine (12 ± 11%), le mécoprop (48 ± 27%), la primidone (51 ± 19%) ou le sulfaméthoxazole (64 ± 25%). Les autres composés (N = 15) ont été éliminés entre 70 et 90% en moyenne. Ils ont observé que les composés chargés positivement au pH des eaux usées, et certains composés neutres, étaient mieux éliminés que les composés chargés négativement. Cela suggère que les interactions électrostatiques jouent un rôle important dans l'adsorption.

Des tests similaires ont été réalisés dans une configuration CAP suivi d'un filtre à sable (CAP-FS) et les auteurs ont déterminé que cette configuration permettait d'obtenir des abattements comparables à ceux obtenus par CAP-UF (Margot *et al.* 2011). Une amélioration des abattements pour certaines molécules, notamment celles qui sont le moins bien éliminées comme la gabapentine (+20%), l'ioméprol (+45%), le mécoprop (+30%) ou la primidone (+8%), est même constatée.

Une campagne à forte dose de CAP (60 mgCAP/L) a également été menée avec la configuration CAP-FS (Margot *et al.* 2013), permettant d'éliminer à plus de 95% l'ensemble des composés, sauf le sulfaméthoxazole (94%), l'iohéxol (92%), l'iopromide (90%) et la gabapentine (54%). Même si l'applicabilité à une échelle industrielle d'une telle dose de CAP n'est pas viable économiquement, cela montre le potentiel de ce type de traitement. De plus, cela montre que même les molécules les plus difficilement adsorbables peuvent l'être de façon satisfaisante à des doses plus élevées en adsorbant.

Les auteurs ont également évalué l'influence des paramètres opératoires sur les performances grâce à l'abattement des 17 substances détectées dans tous les échantillons. Ils ont déterminé que le temps de contact, l'âge du CAP et la concentration de CAP dans le réacteur de contact n'avaient pas ou peu d'impact sur les performances (Margot *et al.* 2011). Au contraire, l'influence de la dose de CAP neuf injecté et de coagulant ($FeCl_3$) est importante. A titre d'exemple, un abattement moyen des 17 substances de 85% a été obtenu à 20 mg/L de CAP contre 65% à 10 mg/L de CAP. De même, l'impact du coagulant est notable, puisqu'à des doses de CAP entre 10 et 15 mg/L, l'augmentation de la concentration en $FeCl_3$ de 3 à 15 mg/L permet de passer d'un abattement de 60 à 80% ; abattement équivalent à une dose de CAP de 20 mg/L. A une dose de 20 mgCAP/L, la variation de concentration de coagulant n'a pas d'impact. Ainsi, il semblerait que des performances équivalentes puissent être atteintes avec une dose plus faible de CAP mais une concentration en coagulant plus importante.

- Les expérimentations à l'EAWAG (Boehler *et al.* 2012)

Les expérimentations de la STEP de Lausanne ont été complétées par celles de (Boehler *et al.* 2012) à l'institut de recherche suisse EAWAG. Les auteurs ont testé différentes configurations de traitement au CAP à l'aide de pilotes alimentés par des eaux ayant subi un traitement séquentiel à boues activées (SBR) traitant le carbone et l'azote. Ils ont notamment testé la mise en place du traitement au CAP sous forme de réacteur de contact (15-30 min) après le traitement biologique, et également l'injection du CAP directement dans le traitement biologique. Enfin, la mise en place d'une recirculation a également été abordée. Ils ont obtenu des abattements de plus de 80% pour la plupart des PPCPs avec les différentes configurations testées. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-15 (Boehler *et al.* 2012).

Tableau III-15 : Abattement moyen obtenu avec différentes configurations de fonctionnement d'un pilote de traitement tertiaire au CAP par (Boehler *et al.* 2012)

Mode de fonctionnement	Abattement moyen en micropolluants (%)*	
	CAP + sédimentation + filtre textile	CAP + filtre à sable
Biologie sans CAP	38	40
Adsorption 10 mg/L sans R**	60	
Adsorption 10 mg/L avec R	85	
Adsorption 15 mg/L avec R	90	80
Biologie 15 mg/L	75	
Biologie 30 mg/L	82	

*Moyenne de 39 résidus pharmaceutiques.
** R = recirculation
Biologie = CAP injecté directement dans un traitement à boues activées.
Adsorption = réacteur de contact post biologie.

Les meilleurs performances sont donc obtenues avec 15 mg/L de CAP injecté dans un réacteur de contact post biologie et une recirculation totale, vers la biologie ou le réacteur de contact, avec des abattements moyens respectifs de 90 et 80%.

La Figure III-7 illustre les abattements individuels (noir) obtenus dans la configuration réacteur de contact CAP (15 mg/L) suivi d'un filtre à sable et recirculation dans le réacteur CAP. Ces abattements sont calculés par rapport aux concentrations d'entrée de l'effluent du traitement biologique pour l'ensemble des molécules recherchées. La filière de référence

(blanc) représente l'abattement obtenu sans le CAP (filtre à sable seul), permettant de réellement déterminer l'impact du charbon actif.

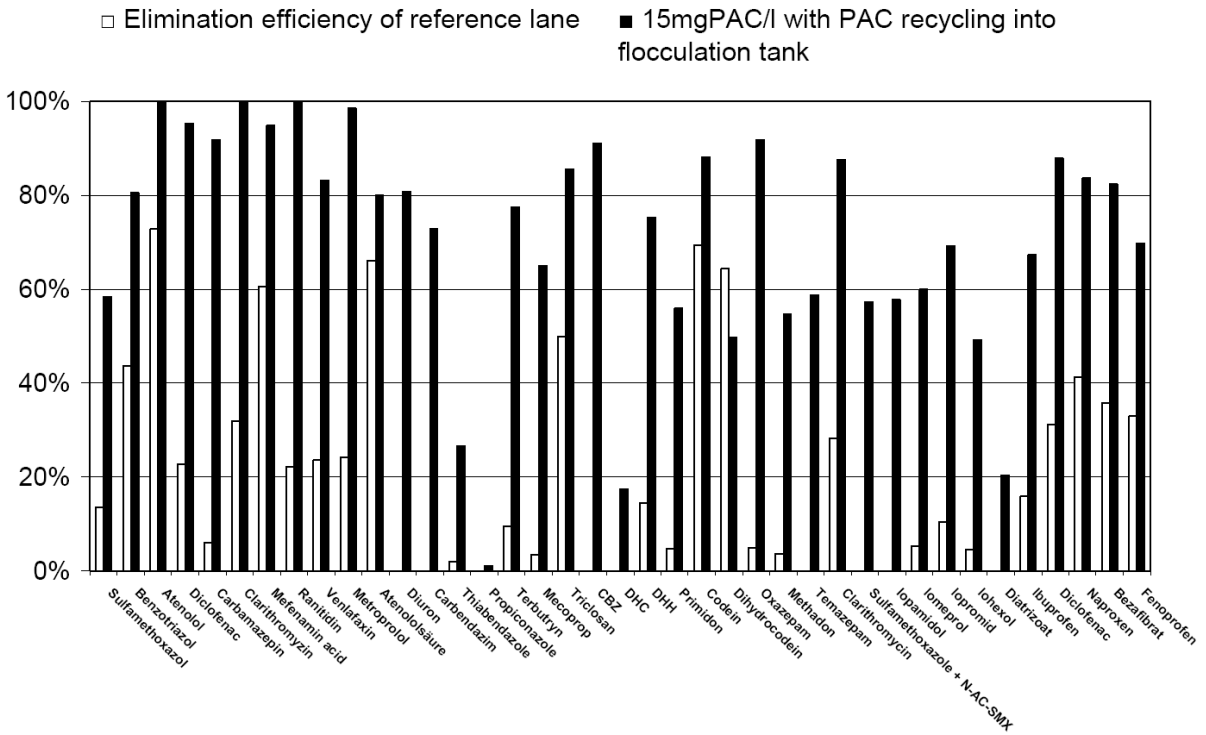


Figure III-7 : Abattements obtenus avec 15 mg/L de CAP en réacteur de contact suivi d'un filtre à sable et recyclage d'une fraction de l'effluent dans le réacteur à CAP (Boehler *et al.* 2012)

Plusieurs groupes de composés se distinguent. Tout d'abord, près de la moitiè des composés (18 sur 39) ont des abattements supérieurs à 80% dont l'aténolol, le benzotriazole, le bézafibrate, la carbamazepine, la clarithromycine, le diclofénac, le diuron, l'oxazépam ou le triclosan. Au contraire, 6 composés ont des abattements inférieurs à 50% notamment le diatrizoate, l'iohéxol ou le propiconazole. Enfin, 15 composés sont éliminés entre 50 et 80%, notamment l'ibuprofène, l'ioméprol, le mécoprop, la primidone, le sulfaméthoxazole ou le terbutryne. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par (Margot *et al.* 2013).

L'injection du CAP directement dans la biologie a également été étudiée par (Boehler *et al.* 2012), et les résultats (gris et noir) sont présentés sur la Figure III-8. La filière de référence (blanc) représente l'abattement obtenu sans le CAP, donc par le traitement biologique seul.

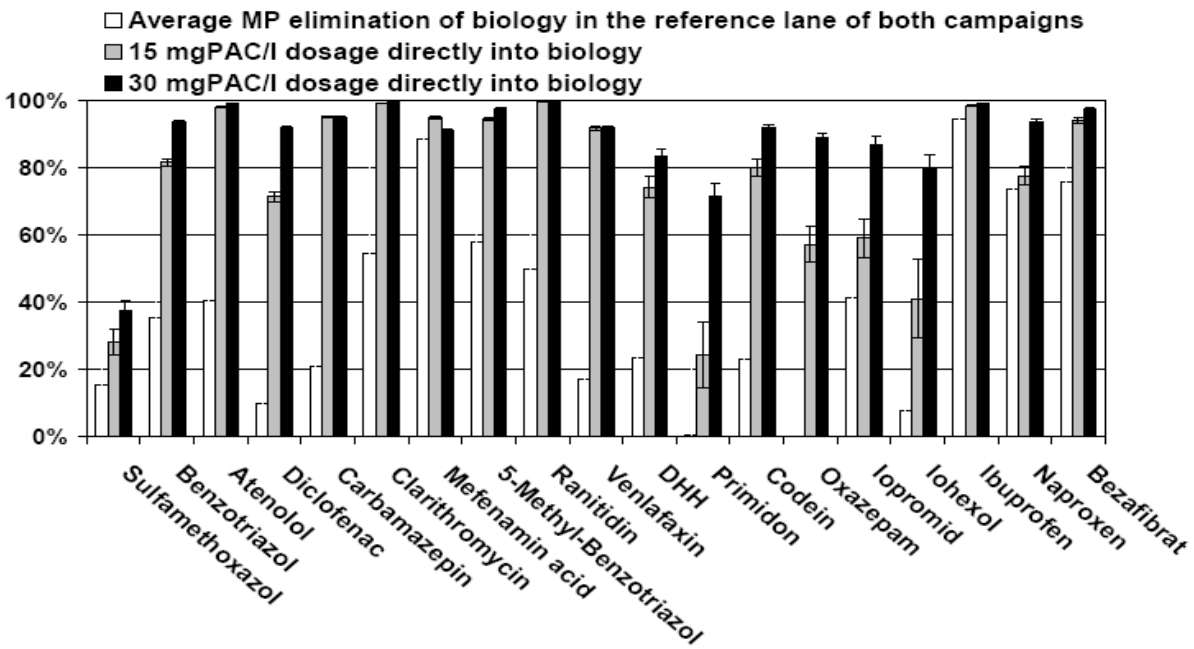


Figure III-8 : Abattements obtenus avec injection du CAP directement dans le traitement biologique (Boehler *et al.* 2012)

Ici aussi l'ajout du CAP a un impact positif sur l'abattement même si les résultats obtenus sont moins bons comparativement à un réacteur de contact post biologie. Pour une dose de 15 mgCAP/L, les abattements sont inférieurs ou équivalents à la configuration où le CAP est injecté dans un réacteur séparé (après sédimentation). Par exemple, pour le sulfaméthoxazole le gain par rapport à la ligne de référence est d'environ 15-20% alors qu'il était de presque 60% pour la même dose dans la configuration précédente. De même, pour le diclofénac, l'injection dans la biologie permet d'obtenir un gain d'abattement de 60% à 15 mgCAP/L, abattement équivalent à l'efficacité du réacteur post traitement. Les auteurs émettent l'hypothèse d'une influence néfaste de la concentration en COD pour expliquer les performances plus faibles en injectant le CAP dans le traitement biologique. Ces résultats permettent de conclure d'une part que l'utilisation du CAP en traitement tertiaire est plus efficace que l'injection directe en biologie, et d'autre part que la recirculation permet d'améliorer significativement cette efficacité.

- Les autres études récentes (Altmann *et al.* 2014, Löwenberg *et al.* 2014)

(Altmann *et al.* 2014) ont testé l'efficacité du CAP à l'échelle laboratoire sur 7 micropolluants émergents (benzotriazole, bézafibrate, carbamazépine, diclofénac, ioméprol, primidone et sulfaméthoxazole) dans les eaux de rejet de 4 STEP allemandes (décantation + boues activées faible charge). Ils ont testé différentes doses (2,5-50 mgCAP/L) mises en contact pendant 30 min avec les eaux de rejet des 4 STEP sous agitation. Ils ont enfin déterminé dans chaque eau la dose de CAP requise pour éliminer 80% de chaque composé (mgCAP/L), ainsi que la dose nécessaire normalisée à la concentration en COD dans l'effluent à traiter (mgCAP/mgCOD). Les résultats de leurs expériences sont présentés dans le Tableau III-16.

Tableau III-16 : Abattements observés et doses de CAP requises pour éliminer les micropolluants des rejets de STEP (Altmann *et al.* 2014)

Composé			Dose pour un abattement > 80%

	Abattement à 10 mg/L de CAP	Abattement à 20 mg/L de CAP	mgCAP/L	mgCAP/mgCOD
Benzotriazole	55 - 80%	82 - 96%	11 - 19	1,00 - 1,36
Bézafibrate	80 - 100%	95 - 100%	7 - 10	0,60 - 0,76
Carbamazépine	85 - 98%	95 - 100%	5 - 9	0,45 - 0,63
Diclofénac	79 - 89%	95 - 100%	9 - 11	0,65 - 0,93
Ioméprol	10 - 30%	40 - 70%	25 - 35	2,04 - 2,61
Primidone	25 - 63%	58 - 75%	22 - 35	2,06 - 2,45
Sulfaméthoxazole	20 - 70%	45 - 80%	21 - 36	2,10 - 2,51
Les abattements presentés sont les min et max des différentes eaux testées (N = 4).				

Ces résultats en laboratoire confirment les tendances observées précédemment. Des doses modérées (5-20 mg/L) en CAP sont en effet nécessaires pour éliminer à plus de 80% le benzotriazole, le bézafibrate et la carbamazépine, alors que les doses nécessaires pour l'ioméprol, la primidone et le sulfaméthoxazole sont plus importantes (20-40 mg/L). Ce type de caractérisation à l'échelle laboratoire est requise afin d'estimer et de dimensionner les traitements au charbon actif à l'échelle industrielle. En particulier, la normalisation au COD, paramètre important dans le processus d'adsorption, rend ce type de résultat transposable à des effluents de STEP de qualité différente.

Enfin, (Löwenberg *et al.* 2014) ont étudié en laboratoire deux pilotes de traitement au CAP suivis d'unités de séparation par ultrafiltation immergée ou pressurisée. Le pilote avec ultrafiltration immergée fonctionnait à un temps de contact de 30 h, alors que celui à ultrafiltration pressurisée fonctionnait à un temps de contact de 2 h. Les doses de CAP et de chlorure ferrique appliquées étaient similaires dans les deux cas, respectivement 17 mg/L et 4 mgFe^{3+}/L. Enfin, ces deux pilotes étaient alimentés avec de l'eau de rejet d'une STEP suisse de 150 000 EH traitant l'eau par SBR avec nitrification - dénitrification et traitement du phosphore par précipitation. Les micropolluants suivis étaient les 5 composés selectionnés comme substances indicatrices par (Margot *et al.* 2011) : le benzotriazole, la carbamazépine, le diclofénac, le mécoprop et le sulfaméthoxazole. Les abattements obtenus étaient similaires pour les deux pilotes, confirmant la faible importance du temps de contact et du type de séparation membranaire sur les performances. Le benzotriazole, la carbamazépine et le diclofénac ont été éliminés entre 80 et 95%. Le sulfaméthoxazole avait un abattement entre 50 et 70% dans les deux systèmes, alors que le mécoprop était abattu entre 70 et 80%.

2.4 Conclusions

Le traitement par adsorption sur charbon actif, initialement appliqué en potabilisation de l'eau, fait partie des technologies possibles pour réduire la contamination des rejets de STEP par les micropolluants.

Cette technologie a été initialement développée en eau potable et plusieurs études ont démontré son efficacité sur les micropolluants organiques (Delgado *et al.* 2012, Snyder *et al.* 2007, Stoquart *et al.* 2012, Ternes *et al.* 2002b). Cependant, le processus d'adsorption dépend de la qualité des eaux à traiter. Parmi les nombreux paramètres influençant l'adsorption, la quantité et la composition de la MO contenue dans l'eau sont cruciales puisqu'elles induisent une compétition avec les micropolluants pour les sites d'adsorption ou bloquent l'accès aux

sites (de Ridder *et al.* 2011, Delgado *et al.* 2012, Ebie *et al.* 2001, Yu *et al.* 2008, Zietzschmann *et al.* 2014b). Ainsi, les résultats obtenus en eau potable ne sont pas transposables aux eaux usées qui ont une qualité et une quantité de MO et de polluants très différentes.

Même si peu d'études sont disponibles dans la littérature sur ce type de traitement, en particulier appliqué aux eaux usées, cette synthèse bibliographique a permis de dégager plusieurs tendances.

Tout d'abord, le CAP semble plus prometteur pour éliminer les micropolluants que le filtre CAG, forme pour laquelle les capacités d'adsorption et les cinétiques sont moins bonnes, et ce à des coûts plus élévés. L'utilisation du CAP en mode adsorption permet d'obtenir de meilleurs résultats qu'en mode biologique, avec l'avantage d'éliminer la pollution et pas de la dégrader en sous-produits (Stoquart *et al.* 2012).

Ensuite, parmi les différentes configurations testées, la configuration avec un réacteur de contact suivi d'un filtre à sable semble la plus adaptée aux contraintes technico-économiques des STEP. En effet, les performances dans cette configuration sont équivalentes à celles obtenues avec ultrafiltration, et les membranes sont chères et ne permettent pas de traiter des débits élevés. Par ailleurs, la mise en place d'une recirculation d'une partie ou de la totalité du CAP usagé permet d'améliorer significativement les abattements, de l'ordre de 10 à 50% selon les molécules (Boehler *et al.* 2012).

Le traitement tertiaire des eaux usées par CAP permet d'abattre une large gamme de polluants à plus de 80% en moyenne avec des doses de CAP entre 10 et 20 mg/L et des temps de séjour limités (5 à 100 min). En particulier, les pesticides et biocides, les antibiotiques, les bêtabloquants, les analgésiques et les substances à effet hormonal sont très biens abattus à des doses de CAP modérées (10-20 mg/L) alors que les produits de contraste ou la gabapentine sont faiblement éliminés (Altmann *et al.* 2014, Boehler *et al.* 2012, Löwenberg *et al.* 2014, Margot *et al.* 2013). L'application d'une forte dose de CAP (60 mg/L) permet d'abattre tous les micropolluants significativement (> 90%) sauf la gabapentine (54%) (Margot *et al.* 2011).

En termes de paramètres opératoires, la dose de CAP et la dose de coagulant semblent être les paramètres gouvernant l'adsorption, même si le temps de contact, le type de charbon actif, l'âge ou la concentration de CAP dans le réacteur influencent également l'adsorption. L'optimisation de ces paramètres permet de gagner significativement en efficacité et d'augmenter le nombre de molécules très bien épurées.

(Abegglen et Siegrist 2012) ont déterminé que le coût moyen global (amortissement et exploitation) d'une filière charbon actif était compris entre 0,08 et 0,17 €/m^3 pour les STEP de grande capacité (> 20 000 EH), et entre 0,20 et 0,40 €/m^3 pour les STEP de petite capacité (< 20 000 EH). Cela représente une augmentation du coût de l'épuration allant de 10-20% (grandes STEP) à 20-50% (petites STEP) (Abegglen et Siegrist 2012).

Cependant, les quelques études disponibles dans la bibliographie ne se sont intéressées qu'à la configuration CAP suivi d'une filtration ou au filtre CAG. Aucune ne s'est ainsi intéressée au charbon actif en lit fluidisé sans séparation spécifique, qui semble pourtant plus adaptée aux contraintes technico-économiques des eaux usées car plus simple à mettre en oeuvre et pouvant potentiellement traiter de grands débits à moindre coût.

3 Elimination des micropolluants prioritaires et émergents des rejets de STEP par charbon actif en lit fluidisé : etude du pilote CarboPlus®

Le procédé CarboPlus® (Figure III-9), développé et commercialisé par la SAUR, est une technologie de traitement tertiaire des eaux usées basée sur le principe d'un lit fluidisé à forte masse de charbon, avec ajout en continu de charbon neuf. Ce type de traitement innovant a été étudié à l'échelle industrielle sur la STEP de Seine Centre (Colombes, 92) du SIAAP. Ainsi, un pilote de 5 m de haut sur 4 m^2 au sol a été construit au niveau du canal de rejet de la STEP. Ce pilote, directement alimenté par les eaux de rejet de la STEP, a la capacité de fonctionner dans différentes configurations et avec différents types de charbon actif (poudre, grain et micro-grain).

L'étude des performances épuratoires de ce pilote a été réalisée en deux phases. La première phase avait pour but de caractériser l'efficacité du pilote alimenté avec du CAP, alors que lors de la deuxième phase il était alimenté avec du CAµG.

Le suivi du pilote a été effectué sur de nombreux micropolluants. Pour réaliser ce suivi important, différents laboratoires d'analyses ont été sollicités : le laboratoire d'analyse de la DDP du SIAAP (acrédité COFRAC), le LEESU (cellule technique ; thèses Sifax Zedek et Steven Deshayes), l'ISA et le LCPP.

3.1 Charbon actif en poudre (CAP)

La première phase d'étude du pilote CarboPlus® avait pour but de caractériser finement l'efficacité du pilote en configuration CAP. Pour caractériser son efficacité, 113 micropolluants et 11 paramètres globaux ont été suivis pendant 14 campagnes de prélèvement entrée-sortie entre mai et décembre 2013. Les résultats obtenus lors de cette phase sont présentés ci-après sous forme d'un article (article 5).

Tout d'abord, la qualité des eaux de rejet de STEP est présentée, puis les abattements des différents paramètres sont calculés. Enfin, l'impact des paramètres opératoires, des propriétés physico-chimiques des composés et de la dégradation du traitement biologique amont sur l'efficacité du pilote sont discutés.

Article 5 : Study of a large scale powdered activated carbon pilot: removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plants effluents R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet, S. Deshayes, S. Zedek, N. Cartiser, C. Cren-Olivé, V. Eudes, A. Bressy, E. Caupos, R. Moilleron, G. Chebbo, V. Rocher. *Water Research 2015*, 72 (0): 315-330.

Study of a large scale powdered activated carbon pilot: removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents

(WATER RESEARCH - 2015 - 72:0, 315-330)
DOI:10.1016/j.watres.2014.10.047

R. Mailler[1]*, J. Gasperi[1]*, Y. Coquet[2], S. Deshayes[1,3], S. Zedek[1], C. Cren-Olivé[4], N. Cartiser[4], V. Eudes[3], A. Bressy[1], E. Caupos[1], R. Moilleron[1], G. Chebbo[5] and V. Rocher[6]

[1] LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, AgroParisTech), 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France. (E-mail: maillerr@leesu.enpc.fr; gasperi@u-pec.fr)
[2] SAUR, Direction de la Recherche et du Développement, 1 rue Antoine Lavoisier, 78064 Guyancourt, France.
[3] LCPP (Laboratoire Central de la Préfecture de Police), 39 bis rue de Dantzig, 75015 Paris, France.
[4] ISA (UMR 5280, Institut des sciences analytiques, CNRS), 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France.
[5] LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, AgroParisTech), 6-8 avenue Blaise Pascal, Champs-sur-Marne, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France.
[6] SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, 82 avenue Kléber, 92700 Colombes, France.
* Corresponding authors

Highlights

- Pharmaceuticals and hormones (PPHs) are well removed (> 60%) by powdered activated carbon (PAC),
- 50-95% removals are also achieved for parabens, bisphenol A and pesticides by PAC,
- Treatment degradation leads to substantially lower PPHs removals by PAC,
- The fresh PAC dose is strongly correlated to the process efficacy,
- Molecular charge, hydrophobicity and molecular weight have a great influence on the micropollutant fate.

Abstract

The efficacy of a fluidized powdered activated carbon (PAC) pilot (CarboPlus®) was studied in both nominal (total nitrification + post denitrification) and degraded (partial nitrification + no denitrification) configuration of the Seine Centre WWTP (Colombes, France). In addition to conventional wastewater parameters 54 pharmaceuticals and hormones (PPHs) and 59 other emerging pollutants were monitored in influents and effluents of the pilot. Thus, the impacts of the WWTP configuration, the process operation and the physico-chemical properties of the studied compounds were assessed in this article.

Among the 26 PPHs quantified in nominal WWTP configuration influents, 8 have high dissolved concentrations (>100 ng/L), 11 have an intermediary concentration (10-100 ng/L) and 7 are quantified below 10 ng/L. Sulfamethoxazole is predominant (about 30% of the sum of the PPHs). Overall, 6 PPHs are poorly to moderately removed (<60%), such as ibuprofen, paracetamol or estrone, while 9 are very well removed (>80%), i.e. beta blockers,

carbamazepine or trimethoprim, and 11 are well eliminated (60-80%), i.e. diclofenac, naproxen or sulfamethoxazole.

In degraded WWTP configuration, higher levels of organic matter and higher concentrations of most pollutants are observed. Consequently, most PPHs are substantially less removed in percentages but the removed flux is higher. Thus, the PAC dose required to achieve a given removal percentage is higher in degraded WWTP configuration. For the other micropollutants (34 quantified), artificial sweeteners and phthalates are found at particularly high concentrations in degraded WWTP configuration influents, up to µg/L range. Only pesticides, bisphenol A and parabens are largely eliminated (50-95%), while perfluorinated acids, PAHs, triclosan and sweeteners are not or weakly removed (<50%). The remaining compounds exhibit a very variable fate from campaign to campaign.

The fresh PAC dose was identified as the most influencing operation parameter and is strongly correlated to performances. Charge and hydrophobicity of compounds have been recognized as crucial for the micropollutant adsorption on PAC, as well as the molecular weight. Finally, a PAC dose of 10 mg/L allows an average removal of 72-80% of the sum of the PPHs in nominal WWTP configuration. The comparaison of the results with those from the scarce other studies tends to indicate that an extrapolation of them to different PAC processes and to other WWTPs could be possible and relevant, taking into account the differences of water quality from WWTP to WWTP.

Keywords
Pharmaceuticals; emerging pollutants; adsorption; powdered activated carbon; wastewater treatment.

3.1.1 Introduction

In addition to priority pollutants (EC 2013), many other emerging micropollutants such as pharmaceuticals and hormones (PPHs), personal care products (PCPs), pesticides, phthalates, artificial sweeteners, etc. are found in the aquatic environment (Jones *et al.* 2001, Lange *et al.* 2012, Luo *et al.* 2014). As bioactive and toxic substances, their environmental effects have been proven (Bolong *et al.* 2009, Daughton et Ternes 1999). For some of these compounds such as PPHs and PCPs, wastewater treatment plant (WWTP) discharges have been identified as an important source in the aquatic environment (Halling-Sørensen *et al.* 1998, Heberer 2002).

Several studies have shown that conventional WWTPs (with primary and biological treatments) substantially remove hydrophobic, volatile and biodegradable micropollutants even if they are not designed and/or optimized for that purpose (Clara *et al.* 2007, Mailler *et al.* 2014b, Ruel *et al.* 2012). However, hydrophilic or refractory organic compounds are still present in the treated wastewater at ng/L to µg/L level (Loos *et al.* 2013). Besides, emerging micropollutants, particularly pharmaceuticals such as diclofenac, may be included in future modifications of existing European (EC 2013) or national regulations. Among the solutions to reduce the emerging contaminant discharges into the environment, the implementation of a tertiary treatment in conventional WWTPs is more and more considered by WWTP managers and decision makers. These technologies, such as membrane filtration, advanced oxidation and adsorption processes, are principally adapted from drinking water industry. They have been employed for a long time, but the generalization of their applications to wastewater treatment has been seriously considered recently. However, very few studies have shown the potential of

such technologies to remove organic pollutants from treated wastewater (Boehler *et al.* 2012, Margot *et al.* 2013) and their economic feasibility (Abegglen et Siegrist 2012).

In this context, a large scale powdered activated carbon (PAC) pilot has been set up at the Seine Centre WWTP, treating wastewater from Paris conurbation and supervised by the Parisian public sanitation service (SIAAP). An extended sampling strategy, both in number of campaigns (n=14) and compounds (N=113), has been built.

Thus, this paper aims at displaying and comparing the performances of such a process for micropollutant removal in both nominal and degraded WWTP configurations, and to assess the influence of both operation parameters and physico-chemical properties of the pollutants. First, the influent dissolved concentrations for both micropollutants and conventional wastewater parameters are discussed and compared to the literature. Then, the removals of the molecules are examined, as well as the effluent dissolved concentrations and the water quality. The difference between a normal and a degraded configuration of the WWTP is particularly analyzed. Finally, the influence of operation parameters (fresh PAC dose, total mass of carbon in the reactor, hydraulic velocity) and physico-chemical properties of the compounds (charge, hydrophobicity, size, functional groups, etc.) are also examined. Such results are of high interest and very relevant considering the poverty of the literature regarding the removal of micropollutants from wastewater by PAC.

3.1.2 Materials and methods

a) Site and process description

In nominal configuration, the Seine Centre WWTP treats 240 000 m^3 per day of domestic wastewater from Paris city, corresponding to 900 000 population equivalents. In these conditions (total nitrification + post denitrification), the treatment process is composed by three major steps: pre, primary and biological treatments. After the pretreatment (screening, grit and oil removal units), a physicochemical lamellar settling unit (Densadeg®) removes a great part of the particulate and colloidal pollution thanks to coagulant (ferric chloride) and flocculant (anionic polymer) addition. Finally, a three stage biofiltration system achieves the biological treatment. In nominal configuration, the first stage (Biofor® filters - biolite medium), allows the treatment of carbonaceous pollution in aerobic conditions, and the second (Biostyr® filters - biostyrene medium) and third (Biofor® filters) stages remove the nitrogenous pollution respectively in aerobic (total nitrification) and anoxic (denitrification) conditions (Rocher *et al.* 2012). This WWTP is able to switch to a degraded configuration to treat 405 000 m^3 of water per day but a partial nitrification and no denitrification are performed. A detailed layout of the WWTP in both configurations is given in Annexe 11.

The tertiary treatment process studied (CarboPlus® - Figure III-9) is fed by Seine Centre treated effluents and treats between 700 and 1 200 m^3/day. This pilot consists in a 5 m high reactor with a surface area of 4 m^2, where water flows upstream through a fluidized bed of PAC. Depending on the mass of PAC inside the reactor and the hydraulic velocity, the bed depth varies between 1 and 3 m. A dose of fresh PAC is continuously injected. At steady state, a comparable amount of PAC is regularly removed from the reactor to obtain a solid retention time (SRT) of 5 to 7 days, and an overall concentration of 5 to 10 g/L of PAC is maintained inside the bed. In addition, coagulant (ferric chloride) and flocculant (anionic polymer) are injected continuously with the fresh PAC to stabilize the bed expansion and to prevent the leakage of PAC with treated water. The hydraulic velocity can technically vary from 6 to 12

m/h and the hydraulic retention time considering the reactor size is comprised between 25 and 50 min. The observed contact time between the PAC bed and the water varies between 10 and 20 min considering the bed depth and the hydraulic velocity.

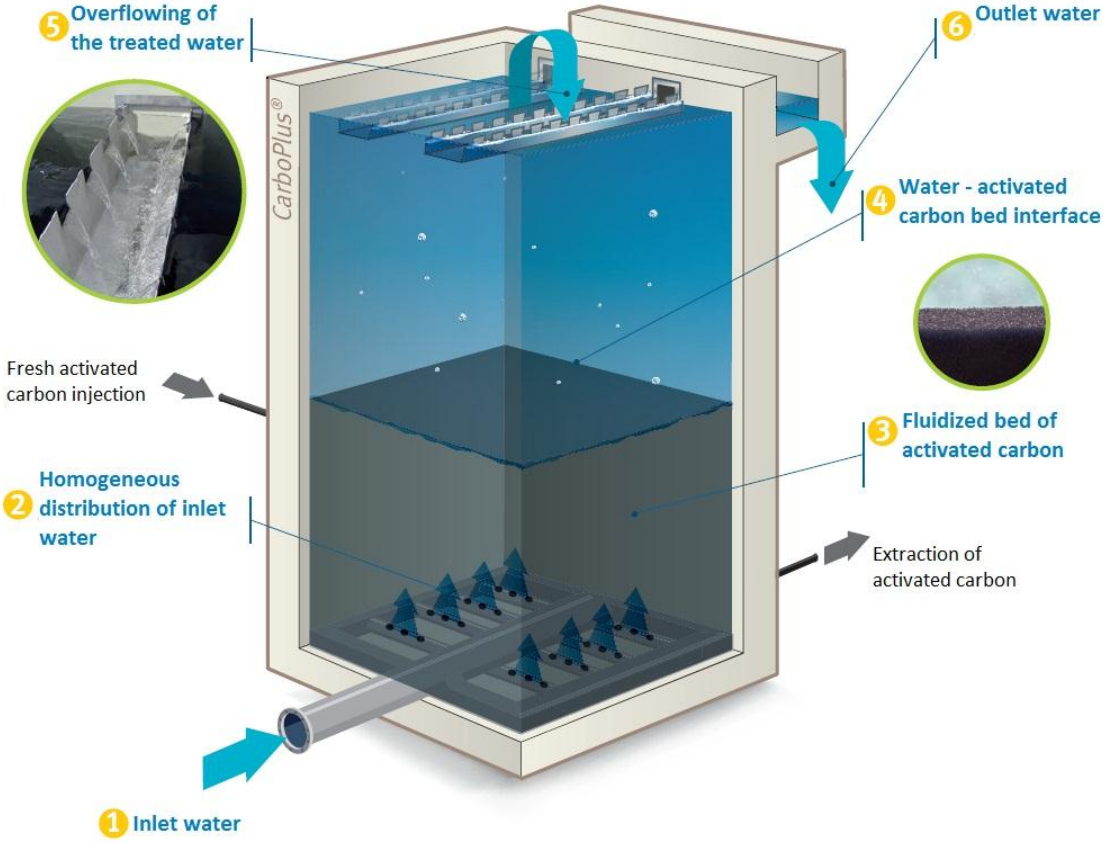


Figure III-9 : Layout of the 20 m^3 (5 m x 4 m^2) CarboPlus® pilot (SAUR source)

b) Study and sampling strategy

The study has been initially built to assess the process efficacy in different operation configuration (Tableau I-12) during 14 campaigns (from July to December 2013). However, the Seine Centre WWTP operated in degraded configuration during the 5 lasts campaigns (unplanned), because it received additional water from another WWTP that was in maintenance. Taking this into account, the campaigns performed have been organized in two phases in the results and discussion sections of the article. The first 9 campaigns, corresponding to phase 1, were performed during nominal WWTP configuration. The last 5 campaigns were carried out under degraded WWTP configuration, corresponding to phase 2.

In addition, different process configurations were tested during the first phase (Tableau I-12) by varying the fresh PAC dose in the ranges operationally feasible within the process. Thus, three moderate PAC doses (5-10-20 mg/L) and one high PAC dose (70 mg/L), as well as four hydraulic velocities (6-7-8-10 m/h) were tested, allowing determining their influences on performances. The 70 mg/L of PAC campaign was performed to determine whether some compounds could still be recalcitrant to adsorption at high dose. Information about operation parameters during this phase are given in Tableau III-17. In contrary, a stable and intermediary

configuration (10 mg/L of PAC and 7 m/h), considered as the recommended configuration of the process, was maintained during the second phase.

Thus, this experimental design allows assessing the influences of both the process operation parameters and the configuration of the WWTP.

Tableau III-17 : Operation parameters for the 14 campaigns performed

	Date	WWTP configuration	PAC dose	Hydraulic velocity	Total PAC mass (kg)
C1*	02/07/13	Nominal	70	8	-
C2	09/07/13		20		
C3	16/07/13		5		
C4	23/07/13			10	
C5	30/07/13		20	6	
C6	06/08/13		10		
C7	20/08/13				
C8	27/08/13		5	8	
C9	04/11/13		10	7	62
C10	19/11/13	Degraded	10	7	46
C11	27/11/13				52
C12	03/12/13				53
C13	10/12/13				45
C14	17/12/13				58

**C for campaign.*

The same sampling procedure was applied for the 14 campaigns. Analyzes were performed on the dissolved phase. 24-h composite samples of 20 L were collected using automatic refrigerated samplers (4°C) equipped with glass bottles, properly cleaned, and Teflon® pipes to avoid any contamination or loss. When sampling was completed, glass bottles were collected, very carefully homogenized and sub-samples were distributed for analyses. Each sample was filtered using 0.7 µm GF/F filters (Whatman®). All samples were analyzed within 48-h after sampling, due to transport time to the laboratories involved, except for sweeteners. As recommended by the laboratory performing the artificial sweeteners analyses (internal tests), these samples were acidified (1% volumetric HCl) and stored in fridge (4°C) until analyses.

c) Activated carbon characterization

Activated carbon characteristics are very important in the adsorption mechanisms and can strongly influence the micropollutant fate (Çeçen et Aktas 2012). Apart from BET (Brunauer, Emmett and Teller) specific surface and particle size, the mesoporous structure is the best suited for micropollutants adsorption (Çeçen et Aktas 2012, Ebie *et al.* 2001), as it reduces the impact of organic matter competition with micropollutants. Thus, a mesoporous PAC (DaCarb® PB-170) was tested in the pilot, after preliminary lab tests comparing different PACs. The characteristics of this PAC are given in Annexe 12. Globally, the selected PAC is featured by a high BET surface of 957 ± 28 g/m^2, which is close to BET specific surfaces found in the literature, often comprised between 700 and 1 500 m^2/g (Çeçen et Aktas 2012, de Ridder *et al.* 2013, Margot *et al.* 2013). In addition, its granulometry is large but its median particle

diameter is rather low (<20 µm), which theoretically enhance the adsorption kinetics. PAC observations by scanning electron microscopy are provided in Annexe 13.

d) Pollutants and analytical methods

In all samples, conventional wastewater parameters were analyzed by SIAAP French accredited laboratory (COFRAC, Annexe 2) to characterize the general quality of water. These parameters include: dissolved organic carbon (DOC), chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD_5), UV absorbance at 254 nm (UV-254), total Kjeldahl nitrogen (TKN), NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-}, total phosphorous (TP) and total suspended solids (TSS). All analyses were performed according to standards (Annexe 2).

113 micropollutants were monitored in the dissolved phase (Tableau III-18). First, pharmaceuticals (N=44, N for the number of compounds) and hormones (N=10) were analyzed for all campaigns, as they are the compounds targeted by the process. In addition to these molecules, complementary analyses were performed for other micropollutants (N=59) during phase 2. Thus, chlorinated solvents (N=3), perfluorinated acids (N=2), pesticides (N=23), bisphenol A, alkylphenols (N=2) and phthalates (N=4) were analyzed in all campaigns of phase 2, while PAHs (N=13 - the 16 US-EPA PAHs excluding naphthalene, acenaphthene and acenaphthylene) and PCPs (N=7) were monitored in 3 campaigns and artificial sweeteners (N=4) in 4 campaigns. The full list of molecules is given in Annexe 14, as well as their respective limits of quantification (LQ).

Micropollutant analyses were performed by 4 laboratories: the Institute of Analytical Sciences (ISA - Villeurbanne, France) from CNRS, in charge of the PPHs, chlorinated solvents, perfluorinated acids, pesticides and bisphenol A, the Water Environment and Urban Systems laboratory (LEESU - Créteil, France), in charge of PAHs and PCPs, the Central laboratory of the Police Prefecture (LCPP - Paris, France), in charge of phthalates and alkylphenols, and the Water Technology Center (TZW - Karlsruhe, Germany), in charge of artificial sweeteners.

Tableau III-18 : Pollutants studied and their analytical methods

Groups	N[a]	n[b]	Reference	Extraction[c]	Analysis[d]	LQ[e]
Antibiotics	31	14	(Vulliet *et al.* 2011)	SPE *Autotrace® StrataX® or Oasis HLB® cartridges*	LC-MSMS	0.2 - 110
Analgesic	5	14				0.04 - 1.0
Beta blockers	2	14				0.02
Anxiolytics	4	14				1.0 - 2.0
Hypolipemiants	2	14				0.7 - 2.4
Hormones	10	14				1.0
Chlorinated solvents	3	5	(Barrek *et al.* 2009)	SPE *Autotrace® StrataX® cartridges*	GC-MS	0.2 - 23
Perfluorinated acids	2	5	(Vulliet *et al.* 2011)		LC-MSMS	1.0
Pesticides / herbicides / insecticides	23	5	(Barrek *et al.* 2009)		GC-MS LC-MSMS	6 - 177 0.2
Bisphenol A	1	5	(Vulliet *et al.* 2011)		LC-MSMS	10
PAHs [f]	3	3	(Bressy *et al.* 2012)	SPE *Manual Oasis HLB® cartridges*	GC-MS	0.2
Alkylphenols	2	5	(Bergé *et al.* 2014)			0.6 - 100
Phthalates	4	5	(Bergé *et al.* 2014)			100
PCPs [f]	7	3	(Gasperi *et al.* 2014)		LC-MSMS	2.8 - 10
Sweeteners	4	4	(Scheurer *et al.* 2009)	SPE *Autotrace®*	LC-MSMS	50 - 250

			Bakerbond SDB1 cartridges
Total micropollutants	*113*		

[a] N = number of substances.
[b] n = number of campaigns performed.
[c] SPE = solid phase extraction.
[d] Analytical methods: LC = liquid chromatography, GC = gas chromatography, GC-MS = GC with mass spectrometry, LC-MSMS = LC with tandem mass spectrometry.
[e] LQ = limit of quantification.
[f] PAHs = polycyclic aromatic hydrocarbons; PCPs = personal care products.

Information about the analytical procedures (Tableau III-18) are available in the literature for PPHs (Vulliet *et al.* 2011), pesticides and chlorinated solvents (Barrek *et al.* 2009), PAHs (Bressy *et al.* 2012), alkylphenols and phthalates (Bergé *et al.* 2014), sweeteners (Scheurer *et al.* 2009), and for PCPs (Gasperi *et al.* 2014).

e) Data processing

The statistical calculations were performed separately for the nominal (n=9) and the degraded (n=5) WWTP configurations, for comparison purposes. When the number of values available was higher than six, box plots were plotted with minimum, 1st quartile (Q_1), 3rd quartile (Q_3) and maximum values of the series. In contrary (≤6 values), individual values were plotted. Finally, the results given in text, concentrations as well as removals, are average results ± standard deviations (>6 values) or minimum – maximum values (≤6 values).

As no direct assessment of the uncertainties was performed, and to have an idea of the robustness of the data, limit values of 5 times the LQ were defined for each compound. The uncertainty was assumed moderate for concentrations measured above these limit values (<30%), while the uncertainty was considered high for concentrations below them (>30%). Such an approach has already been adopted by (Ruel *et al.* 2011), which stated that the uncertainty on the micropollutant concentration in wastewater is generally comprised between 30 and 100% when the value measured is lower than 2.5 to 10 times the LQ, depending on the compound, and lower than 30% when higher than this value. Considering that, the removal of micropollutants was estimated only in several situations to limit the propagation of uncertainties and provide more reliable results. When the compound was quantified above 5 times the LQ in influents and above the LQ in effluents, the removal was conventionally calculated. In addition, when the compound was quantified above the LQ in influents (>LQ or >5 x LQ) and below the LQ in effluents, the removal was estimated using LQ/2 instead of the effluent concentration. The removals were not calculated when concentrations of both influents and effluents were measured between the LQ and 5 times the LQ.

Finally, 4 classes of behaviors were defined regarding the obtained removals: very good (>80%), good (60-80%), moderate (30-60%) and poor (<30%).

3.1.3 Results and discussion

a) Quality of influents in nominal and degraded WWTP configuration

- Conventional wastewater parameters in influents

As displayed in Tableau III-19, the pilot influents are characterized by relatively low values of the conventional wastewater parameters in nominal WWTP configuration, particularly DOC (5.6 ± 0.9 mgC/L), UV-254 (0.110 ± 0.013 cm^{-1}), COD and BOD_5 (26 ± 11 and 4.8 ± 3.5 mgO_2/L), TKN (1.5 ± 0.2 mgN/L), NH_4^+ (< 0.3 mgN/L), TSS (3 ± 1 mg/L) and TP (<0.3 mgP/L). Indeed, this WWTP achieves very high removals of TSS (98%), COD (92%), TN (76%) and TP (95%) in nominal configuration (Mailler *et al.* 2014b). In addition, a substantial fraction of the DOC (≈20%) is due to residual methanol from the post denitrification step (SIAAP source), in contrary to DOC from the degraded WWTP configuration (no denitrification).

In this study, the WWTP effluents are rather less concentrated (DOC, UV-254, etc.) than effluents from other studies focusing on PAC adsorption from wastewater. Besides, effluents with average DOC values of 9.6 - 14.4 mgC/L and UV-254 of 0.239 - 0.397 cm^{-1} were recently studied by (Altmann *et al.* 2014), while DOC concentration of the water studied by (Löwenberg *et al.* 2014) was 8.8 ± 1.2 mg/L. Similarly, (Margot *et al.* 2013) performed PAC adsorption on biological treatment effluents with DOC of 7.3 ± 1.9 mgC/L. Only the study of (Boehler *et al.* 2012) provides micropollutant removal by PAC data with lower DOC concentration water, between 5.6 and 8.9 mgC/L.

The degraded configuration, with partial nitrification and no denitrification, induces a notable increase of concentrations, particularly DOC (7.5 ± 0.5 mgC/L) and the UV-254 (0.139 ± 0.011 cm^{-1}). In addition, as no denitrification is performed in this WWTP configuration, the composition of the DOC is different without residue of methanol. The difference of DOC concentration is then even higher between the two WWTP configurations.

The concentration of NH_4^+ in influents highlights the degradation of the nitrification step, with concentrations up to 4.4 ± 0.7 mgN/L. Similarly, the highest concentration of NO_3^- in influents from degraded configuration (23.7 ± 2.1 mgN/L) reflects the lack of denitrification. Finally, the TSS concentration is doubled when WWTP configuration is degraded (Tableau III-19). Overall, the obtained quality of influents in this WWTP configuration is degraded and quite comparable to the one from (Margot *et al.* 2013).

The higher quantity of organic matter and most of pollutants in degraded WWTP configuration should be unfavorable to micropollutant adsorption. Indeed, it has been demonstrated that a higher DOC concentration induces a stronger competition effect (Delgado *et al.* 2012, Margot *et al.* 2013).

Tableau III-19 : Micropollutant and conventional wastewater parameter concentrations in influents and effluents during nominal and degraded WWTP configuration

	LQ (ng/L)	Nominal WWTP configuration (n=9)				Degraded WWTP configuration (n=5)			
		Influent		Effluent		Influent		Effluent	
		N	Concentration (ng/L) *Av. ± SD (min - max)*	N	Concentration (ng/L) *Av. ± SD (min - max)*	N	Concentration (ng/L) *Av. ± SD (min - max)*	N	Concentration (ng/L) *Av. ± SD (min - max)*
Conventional wastewater parameters									
UV 254 nm (cm^{-1})	0.01	9/9	0.110 ± 0.013 *(0.087 - 0.120)*	9/9	0.075 ± 0.020 *(0.047 - 0.106)*	5/5	0.139 ± 0.011 *(0.126 - 0.152)*	5/5	0.109 ± 0.008 *(0.099 - 0.120)*

DOC (mgC/L)	0.5	9/9	5.6 ± 0.9 *(4.4 - 7.0)*	9/9	3.5 ± 1.2 *(1.2 - 5.2)*	5/5	7.5 ± 0.5 *(7.1 - 8.3)*	5/5	5.8 ± 0.4 *(5.4 - 6.4)*
COD (mgO_2/L)	4	9/9	26 ± 11 *(17 - 47)*	9/9	34 ± 22 *(13 - 74)*	5/5	26 ± 2 *(23 - 28)*	5/5	21 ± 2 *(19 - 25)*
BOD_5 (mgO_2/L)	0.5	9/9	4.8 ± 3.3 *(2.8 - 11.0)*	9/9	3.5 ± 1.9 *(1.3 - 7.0)*	5/5	5.8 ± 0.9 *(4.9 - 7.0)*	5/5	3.0 ± 0.5 *(2.4 - 3.7)*
NH_4^+ (mgN/L)	0.3	0/9	<LQ	0/9	<LQ	5/5	4.4 ± 0.7 *(3.2 - 5.0)*	5/5	3.5 ± 0.5 *(2.9 - 4.0)*
NO_2^- (mgN/L)	.02	9/9	0.21 ± 0.17 *(0.06 - 0.23)*	8/9	0.15 ± 0.16 *(<LQ - 0.30)*	5/5	0.7 ± 0.02 *(0.05 - 0.09)*	5/5	0.29 ± 0.16 *(0.03 - 0.46)*
NO_3^- (mgN/L)	0.4	9/9	9.1 ± 2.9 *(5.6 - 11.7)*	9/9	8.5 ± 2.8 *(4.9 - 13.7)*	5/5	23.7 ± 2.1 *(20.6 - 25.4)*	5/5	24.4 ± 2.5 *(20.7 - 26.6)*
TKN (mgN/L)	0.5	9/9	1.5 ± 0.2 *(1.1 - 1.8)*	9/9	1.2 ± 0.1 *(0.9 - 1.3)*	5/5	4.9 ± 0.5 *(4.1 - 5.5)*	5/5	3.9 ± 0.4 *(3.4 - 4.4)*
PO_4^{3-} (mgP/L)	0.1	0/5	<LQ	0/5	<LQ	0/5	<LQ	0/5	<LQ
TP (mgP/L)	0.3	0/5	<LQ	0/5	<LQ	0/5	<LQ	0/5	<LQ
TSS (mg/L)	2.0	9/9	3 ± 1 *(2 - 5)*	9/9	9 ± 7 *(2 - 21)*	5/5	6 ± 2 *(4 - 9)*	5/5	5 ± 2 *(2 - 6)*
Pharmaceuticals and hormones									
Ketoprofen	0.3	9/9	34 ± 18 *(13 - 61)*	6/9	11 ± 10 *(<LQ - 30)*	5/5	367 ± 90 *(273 - 501)*	5/5	145 ± 28 *(109 - 182)*
Naproxen	0.7	8/8	33 ± 28 *(8 - 83)*	5/8	12 ± 13 *(<LQ - 34)*	5/5	154 ± 39 *(122 - 220)*	5/5	52 ± 9 *(43 - 64)*
Paracetamol	0.04	6/9	33 ± 22 *(<LQ - 70)*	6/9	32 ± 18 *(<LQ - 56)*	5/5	5 870 ± 2 597 *(3 610 - 10 350)*	5/5	1 030 ± 923 *(349 - 2 650)*
Ibuprofen	1.0	2/9	9 *(<LQ - 13)*	5/9	9 ± 5 *(<LQ - 14)*	5/5	951 ± 360 *(590 - 1 439)*	5/5	432 ± 200 *(220 - 699)*
Diclofenac	0.3	9/9	184 ± 91 *(95 - 309)*	9/9	52 ± 51 *(3 - 166)*	5/5	384 ± 76 *(301 - 508)*	5/5	171 ± 19 *(147 - 196)*
Sulfamethoxazole	1.0	9/9	993 ± 817 *(175 - 3 010)*	9/9	419 ± 318 *(37 - 798)*	5/5	233 ± 179 *(70 - 470)*	3/5	130 *(<LQ - 235)*
Ofloxacin	10	9/9	412 ± 314 *(14 - 911)*	8/9	70 ± 74 *(<LQ - 218)*	5/5	39 ± 7 *(34 - 51)*	3/5	18 *(<LQ - 24)*
Ciprofloxacin	1.0	8/9	175 ± 93 *(64 - 312)*	6/9	22 ± 17 *(<LQ - 51)*	5/5	13 ± 3 *(11 - 17)*	3/5	5 *(<LQ - 8)*
Trimethoprim	0.3	9/9	64 ± 79 *(8 - 222)*	8/9	4 ± 2 *(<LQ - 8)*	5/5	43 ± 28 *(9 - 74)*	4/5	6 ± 3 *(<LQ - 9)*
Metronidazole	0.2	9/9	19 ± 3 *(15 - 24)*	8/9	8 ± 3 *(<LQ - 12)*	5/5	30 ± 4 *(23 - 33)*	5/5	25 ± 4 *(18 - 29)*
Roxithromycin	1.0	4/4	99 ± 53 *(57 - 173)*	4/4	35 ± 33 *(5 - 76)*	5/5	175 ± 59 *(126 - 271)*	4/5	99 ± 42 *(<LQ - 155)*
Norfloxacin	1.0	5/9	80 ± 36 *(<LQ - 118)*	3/9	17 *(<LQ - 29)*	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Erythromycin	1.0	4/4	124 ± 32 *(97 - 170)*	4/4	50 ± 38 *(23 - 106)*	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Sulfadimerazine	1.0	2/9	4 *(<LQ - 7)*	1/9	*(<LQ - 4)*	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Sulfadiazine	1.0	9/9	10 ± 6 *(1 - 21)*	7/9	4 ± 3 *(<LQ - 8)*	5/5	4 ± 1 *(2 - 5)*	4/5	1 ± 1 *(<LQ - 2)*
Sulfameter	1.0	1/9	*(<LQ - 4)*	0/9	<LQ	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Sulfathiazole	.0	/9	1 *(1 - 2)*	0/9	<LQ	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Atenolol	0.02	9/9	185 ± 51 *(124 - 251)*	9/9	28 ± 24 *(2 - 67)*	5/5	588 ± 156 *(454 - 858)*	/5	176 ± 42 *(126 - 236)*
Propranolol	0.02	9/9	97 ± 27 *(66 - 131)*	9/9	5 ± 5 *(1 - 15)*	5/5	197 ± 46 *(162 - 276)*	5/5	14 ± 5 *(10 - 23)*
Carbamazepine	1.0	9/9	215 ± 85	8/9	41 ± 43	5/5	30 ± 2	4/5	8 ± 2

			(19 - 321)		*(<LQ - 113)*		*(27 - 32)*		*(<LQ - 11)*
Oxazepam	1.2	8/8	139 ± 128 *(20 - 354)*	8/8	29 ± 24 *(5 - 65)*	5/5	409 ± 132 *(251 - 615)*	5/5	176 ± 31 *(145 - 210)*
Lorazepam	1.9	3/8	11 *(<LQ - 27)*	1/8	*(<LQ - 6)*	4/5	34 ± 2 *(<LQ - 36)*	5/5	18 ± 3 *(15 - 23)*
Bezafibrate	0.7	8/8	36 ± 42 *(1 - 102)*	6/8	8 ± 9 *(<LQ - 26)*	5/5	369 ± 330 *(151 - 940)*	5/5	187 ± 149 *(84 - 447)*
Fenofibrate	2.4	1/8	*(<LQ - 4)*	0/8	<LQ	0/8	<LQ	0/8	<LQ
Estrone	1.0	4/8	7 ± 2 *(<LQ - 10)*	5/8	9 ± 10 *(<LQ - 26)*	5/5	12 ± 3 *(9 - 15)*	5/5	5 ± 1 *(4 - 7)*
Testosterone	1.0	1/8	*(<LQ - 1)*	0/8	<LQ	2/5	*(<LQ - 1)*	0/5	<LQ
ΣPPHs	-	-	2 729 ± 1 057 *(1 358 - 5 158)*	-	752 ± 517 *(75 - 1 593)*	-	9 892 ± 2 569 *(6 844 - 13 910)*	-	2 625 ± 1 007 *(1 711 - 4 226)*
Other emerging micropollutants									
Atrazine	0.2					5/5	4 ± 1 *(3 - 5)*	5/5	2 ± 1 *(1 - 2)*
Diuron	0.2					5/5	25 ± 5 *(19 - 30)*	5/5	4 ± 1 *(2 - 5)*
Isoproturon	0.2					5/5	34 ± 22 *(11 - 62)*	5/5	12 ± 6 *(5 - 20)*
PFOA	1.0					5/5	25 ± 9 *(14 - 36)*	5/5	37 ± 19 *(16 - 57)*
PFOS	1.0					5/5	44 ± 12 *(24 - 56)*	5/5	31 ± 13 *(14 - 47)*
Bisphenol A	10					5/5	259 ± 148 *(142 - 513)*	5/5	78 ± 24 *(52 - 112)*
4-NP	100					5/5	841 ± 681 *(143 - 1 895)*	3/5	286 *(<LQ - 390)*
t-OP	0.6					5/5	17 ± 5 *(10 - 22)*	5/5	16 ± 15 *(4 - 39)*
DEHP	100					4/4	1 413 ± 862 *(919 - 2 704)*	4/4	861 ± 489 *(377 - 1 300)*
DEP	100					5/5	991 ± 443 *(441 - 1 644)*	5/5	437 ± 149 *(298 - 646)*
DnBP	100					5/5	932 ± 631 *(355 - 1 986)*	5/5	607 ± 383 *(309 - 1 280)*
Acesulfame	50					4/4	8 725 ± 602 *(7 900 - 9 300)*	4/4	7 525 ± 665 *(6 700 - 8 200)*
Cyclamate	50					2/4	240 *(<LQ - 430)*	0/4	<LQ
Saccharin	50					4/4	1 355 ± 572 *(840 - 2 100)*	4/4	703 ± 284 *(450 - 1 100)*
Sucralose	250					4/4	7 150 ± 545 *(6 500 - 7 800)*	4/4	5 875 ± 222 *(5 600 - 6 100)*
Triclosan	10					3/3	135 *(121 - 158)*	3/3	103 *(86 - 119)*
Methyl paraben	2.8					3/3	65 *(31 - 102)*	3/3	11 *(10 - 13)*
Ethyl paraben	3.5					3/3	40 *(27 - 57)*	2/3	5 *(<LQ - 7)*
Propyl paraben	3.3					3/3	56 *(37 - 81)*	2/3	5 *(<LQ - 5)*
Benzyl paraben	3.0					1/3	*(<LQ - 4)*	1/3	*(<LQ - 3)*
Butyl paraben	2.8					2/3	10 *(<LQ - 13)*	0/3	<LQ

Fluorene	0.2		3/3	1.7 *(0.3 - 4.2)*	3/3	3.0 *(2.6 - 3.4)*
Phenanthrene	0.2		3/3	16.7 *(13.0 - 19.1)*	3/3	24.2 *(10.2 - 33.3)*
Anthracene	0.2		3/3	0.6 *(0.5 - 0.8)*	3/3	16.7 *(13.0 - 19.1)*
Fluoranthene	0.2		3/3	3.2 *(2.6 - 3.9)*	3/3	2.6 *(2.4 - 2.8)*
Pyrene	0.2		3/3	2.4 *(2.1 - 2.8)*	3/3	1.6 *(1.4 - 1.8)*
Benzo[*a*]anthracene	0.2		0/3	<LQ	1/3	*(<LQ - 0.9)*
Chrysene	0.2		3/3	1.5 *(1.2 - 1.6)*	3/3	1.5 *(0.7 - 1.9)*
Benzo[*b*]fluoranthene	0.2		3/3	3.3 *(2.2 - 4.0)*	3/3	3.2 *(1.5 - 4.2)*
Benzo[*k*]fluoranthene	0.2		3/3	1.2 *(0.9 - 1.4)*	3/3	1.5 *(0.5 - 2.5)*
Benzo[*a*]pyrene	0.2		3/3	1.4 *(0.9 - 1.7)*	3/3	1.8 *(0.7 - 3.0)*
Indeno[*123*]pyrene	0.2		3/3	2.0 *(1.0 - 2.6)*	3/3	2.0 *(0.8 - 3.3)*
Dibenzo[*ah*]anthracene	0.2		3/3	0.5 *(0.3 - 0.6)*	3/3	1.8 *(0.3 - 4.3)*
Benzo[*ghi*]perylene	0.2		3/3	2.0 *(1.1 - 2.6)*	3/3	1.7 *(0.7 - 2.3)*

LQ = limit of quantification.
N = number of quantification / campaigns performed.
Av. ± SD = average ± standard deviation (calculated only when N > 3).

- Micropollutant concentrations in influents from nominal WWTP configuration

Among the 54 PPHs monitored, a total of 26 compounds were quantified at least during the nominal WWTP configuration. During this WWTP configuration, 14 were systematically quantified in influents, 12 in several samples but 28 were never quantified (Annexe 14). The dissolved concentrations of the 26 compounds, in both nominal and degraded configuration of the WWTP, are presented in Tableau III-18, with their occurrences.

8 compounds were measured in influents at average dissolved concentrations higher than 100 ng/L: sulfamethoxazole (993 ± 817 ng/L), ofloxacin (412 ± 315 ng/L), carbamazepine (215 ± 85 ng/L), atenolol (185 ± 51 ng/L), diclofenac (184 ± 91 ng/L), oxazepam (139 ± 128 ng/L) and erythromycin (124 ± 32 ng/L). 7 compounds were measured at concentrations lower than 10 ng/L, especially estrone (9 ± 3 ng/L) and ibuprofen (9 ± 5 ng/L). The 11 remaining compounds have average concentrations between 10 and 100 ng/L, i.e. naproxen (33 ± 28 ng/L), trimethoprim (64 ± 79 ng/L) or propranolol (97 ± 27 ng/L).

These concentrations are rather in accordance with data available in the literature for WWTP effluents (Deblonde *et al.* 2011, Loos *et al.* 2013, Luo *et al.* 2014, Miège *et al.* 2009), although they are overall in the lower part of the range (i.e. analgesics). This could be due to i) the dilution of the Parisian wastewater (combined sewer) by parasite waters (Gasperi *et al.* 2008b) and ii) intense biological treatment including a total nitrification step, known to enhance the biodegradation of micropollutants (Clara *et al.* 2005b, McAdam *et al.* 2010a). Sulfamethoxazole contributes about 30% of the total PPHs concentration, and its concentration lies in the upper part of the range found in the literature. No data were found for testosterone,

sulfadimerazine, sulfameter, and very scarce information are available for sulfadiazine, sulfathiazole, fenofibrate and lorazepam. A short review as regard concentrations found in WWTP effluents for these compounds (23 references) is given in Annexe 15.

In addition, most compounds are measured above 5 times their LQ (Tableau III-19), leading to a moderate uncertainty on the concentration. Sulfadimerazine, sulfadiazine, sulfameter, sulfathiazole, fenofibrate and testosterone are rather measured between LQ and 5 times LQ, corresponding to high uncertainties, and the corresponding removals were consequently not calculated.

- Micropollutant concentrations in influents from degraded WWTP configuration

In the degraded configuration, 21 PPHs were quantified. A similar pattern is observed but most of the PPHs are measured at higher average dissolved concentrations than in nominal WWTP configuration (Tableau III-19), particularly paracetamol (x200 based on average concentrations), ibuprofen (x100), ketoprofen (x10) and bezafibrate (x10). This is mainly explained by both seasonal variations (phase 1 June-October, phase 2 November-December) and the lack of nitrification since this step has been identified as crucial for micropollutant biodegradation in biological treatments, especially for easily biodegradable molecules by biological treatments (Joss *et al.* 2005, Margot *et al.* 2013, Radjenović *et al.* 2009). The degree of nitrification is then correlated to some PPHs biodegradation (Margot *et al.* 2013), and a total nitrification, as in nominal WWTP configuration, is known to be more efficient than a partial nitrification (Joss *et al.* 2008), as in degraded WWTP configuration. This results in lower concentrations in discharges from nominal WWTP configuration. Finally, the total concentration of the PPHs doubles from 2 729 ± 1 057 ng/L in nominal WWTP configuration to 4 956 ± 3 628 ng/L in degraded WWTP configuration, mainly due to the increase of paracetamol and ibuprofen concentrations. In contrary, four compounds are measured at notably lower concentrations: sulfamethoxazole, carbamazepine, ofloxacin and ciprofloxacin, probably because of seasonal variability.

A total of 59 other emerging micropollutants were also monitored during phase 2 in order to improve and enlarge the performance overview of the PAC treatment. Concentrations are presented in Tableau III-19. Among them, monitored during degraded WWTP configuration, 34 were measured above the LQ. Only 3 pesticides (atrazine, diuron and isoproturon) out the 23 pesticides investigated were quantified due to both a low occurrence in treated wastewater and high LQ. Most of the compounds were always found in influents, especially PFOS, PFOA, bisphenol A, nonylphenols (4-NP), para-tert-octylphenol (t-OP), bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), artificial sweeteners, triclosan and parabens.

A wide variety of dissolved concentrations is observed, from a few ng/L to more than 1 000 ng/L. Phthalate levels are rather high, ranging from 300 to 3 000 ng/L. Similarly, acesulfame and sucralose exhibit the highest concentrations by far, respectively 8 725 ± 602 and 7 150 ± 745 ng/L, due to very poor removals by conventional WWTPs (Lange *et al.* 2012). Artificial sweeteners have been recently recognized as a new class of emerging environmental contaminants (Lange *et al.* 2012), highly persistent, and their toxicity in the environment is still not well known. Bisphenol A, 4-NP, cyclamate and saccharin are found at lower concentrations (100-1 000 ng/L), as well as diuron, isoproturon, PFOS, PFOA and parabens (10-100 ng/L). Then, all the PAHs present dissolved concentrations lower than 20 ng/L in the effluents. Finally, as the concentrations presented for these micropollutants were acquired in degraded WWTP

configuration, it can be assumed that they should be lower or equal in nominal WWTP configuration. Levels found are very similar to other studies for pesticides, perfluorinated acids, bisphenol A, triclosan and phthalates (Bergé *et al.* 2013, Deblonde *et al.* 2011, Loos *et al.* 2013, Luo *et al.* 2014, Zareitalabad *et al.* 2013). In contrary, substantially higher levels of sweeteners (Berset et Ochsenbein 2012, Ordóñez *et al.* 2012) and PAHs (Fatone *et al.* 2011, Qiao *et al.* 2014, Sánchez-Avila *et al.* 2011) were found in WWTP effluents in the literature. Similarly, levels of parabens found are rather high compared to the literature (Chen *et al.* 2012, Yu *et al.* 2012b). In particular, concentrations are slightly higher than those reported by (Geara-Matta 2012) for the same WWTP discharges, highlighting the impact of the degraded configuration. More information about data available in the literature is given in Annexe 15.

Like PPHs, most of these other emerging micropollutants feature concentrations higher than 5 times their LQ, except three PAHs (anthracene, benzo[*a*]anthracene and dibenzo[*ah*]anthracene) and some campaigns for 4-NP, benzyl butyl phthalate (BBP), cyclamate and two parabens (benzyl and butyl paraben).

b) Efficacy of PAC in nominal and degraded WWTP configurations

- Conventional wastewater parameter removal in nominal and degraded WWTP configurations

An overall improvement of the water quality is observed after the PAC treatment. In nominal WWTP configuration, concentration removals of DOC (35 ± 24%), UV-254 (32 ± 14 %), COD (13 ± 14%) and BOD_5 (39 ± 19%) are observed (n=9, average PAC dose of 14 mg/L). These results are rather similar or lower than those of (Margot *et al.* 2013), despite the same average PAC dose. Actually, this difference could be due to the filtration unit after the PAC contact tank in their study, which was recognized as the main cause of the general water quality improvements because it was biologically active. Furthermore, they evaluated between 20 and 35% the DOC removal due to the PAC against 35 ± 24% and 23 ± 4 % in nominal and degraded configurations respectively. Similarly, (Boehler *et al.* 2012) observed a DOC removal between 15 and 48%, consistent with previously cited results.

In degraded WWTP configuration, the influent quality (Tableau III-19) is degraded (Figure III-12). Indeed, DOC is rather better removed both in percentage and concentration in nominal WWTP configuration, despite higher influent concentrations. In contrary, UV-254, COD, BOD_5 and TKN are similarly removed in both WWTP configurations. In addition, the presence of NH_4^+ in degraded WWTP effluents (Tableau III-19) allows highlighting that a nitrification process occurs in the pilot, with a removal of about 20 ± 7 %. This confirms the findings of (Margot *et al.* 2013) even if authors quote a higher NH4+ removal (85 ± 20%) because of the biologically active filtration unit after the PAC contact tank. The formation of NO_3^- and NO_2^- confirms the nitrification process.

- Micropollutant removal in nominal WWTP configuration

The overall performances of the pilot in both nominal and degraded WWTP configuration are presented in Figure III-10. For each compound, the results from nominal configuration are given on the left hand and the results from degraded configuration on the right hand. A short literature review about the micropollutant removals by PAC is also provided in Annexe 15.

In nominal WWTP configuration with a fresh PAC dose at 10 mg/L (n=3), paracetamol and ibuprofen are poorly removed, and 4 compounds are moderately removed by the pilot, including estrone (32-61%, min-max). In contrary, 9 substances are very well removed, including propranolol (96-98%), atenolol (86-92%), trimethoprim (84-98%), carbamazepine (86-97%), oxazepam (82-91%), bezafibrate (75-99%) and ciprofloxacin (76-91%). Finally, the 11 remaining compounds are well removed, i.e. ofloxacin (63-89%), naproxen (46-99%), sulfamethoxazole (53-72%) and diclofenac (72-85%).

To the best of our knowledge, papers dealing with the removal of micropollutants from wastewater by PAC are very scarce, especially at large scale. Among the 26 PPHs quantified, only 16 have been already studied in a comparable context - adsorption from treated wastewater by PAC. Despite rather large standard deviations in our study, removals are similar to those of these studies (Altmann *et al.* 2014, Boehler *et al.* 2012, Löwenberg *et al.* 2014, Margot *et al.* 2013) for these 16 common PPHs, as shown by Annexe 15 and Annexe 16. Only ibuprofen and estrone removals are notably lower in our study, probably because of their lower influent concentrations. In contrary, ciprofloxacin is better removed than in the literature. As the average fresh PAC doses are comparable for these studies (14-15 mg/L), this suggests that micropollutant adsorption on PAC is likely to be a very stable phenomenon and that these results could be extrapolated to other PAC treatments. A generalization of these results to other WWTPs and PAC processes could be then possible and relevant, even if efficacy in waters with slightly higher DOC concentrations should be slightly lower. In addition, some papers have already observed comparable performances over PPHs with advanced oxidation processes such as ozonation (Altmann *et al.* 2014, Margot *et al.* 2013). For several compounds, scarce data are available displaying their removal by grain activated carbon filter and/or PAC batch experiments with surface water (paracetamol, roxithromycin, erythromycin and testosterone), while no reference was found for sulfadimerazine, sulfameter, sulfadiazine, sulfathiazole, lorazepam and fenofibrate (Annexe 15). Overall, observed removals are similar to those from former studies (Altmann *et al.* 2014, Boehler *et al.* 2012, Löwenberg *et al.* 2014, Margot *et al.* 2013, Ruel *et al.* 2012, Snyder *et al.* 2007, Westerhoff *et al.* 2005).

The removals vary due to variations of the fresh PAC doses (Tableau III-17) and of the influent concentrations. Despite this, the variations of removal percentages are relatively moderate for most of the compounds, around 5-15% between Q_1 and Q_3, except for paracetamol, sulfamethoxazole and bezafibrate, which have higher variations of 20-30%. Moreover, the observed variations are lower for well and very well removed compounds (i.e. beta blockers or trimethoprim), i.e. below 10%.

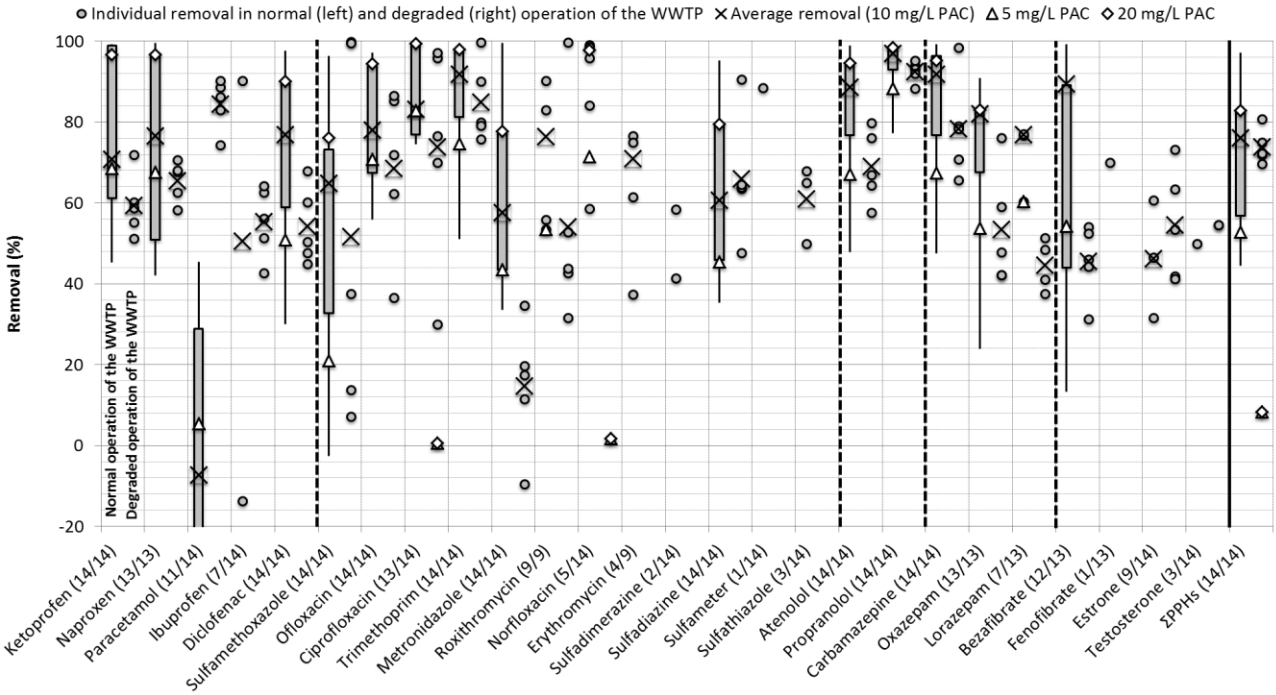


Figure III-10 : Removals of pharmaceuticals and hormones (N=26) by PAC treatment during nominal (left) and degraded (right) WWTP configurations (min - Q_1 - Q_2 - Q_3 - max or individual values) - occurrence in brackets

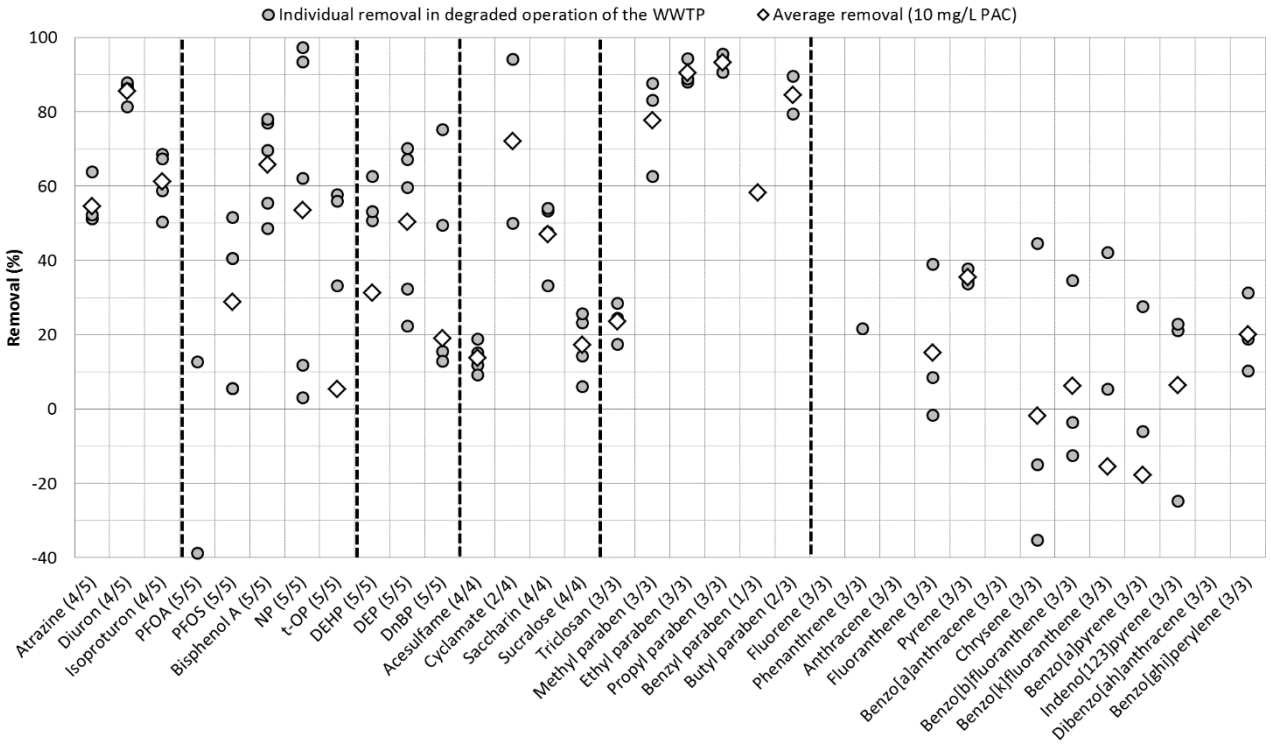


Figure III-11 : Removals of the other emerging micropollutants by PAC, in degraded configuration of the WWTP

- Micropollutant removal in degraded WWTP configuration

In degraded WWTP configuration, different impacts can be observed on PPHs removal percentages, depending on the compound (Figure III-12). First, paracetamol and ibuprofen are better removed in percentage in degraded configuration, most likely due to their higher influent concentrations. Several compounds are rather similarly removed in both configurations, i.e. both beta blockers, trimethoprim, sulfadiazine and ofloxacin, despite variations of influent concentrations. Then, lower removals in percentage are observed for a majority of compounds, during degraded WWTP configuration (Figure III-12), despite higher influent concentrations. Nevertheless, the removed pollutant load is higher in degraded than in nominal WWTP configuration (ketoprofen, naproxen, diclofenac, trimethoprim, roxithromycin, metronidazole, atenolol, propranolol, oxazepam, lorazepam, bezafibrate and estrone). In contrary, carbamazepine, ciprofloxacin and sulfamethoxazole have lower removal in degraded configuration due to lower influent concentrations.

This decrease of the micropollutant removals can be explained by both the variations of influent concentrations and the water quality change. As demonstrated by higher DOC and UV-254, the influents in degraded WWTP exhibit higher organic matter levels, inducing a stronger competition with micropollutants for adsorption on the PAC by direct site competition and pore blocking (de Ridder *et al.* 2011, Delgado *et al.* 2012). In particular, the negative relation between DOC concentration and micropollutant removals has already been highlighted in the literature (Altmann *et al.* 2014, Margot *et al.* 2013).

Finally, the sum of PPHs is similarly removed in nominal and degraded WWTP configurations (72-80% vs 70-81%). This is mainly explained by higher removals of the high concentrated pollutants such as paracetamol and ibuprofen and slightly lower removals of the other compounds.

Regarding the other emerging micropollutants monitored (Figure III-11), atrazine (51-64%, min-max), isoproturon (51-83%) and to a greater extent diuron (82-96%) have a good affinity for PAC, confirming the suitability of the process for pesticide removal. This confirms other studies observations (Margot *et al.* 2013, Ruel *et al.* 2012, Snyder *et al.* 2007), even if atrazine is slightly less removed in our case (lower PAC dose). In addition, parabens (>70%), particularly ethyl paraben (88-94%) and propyl paraben (91-96%), are also well or very well removed. As far as authors know, this is the first study displaying their fates within PAC in wastewater, as well as for phthalates and PAHs. In contrary, acesulfame (9-19%), sucralose (6-26%), triclosan (18-29%) and PFOS (6-52%) are poorly removed by adsorption. For PFOA, no clear conclusion can be drawn, since a systematic negative removal was observed, with concentrations always higher in effluents than in influents. No sampling blanks were performed for the study, but this potential contamination may result from Teflon® pipes or elements of the automatic samplers.

The 9 remaining compounds have variable removals but are rather moderately removed, such as saccharin (33-54%), DEHP (49-63%), bisphenol A (49-78%) or 4-NP (3-97%). The removal of these substances from wastewater by adsorption was poorly studied, but (Ruel *et al.* 2012) reported that within a granulated activated carbon treatment, DEHP and 4-NP are respectively moderately (30-70%) and poorly (<30%) removed. (Yu *et al.* 2008) also observed poor removal for 4-NP by activated carbon. Similarly, (Scheurer *et al.* 2010) observed that moderate to good removals can be achieved by PAC adsorption for saccharin and sucralose, what is consistent with results obtained in our study. Finally, bisphenol A was found to be slightly better removed from wastewater by PAC in (Margot *et al.* 2013). Regarding PAHs, the variation of removal is high but these compounds are overall not eliminated by the process or poorly removed (10-40% for pyrene, fluoranthene, indeno[*123*]pyrene and benzo[*ghi*]perylene).

Even if the number of samples for these substances is limited, the variations of pesticide, sweetener and paraben removals from campaign to campaign are lower than 30%. Contrariwise, phthalates (except DEHP), PAHs, alkylphenols and perfluorinated acids have large variations of removals.

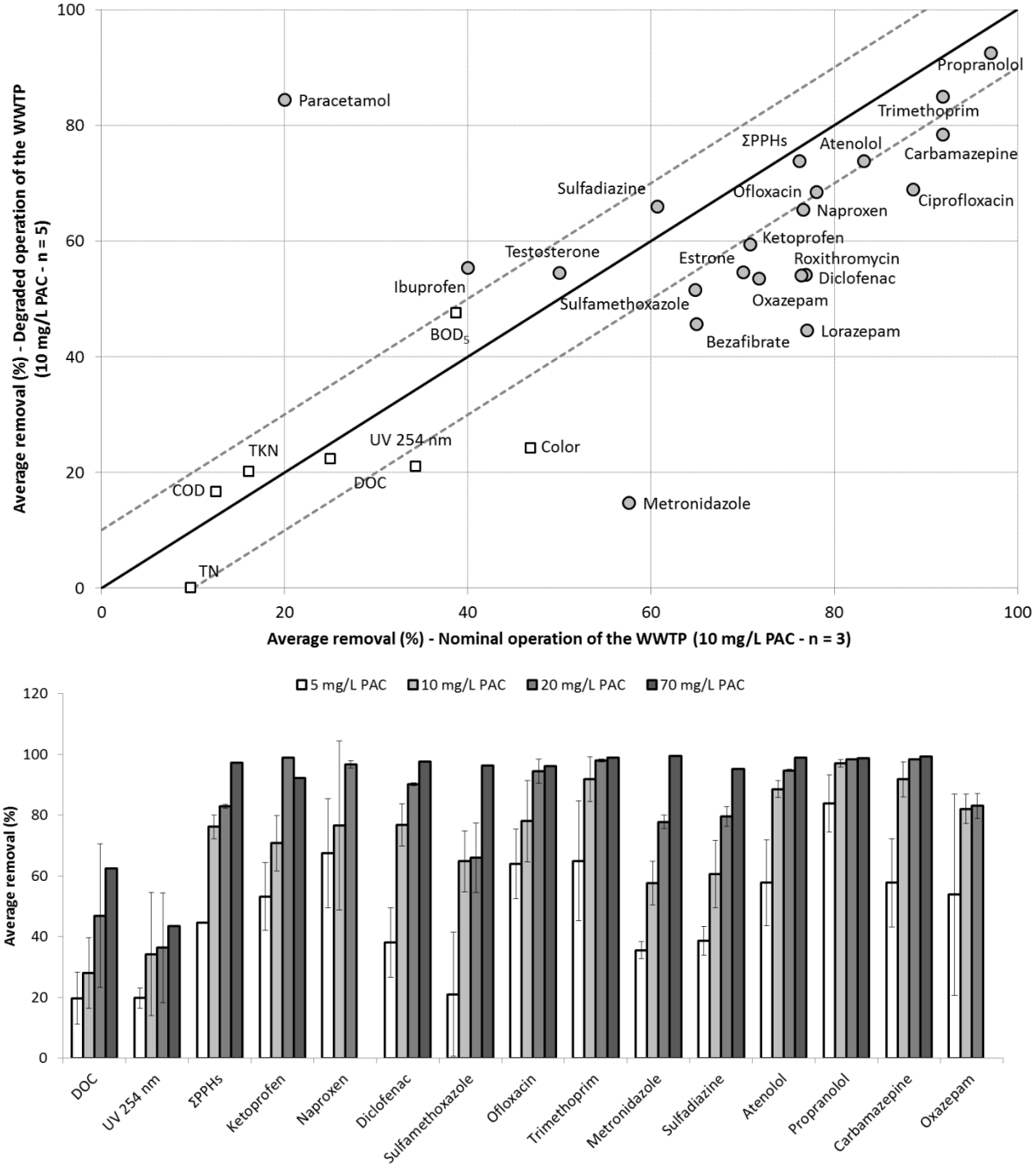


Figure III-12 : Parameters influencing the efficiency of PAC to remove emerging micropollutants from treated wastewater - influence of the water quality (top) and the fresh PAC dose (bottom)

- Water quality after the PAC treatment

The tertiary PAC treatment doesn't radically change the micropollutant pattern between influent and effluent (Tableau III-19), but it substantially decreases their dissolved concentrations. As the generalization of tertiary treatments to all WWTPs would depend strongly on regulations, having an idea of the levels that could be required for these compounds is crucial. Instead of an overall removal (average removal of 80%), such as required in Switzerland, environmental quality criteria (EQC) for freshwaters, comparable to environmental quality standards (EQS) for priority pollutants from (EC 2013), could be used as references. Such EQC have been proposed in Switzerland by the Ecotoxicity Centre of EAWAG (Annexe 17) (Götz *et al.* 2010, Kase *et al.* 2011). A comparison of the concentrations measured in effluents from the PAC treatment with these EQC or EQS enables to state if this process efficacy is sufficient to reach references. However, these EQC/EQS apply for freshwaters and not effluents from WWTP, so a dilution factor should be considered when evaluating the quality of the treatment and the compliance with regulations.

For PPHs, naproxen, trimethoprim and atenolol concentrations are already measured below these proposed values before treatment. Ibuprofen, sulfamethoxazole, ciprofloxacin, propranolol, carbamazepine and bezafibrate are always measured below levels proposed after the treatment, while a fresh PAC dose of 20 mg/L allows decreasing diclofenac, erythromycin and estrone concentrations below the EQC proposed in Switzerland. For diclofenac, this is particularly interesting as this compound is now listed on the first watch list of the (EC 2013).

Among the other emerging micropollutants measured, some are listed as priority pollutants (EC 2013). Maximum admissible concentration (MAC-EQS) and annual average environmental quality standards (AA-EQS) have been set up for them in surface waters (Annexe 17). All the compounds with MAC-EQS defined were always quantified below these values in the dissolved phase. For AA-EQS, different cases were encountered: pesticides, t-OP and DEHP were always found below, 4-NP was measured below only after treatment; PFOS and benzo[*a*]pyrene were still found above after treatment. Bisphenol A and triclosan are not included in (EC 2013), but have EQC proposed by the Swiss Ecotoxicity Centre of EAWAG. Regarding it, bisphenol A was always measured below this criterion, even in influents and before dilution, while triclosan was still measured above its limit value after treatment. However, for these compounds, the campaigns have been performed when the WWTP operated in degraded configuration, what should lead to higher concentrations (Geara-Matta 2012). In addition, the WWTP discharges are diluted in the Seine River.

c) *Influence of operation parameters and physico-chemical properties of the compounds*

Different types of parameters can influence the adsorption processes (de Ridder *et al.* 2011, Delgado *et al.* 2012): structures and properties of the adsorbent, physico-chemical properties of the targeted compounds, water quality and composition and the operation parameters (dose of adsorbent, contact time, etc.). As explained previously, emerging micropollutant removals are lower when the WWTP operates in degraded configuration, because of stronger competition from effluent organic matter and higher concentrations. Results of this study also allow characterizing the relationship between fresh PAC dose and performances, as well as investigating the relations between physico-chemical properties of the compounds and their behaviors with PAC.

- Operation parameters

The fresh PAC dose

To assess the influence of the fresh PAC dose, 4 doses (5-10-20-70 mg/L) were tested during nominal WWTP configuration and the results of the 12 PPHs quantified in every campaigns of the phase 1 (Figure III-12) were considered. Based on our results, the fresh PAC dose appears to be the leading operation parameter as regards its influence on performances. In particular, a significant positive correlation is found between the removal of the 26 PPHs and the dose of PAC ($r_{spearman} = 0.962$; p-value < 0.001; $\alpha = 0.05$) considering the results in nominal WWTP configuration. Similarly, significant correlations are found between their individual removals and the PAC dose, as well as for DOC removal (Annexe 18). In particular, diclofenac, sulfamethoxazole, metronidazole, sulfadiazine, atenolol, propranolol and carbamazepine have all spearman coefficient of correlation higher than 0.8 with p-value lower than 0.05.

As previously reported (Boehler *et al.* 2012, Snyder *et al.* 2007), the higher the PAC dose, the higher the removals. Overall, the point of inflexion is reached around 10 mg/L for most of the compounds, explaining why the gain of removal is relatively moderate between 10 and 20 mg/L and between 20 and 70 mg/L of PAC, despite the strong correlation. In addition, while 9 compounds are very well removed at 10 mg/L of PAC, they are 14 at 20 mg/L and 3 at 5 mg/L (Figure 4). Similarly, the number of well or very well removed compounds increases from 12 at 5 mg/L of PAC, to 20 at 10 mg/L and 26 at 20 mg/L. Finally, applying a high dose of fresh PAC (70 mg/L) enables to achieve a very high elimination of micropollutants, with removals higher than 90% for all compounds. In particular, diclofenac which is on the first watch list of the (EC 2013), is moderately removed at 5 mg/L of fresh PAC, well removed at 10 mg/L and very well removed at 20 mg/L. Similarly, sulfamethoxazole is very impacted by the PAC dose. Finally, the removal of the total PPHs concentration is around 76% at 10 mg/L of PAC, 45% at 5 mg/L and 83% at 20 mg/L.

Total mass of PAC in the bed

In normal operation of the pilot, the total mass of the PAC bed is close to 40 kg. Despite substantial variations of the total mass of PAC in the bed (Tableau III-17), no significant impact is observed on the performances, highlighting that this parameter is minor. However, the presence of a high mass of PAC in the bed should slightly enhance the performances compared to operating with only the fresh PAC dose, as it was observed with laboratory scale experiments (not presented). This confirms that the observed removals on the pilot are mainly achieved by the fresh PAC dose whereas the quantity of preloaded one in the bed allows a limited enhancement of the overall performances. This observation has to be confirmed by laboratory scale tests in order to clearly identify the role of injected or preloaded PAC.

Other operation parameters

The hydraulic velocity has theoretically an influence on contact time. Moreover, contact time has been identified as significantly impacting the adsorption process in the literature (Snyder *et al.* 2007). However, the hydraulic velocity/the water flow has not a significant impact on the observed contact time in the CarboPlus® process because the variation of the hydraulic velocity is coupled with a modification of the bed depth. Indeed, a higher velocity means a higher bed depth by natural expansion, which balances the decrease of contact time. In addition, the experimental design doesn’t allow deeply assessing this point, contrary to the

PAC dose. Nevertheless, although a slight impact is observed on efficacy for some compounds (Annexe 19) such as atenolol, diclofenac or oxazepam, it seems that hydraulic velocity would not be a driving parameter of the process efficacy.

Finally, the solid retention time (SRT) of PAC and the presence of coagulant and flocculant were not studied in this paper. (Margot *et al.* 2013) have nevertheless observed a slight increase of micropollutant removal by PAC adsorption in presence of coagulant.

- Influence of the physico-chemical properties of the compounds on their removals

The fate of many pollutants within PAC can be explained by their physico-chemical properties. First of all, the charge of the compound is a crucial parameter in their removal. Indeed, all positively charged compounds (atenolol, propranolol, trimethoprim, ciprofloxacin, norfloxacin) are well removed (>80%), regardless their other properties. This has already been underlined in the literature (de Ridder *et al.* 2011, Margot *et al.* 2013). In fact, depending on the point of zero charge (PZC) of the adsorbent, its surface can be neutral or slightly charged (positively or negatively) at influent pH (7-8). In addition, sorption of effluent organic matter, generally negatively charged in wastewater, on activated carbon surface can switch (if initially neutral or positive) or increase (if already negative) the charge, resulting overall in a surface negatively charged (Margot *et al.* 2013, Yu *et al.* 2012a). Therefore, this indicates that in this case the PAC surface has negative charges inducing strong electrostatic attraction of positive compounds. In spite of their positive charges, erythromycin and roxithromycin are less removed (50-60%), probably as a results of their high molecular masses (733.5 and 837.0 g/mol respectively; Annexe 14), inducing a higher sensibility to competition with organic matter and other compounds (Ji *et al.* 2010), and a size exclusion (Moreno-Castilla *et al.* 2003). For these compounds, a slight positive relation with hydrophobicity (log D) is moreover observed, i.e. atenolol (80% - log D = -1.99) vs. propranolol (94% - log D = 0.98). The number of H-bond sites and the compound structure do not seem to have any substantial influence for these compounds. Moreover, considering only compounds with similar log D and molecular mass, negatively charged compounds are less removed than positively charged ones (i.e. trimethoprim, propranolol, naproxen, diclofenac, sulfamethoxazole).

For neutral and negatively charged compounds (Figure III-10 and Annexe 14), the hydrophobicity and the structure of the compound seem to play a major role in removal. The influence of hydrophobicity, polarizability or structure of the compound (functional groups allowing H-bond or π-π binding) has already been reported (de Ridder *et al.* 2010, Delgado *et al.* 2012). Indeed, the adsorption of the neutral compounds seems to be influenced by their hydrophobicity, as reflected by a significant positive correlation ($r_{spearman} = 0.587$; p-value < 0.05; $\alpha = 0.05$) found between log D and removals of PPHs. (Westerhoff *et al.* 2005) observed a similar trend. In addition to the hydrophobicity, specific interactions between PPHs functional groups and PAC should be involved. Indeed, (de Ridder *et al.* 2010) have reported that H-bonding and π-π interactions become very important at low hydrophobicity, inducing possible substantial differences in the fate of compounds with similar hydrophobicity.

No significant or specific relations were found for negative compounds between removal and properties. Hydrophobicity was not identified as enhancing their adsorption, in contrary to what (Margot *et al.* 2013) observed. Absence of direct relationship between adsorption and hydrophobicity was also observed for some antibiotics by (Ji *et al.* 2010). These compounds are more likely influenced by their structures and their fates should be driven by a balance between electrostatic repulsion and specific interactions with PAC surface. (Moreno-

Castilla *et al.* 2003) concluded that aromatic compounds are mainly physisorbed on activated carbon, confirming the prevalence of these weak interactions. Some functional groups may enhance adsorption such as aromaticity and N-heterocycles (Delgado *et al.* 2012), explaining the high removal of ofloxacin although this compound is negatively charged. For instance, ofloxacin and diclofenac have three heterocycles, known to enhance adsorption on activated carbon (Delgado *et al.* 2012), while sulfamethoxazole and sulfadiazine have only one heterocycle.

3.1.4 Conclusions

Among the solutions to reduce the emerging contaminant discharges into the environment, the implementation of a tertiary treatment in actual WWTP is more and more considered. Besides, emerging micropollutants, particularly pharmaceuticals, may be included in modifications of existing regulations. For instance, diclofenac, 17-α- and 17-β-estradiols are now on the first watch list of the (EC 2013), and the Swiss Centre for applied ecotoxicology has proposed environmental quality criteria for several emerging micropollutants.

In this context, the fate of 113 micropollutants within a large scale PAC adsorption pilot (CarboPlus®) has been studied. 54 pharmaceuticals and hormones (PPHs) and 59 other micropollutants, such as pesticides, personal care products, phthalates, PAHs or artificial sweeteners, were then monitored. The 14 campaigns performed allowed assessing the overall performances of the process for these compounds, and the influence of the WWTP configuration, the operation parameters and the physico-chemical properties of the micropollutants on the process efficacy.

26 PPHs were quantified in influents from nominal WWTP configuration including 8 substances with concentrations higher than 100 ng/L. Sulfamethoxazole is predominant with the highest average concentration, accounting for about 30% in average of the sum of the 26 PPHs. In contrary, the remaining molecules were measured whether at low (<10 ng/L), like estrone or lorazepam, or at intermediate concentrations (10-100 ng/L), like naproxen or trimethoprim. 6 of them are poorly or moderately removed by the process (<60%), i.e. paracetamol, ibuprofen or sulfamethoxazole, and 11 are rather well removed (60-80%), especially diclofenac, naproxen or oxazepam. The 9 remaining substances are very well eliminated (>80%), i.e. beta blockers, carbamazepine or trimethoprim

The change of the WWTP configuration has a substantial impact on the influents quality (DOC, UV-254, BOD_5, nitrogen species, TSS) and most of the PPHs have higher concentrations in this configuration, highlighting both the seasonal variations and the removal performed due to denitrification step in nominal configuration. Paracetamol and ibuprofen concentrations are multiplied by 100. PPHs are overall slightly less removed in percentage in this WWTP configuration but a higher flux is eliminated. This is consistent considering the higher concentrations and the degradation of the influents quality which probably enhances the competition effects.

Concentrations of the other micropollutants during degraded WWTP configuration are variable but phthalates and artificial sweeteners are present at very high concentrations, up to 1 000-10 000 ng/L, bisphenol A and 4-NP between 100 and 1 000 ng/L, and pesticides, perfluorinated acids, PAHs and parabens below 100 ng/L. Except parabens and pesticides, which are largely removed (50-95%), most of the other micropollutants are poorly to moderately removed. However, similarly to PPHs, it can be assumed that performances would be higher in nominal WWTP configuration for these compounds.

The fresh PAC dose has been identified as the main operation parameter which significantly influences the performances for micropollutant removals. The total mass of PAC in the bed was not identified as influencing the performances in the studied range of mass. Overall, in nominal WWTP configuration, the CarboPlus® process reduces in average the sum of the PPHs of about 53% at a dose of PAC of 5 mg/L, 76% at 10 mg/L and more than 83% at 20 mg/L. Finally, a high dose of PAC allows to achieve very high removals (>90%) of all the PPHs, but at higher costs.

The molecular charge seems to be the most important property influencing the fate of micropollutants. However, the size of the molecule can be a limiting factor because high molecular weight compounds are more sensitive to organic matter competition. A higher dose is then needed for heavy compounds compared to others, at comparable other molecular properties. For neutral or negative compounds, hydrophobicity and structure of the molecule, particularly the presence of specific functional groups, become very important in their fates.

This pilot is still operating in 2014, and a new type of activated carbon is tested. This micro-grain activated carbon (µGAC) has an intermediary size between PAC (<100 µm) and grain (>0.8 mm), that facilitates the bed handling (no need of chemical addition) together with good performances for micropollutants elimination. Moreover, µGAC selected is produced from regenerated activated carbon and is regenerated several times, ensuring a reduction of cost and a higher sustainability of the process.

Acknoledgments

This study has been performed within the framework of the OPUR research program. The authors would like to thank the SIAAP (Céline Briand and Julien Pouillaude), the LEESU (Damien Lherm), the ISA (Audrey Buleté, Antoine Vauchez, Mikaël Tournier and Loic Spinner) and the SAUR (Séverine Bareilles) teams for their technical support and their active participation to the sampling campaigns. Similarly, authors thank the technical teams of the Technological University of Compiègne (UTC) and the Water Technology Centre (TZW) for their participation in analyses.

List of references

Abegglen, C. and Siegrist, H. (2012) Micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines. Etapes de traitement supplémentaire dans les stations d'épuration. (in French). Environment, S.F.O.f.t. (ed), p. 87.

Altmann, J., Ruhl, A.S., Zietzschmann, F. and Jekel, M. (2014) Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. Water Research 55(0), 185-193.

Barrek, S., Cren-Olivé, C., Wiest, L., Baudot, R., Arnaudguilhem, C. and Grenier-Loustalot, M.-F. (2009) Multi-residue analysis and ultra-trace quantification of 36 priority substances from the European Water Framework Directive by GC–MS and LC-FLD-MS/MS in surface waters. Talanta 79(3), 712-722.

Bergé, A., Cladière, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B. and Moilleron, R. (2013) Meta-analysis of environmental contamination by phthalates. Environmental Science and Pollution Research, 1-20.

Bergé, A., Gasperi, J., Rocher, V., Gras, L., Coursimault, A. and Moilleron, R. (2014) Phthalates and alkylphenols in industrial and domestic effluents: Case of Paris conurbation (France). Science of the Total Environment 488–489(0), 26-35.

Berset, J.-D. and Ochsenbein, N. (2012) Stability considerations of aspartame in the direct analysis of artificial sweeteners in water samples using high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry (HPLC–MS/MS). Chemosphere 88(5), 563-569.

Boehler, M., Zwickenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A. and Siegrist, H. (2012) Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon, International Water Association, London, Royaume-Uni.

Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R. and Matsuura, T. (2009) A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. Desalination 239(1–3), 229-246.

Bressy, A., Gromaire, M.C., Lorgeoux, C., Saad, M., Leroy, F. and Chebbo, G. (2012) Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants in a small residential catchment. Water Research 46(20), 6799-6810.

Çeçen, F. and Aktas, Ö. (2012) Activated carbon for water and wastewater treatment integration of adsorption and biological treatment, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Chen, Z.-F., Ying, G.-G., Lai, H.-J., Chen, F., Su, H.-C., Liu, Y.-S., Peng, F.-Q. and Zhao, J.-L. (2012) Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. Analytical and Bioanalytical Chemistry 404(10), 3175-3188.

Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N. and Kroiss, H. (2005) Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. Water Research 39(19), 4797-4807.

Clara, M., Scharf, S., Scheffknecht, C. and Gans, O. (2007) Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. Water Research 41, 4339-4348.

Daughton, C.G. and Ternes, T.A. (1999) Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? Environmental Health Perspectives 107, 907-938.

de Ridder, D.J., Villacorte, L., Verliefde, A.R.D., Verberk, J.Q.J.C., Heijman, S.G.J., Amy, G.L. and van Dijk, J.C. (2010) Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. Water Research 44(10), 3077-3086.

de Ridder, D.J., Verliefde, A.R., Heijman, S.G., Verberk, J.Q., Rietveld, L.C., van der Aa, L.T., Amy, G.L. and van Dijk, J.C. (2011) Influence of natural organic matter on equilibrium adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon. Water Sci Technol 63(3), 416-423.

de Ridder, D.J., Verliefde, A.R.D., Schoutteten, K., van der Linden, B., Heijman, S.G.J., Beurroies, I., Denoyel, R., Amy, G.L. and van Dijk, J.C. (2013) Relation between interfacial energy and adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. Carbon 53(0), 153-160.

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. and Hartemann, P. (2011) Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental Health 214(6), 442-448.

Delgado, L.F., Charles, P., Glucina, K. and Morlay, C. (2012) The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. Science of the Total Environment 435–436(0), 509-525.

Ebie, K., Li, F., Azuma, Y., Yuasa, A. and Hagishita, T. (2001) Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. Water Research 35(1), 167-179.

EC (2013) Directive 2013/39/EU of the European Parliament amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. JO-EU L226/1.

Fatone, F., Di Fabio, S., Bolzonella, D. and Cecchi, F. (2011) Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs). Water Research 45(1), 93-104.

Gasperi, J., Kafi-Benyahia, M., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gromaire, M.C. and Chebbo, G. (2008) Wastewater quality and pollutant loads in combined sewers during dry weather periods. Urban Water Journal 5(4), 305-314.

Gasperi, J., Geara, D., Lorgeoux, C., Bressy, A., Zedek, S., Rocher, V., El Samrani, A., Chebbo, G. and Moilleron, R. (2014) First assessment of triclosan, triclocarban and paraben mass loads at a very large regional scale: Case of Paris conurbation (France). Science of the Total Environment 493(0), 854-861.

Geara-Matta, D. (2012) Flux and sources of parabens, triclosan and triclocarban in dense urban areas: comparison between Paris and Beyrouth (in French), Ecole des Ponts ParisTech.

Götz, C., Stamm, C., Fenner, K., Singer, H., Schärer, M. and Hollender, J. (2010) Targeting aquatic microcontaminants for monitoring: exposure categorization and application to the Swiss situation. Environmental Science and Pollution Research 17(2), 341-354.

Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H.C. and Jørgensen, S.E. (1998) Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. Chemosphere 36(2), 357-393.

Heberer, T. (2002) Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology Letters 131(1–2), 5-17.

Ji, L., Liu, F., Xu, Z., Zheng, S. and Zhu, D. (2010) Adsorption of Pharmaceutical Antibiotics on Template-Synthesized Ordered Micro- and Mesoporous Carbons. Environmental Science & Technology 44(8), 3116-3122.

Jones, O.A.H., Voulvoulis, N. and Lester, J.N. (2001) Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment a Review. Environmental Technology 22(12), 1383-1394.

Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C.S., Ternes, T. and Siegrist, H. (2005) Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. Water Research 39(14), 3139-3152.

Joss, A., Siegrist, H. and Ternes, T.A. (2008) Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants? Water Sci Technol 57(2), 251-255.

Kase, R., Eggen, R.I.L., Junghans, M., Götz, C. and Hollender, J. (2011) Waste Water - Evaluation and Management. Einschlag, P.F.S.G. (ed), InTech.

Lange, F., Scheurer, M. and Brauch, H.-J. (2012) Artificial sweeteners—a recently recognized class of emerging environmental contaminants: a review. Analytical and Bioanalytical Chemistry 403(9), 2503-2518.

Loos, R., Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D. and Gawlik, B.M. (2013) EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. Water Research 47(17), 6475-6487.

Löwenberg, J., Zenker, A., Baggenstos, M., Koch, G., Kazner, C. and Wintgens, T. (2014) Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: Process performance and removal efficiency. Water Research 56(0), 26-36.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S. and Wang, X.C. (2014) A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the Total Environment 473–474(0), 619-641.

Mailler, R., Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert-Pawlik, S., Geara-Matta, D., Moilleron, R. and Chebbo, G. (2013) Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? Environmental Science and Pollution Research, 1-12.

Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M. and Barry, D.A. (2013) Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? Science of the Total Environment 461–462(0), 480-498.

McAdam, E.J., Bagnall, J.P., Koh, Y.K.K., Chiu, T.Y., Pollard, S., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N. and Cartmell, E. (2010) Removal of steroid estrogens in carbonaceous and nitrifying activated sludge processes. Chemosphere 81(1), 1-6.

Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M. and Coquery, M. (2009) Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. Environmental Pollution 157(5), 1721-1726.

Moreno-Castilla, C., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A. and Rivera-Utrilla, J. (2003) Influence of support surface properties on activity of bacteria immobilised on activated carbons for water denitrification. Carbon 41, 1743-1749.

Ordóñez, E.Y., Quintana, J.B., Rodil, R. and Cela, R. (2012) Determination of artificial sweeteners in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1256(0), 197-205.

Qiao, M., Qi, W., Liu, H. and Qu, J. (2014) Occurrence, behavior and removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in a biological wastewater treatment plant. Water Research 52(0), 11-19.

Radjenović, J., Petrović, M. and Barceló, D. (2009) Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. Water Research 43(3), 831-841.

Rocher, V., Paffoni, C., Goncalves, A., Guerin, S., Azimi, S., Gasperi, J., Moilleron, R. and Pauss, A. (2012) Municipal wastewater treatment by biofiltration: comparisons of various treatment layouts. Part 1: assessment of carbon and nitrogen removal. Water Science and Technology 65(9), 1705-1712.

Ruel, S.M., Choubert, J.M., Esperanza, M., Miege, C., Navalon Madrigal, P., Budzinski, H., Le Menach, K., Lazarova, V. and Coquery, M. (2011) On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. Water Science and Technology 63(11), 2486-2497.

Ruel, S.M., Choubert, J.M., Budzinski, H., Miege, C., Esperanza, M. and Coquery, M. (2012) Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations. Water Science and Technology 65(7), 1179-1189.

Sánchez-Avila, J., Fernandez-Sanjuan, M., Vicente, J. and Lacorte, S. (2011) Development of a multi-residue method for the determination of organic micropollutants in water, sediment and mussels using gas chromatography–tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1218(38), 6799-6811.

Scheurer, M., Brauch, H.-J. and Lange, F. (2009) Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT). Analytical and Bioanalytical Chemistry 394(6), 1585-1594.

Scheurer, M., Storck, F.R., Brauch, H.-J. and Lange, F.T. (2010) Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners. Water Research 44(12), 3573-3584.

Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C. and Yoon, Y. (2007) Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. Desalination 202(1–3), 156-181.

Vulliet, E., Cren-Olivé, C. and Grenier-Loustalot, M.-F. (2011) Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. Environmental Chemistry Letters 9(1), 103-114.

Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S. and Wert, E. (2005) Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. Environmental Science & Technology 39(17), 6649-6663.

Yu, J., Lv, L., Lan, P., Zhang, S., Pan, B. and Zhang, W. (2012a) Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. Journal of Hazardous Materials 225–226(0), 99-106.

Yu, K., Li, B. and Zhang, T. (2012b) Direct rapid analysis of multiple PPCPs in municipal wastewater using ultrahigh performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry without SPE pre-concentration. Analytica Chimica Acta 738(0), 59-68.

Yu, Z., Peldszus, S. and Huck, P.M. (2008) Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—Naproxen, carbamazepine and nonylphenol—on activated carbon. Water Research 42(12), 2873-2882.

Zareitalabad, P., Siemens, J., Hamer, M. and Amelung, W. (2013) Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review on concentrations and distribution coefficients. Chemosphere 91(6), 725-732.

3.2 Charbon actif en micro-grains (CAµG)

A la suite de l'étude poudre, un charbon actif de granulométrie intermédiaire entre la poudre (< 100 µm) et le grain (> 800 µm) a été testé sur le pilote CarboPlus®. Il s'agit d'un charbon actif micro-grain (CAµG). Ce type de charbon présente plusieurs avantages opérationnels. Outre une plus grande facilité de maintien du lit, qui permet de s'affranchir de l'ajout de réactifs ($FeCl_3$ et polymère), il est produit à partir de charbon recyclé et est réactivable. Par ailleurs, sa granulométrie plus grande induit une cinétique de saturation plus longue, permettant de fonctionner à des âges de charbon plus grands. Alors que le CAP reste entre 5 et 7 jours dans le pilote, le CAµG peut rester plusieurs mois, ce qui est plus favorable au développement d'une activité biologique permettant l'affinage du traitement des paramètres globaux.

Au cours de ce travail, 13 campagnes entrée-sortie ont été menées et tous les composés suivis lors de la première phase l'ont également été lors de la seconde phase, à l'exception des HAPs. Ainsi 100 micropolluants communs ont été suivis sur les 2 phases d'études. En complément, 19 substances ont été mesurées uniquement au cours de la phase 2, notamment le benzotriazole, des pesticides et des produits de contraste, alors que les HAPs n'ont été suivis que lors de la phase 1.

Les résultats de la seconde phase d'étude du pilote CarboPlus® sont présentés ci-après sous forme d'article (article 6). Cet article s'intéresse tout d'abord aux relations existant entre l'absorbance UV à 254 nm, le COD et les PPCPs. Ensuite, la montée en charge du procédé est suivie à l'aide de l'absorbance UV. Enfin, les abattements des différents paramètres et composés suivis sont discutés et comparés à ceux obtenus dans la configuration poudre.

Article 6 : Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plants discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale. R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet, A. Buleté, E. Vulliet, S. Deshayes, S. Zedek, C. Mirande-Bret, V. Eudes, A. Bressy, E. Caupos, R. Moilleron, G. Chebbo, V. Rocher. *Science of The Total Environment 2015*, accepté

Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale

(SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT - 2015 - accepté le 30/10/15)
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.153

R. Mailler[1]*, J. Gasperi[1]*, Y. Coquet[2], A. Buleté[3], E. Vulliet[3], S. Deshayes[1,4], S. Zedek[1], C. Mirande-Bret[1], V. Eudes[3], A. Bressy[1], E. Caupos[1], R. Moilleron[1], G. Chebbo[5] and V. Rocher[6]

[1] LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, AgroParisTech), 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France. (E-mail: maillerr@leesu.enpc.fr; gasperi@u-pec.fr)
[2] SAUR, Direction de la Recherche et du Développement, 1 rue Antoine Lavoisier, 78064 Guyancourt, France.
[3] ISA (UMR 5280, Institut des sciences analytiques, CNRS), 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France.
[4] LCPP (Laboratoire Central de la Préfecture de Police), 39 bis rue de Dantzig, 75015 Paris, France.
[5] LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, AgroParisTech), 6-8 avenue Blaise Pascal, Champs-sur-Marne, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France.
[6] SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, 82 avenue Kléber, 92700 Colombes, France.
* Corresponding authors

Highlights

- Pharmaceuticals and hormones are well removed (50 to > 90%) by micro-grain activated carbon (µGAC).
- 50 to > 90% removals are also achieved for alkylphenols, bisphenol A, parabens, pesticides and sweeteners.
- UV absorbance at 254 nm, dissolved organic carbon and micropollutant removals are well correlated.
- Elimination of NH_4^+, NO_2^- and total suspended solids occurs with µGAC.
- Performances obtained with µGAC are similar to those with powdered activated carbon.

Graphical abstract

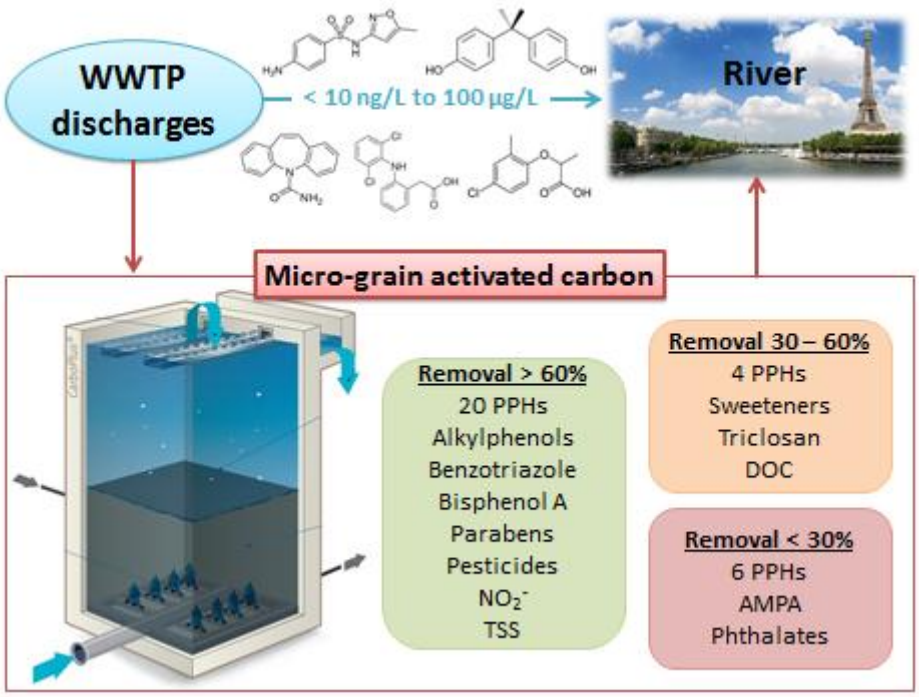


Figure III-13 : Graphical abstract of article 6

Abstract

Among the solutions to reduce micropollutant discharges into the aquatic environment, activated carbon adsorption is a promising technique and a large scale pilot has been tested at the Seine Centre (240 000 m^3/d - Paris, France) wastewater treatment plant (WWTP). While most of available works studied fixed bed or contact reactors with a separated separation step, this study assesses a new type of tertiary treatment based on a fluidized bed containing a high mass of activated carbon, continuously renewed. For the first time in the literature, micro-grain activated carbon (µGAC) was studied. The aims were (i) to determine the performances of fluidized bed operating with µCAG on both emerging micropollutants and conventional wastewater quality parameters, and (ii) to compare its efficiency and applicability to wastewater to former results obtained with PAC. Thus, conventional wastewater quality parameters (n = 11), pharmaceuticals and hormones (PPHs; n = 62) and other emerging pollutants (n = 57) have been monitored in µGAC configuration during 13 campaigns.

A significant correlation has been established between dissolved organic carbon (DOC), PPHs and UV absorbance at 254 nm (UV-254) removals. This confirms that UV-254 could be used as a tertiary treatment performance indicator to monitor the process. This parameter allowed identifying that the removals of UV-254 and DOC reach a plateau from a µGAC retention time (SRT) of 90-100 days.

The µGAC configuration substantially improves the overall quality of the WWTP discharges by reducing biological (38-45%) and chemical oxygen demands (21-48%), DOC (13-44%) and UV-254 (22-48%). In addition, total suspended solids (TSS) are retained by the µGAC bed and a biological activity (nitratation) leads to a total elimination of NO_2^-.

For micropollutants, PPHs have a good affinity for µGAC and high (> 60%) or very high (> 80%) removals are observed for most of the quantified compounds (n = 22/32), i.e. atenolol (92-97%), carbamazepine (80-94%), ciprofloxacin (75-95%), diclofenac (71-97%),

oxazepam (74-91%) or sulfamethoxazole (56-83%). In addition, alkylphenols, artificial sweeteners, benzotriazole, bisphenol A, personal care products (triclocarban and parabens) and pesticides have removals lying in the 50 - > 90% range.

Overall, the fluidized bed of µGAC allows obtaining performances comparable to PAC at the same activated carbon dose. Indeed, the average removal of the 13 PPHs found at a high occurrence (> 75%) in WWTP discharges is similar at 20 g/m^3 of µGAC (78-89%) and PAC (85-93%). In addition, this recycled µGAC operation leads to several operational advantages (no $FeCl_3$, reactivable, higher SRT, higher treated flow) and has a stronger impact on the overall wastewater quality compared to PAC.

Keywords
Emerging pollutants; Pharmaceuticals and hormones; Adsorption; Micro-grain activated carbon; Wastewater tertiary treatment;

3.2.1 Introduction

The presence of a wide range of priority and emerging pollutants, such as pharmaceuticals and hormones (PPHs), preservatives from personal care products (PCPs), pesticides, phthalates or artificial sweeteners, in the aquatic environment and wastewater treatment plant (WWTP) discharges has been confirmed by many studies (Deblonde *et al.* 2011, Gasperi *et al.* 2008a, Giger *et al.* 2003, Heberer 2002, Jelić *et al.* 2012, Lange *et al.* 2012, Loos *et al.* 2013, Luo *et al.* 2014, Miège *et al.* 2009, Rogers 1996, Verlicchi *et al.* 2012). These compounds are harmful for the aquatic environment and/or humans (Bolong *et al.* 2009, Daughton et Ternes 1999).

45 compounds are listed in the European Union Water Framework Directive (EC 2013) as priority substances with environmental quality standards (EQS) to respect in the aquatic environment, and 10 others are listed on the complementary watch list (Decision 2015/495, published on the 24th of March 2015). European or national regulations could evolve in the near future by adding new compounds and setting additional or lowering existing EQS. Moreover, the EAWAG Institute in Switzerland has recently proposed environmental quality criteria, similar to EQS, for several other emerging compounds such as PPHs and pesticides (Götz *et al.* 2010, Kase *et al.* 2011).

Several studies have highlighted the persistence of many compounds, including PPHs and PCPs, in conventional treatments (Choubert *et al.* 2011, Clara *et al.* 2007, Clara *et al.* 2005b, Sipma *et al.* 2010). Thus, the implementation of specific tertiary treatments is seriously considered by wastewater managers and decision makers. Among them, activated carbon adsorption is promising and several recent papers have studied its application to wastewater (Altmann *et al.* 2014, Altmann *et al.* 2015a, Boehler *et al.* 2012, Löwenberg *et al.* 2014, Mailler *et al.* 2015b, Reungoat *et al.* 2012, Ruel *et al.* 2011) with two types of technologies: PAC contact reactors with an additional separation step (membrane or sand filtration) and fixed GAC beds.

Other techniques were developed such as processes based on a high mass fluidized bed of activated carbon continuously renewed, but have never been studied, especially at large scale. In addition to operational considerations, high mass fluidized beds theoretically allow optimizing the contact between water and adsorbent, as well as its saturation (high solid

retention time), while the continuous injection of a fresh activated carbon dose ensure the stability of treatment.

In this context, a large scale pilot based on a fluidized bed containing a high mass of activated carbon has been set up at the Seine Centre WWTP, treating wastewater from Paris conurbation and supervised by the Paris public sanitation service (SIAAP). The study of this pilot was performed by the SIAAP and the Laboratory of Water Environment and Urban Systems (LEESU) during two years (2013-2015). After evaluating the performances and the applicability of the pilot with powdered activated carbon (PAC) (Mailler *et al.* 2015b), the pilot was modified to operate with a new type of adsorbent, the micro-grain activated carbon (µGAC). This µGAC, which has an intermediary particle size (200-600 µm - Annexe 20) between PAC (< 100 µm) and grain activated carbon (> 800 µm), is particularly interesting as it is reactivable (carried out by the µGAC supplier and included in the selling price) and produced from used activated carbon, in contrary to PACs. This kind of carbon was recently proposed by carbon manufacturers and could be extended to other processes. In addition to the novelty of using fluidized bed technology, this is the first time that this carbon is studied at large pilot scale. This carbon has various operational advantages compared to PAC, such as the reduction of the solid wastes to handle, the non-necessity to inject $FeCl_3$ to prevent activated carbon leakages, or the overall higher simplicity of operation, for a similar costs (≈ 1 000-1 200 €/ton; constructor source).

This article aims at synthetizing the performances of this innovative wastewater tertiary treatment operating with µGAC on 119 emerging micropollutants of various types. First, the quality of the pilot influents (WWTP discharges) is discussed regarding both the conventional wastewater quality parameters and the micropollutant concentrations. Then, the micropollutant removals at two µGAC doses (10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$) are presented, as well as those of conventional wastewater quality parameters. The choice of both µGAC doses have been made based on the PAC doses tested in a previous study of this pilot (Mailler *et al.* 2015b), and considering the knowledge about the high efficiency of such low doses of PAC to remove micropollutants in wastewater (Boehler *et al.* 2012, Margot *et al.* 2013, Snyder *et al.* 2007). In addition, the influence of the µGAC dose on performances and the µGAC residence time (SRT) are also discussed, as well as the use of UV absorbance at 254 nm (UV-254) as a performance indicator. Finally, a comparison of the performances between µGAC and PAC fluidized beds is performed.

Such results are of high interest and very relevant since the study of this large scale pilot is the first about fluidized activated carbon treatment in wastewater and µGAC.

3.2.2 Materials and methods

a) WWTP description

The tertiary treatment pilot has been set up at the Seine Centre WWTP (Colombes, France), supervised by the Paris public sanitation service (SIAAP). This plant treats 240 000 m^3/day (900 000 population equivalent) of mainly domestic wastewater from Paris conurbation. The treatment is ensured by three major steps: pre, primary and biological treatment. After the pretreatment (screening, grit and oil removal units), a physico-chemical lamellar settling unit (Densadeg®) removes a great part of the particulate and colloidal pollution thanks to the addition of ferric chloride and anionic polymer. Finally, the removal of nutrients (carbon -

nitrogen - phosphorus) is performed by a three stages biofiltration treatment. The first stage (Biofor® filters - biolite media) performs the carbon removal in aerobic conditions, the second stage (Biostyr® filters - biostyrene media) ensures a total nitrification in aerobic conditions and the third stage (Biofor® filters - biolite media) allows the denitrification of water in anoxic conditions (Rocher *et al.* 2012). The layout of the Seine Centre WWTP is given in Annexe 11.

b) The CarboPlus® process

The studied tertiary treatment pilot is based on the CarboPlus® process, developed by the company SAUR. This process allows operating with different kinds of activated carbons such as PAC (Mailler *et al.* 2015b), or µGAC as in this study. The µGAC is a new material with an intermediary size between PAC (< 100 µm) and granular activated carbon (> 800 µm). The selected µGAC is the Cyclecarb 305® from Chemviron Carbon, which is produced from recycled activated carbon and is reactivable. This mesoporous product is characterized by a bulk density of 0.53 kg/m^3, a median particle size of 423.5 µm (uniformity coefficient = 2.1) and a specific BET surface of 860 ± 20 m^2/g (Annexe 20), which is close to those of products tested in the PAC study (Mailler *et al.* 2015b). In addition, the pore size distribution of the surface is similar for both activated carbons (Annexe 21).

The CarboPlus® process consists in a reactor where water flows upstream through a high mass fluidized bed of µGAC. A continuous dose of fresh µGAC is injected into the system to ensure the renewal of adsorbent. At steady state, a similar quantity of used µGAC is extracted from the reactor to keep the total mass of the bed constant. Moreover, the total mass of the bed can be adjusted by regulating the µGAC extraction. In contrary to the same process in PAC configuration, no coagulant and flocculant are needed to maintain the bed shape. A layout of the CarboPlus® process is given in Tableau III-9.

The studied pilot is a 5 m high reactor with a surface of about 4 m^2, and is fed with the WWTP discharges (third biofiltration stage effluents) at a fixed flow rate of 1 400 m^3/day. The hydraulic velocity inside the reactor is 15 m/h. At steady state, the concentration of µGAC in the bed reaches 300 g/L with a µGAC bed depth of 1.5-2.5 m depending on the µGAC dose. The contact time between µGAC and water can then be estimated between 10 and 20 min. In this case, the extraction of µGAC started after 120 days of operation, while it is after 5-7 days in PAC configuration.

c) Structure of the study and sampling strategy

The performances of the pilot have been assessed for two µGAC doses (10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$). In order to follow the ramp-up of the process and to determine the µGAC retention time (SRT) from which the removals have reached a plateau, the choice has been made for both doses to start with an empty reactor and to inject the continuous fresh dose normally without extracting any µGAC until reaching the optimal performances on dissolved organic matter (DOC) and UV absorbance at 254 nm (UV-254). This corresponds to the ramp-up phase. Thus, the µGAC extraction started after a stabilization of both DOC and UV-254 removals. After reaching this point, the pilot was operated normally, corresponding to the stabilized phase and the ramp-up phase duration corresponds to the average SRT.

To determine the process performances, a total of 13 campaigns have been performed. 8 campaigns were carried out at a fresh µGAC dose of 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ - 3 during the ramp-up

phase and 5 during the stabilized phase - and 5 campaigns were performed at 10 $g_{\mu GAC}/m^3$ - all during the stabilized phase.

24 h composite samples of 20 L were collected in glass bottles, properly cleaned, by automatic refrigerated (4°C) samplers. These samplers were equipped with Teflon® pipes to avoid any contamination or sorption. When samples were completed, glass bottles were collected, carefully homogenized, filtered on 0.7 µm GF/F filters (Whatman®) and sub-samples were conditioned for analyses. Analyses were performed on dissolved phase. All samples were analyzed within 48 h after sampling, due to transport time to the laboratories involved, except for sweeteners. As recommended by the laboratory performing the artificial sweeteners analyses (internal tests), these samples were acidified (1% volumetric HCl) and stored in fridge (4°C) until analyses.

d) Pollutants and analytical procedures

In all samples, conventional wastewater quality parameters were analyzed by the SIAAP laboratory, which is accredited by the French authorities (COFRAC), to characterize the overall quality of the water. The monitored parameters are the dissolved organic carbon (DOC), chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand in 5 days (BOD_5), UV absorbance at 254 nm (UV-254), total Kjeldahl nitrogen (TKN), NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, total phosphorus (TP), PO_4^{3-} and total suspended solids (TSS). The limits of quantification (LQ) and the analytical standards are given in Annexe 2. In addition, UV-254 and DOC were used to calculate the SUVA (specific UV absorbance = 100 x UV-254/DOC) for every sample to assess the evolution of the organic matter aromaticity.

A total of 119 priority and emerging pollutants were monitored in the dissolved phase (Tableau III-20). The detailed list of the studied compounds is given in Annexe 22 with their LQ. The analyses were performed by the Institute of Analytical Sciences (ISA - Villeurbanne, France) of CNRS (n = 83; n for the number of compounds), the Laboratory of Water Environment and Urban Systems (LEESU - Créteil, France) (n = 15), the Laboratory CARSO (Poitiers, France) (n = 13), the Central Laboratory of the Police Prefecture (LCPP) (n = 4) and the Water Technology Center (TZW - Karlsruhe, Germany) (n = 4).

The 83 compounds from ISA were analyzed in all samples and include 5 analgesics, 31 antibiotics, 2 beta blockers, 1 diuretic, 10 hormones, 2 hypolipemiants, 4 psychoactive drugs, 3 chlorinated solvents, 2 perfluorinated acids (PFAs) and 23 pesticides (Tableau III-20). The remaining compounds (n = 36) were analyzed for 6 to 8 campaigns during the stabilized phase (Annexe 22). The detail of the campaigns performed for each compound is given in Annexe 22.

For ISA, analytical methods were adapted from (Vulliet *et al.* 2011) for PPHs and PFAs, and from (Barrek *et al.* 2009) for the others. These analytical methods were revalidated with the Seine Centre discharges matrix, resulting in updated LD and LQ. For the other substances (LEESU, LCPP and TZW), the detailed methods are given in (Gasperi *et al.* 2014) for PCPs, in (Bergé *et al.* 2014) for phthalates, in (Cladière *et al.* 2013) for alkylphenols and bisphenol A, and in (Scheurer *et al.* 2009) for artificial sweeteners.

Tableau III-20 : Studied pollutants and analytical methods

Groups	n[a]	N[b]	Extraction method[c]	Analysis[d]	Reference	LQ[e]
Institute of Analytical Sciences - ISA (N=83)						
Analgesics/anti-inflammatory	5	13	SPE *StrataX® or Oasis HLB® cartridges*	LC-MSMS	(Vulliet *et al.* 2011)	9.8 - 193
Antibiotics	31					1 - 900
Beta blockers	2					3.3 - 23
Chlorinated solvents	3		SPE *StrataX® cartridges*	GC-MS	(Barrek *et al.* 2009)	5.1 - 8.0
Diuretics	1		SPE *StrataX® or Oasis HLB® cartridges*	LC-MS/MS	(Vulliet *et al.* 2011)	414
Hormones	10					1.2 - 700
Hypolipemiants	2					6.3 - 38.4
Perfluorinated acids	2		SPE *StrataX® cartridges*			7.2 - 7.4
Pesticides	23		SPE *Oasis HLB® cartridges*	LC-MS/MS GC-MS	(Barrek *et al.* 2009)	3.0 - 233
Psychoactive drugs	4		SPE *StrataX® or Oasis HLB® cartridges*	LC-MS/MS	(Vulliet *et al.* 2011)	0.1 - 9.6
Laboratory of Water Environment and Urban Systems - LEESU (N=15)						
Alkylphenols	7	7	SPE *Oasis HLB® cartridges*	LC-MS/MS	(Cladière *et al.* 2013)	2 - 25
Other chemicals	1					10
Personal care products	7				(Gasperi *et al.* 2014)	2.8 - 10
Laboratory CARSO (N=13)						
Other chemicals	1	7	*Measured performed by an external contractor Analytical methods not communicated*			50
Pesticides	5					20 - 50
Psychoactive drugs	2					200 - 500
X-ray agents	5					50 - 500
Central Laboratory of the Police Prefecture - LCPP (N=4)						
Phthalates	4	8	SPE *Oasis HLB® cartridges*	GC-MS	(Bergé *et al.* 2014)	90
Water Technology Center - TZW (N=4)						
Artificial sweeteners	4	6	SPE *Bakerbond SDB1 cartridges*	LC-MS/MS	(Scheurer *et al.* 2009)	50 - 250
Total micropollutants	*119*					

[a] n = number of substances.
[b] N = number of campaigns performed.
[c] SPE = solid phase extraction.
[d] Analytical methods: LC = liquid chromatography, GC = gas chromatography, GC-MS = GC with mass spectrometry, LC-MS/MS = LC with tandem mass spectrometry.
[e] LQ = limit of quantification in ng/L.

e) Data treatment and presentation of the results

For the evaluation of the pilot efficiency to remove micropollutants, only the campaigns sampled in stabilized phase were considered. Removals were calculated only when the

compounds were quantified in the pilot influents. Thus, two cases were encountered regarding the pilot effluent concentrations: (i) the compound was also quantified in the pilot effluents and (ii) the compound concentration in the pilot effluents was below LQ. In the first case, removals were normally calculated. In the second case, the removal was estimated by considering a concentration of LQ/2 in the pilot effluents. This approach of the removal estimation/calculation has already been adopted and validated in the literature to calculate micropollutant removals from wastewater (Choubert *et al.* 2011, Mailler *et al.* 2015b) as a good compromise between overestimation (effluents concentration = 0) and underestimation (effluents concentration = LQ) of the removal.

As the number of data for micropollutant concentrations in stabilized phase is relatively limited for both assessed µGAC doses (n = 5 for 20 $g_{\mu GAC}/m^3$; n = 5 for 10 $g_{\mu GAC}/m^3$), it was chosen to present all the calculated removals for a compound on the same figure.

In order to complete the evaluation of the pilot performances on PPHs, the average removal of 13 PPHs was calculated for every campaigns as a performance indicator. These PPHs were selected because (i) they are detected at high occurrence (> 75%) in the WWTP discharges, and (ii) they were also monitored in PAC configuration of the process, leading to the possibility to compare the results of µGAC with those of PAC (Mailler *et al.* 2015b).

3.2.3 Results and discussion

a) Pilot influent wastewater quality

- Conventional wastewater quality parameters

The concentrations of the conventional wastewater quality parameters are given in Tableau III-21. Only the stabilized phase was considered and average ± standard deviation (SD) with minimum and maximum values are presented. Average ± SD were calculated for compounds with at least 3 values. For the others, only minimum and maximum values are presented.

In the pilot influents, the quality of water is relatively good, particularly for organic matter. Low concentrations are measured for DOC (6.9 ± 1.6 mgC/L), COD (27 ± 16 mgO_2/L) and BOD_5 (3.8 ± 1.8 mgO_2/L). Organic matter is particularly important in the adsorption processes because it competes with micropollutants for adsorption sites and/or prevents them from accessing to them by pore blocking (Kilduff et Wigton 1998, Matsui *et al.* 2003, Pelekani et Snoeyink 1999). Indeed, the negative influence of DOC concentration has been highlighted in several studies (Delgado *et al.* 2012, Mailler *et al.* 2015b, Margot *et al.* 2013).

Levels for organic matter (DOC, UV-254 and BOD_5) are very similar to those measured in the same pilot influents during the PAC operation phase (Mailler *et al.* 2015b). The comparison of µGAC results with those of PAC, later presented, is then very relevant and interesting as performed on waters of similar overall quality. In addition, they are lower than those reported in other studies about activated carbon adsorption in wastewater, including those from (Margot *et al.* 2013) (DOC = 7.3 ± 1.9 mgC/L), (Altmann *et al.* 2014) (DOC = 9.6-11.4 mgC/L) or (Löwenberg *et al.* 2014) (DOC = 8.8 ± 1.2 mgC/L). In contrary, (Boehler *et al.* 2012) tested activated carbon on a wastewater with similar DOC (DOC = 5.6-8.9 mgC/L).

Regarding the other parameters (Table 2), TSS (4.7 ± 2.6 mg/L) are very low in the pilot influents resulting from the high removal (98%) achieved by this WWTP (Mailler *et al.* 2014b,

Rocher *et al.* 2012). For the same reason, nitrogen species concentrations are limited, especially for NH_4^+ (0.5 ± 0.4 mgN/L), highlighting the total nitrification performed. Low levels of NO_2^- (1.04 ± 0.76 mgN/L) and NO_3^- (9.7 ± 2.7 mgN/L) were also observed as a result of the efficient denitrification step. Finally, total phosphorus and PO_4^{3-} are most of the time found below their LQ, respectively 0.3 and 0.1 mgP/L (Tableau III-21).

- PPHs

32 PPHs (on 62 monitored) were quantified in the pilot influents (Tableau III-21). Among them, 19 compounds have a high occurrence (> 75%) including atenolol, carbamazepine, diclofenac, gabapentin, iopromide, lorazepam, ofloxacin, oxazepam or sulfamethoxazole. In contrary, acetaminophen, ibuprofen and iothalamic acid have a low occurrence (< 25%) in the pilot influents.

The remaining compounds (n = 10) have been quantified at moderate occurrences (25-75%), including bezafibrate, estrone, iopamidol, naproxen or tetracycline. Moreover, 30 PPHs were never quantified in the pilot influents, including 20 antibiotics, 7 hormones, fenofibrate, fluvoxamine and primidone. The complete list of these molecules is given in Tableau III-21.

Regarding concentrations in the pilot influents (Tableau III-21), the PPH pattern in the pilot influents is similar to the one previously observed in this WWTP (Mailler *et al.* 2015b), excepted for few compounds that were more concentrated in this study such as atenolol, diclofenac or carbamazepine, probably because of seasonal variations.

14 compounds were measured at average concentrations lower than 100 ng/L. Among them, 17-β-estradiol (14 ± 4 ng/L), estrone (6 ± 2 ng/L) and lorazepam (15 ± 10 ng/L) are found at very low levels (< 20 ng/L) in the pilot influents. However, carbamazepine, lorazepam, norfloxacin and propranolol are characterized by a high occurrence (> 75%) despite their low concentrations.

17 compounds are measured at average concentrations higher than 100 ng/L, such as atenolol (448 ± 400 ng/L), ciprofloxacin (184 ± 95 ng/L), erythromycin (190 ± 88 ng/L), ibuprofen (170 ± 211 ng/L), ketoprofen (147 ± 87 ng/L), naproxen (449 ± 120 ng/L), ofloxacin (953 ± 438 ng/L) or oxazepam (239 ± 110 ng/L). 7 substances have particularly high concentrations (> 1 000 ng/L): diclofenac (1 120 ± 1 400 ng/L), gabapentin (2 360 ± 1 470 ng/L), sulfamethoxazole (1 430 ± 1 450 ng/L) and 4 of the 5 studied X-ray agents. Among the X-ray agents, iohexol (8 600 ± 5 130 ng/L) and iomeprol (28 600 ± 16 900 ng/L) concentrations are significantly higher than those observed for the other PPHs. Overall, a group of 13 compounds (Table 2) is characterized by both a high occurrence (> 75%) and lies in the 100 to > 1 000 ng/L range in the pilot influents. These substances were carefully considered in the performances evaluation of the process.

The concentrations observed are overall consistent with those reported in the literature for WWTP effluents (Deblonde *et al.* 2011, Loos *et al.* 2013, Luo *et al.* 2014, Margot *et al.* 2013, Miège *et al.* 2009, Verlicchi *et al.* 2012). In particular, for X-ray agents, atenolol, diclofenac, gabapentin, roxithromycin or trimethoprim, such high concentrations in WWTP effluents are not surprising as they are known to be particularly recalcitrant to conventional WWTPs (Margot *et al.* 2013, Radjenović *et al.* 2009, Sipma *et al.* 2010). Then, the very low occurrences as well as low concentrations of hormones, acetaminophen, bezafibrate, ibuprofen and naproxen can be explained by their relatively good biodegradability (k_{bio} > 1 L/gTSS/d) by biological treatments (Joss *et al.* 2006, Pomiès *et al.* 2013) implying high removals by WWTP

biological treatments (Margot *et al.* 2013, Nakada *et al.* 2007, Radjenović *et al.* 2009, Sipma *et al.* 2010). Moreover, the studied WWTP performs very efficient carbon removal, nitrification and denitrification by biofiltration (Mailler *et al.* 2014b, Rocher *et al.* 2012), as highlighted by the overall quality of the pilot influents (Tableau III-21), what is favorable to micropollutant removal. However, several differences were identified. For example, tetracycline was measured at much higher concentrations in the literature (Deblonde *et al.* 2011, Miège *et al.* 2009). In contrary, ofloxacin and sulfamethoxazole were measured at higher levels than in other studies (Deblonde *et al.* 2011, Loos *et al.* 2013, Margot *et al.* 2013). Finally, ketoprofen, oxazepam, ofloxacin and propranolol were detected at much higher occurrence than in the study of (Margot *et al.* 2013), which studied a tertiary PAC treatment at large scale with a high number of campaigns. These differences should result from differences of countries consumptions and practices and/or a specific behavior of these compounds within the biofiltration process.

- Other emerging pollutants

28 compounds (in 57) were never quantified, i.e. butyl benzyl phthalate (BBP), benzyl paraben, chlorinated solvents (n = 3), cyclamate and pesticides (n = 23). This is due to (i) a good efficiency of conventional WWTP processes to remove them (BBP, benzyl paraben, chlorinated solvents) (Choubert *et al.* 2011, Mailler *et al.* 2014b) and (ii) a weak or very punctual consumption in the watershed (pesticides).

29 other emerging pollutants (in 57), including 6 priority substances from (EC 2013), were quantified in the pilot influents (Tableau III-21). AMPA, benzotriazole, bisphenol A, DEHP, DnBP, ethyl paraben, glyphosate, methyl paraben, triclosan and triclocarban, as well as 5 alkylphenols (4-NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC and t-OP) and 3 sweeteners (acesulfame, saccharin and sucralose) were found at high occurrences (> 75%), while butyl paraben, OP2EO, PFOA, PFOS and propyl paraben were quantified at low occurrences (< 25%). The remaining pollutants (n = 9) have a moderate occurrence (25-75%), including diuron and terbutryn.

Most of the compounds (n = 17/29) were measured below 100 ng/L, including bisphenol A (26 ± 8 ng/L), ethyl paraben (36 ± 57 ng/L), glyphosate (84 ± 38 ng/L), mecoprop (37 ± 19 ng/L), methyl paraben (43 ± 57 ng/L), terbutryn (33 ± 10 ng/L), most of the alkylphenols (n = 6/7) and PFOS (≤ 92 ng/L). In particular, butyl paraben (≤ 10 ng/L), PFOA (≤ 10 ng/L), propyl paraben (≤ 4 ng/L), 4-NP (90 ± 86 ng/L), t-OP (11 ± 7 ng/L), OP2EO (<LQ - 15 ng/L) and triclocarban (7 ± 3 ng/L) were measured at very low levels (< 20 ng/L).

12 emerging pollutants were measured above 100 ng/L in average, such as DEHP (501 ± 379 ng/L), diuron (524 ± 623 ng/L), NP1EO (183 ± 375 ng/L), saccharin (231 ± 106 ng/L) or triclosan (108 ± 14 ng/L). Acesulfame (2 570 ± 1 000 ng/L), benzotriazole (2 810 ± 481 ng/L), DnBP (2 990 ± 4 060 ng/L) and sucralose (8 200 ± 1 060 ng/L) were found at particularly high levels in the pilot influents with average concentrations higher than 1 000 ng/L. Such low occurrences and concentrations for alkylphenols, PCPs and chlorinated solvents in the pilot influents are consistent considering their very high removals by the conventional WWTPs reported in the literature (Choubert *et al.* 2011, Clara *et al.* 2007, Mailler *et al.* 2014b). Similarly, the high concentrations found for benzotriazole, phthalates and artificial sweeteners are consistent regarding other studies (Bergé *et al.* 2014, Lange *et al.* 2012, Loos *et al.* 2013)

Tableau III-21 : Concentrations of conventional wastewater quality parameters and micropollutants in wastewater by µGAC

Conventional wastewater parameters							
		Pilot influents		Pilot effluents - 20 $g_{\mu GAC}/m^3$		Pilot effluents - 10 $g_{\mu GAC}/m^3$	
	LQ*	N	Concentration Av. ± SD (min - max)	N	Concentration Av. ± SD (min - max)	N	Concentration Av. ± SD (min - max)
BOD_5 (mgO_2/L)	0.5	13/13	3.8 ± 1.8 (1.4 - 8.0)	5/5	2.6 ± 1.6 (0.8 - 5.0)	5/5	2.2 ± 0.6 (1.8 - 3.3)
COD (mgO_2/L)	4.0	13/13	27 ± 16 (16 - 81)	5/5	12 ± 3 (9 - 17)	5/5	17 ± 2 (15 - 19)
DOC (mgC/L)	0.5	13/13	6.9 ± 1.6 (4.4 - 11)	5/5	3.7 ± 0.5 (2.8 - 4.3)	5/5	5.8 ± 0.9 (4.2 - 6.7)
NH_4^+ (mgN/L)	0.3	7/13	0.5 ± 0.4 (<LQ - 1.6)	2/5	(<LQ - 1.3)	0/5	<LQ
NO_2^- (mgN/L)	0.02	13/13	1.04 ± 0.76 (0.24 - 2.30)	4/5	0.06 ± 0.05 (<LQ - 0.13)	2/5	(<LQ - 0.02)
NO_3^- (mgN/L)	0.4	13/13	9.7 ± 2.7 (5.8 - 15.0)	5/5	11.3 ± 2.0 (9.0 - 14.5)	5/5	10.1 ± 2.2 (7.8 - 13.1)
TKN (mgN/L)	0.5	13/13	1.3 ± 0.5 (0.7 - 2.7)	4/5	0.9 ± 0.7 (<LQ - 1.9)	5/5	0.9 ± 0.3 (0.6 - 1.3)
PO_4^{3-} (mgP/L)	0.1	5/13	0.19 ± 0.08 (<LQ - 0.33)	1/5	(<LQ - 0.11)	4/5	0.24 ± 0.08 (<LQ - 0.34)
TP (mgP/L)	0.3	3/13	0.48 ± 0.04 (<LQ - 0.50)	0/5	<LQ	1/5	(<LQ - 0.40)
TSS (mg/L)	2.0	8/13	4.7 ± 2.6 (<LQ - 11)	2/5	(<LQ - 3)	0/5	<LQ
UV-254 (cm^{-1})	-	13/13	0.126 ± 0.012 (0.098 - 0.142)	5/5	0.067 ± 0.004 (0.063 - 0.072)	4/4	0.092 ± 0.011 (0.073 - 0.097)
Pharmaceuticals and hormones							
		Pilot influents		Pilot effluents - 20 $g_{\mu GAC}/m^3$		Pilot effluents - 10 $g_{\mu GAC}/m^3$	
	LQ*	N	Concentration (ng/L) Av. ± SD (min - max)	N	Concentration (ng/L) Av. ± SD (min - max)	N	Concentration (ng/L) Av. ± SD (min - max)
Acetaminophen	130	1/13	(<LQ - 6 420)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Atenolol	23	11/13	448 ± 400 (<LQ - 1 335)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Bezafibrate	38	5/13	44 ± 6 (<LQ - 56)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Carbamazepine	0.1	13/13	74 ± 65 (21 - 277)	5/5	4 ± 3 (2 - 9)	5/5	65 ± 23 (46 - 104)
Ciprofloxacin	28	13/13	184 ± 95 (89 - 395)	2/5	(<LQ - 63)	1/5	(<LQ - 74)
Diclofenac	171	13/13	1 120 ± 1 400 (<LQ - 4 240)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Erythromycin	3.7	13/13	190 ± 88 (10 - 373)	5/5	40 ± 32 (11 - 94)	5/5	156 ± 28 (130 - 188)
17-α-estradiol	7.1	4/13	23 ± 11 (<LQ - 39)	2/5	(<LQ - 16)	0/5	<LQ
17-β-estradiol	7.1	4/13	14 ± 4 (<LQ - 19)	2/5	(<LQ - 14)	0/5	<LQ
Estrone	1.2	4/13	6 ± 2 (<LQ - 19)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Furosemide	414	2/13	(<LQ - 482)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Gabapentin	200	7/7	2 340 ± 1 360 (400 - 4 900)	3/3	1 390 (810 - 1 760)	4/4	1 830 ± 1 100 (220 - 2 700)
Ibuprofen	10	3/13	170 ± 211 (<LQ - 413)	1/5	(<LQ - 18)	1/5	(<LQ - 44)
Iohexol	500	6/7	8 930 ± 4 840 (<LQ - 15 900)	2/3	(<LQ - 5 400)	4/4	5 130 ± 3 520 (560 - 10 300)
Iomeprol	500	6/7	29 900 ± 16 100 (<LQ - 50 000)	3/3	8 660 (870 - 16 500)	4/4	15 100 ± 8 310 (2 200 - 24 300)
Iopamidol	500	5/7	1 520 ± 590 (<LQ - 2 390)	1/3	(<LQ - 503)	4/4	1 239 ± 576 (725 - 2 210)

		Pilot influents		Pilot effluents - 20 $g_{\mu GAC}/m^3$		Pilot effluents - 10 $g_{\mu GAC}/m^3$	
	LQ*	N	Concentration (ng/L) Av. ± SD (min - max)	N	Concentration (ng/L) Av. ± SD (min - max)	N	Concentration (ng/L) Av. ± SD (min - max)
Iopromide	50	7/7	5 190 ± 2 720 (782 - 9 480)	3/3	1 070 ± 670 (300 - 1 500)	4/4	4 003 ± 1 715 (2040 - 6 710)
Iothalamic acid	500	1/7	(<LQ - 1 200)	1/3	(<LQ - 1 100)	0/4	<LQ
Ketoprofen	16	10/13	147 ± 87 (<LQ - 288)	0/5	<LQ	4/5	61 ± 36 (<LQ - 105)
Lorazepam	0.5	13/13	15 ± 10 (4 - 28)	0/5	<LQ	2/5	(<LQ - 6)
Naproxen	193	4/13	449 ± 120 (<LQ - 563)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Norfloxacin	43	12/13	98 ± 35 (<LQ - 151)	2/5	(<LQ - 64)	0/5	<LQ
Ofloxacin	4.6	13/13	953 ± 438 (363 - 2 275)	5/5	143 ± 38 (105 - 189)	5/5	363 ± 109 (180 - 461)
Oxazepam	10	13/13	239 ± 110 (138 - 547)	5/5	39 ± 18 (21 - 68)	5/5	159 ± 91 (107 - 320)
Propranolol	3.3	13/13	44 ± 45 (5 - 142)	0/5	<LQ	1/5	(<LQ - 17)
Roxithromycin	11	11/13	464 ± 578 (<LQ - 1 565)	1/5	(<LQ - 146)	0/5	<LQ
Sulfadiazine	15	10/13	83 ± 73 (<LQ - 239)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Sulfadimethoxine	5.2	3/13	79 ± 121 (<LQ - 219)	4/5	60 ± 102 (<LQ - 213)	0/5	<LQ
Sulfamethoxazole	1.0	13/13	1 430 ± 1 450 (320 - 6 290)	5/5	506 ± 326 (183 - 1 060)	5/5	596 ± 213 (281 - 828)
Sulfathiazole	1.3	7/13	1.8 ± 0.4 (<LQ - 2.4)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Tetracycline	10.9	6/13	47 ± 20 (<LQ - 74)	0/5	<LQ	3/5	33 ± 2 (<LQ - 34)
Trimethoprim	8.1	10/13	181 ± 254 (<LQ - 774)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Pesticides							
AMPA	50	7/7	735 ± 330 (232 - 1 316)	3/3	753 ± 345 (352 - 970)	4/4	720 ± 103 (605 - 839)
Diuron	7.4	6/13	524 ± 623 (<LQ - 1 745)	0/5	<LQ	0/5	<LQ
Glyphosate	50	6/7	84 ± 38 (<LQ - 151)	1/3	(<LQ - 119)	1/4	(<LQ - 88)
Mecoprop	20	6/7	37 ± 19 (<LQ - 69)	1/3	(<LQ - 21)	1/4	(<LQ - 25)
Terbutryn	20	4/7	33 ± 10 (<LQ - 46)	0/3	<LQ	0/4	<LQ
Alkylphenols							
4-NP	25	7/7	90 ± 86 (32 - 244)	3/4	31 ± 4 (<LQ - 35)	3/3	41 ± 3 (38 - 43)
NP1EO	10	7/7	183 ± 375 (10 - 1 031)	3/4	41 ± 30 (<LQ - 74)	3/3	30 ± 9 (20 - 35)
NP2EO	4	7/7	79 ± 124 (13 - 355)	4/4	17 ± 9 (6 - 26)	3/3	34 ± 32 (6 - 71)
NP1EC	2	7/7	148 ± 99 (89 - 371)	4/4	54 ± 44 (21 - 119)	3/3	82 ± 8 (74 - 89)
t-OP	4.4	6/7	11 ± 7 (<LQ - 24)	3/4	6 ± 8 (<LQ - 8)	0/3	<LQ
OP1EO	12	4/7	27 ± 25 (<LQ - 65)	0/4	<LQ	0/3	<LQ
OP2EO	3	1/7	(<LQ - 15)	0/4	<LQ	0/3	<LQ
Phthalates							
DEHP	50	8/8	501 ± 379 (150 - 1 171)	4/4	367 ± 234 (91 - 619)	4/4	1 075 ± 922 (285 - 2 189)
DEP	50	5/8	331 ± 227 (<LQ - 641)	4/4	342 ± 154 (196 - 547)	0/4	<LQ
DnBP	50	8/8	2 990 ± 4 060 (233 - 10 720)	4/4	1 550 ± 1 290 (245 - 2 690)	4/4	8 494 ± 4 566 (5 265 - 11 722)

Personal care products							
		Pilot influents		Pilot effluents - 20 $g_{\mu GAC}/m^3$		Pilot effluents - 10 $g_{\mu GAC}/m^3$	
	LQ*	N	Concentration (ng/L) Av. ± SD (min - max)	N	Concentration (ng/L) Av. ± SD (min - max)	N	Concentration (ng/L) Av. ± SD (min - max)
Butyl paraben	2.8	1/8	(<LQ - 10)	0/4	<LQ	0/4	<LQ
Ethyl paraben	3.5	5/8	36 ± 57 (<LQ - 136)	3/4	15 ± 12 (<LQ - 28)	1/4	(<LQ - 3)
Methyl paraben	2.8	8/8	43 ± 57 (15 - 204)	4/4	23 ± 15 (10 - 46)	4/4	10 ± 3 (7 - 13)
Propyl paraben	3.3	1/8	(<LQ - 4)	0/4	<LQ	0/4	<LQ
Triclocarban	3.0	7/8	6 ± 2 (4 - 11)	0/4	<LQ	0/4	<LQ
Triclosan	10.0	8/8	108 ± 14 (93 - 131)	4/4	87 ± 22 (67 - 120)	4/4	99 ± 12 (78 - 108)
Artificial sweeteners							
Acesulfame	50	6/6	2 570 ± 1 000 (2 300 - 4 300)	3/3	1 270 ± 570 (800 - 1 900)	3/3	1 767 ± 513 (1 200 - 2 200)
Saccharin	50	6/6	231 ± 106 (170 - 300)	1/3	(<LQ - 100)	3/3	160 ± 75 (81 - 230)
Sucralose	250	6/6	8 200 ± 1 060 (6 400 - 9 400)	3/3	3 230 ± 590 (2 800 - 3 900)	3/3	6 000 ± 557 (5 400 - 6 500)
Other compounds							
Benzotriazole	100	7/7	2 810 ± 480 (1 600 - 3 340)	0/3	<LQ	4/4	354 ± 52 (290 - 430)
Bisphenol A	10	6/7	26 ± 8 (<LQ - 35)	1/4	(<LQ - 11)	3/3	21 ± 9 (13 - 30)
PFOA	7.4	1/13	(<LQ - 10)	0/5	<LQ	0/4	<LQ
PFOS	7.2	2/13	(<LQ - 92)	0/5	<LQ	0/4	<LQ

*LQ: limit of quantification.
Compounds never quantified (n = 15): 1,2,4-trichlorobenzene, androstenediene, atrazine, BBP, benzyl paraben, cyclamate, dicyclanile, marbofloxacin, metaldehyde, metronidazole, oxytetracycline, pentachlorophenol, primidone, progesterone, testosterone,
Compounds never detected (n = 43): alachlor, aldrin, ampicillin, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, chlortetracycline, danofloxacin, DDD pp, DDE pp, DDT op, DDT pp, difloxacin, econazole, endosulfan α, endosulfan β, endrin, enrofloxacin, estriol, fenofibrate, flofenicol, fluvoxamine, gestodene, HCH α, HCH β, HCH δ, HCH γ, hexachlorobenzene, hexachlorobutadiene, isodrin, isoproturon, levonorgestrel, monensin, narasin, norethindrone, orbifloxacin, penicilline G, simazine, sulfabenzamide, sulfadimerazine, sulfameter, sulfanilamide, trifluralin and tylosin.
In bold and underlined: PPHs selected for the calculation of the average removal of 13 PPHs (performances indicator) - high occurrence (> 75%) and also monitored in PAC configuration.

b) Efficiency of the fluidized bed of µGAC

- Relation between UV-254, DOC and PPHs

Since a good correlation between UV-254 and several micropollutant removals has recently been highlighted in the literature at lab or small scale (Altmann *et al.* 2014, Anumol *et al.* 2015, Zietzschmann *et al.* 2015, Zietzschmann *et al.* 2014a), correlations between UV-254 and DOC or between UV-254 and PPHs were also examined at large scale. These correlations are plotted in Figure III-14. The correlations have been calculated using values from the pilot operating with PAC (Mailler *et al.* 2015b) and µGAC (this study), and values from batch tests (contact of various doses of PAC at different contact times with 1 L of wastewater) (Mailler *et al.* 2015a).

The linear correlation obtained between UV-254 and DOC removals is both significant (p-value < 0.0001) and strongly positive ($r_{Spearman}$ = 0.871), what is consistent since a similar correlation have recently been observed in wastewater (Zietzschmann *et al.* 2015). The relation suggests that both the aromatic and the non-aromatic fractions of the organic matter are adsorbed. However, the aromatic fraction is better removed than the whole organic matter, since the UV-254 removal is always higher than the DOC removal. This is confirmed by the SUVA (specific UV absorbance) which is always higher in the pilot influents (2.0 ± 0.4 L/(mgC.m)) than in effluents (1.7 ± 0.3 L/(mgC.m)). In addition, the removal increase of the aromatic fraction is similar to the removal increase of the whole organic matter, as highlighted by the linear relation.

The 13 PPHs (in bold in Tableau III-21) found at a high occurrence (> 75%) in the pilot influents in both PAC and µGAC configurations of the pilot (Figure III-14) were selected as an indicator of the process performances. The correlation found between UV-254 and the average removal of these 13 PPHs is also significant (p-value < 0.0001) and strongly positive ($r_{Spearman}$ = 0.948). Similar significant (p-value < 0.0001) correlations are found between UV-254 and several individual PPHs (Annexe 24) such as atenolol ($r_{Spearman}$ = 0.926), carbamazepine ($r_{Spearman}$ = 0.821), diclofenac ($r_{Spearman}$ = 0.900) or trimethoprim ($r_{Spearman}$ = 0.766). These correlations are not linear and PPH removals are overall higher than UV-254 removal, similarly to what was found in the literature (Altmann *et al.* 2014, Zietzschmann *et al.* 2015, Zietzschmann *et al.* 2014a). The higher affinity observed of these PPHs for activated carbon than organic matter, especially at low UV-254 removals, can be explained by the fact that some fractions of the organic matter are poorly eliminated by activated carbon and absorb at 254 nm (Altmann *et al.* 2015b), decreasing the overall UV-254 removal. This indicates that UV-254 removal is a good proxy of the PPHs removal and can then be used as a performances indicator for tertiary treatments. It could be used whether to directly predict individual compounds removals by knowing the relationship for each compound (Annexe 24), or to predict an average removal of a selection of interesting compounds (Figure III-14), or simply as an operational tool to detect variations in the process stability allowing adapting the operational parameters to maintain the efficiency.

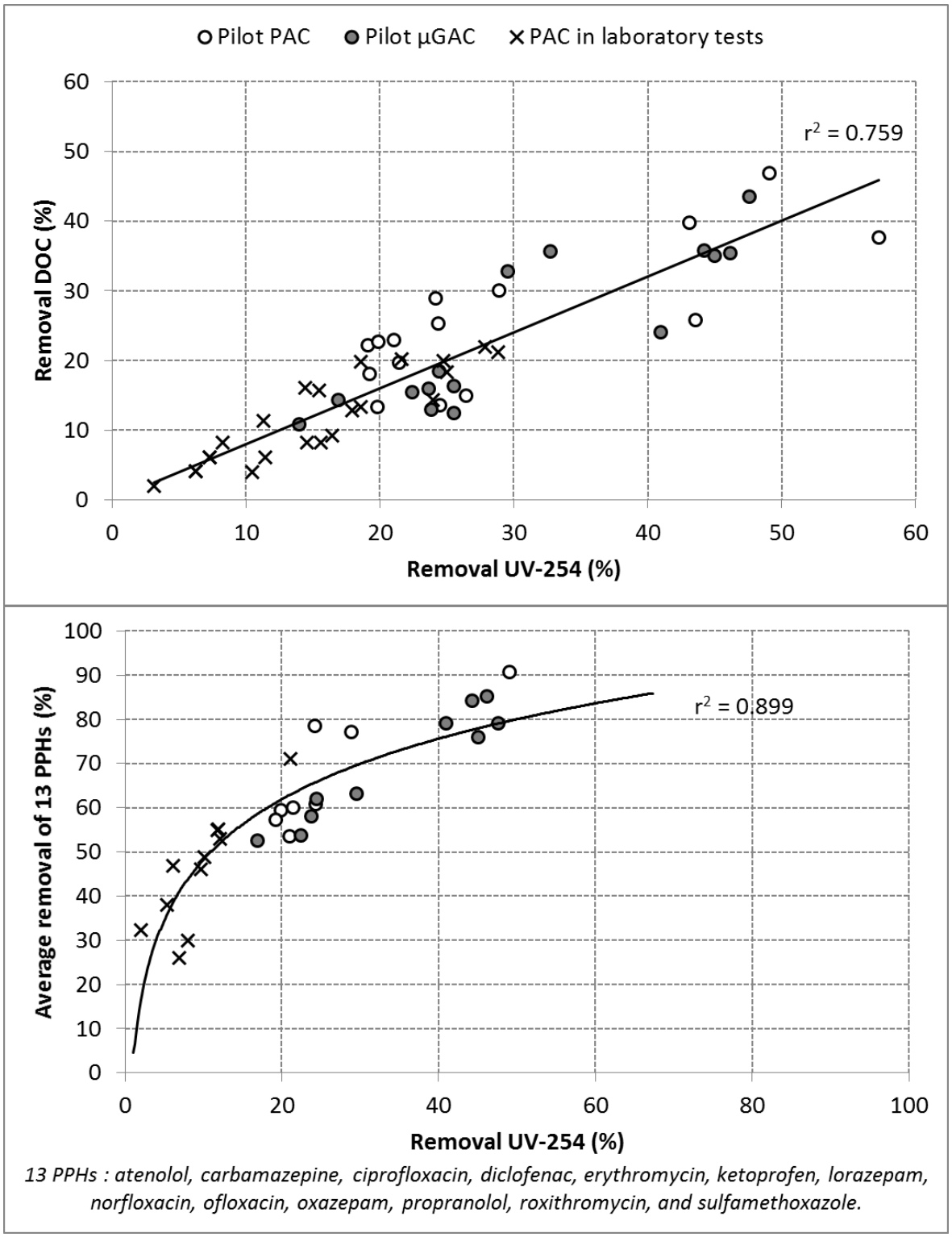


Figure III-14 : Correlations between UV-254, DOC and PPH removals in WWTP discharges

- Ramp-up phase

During the ramp-up phase, the performances of the pilot were monitored using UV-254 and COD. The measure of UV-254 is very easy and quick either in continuous (sensor) or in punctual (spectrophotometer UV-Visible). In particular, online monitoring of UV-254 (sensors) was used for the determination of the µGAC retention time (SRT) corresponding to maximum removals. As UV-254 removal is well correlated to the PPHs removal (Figure 1), it was used

to evaluate the overall performances of the pilot during the ramp-up phase. Figure III-15 displays the increase of the pilot performances during the ramp-up phase until reaching the stabilized phase. A technical problem with the UV-254 sensors at 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ prevented to obtain a complete curve for this configuration. The stabilized phase starts when UV-254 removal reaches a plateau: the timing is then determined *a posteriori*.

This SRT is relatively low for PAC in general (5-7 days) but is much higher for µGAC (Figure III-15), which is composed of particles ten times larger than those of PAC, resulting in significantly slower saturation kinetics for µGAC.

As regards the Figure III-15, the UV-254 removal increases in time both at 10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$. This removal reaches a maximum of 25-30% for the configuration with a continuous injection of 10 $g_{\mu GAC}/m^3$ against 45-55% for the 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ configuration. The maximum removal of UV-254 and micropollutants are reached after a SRT of 90-100 days for both configurations and the increase of the µGAC total mass in the bed has no effect on overall performances at higher SRT. Indeed, the UV-254 removal is stable after this period of operation with maximum temporary removal variations of 5% between 90th and 160th day for both doses. This SRT can then be considered as the optimal SRT, although the effective SRT applied during the study was 120 days (start of the used µGAC extraction). The µGAC shape (total mass of µGAC, concentration and depth of the bed) at this time has to be taken as the reference. This result confirmed that the campaigns performed after the 90th day of operation are part of the stabilized phase.

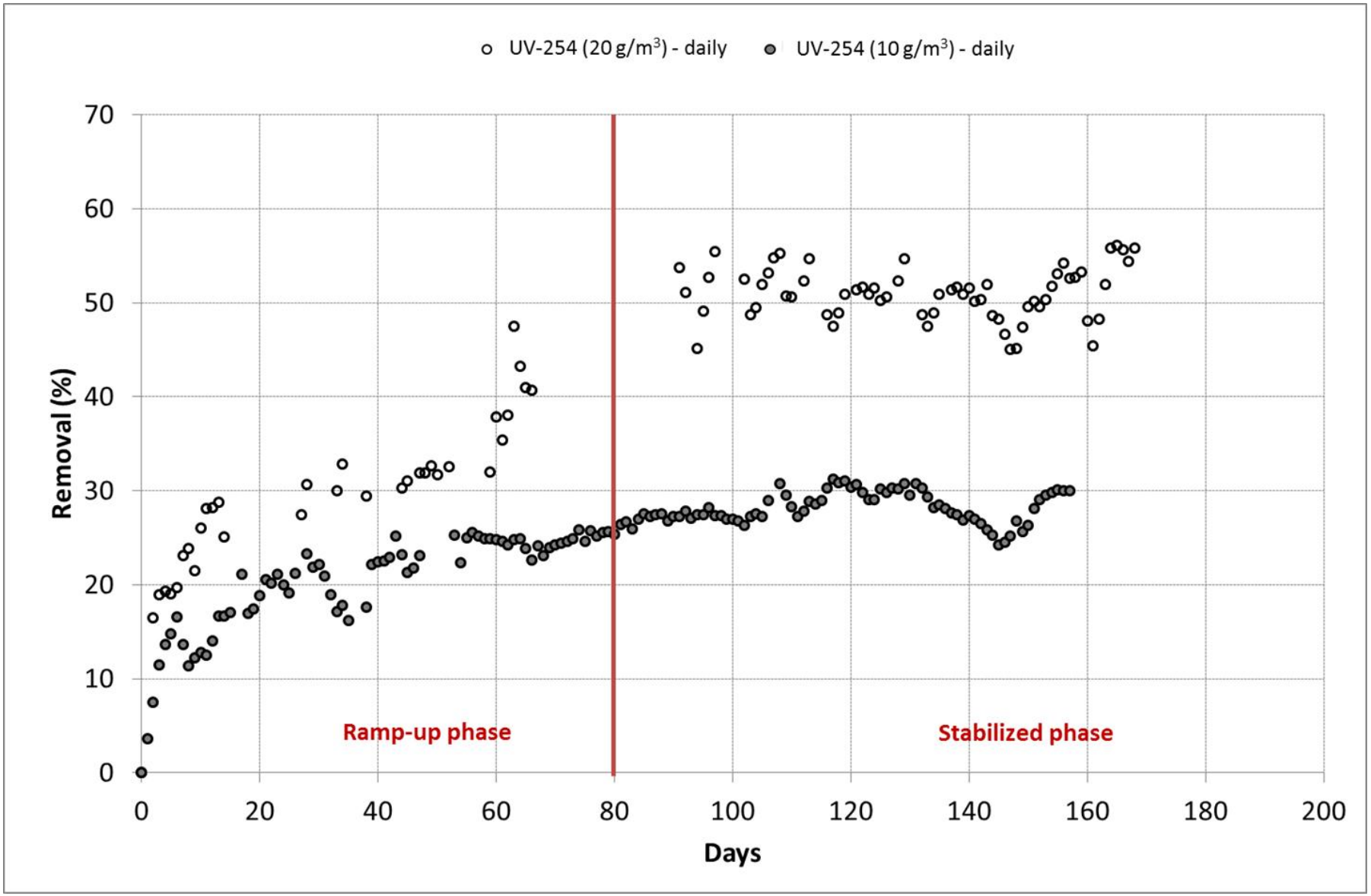


Figure III-15 : Ramp-up phase of the µGAC fluidized bed pilot for both assessed doses (10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$)

- Efficiency in stabilized phase

Conventional wastewater quality parameters

The removals of conventional wastewater quality parameters within the µGAC tertiary treatment are given in Annexe 25. Overall, the quality of the WWTP discharges was improved by µGAC treatments, with removals observed for most of the parameters. The impact on phosphorous pollution was not determined due to the very low levels of PO_4^{3-} and TP (< LQ).

DOC (35 ± 7% - average removal ± standard deviation), COD (43 ± 3%) and UV-254 (45 ± 3%) are notably eliminated at 20 $g_{\mu GAC}/m^3$. At 10 $g_{\mu GAC}/m^3$, these parameters were significantly less removed (p-value < 0.05; tests of Shapiro-Wilk, Fischer, t or Mann-Whitney), i.e. DOC (15 ± 2%), COD (26 ± 3%) and UV-254 (24 ± 1%). This can be mainly explained by a decrease of the number of adsorption site available which is linked to the fresh activated carbon dose. Such performances on these parameters were similar to those obtained with PAC treatments a similar doses (Altmann *et al.* 2014, Boehler *et al.* 2012, Mailler *et al.* 2015b, Margot *et al.* 2013). Significantly similar (p-value < 0.05) removals were obtained between the both µGAC doses for BOD_5 and TSS. In particular, TSS were reduced by the µGAC bed with high removals (72 ± 30 %, both doses considered) when calculable, indicating a capacity of the process to retain a fraction of the particulate pollution. This TSS retention capacity was similar with both doses (Annexe 25) and was confirmed in Annexe 23 which displays the TSS concentrations measured by sensors in both influents and effluents of the pilot during the whole study at a time interval of 1 h. As regards the nitrogen species (Annexe 25), a clear biological activity occurred in the reactor in stabilized phase. Indeed, a removal of TKN (42 ± 16 %, both doses considered), NH_4^+ (47 ± 20 %) and NO_2^- (95 ± 1 %) was observed while NO_3^- (< 3%) was rather produced. This suggests that nitratation is occurring in the reactor. This is not surprising considering the high SRT (90-100 days) leading to the formation of a biofilm in the reactor. The very high removal of NO_2^- is particularly interesting for WWTP manager since such tertiary treatment could be also used to improve the nitrite treatment and reduce the discharges in the aquatic environment of this problematic regulated parameter.

PPHs

The removals obtained with the µGAC treatment in both 10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ configurations are given in Figure III-16 for all PPHs quantified and for the average of the 13 PPHs selected as performance indicator. Furosemide is not represented because it was not quantified during stabilized phases (only ramp-up phase). The compounds for which all the removals were estimated (<LQ in the pilot effluents) as previously explained, are marked with an asterisk (*).

Overall, while 32 PPHs were quantified in the pilot influents, only 18 were still measured quantified in the pilot effluents at 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ and 16 at 10 $g_{\mu GAC}/m^3$ (Tableau III-21). Fewer compounds were quantified in the pilot effluents because fewer compounds were quantified in the pilot influents during the period at 10 $g_{\mu GAC}/m^3$.

4 types of behaviors can be observed within the µGAC treatment: very good (> 80%), good (60-80%), moderate (30-60%) and low (< 30%) removals.

At 20 $g_{\mu GAC}/m^3$, 5 compounds were poorly removed (< 30%), particularly gabapentin (7-33%; min-max) and sulfadimethoxine (< 0-23%). The presence of functional groups such as SO_2, NH_2 or COOH, identified in the literature to disadvantage adsorption on activated carbon, could explain their poor removals (de Ridder *et al.* 2010, Delgado *et al.* 2012, Li *et al.* 2002b). Iothalamic acid, 17-α-

and 17-β-estradiols were very occasionally detected but when detected, the compounds were not or very poorly removed (< 20%). In contrary, 16 PPHs were very well and steadily removed (> 80%) by the process, such as diclofenac (71-97%), ofloxacin (76-90%) or oxazepam (74-91%). Among them, 8 compounds have a particularly high affinity for µGAC (> 90%), i.e. atenolol (92-97%), carbamazepine (80-94%), ciprofloxacin (75-95%), estrone (88-90%), ketoprofen (82-95%), lorazepam (95-99%), propranolol (94-98%) and roxithromycin (80-99%). For atenolol, ciprofloxacin, propranolol and roxithromycin, such high removals are consistent as they are positively charged at wastewater pH (7-9). Indeed, several studies have highlighted the electrostatic interactions between positively charged compounds and negatively charged activated carbon surface (de Ridder *et al.* 2011, Margot *et al.* 2013, Yu *et al.* 2012a), inducing very high removals. This indicates that the µGAC surface is negatively charged, such as it was the case with the PAC previously studied within this pilot (Mailler *et al.* 2015b). The surface charge results from the presence of negatively charged functional groups at the µGAC surface or the sorption of negatively charged organic matter (Margot *et al.* 2013, Yu *et al.* 2012a). For the other compounds, which are neutral or negatively charged, good removals are probably due to the presence of specific functional groups. For example, diclofenac, ofloxacin or oxazepam structures include halogens (Cl or F), ketone functions and aromatic rings which are known to enhance adsorption on activated carbon (de Ridder *et al.* 2010, Delgado *et al.* 2012, Li *et al.* 2002b).

In addition, acetaminophen and ibuprofen were eliminated up to 95%. 5 compounds were well removed (60-80%) with µGAC, including erythromycin (43-77%), iopromide (60-67%) and sulfamethoxazole (56-83%). The remaining PPHs (n = 4) were moderately removed (30-60%), including bezafibrate (53-55%), iohexol (57-58%), iomeprol (28-37%) and iopamidol (55%). The low or moderate adsorbability of X-ray agents has already been observed in the literature (Margot *et al.* 2013) and could be explained by both their very high molecular weight (> 700 g/mol) and their chemical structure, leading to a particular sensitivity to organic matter competition (Ji *et al.* 2010, Moreno-Castilla *et al.* 2003). The average removal of the 13 PPHs at 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ is around 85% (78-89%).

At 10 $g_{\mu GAC}/m^3$, the efficiency of the pilot was reduced. The removals of erythromycin (3-47%), iopamidol (9-42%), iopromide (39-57%) and sulfamethoxazole (12-24%) moved from moderate or good to low or moderate removals. Similarly, carbamazepine (40-62%), ketoprofen (14-82%) and oxazepam (33-51%) moved to the moderate removals category, while ciprofloxacin (70-85%), ofloxacin (58-73%) and roxithromycin (28-73%) moved to the good removals category. In addition, tetracycline, which was not quantified in any campaign of the 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ configuration, was rather well removed (39-90%). Finally, good or very good removals were still observed for atenolol (51-92%), lorazepam (82-99%), norfloxacin (58-86%) and propranolol (77-98%). The average removal of the 13 PPHs at 10 $g_{\mu GAC}/m^3$ of fresh µGAC was around 60% (57-68%).

By comparing the removals obtained with both µGAC doses (Figure III-16 and Figure III-18), it is clear that this operation parameter has a crucial influence on performances. Indeed, for the compounds with calculable removals in both configurations (n = 21), a clear reduction of the performances was observed (Figure III-16) for most of them (n = 14), while removals of bezafibrate, ciprofloxacin, gabapentin, iohexol, iomeprol, lorazepam, norfloxacin, propranolol and trimethoprim were rather similar with both doses. In particular, a significant difference (tests of Shapiro-Wilk, Fischer, Student or Mann-Whitney – $\alpha = 0.05$) between removals at 10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ was found for the average removal of 13 PPHs (p-value = 4.3×10^{-6}), carbamazepine (p-value = 2.8×10^{-6}), diclofenac (p-value = 0.020), erythromycin (p-value = 0.003), iopromide (p-value = 0.042), ketoprofen (p-value = 0.015), ofloxacin (p-value = 3.2×10^{-4}), oxazepam (p-value = 0.020), roxithromycin (p-value = 0.024) and sulfamethoxazole (p-value = 0.020). Contrariwise, removals of ciprofloxacin (p-value = 0.886), gabapentin (p-value = 0.860), lorazepam (p-value = 0.835),

norfloxacin (p-value = 0.867) and propranolol (p-value = 0.095) were significantly similar in both configuration.

Thus, if an objective of 80% removal in average for PPHs is stated, an operation of the CarboPlus® µGAC treatment is suited when operating at 20 $g_{\mu GAC}/m^3$. Since the adsorption of micropollutants by activated carbon is greatly dependent on the dose (Mailler *et al.* 2015b, Margot *et al.* 2013, Snyder *et al.* 2007), so the number of available adsorption sites, an improvement of the performances can be expected by increasing the µGAC dose upper than 20 $g_{\mu GAC}/m^3$. In particular, this would allow compounds that are poorly or moderately adsorbed at lower doses having a higher probability to find available adsorption sites. However, increasing the dose directly increases the cost of the treatment, which was estimated to be around 0.02 and 0.06 €/m^3 treated (excl. taxes) by the constructor, based on a price of 1 000-1 200 €/ton of µGAC.

Other emerging pollutants

Similarly to PPHs, different fates were encountered with the other emerging pollutants (Figure III-17). At 20 gµGAC/m^3, few compounds (n = 5) were not or poorly eliminated (< 30%) by the pilot such as AMPA (< 0-26%), glyphosate (0-50%), DEHP (< 0-85%), DEP (3-20%) and DnBP (< 0-38%). Most of other emerging pollutants monitored (n = 13) had a relatively good affinity (> 60%) with the µGAC, i.e. benzotriazole (97-99%), bisphenol A (56-83%), mecoprop (52-77%), NP1EO (64-93%), NP1EC (64-82%), terbutryn (57-70%) or triclocarban (63-86%). In particular, diuron, 4-NP and PFOS, listed as priority substances, had removals lying in the 50-99% range. This indicates that the µGAC treatment allows the removal of a large range of pollutants with various physical and chemical properties. For most of these compounds and similarly to PPHs, the good removals are consistent regarding their chemical structure containing halogens (Cl or F), N-heterocycles, aromatic rings, ketone functions or a total symmetry, which were identified to enhance adsorption (de Ridder *et al.* 2010, Delgado *et al.* 2012, Li *et al.* 2002b). In addition, the remaining pollutants (n = 6), such as triclosan (30-38%), ethyl paraben (< 20-85%), methyl paraben (28-77%) or t-OP (44-80%), were characterized by moderate removals (30-60%) at 10 and 20 gµGAC/m^3, suggesting that they can be adsorbed but they have not a high adsorbability. In that case, the performances of the process for these compounds could be improved by the application of a higher dose, offering a higher number of adsorption sites.

The fate of several other emerging pollutants was greatly dependent to the µGAC dose. In particular, benzotriazole was significantly (tests of Shapiro-Wilk, Fischer, Student or Mann-Whitney – $\alpha = 0.05$) better removed at 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ than at 10 $g_{\mu GAC}/m^3$ (p-value = 0.0004), as well as acesulfame (p-value = 0.005), bisphenol A (p-value = 0.043), NP1EC (p-value = 0.001), NP1EO (p-value = 0.037), saccharin (p-value = 0.011), sucralose (p-value = 0.009) and triclosan (p-value = 0.008). In contrary, no significant impact of the µGAC dose was observed for 4-NP, NP2EO, t-OP, OP1EO, pesticides and phthalates.

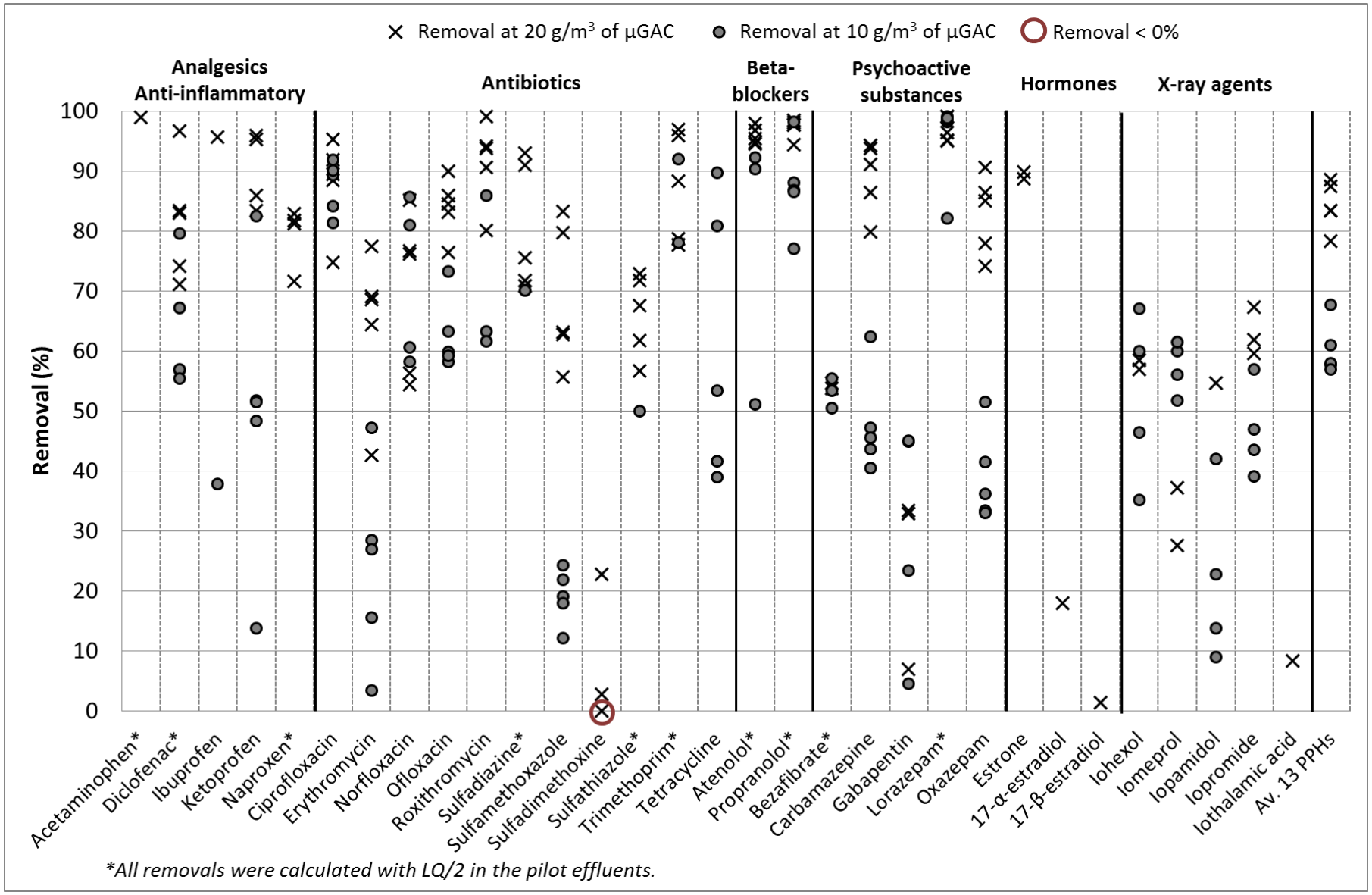


Figure III-16 : Removals of PPHs (n = 31) by the µGAC fluidized bed pilot in stabilized phase at 10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$

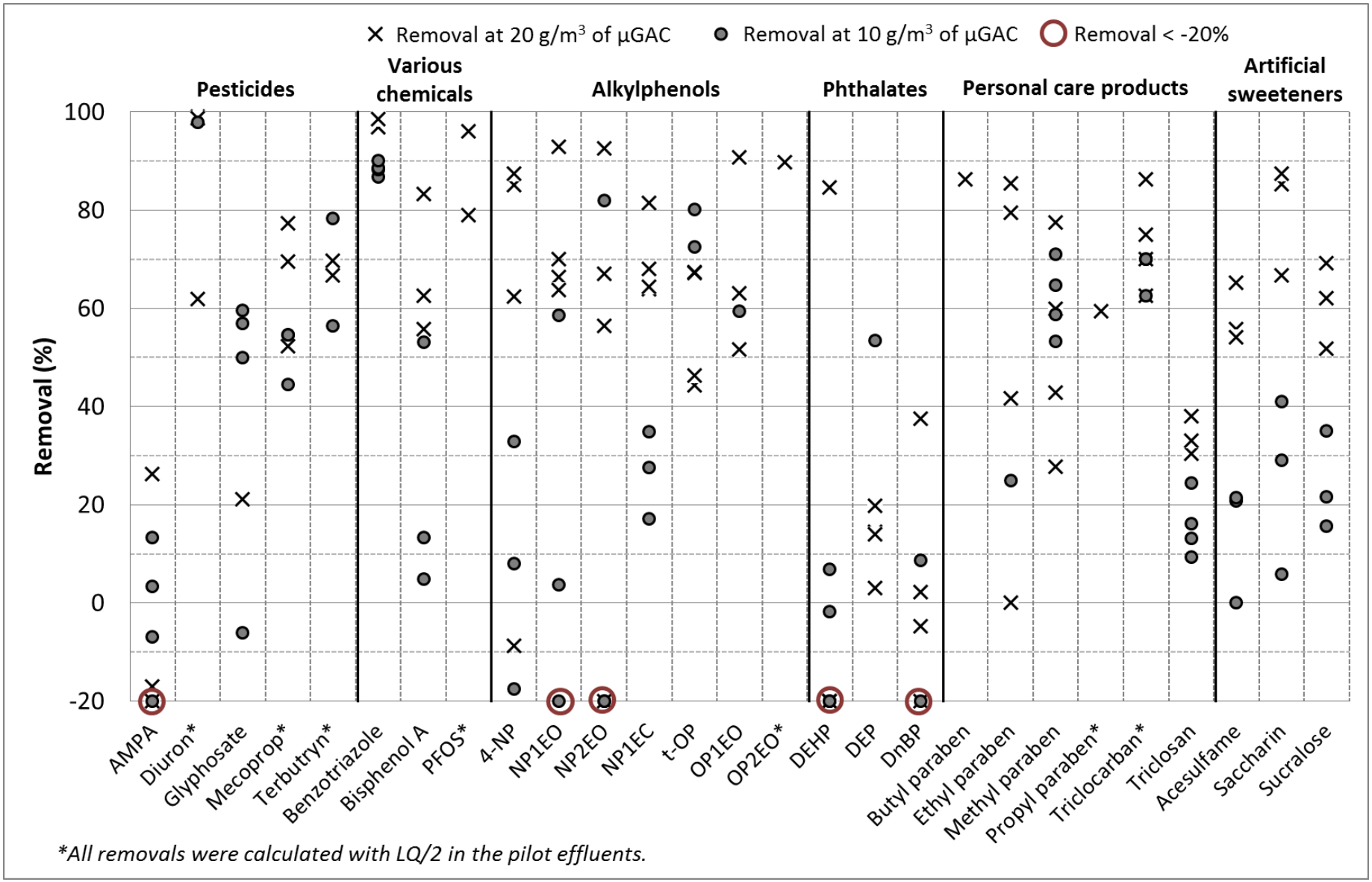


Figure III-17 : Removals of the other emerging pollutants (n = 27) by the µGAC fluidized bed pilot in stabilized phase at 10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$

c) Comparison of µGAC fluidized bed with other tertiary treatments

- Comparison with PAC fluidized bed

These results, which are the first displaying the efficiency of a µGAC process operating in fluidized bed in wastewater, were compared to those obtained with the same pilot operating with PAC (Mailler *et al.* 2015b). The results obtained with PAC fluidized bed were identified as similar to those in the literature with PAC contact reactor followed by a separation step (Altmann *et al.* 2014, Boehler *et al.* 2012, Löwenberg *et al.* 2014, Margot *et al.* 2013).

Regarding conventional wastewater quality parameters, two groups can be distinguished: those impacted (DOC and UV-254) and those not impacted (BOD_5, COD, nitrogen species and TSS) by the activated carbon dose (10 or 20 g/m^3), whether PAC or µGAC. For the parameters not impacted by the dose applied, the pilot efficiency was significantly similar (tests of Shapiro-Wilk, Fischer, Student or Mann Whitney – $\alpha = 0.05$) with µGAC and PAC for BOD_5 (38-45%; p-value = 0.279). In contrary, COD (p-value = 0.0005), NO_2^- (p-value = 0.0005) and TKN (p-value = 0.004) were significantly better removed by µGAC, resulting from the biological activity induced by the high SRT, particularly for NO_2^- (Figure III-18). Moreover, TSS were not removed at all by the PAC treatment (Mailler *et al.* 2015b), but were efficiently retained by the µGAC bed (Annexe 25). This means that µGAC is able to remove a fraction of the micropollutants in the particulate phase (not monitored in this study), in contrary to PAC. Regarding the parameters impacted by the activated carbon dose (organic matter), UV-254 was significantly similarly removed (p-value = 0.148) for both activated carbon configurations at similar activated carbon doses (10 and 20 g/m^3). For DOC, a different trend was highlighted as PAC was slightly but significantly (p-value = 0.0007) more efficient than µGAC at similar doses, both at 10 and 20 g/m^3. DOC results can be explained by $FeCl_3$ and polymer additions during PAC treatment which induce a coagulation and flocculation of the organic matter.

Regarding PPHs, different types of behaviors were encountered with PAC or µGAC (Figure III-18). First, atenolol, diclofenac and propranolol had very similar removals between µGAC and PAC for the same dose. In contrary, carbamazepine, erythromycin, ketoprofen, norfloxacin and ofloxacin were rather slightly better removed by PAC than µGAC for the same dose, but the differences were limited (< 20%) and not significant. Then, oxazepam and sulfamethoxazole were better removed with PAC at a dose of 10 g/m^3, but this was not the case anymore at a dose of 20 g/m^3 as removals were equivalent between PAC and µGAC. For these compounds, the dose of µGAC seems to have a greater impact than the dose of PAC. Finally, lorazepam and roxithromycin were rather better removed by µGAC than PAC at a similar dose. These tendencies should be taken with caution regarding the limited removal differences.

Overall, µGAC can be considered as efficient as PAC for PPHs removal at a similar fresh activated carbon dose. Indeed, the average removal of the 13 PPHs was similar with 20 g/m^3 of both PAC (88 ± 4%) and µGAC (81 ± 4%), as well as with 10 g/m^3 of both PAC (68 ± 11%) and µGAC (60 ± 4%). Moreover, by comparing the average removals of the 13 individual PPHs, and as displayed in Figure 5, the pilot performances were significantly similar between µGAC and PAC operating at a dose of 20 g/m^3 (p-value = 0.218) or 10 g/m^3 (p-value = 0.275).

The slightly better performances (10-20%) obtained with PAC compared to µGAC for several compounds could be explained by various factors such as the nature of µGAC which is reactivated (loss of sorption sites), in contrary to PAC, or the higher hydraulic velocity with µGAC. However, this is more likely due to the application of $FeCl_3$ in PAC configuration to handle correctly the bed, which improves the colloidal pollution elimination by

coagulation/flocculation, in contrary to µGAC. Such improvement of the dissolved pollution elimination by $FeCl_3$ addition has already been highlighted in the literature (Gasperi *et al.* 2012, Mailler *et al.* 2015a, Margot *et al.* 2011).

For the other emerging pollutants, comparison was assessed for 18 compounds monitored in both µGAC (10 and 20 g/m^3) and PAC (only 10 g/m^3) configurations, including bisphenol A, diuron, 4-NP, t-OP, PCPs, PFAs, phthalates and sweeteners (Figure III-17) (Mailler *et al.* 2015b). Overall, the results were consistent between PAC and µGAC as pesticides, bisphenol A and parabens were removed (> 50%) in both configurations. In addition, 4-NP and phthalates had very variable removals both with PAC and µGAC. However, at a similar dose of 10 g/m^3, acesulfame (9-19% vs. 0-21%; PAC vs. µGAC), diuron (81-86% vs. 51-99%), saccharin (33-54% vs. 6-41%) and sucralose (6-26% vs. 16-35%) had similar removals with both activated carbons, while bisphenol A (49-78% vs. 5-53%) and parabens were rather better removed by PAC. Thus, unlike for PPHs, no clear trend was observed for the other emerging pollutants but µGAC can be considered as efficient as PAC and the several differences observed should be due to the sensitiveness of these compounds to the $FeCl_3$ injection within PAC.

- Comparison with other tertiary treatments operating with PAC or ozone

(Altmann *et al.* 2015a, Magdeburg *et al.* 2014, Margot *et al.* 2013) or ozone (Antoniou *et al.* 2013, Magdeburg *et al.* 2014, Margot *et al.* 2013). The removals obtained with these processes are given in Annexe 26 for PPHs and several other compounds.

Overall, the removals observed with a fluidized bed of µGAC are comparable to those observed with PAC reactors or ozone for most of PPHs, as well as diuron and mecoprop. Indeed, atenolol, carbamazepine, diclofenac, naproxen, norfloxacin, ofloxacin, propranolol, roxithromycin and trimethoprim are well removed (> 70%) whatever the tertiary treatment, at a PAC or µGAC dose of 12-20 g/m^3 or an ozone dose of 5-7 g/m^3. Similarly, gabapentin, iomeprol and iopromide have comparable low (< 30%) to moderate (30-70%) removals within these processes. (Altmann *et al.* 2014, Margot *et al.* 2013)

However, several compounds are better eliminated by ozone (erythromycin, sulfamethoxazole) or activated carbon (benzotriazole, ketoprofen, oxazepam). For example, a dose of ozone of 5-7 g/m^3 allows reaching sulfamethoxazole removals higher than 70%, while it is between 30 and 70% with 20 g/m^3 of PAC or µGAC. In contrary, benzotriazole and oxazepam removals are higher than 70% with activated carbon against 30-70% with ozone. Moreover, µGAC fluidized bed seems more efficient to remove acesulfame and ciprofloxacin than both PAC and ozone contact reactors.

These observations confirm that overall the different wastewater tertiary treatment technologies available are comparable in terms of micropollutant removals even if some pollutants are better eliminated by one or another process. Such results were directly demonstrated in the literature (Altmann *et al.* 2014, Margot *et al.* 2013). However, these considerations are highly dependent on the dose of activated carbon or ozone. The cost, as well as the ease of implementation and operation will be other crucial parameters to consider when comparing these technologies.

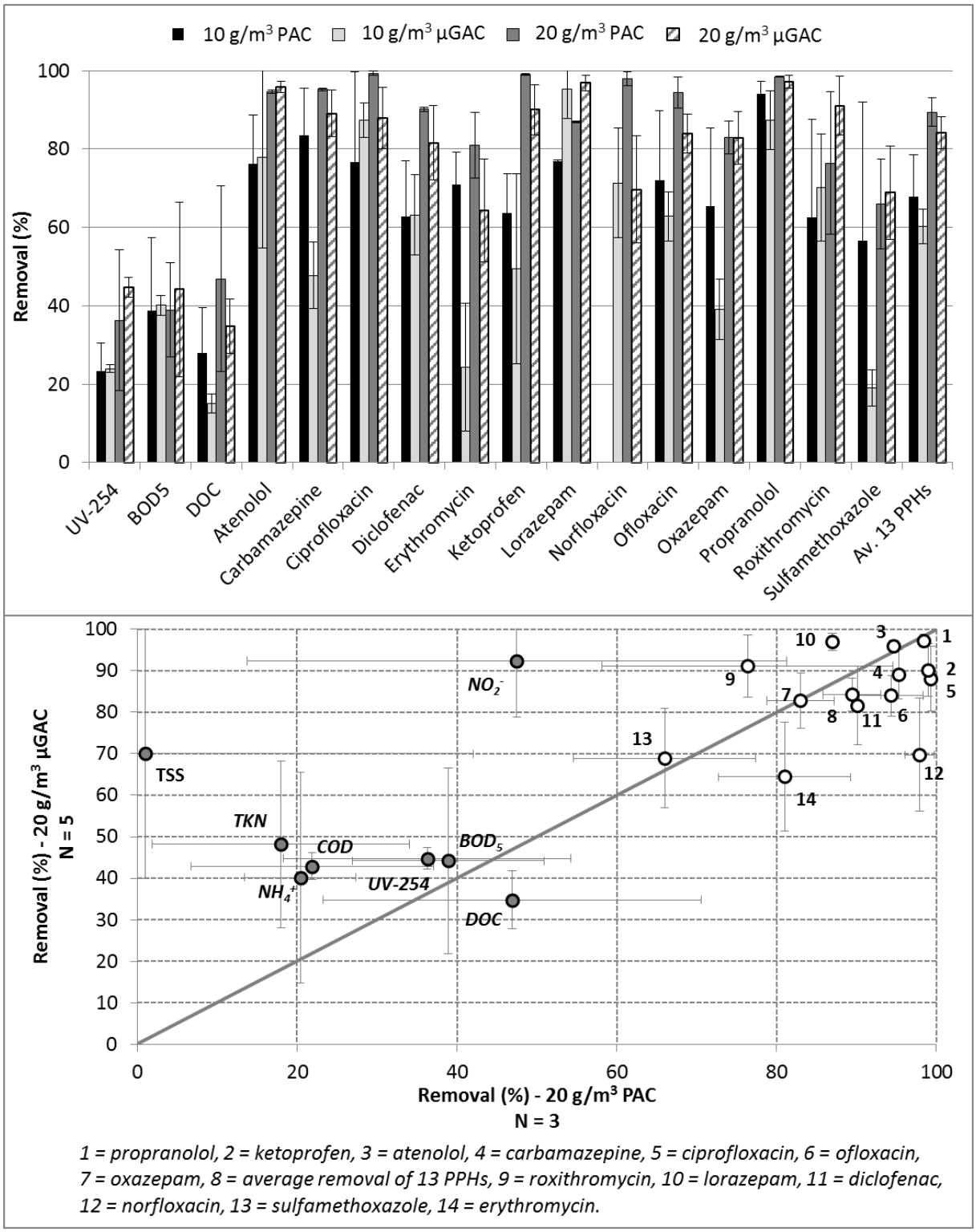


Figure III-18 : Comparison of the fluidized bed pilot performances operating with PAC and µGAC

3.2.4 Conclusions

PAC tertiary wastewater treatments have already been studied in the literature (Boehler *et al.* 2012, Löwenberg *et al.* 2014, Margot *et al.* 2013) in contact reactors followed by a separation step (membrane or sand filtration). The efficiency of a new type of process, based

on a high mass fluidized bed of activated carbon with continuous injection of a fresh dose and without any additional separation step, has been studied at large scale. The high efficiency of this technology to remove a wide range of micropollutants has been previously highlighted with PAC (Mailler *et al.* 2015b). In this study, the tertiary treatment of WWTP discharges by µGAC has been evaluated for conventional wastewater quality parameters, PPHs and other micropollutants in this study. These results are the first about activated carbon fluidized bed and µGAC.

First, the relationships between UV-254, organic matter (DOC) and several PPHs (average removal or individual compound removal) have been confirmed by compiling data from both the PAC and µGAC studies. UV-254 removal is a good proxy of the PPHs removal and can then be used as a performances indicator for tertiary treatments. This parameter is much easier and cheaper to measure than micropollutants. The monitoring of this parameter allowed determining an optimal µGAC retention time of 80-90 days, both at 10 and 20 $g_{\mu GAC}/m^3$.

The µGAC fluidized bed treatment improves the overall quality of WWTP discharges, with removals of 30-35% for DOC, 40-45% for UV-254, 38-45% for BOD_5 and 40-45% for COD. In addition, TSS are strongly retained by the µGAC bed, and nitratation occurs in stabilized phase allowing a total elimination of NO_2^-. Regarding micropollutants, µGAC removes PPHs efficiently (> 80%), particularly atenolol, carbamazepine, ciprofloxacin, ketoprofen, lorazepam, ofloxacin, oxazepam or propranolol. Several other PPHs are also substantially removed (> 50%) such as diclofenac, erythromycin, sulfamethoxazole or X-ray agents. Alkylphenols, artificial sweeteners, benzotriazole, bisphenol A, PCPs, pesticides and PFOS have also a good affinity for µGAC, while phthalates are not or poorly eliminated. The fresh µGAC dose is a crucial parameter and greatly influences the pilot performances. Thus, the average removal of the 13 PPHs selected as performances indicator reaches 78-89% at 20 $g_{\mu GAC}/m^3$ against 57-68% at 10 $g_{\mu GAC}/m^3$.

Overall, µGAC allows obtaining performances comparable to PAC at a same fresh activated carbon dose, even if slightly higher removals are observed with PAC for several compounds. The differences are explained by the nature of µGAC, which is reactivated, and more likely by the injection of $FeCl_3$ with PAC. However, µGAC removes NO_2^- and TSS, in contrary to PAC. In addition, the µGAC configuration leads to several significant operational advantages over PAC for a similar cost (≈ 1 000-1 200 €/ton), such as the ease of operation, the non-necessity to use $FeCl_3$ and polymer and the reactivability of the adsorbent (no waste to handle). In this context, µGAC seems to be more suited than PAC for wastewater treatment, although the cost has to be evaluated in both cases to allow a choice.

Acknowledgments
This study has been performed within the framework of the OPUR research program. The authors would like to thank the SIAAP (Céline Briand), the LEESU (Damien Lherm, Mélanie Gobin and Yen Pham), the ISA (Antoine Vauchez, Mikael Tournier and Loic Spinner) and the SAUR (Séverine Bareilles) teams for their technical support and their active participation to the sampling campaigns. Similarly, authors thank the technical teams of the Laboratory CARSO and the Water Technology Centre (TZW) for their participation to analyses, as well as Racha El-Osmani for her avices and suggestions.

List of references

Altmann, J., Ruhl, A.S., Zietzschmann, F. et Jekel, M. (2014) Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. Water Research 55(0), 185-193.

Altmann, J., Sperlich, A. et Jekel, M. (2015a) Integrating organic micropollutant removal into tertiary filtration: Combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal. Water Research 84, 58-65.

Altmann, J., Zietzschmann, F., Geiling, E.-L., Ruhl, A.S., Sperlich, A. et Jekel, M. (2015b) Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater. Chemosphere 125, 198-204.

Antoniou, M.G., Hey, G., Rodríguez Vega, S., Spiliotopoulou, A., Fick, J., Tysklind, M., la Cour Jansen, J. et Andersen, H.R. (2013) Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents. Science of the total environment 456–457(0), 42-49.

Anumol, T., Sgroi, M., Park, M., Roccaro, P. et Snyder, S.A. (2015) Predicting trace organic compound breakthrough in granular activated carbon using fluorescence and UV absorbance as surrogates. Water Research 76, 76-87.

Barrek, S., Cren-Olivé, C., Wiest, L., Baudot, R., Arnaudguilhem, C. et Grenier-Loustalot, M.-F. (2009) Multi-residue analysis and ultra-trace quantification of 36 priority substances from the European Water Framework Directive by GC–MS and LC-FLD-MS/MS in surface waters. Talanta 79(3), 712-722.

Bergé, A., Gasperi, J., Rocher, V., Gras, L., Coursimault, A. et Moilleron, R. (2014) Phthalates and alkylphenols in industrial and domestic effluents: Case of Paris conurbation (France). Science of the total environment 488–489(0), 26-35.

Boehler, M., Zwickenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A. et Siegrist, H. (2012) Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. Water Sci Technol 66(10), 2115-2121.

Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R. et Matsuura, T. (2009) A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. Desalination 239(1–3), 229-246.

Choubert, J.M., Ruel, S.M., Esperanza, M., Budzinski, H., Miege, C., Lagarrigue, C. et Coquery, M. (2011) Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? Water Science and Technology 63(1), 57-65.

Cladière, M., Gasperi, J., Lorgeoux, C., Bonhomme, C., Rocher, V. et Tassin, B. (2013) Alkylphenolic compounds and bisphenol A contamination within a heavily urbanized area: case study of Paris. Environmental Science and Pollution Research 20(5), 2973-2983.

Clara, M., Scharf, S., Scheffknecht, C. et Gans, O. (2007) Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. Water Research 41, 4339-4348.

Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N. et Kroiss, H. (2005) Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. Water Research 39(19), 4797-4807.

Daughton, C.G. et Ternes, T.A. (1999) Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? Environmental Health Perspectives 107, 907-938.

de Ridder, D.J., Verliefde, A.R., Heijman, S.G., Verberk, J.Q., Rietveld, L.C., van der Aa, L.T., Amy, G.L. et van Dijk, J.C. (2011) Influence of natural organic matter on equilibrium adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon. Water Sci Technol 63(3), 416-423.

de Ridder, D.J., Villacorte, L., Verliefde, A.R.D., Verberk, J.Q.J.C., Heijman, S.G.J., Amy, G.L. et van Dijk, J.C. (2010) Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. Water Research 44(10), 3077-3086.

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. et Hartemann, P. (2011) Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental Health 214(6), 442-448.

Delgado, L.F., Charles, P., Glucina, K. et Morlay, C. (2012) The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. Science of the total environment 435–436(0), 509-525.

EC (2013) Directive 2013/39/EU of the European Parliament amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. JO-EU L226/1.

Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V. et Moilleron, R. (2008) Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. Science of the total environment 407(1), 263-272.

Gasperi, J., Geara, D., Lorgeoux, C., Bressy, A., Zedek, S., Rocher, V., El Samrani, A., Chebbo, G. et Moilleron, R. (2014) First assessment of triclosan, triclocarban and paraben mass loads at a very large regional scale: Case of Paris conurbation (France). Science of the total environment 493(0), 854-861.

Gasperi, J., Laborie, B. et Rocher, V. (2012) Treatment of combined sewer overflows by ballasted flocculation: Removal study of a large broad spectrum of pollutants. Chemical Engineering Journal 211–212(0), 293-301.

Giger, W., Alder, A.C., Golet, E.M., Kohler, H.P.E., McArdell, C.S., Molnar, E., Siegrist, H. et Suter, M.J.F. (2003) Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges, and surface waters. Chimia 57(9), 485-491.

Götz, C., Stamm, C., Fenner, K., Singer, H., Schärer, M. et Hollender, J. (2010) Targeting aquatic microcontaminants for monitoring: exposure categorization and application to the Swiss situation. Environmental Science and Pollution Research 17(2), 341-354.

Heberer, T. (2002) Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology Letters 131(1–2), 5-17.

Jelić, A., Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A. et Barceló, D. (2012) Emerging and Priority Pollutants in Rivers. Guasch, H., Ginebreda, A. and Geiszinger, A. (eds), pp. 1-23, Springer Berlin Heidelberg.

Ji, L., Liu, F., Xu, Z., Zheng, S. et Zhu, D. (2010) Adsorption of Pharmaceutical Antibiotics on Template-Synthesized Ordered Micro- and Mesoporous Carbons. Environmental science & technology 44(8), 3116-3122.

Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C.S., Ternes, T.A., Thomsen, A. et Siegrist, H. (2006) Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. Water Research 40(8), 1686-1696.

Kase, R., Eggen, R.I.L., Junghans, M., Götz, C. et Hollender, J. (2011) Waste Water - Evaluation and Management. Einschlag, P.F.S.G. (ed), InTech.

Kilduff, J.E. et Wigton, A. (1998) Sorption of TCE by Humic-Preloaded Activated Carbon: Incorporating Size-Exclusion and Pore Blockage Phenomena in a Competitive Adsorption Model. Environmental science & technology 33(2), 250-256.

Lange, F., Scheurer, M. et Brauch, H.-J. (2012) Artificial sweeteners—a recently recognized class of emerging environmental contaminants: a review. Analytical and Bioanalytical Chemistry 403(9), 2503-2518.

Li, L., Quinlivan, P.A. et Knappe, D.R.U. (2002) Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. Carbon 40(12), 2085-2100.

Loos, R., Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P.,

Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D. et Gawlik, B.M. (2013) EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. Water Research 47(17), 6475-6487.

Löwenberg, J., Zenker, A., Baggenstos, M., Koch, G., Kazner, C. et Wintgens, T. (2014) Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: Process performance and removal efficiency. Water Research 56(0), 26-36.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S. et Wang, X.C. (2014) A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the total environment 473–474(0), 619-641.

Magdeburg, A., Stalter, D., Schlüsener, M., Ternes, T. et Oehlmann, J. (2014) Evaluating the efficiency of advanced wastewater treatment: Target analysis of organic contaminants and (geno-)toxicity assessment tell a different story. Water Research 50, 35-47.

Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Derome, C., Buleté, A., Vulliet, E., Bressy, A., Varrault, G., Chebbo, G. et Rocher, V. (2015a) Elimination des polluants émergents dans les rejets de STEP. Partie 2 : étude expérimentale des processus de sorption sur le charbon actif. Techniques Sciences et Méthodes, A paraître.

Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G. et Rocher, V. (2015b) Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. Water Research 72(0), 315-330.

Mailler, R., Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert-Pawlik, S., Geara-Matta, D., Moilleron, R. et Chebbo, G. (2014) Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? Environmental Science and Pollution Research 21(8), 5379-5390.

Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M. et Barry, D.A. (2013) Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? Science of the total environment 461–462(0), 480-498.

Margot, J., Magnet, A., Thonney, D., Chèvre, N., De Alencastro, F. et Rossi, L. (2011) Treatment of micropollutants in wastewater - Final report on Vidy (Lausannes) WWTP pilot tests, p. 128, FOEN, Switzerland (in French).

Matsui, Y., Fukuda, Y., Inoue, T. et Matsushita, T. (2003) Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. Water Research 37(18), 4413-4424.

Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M. et Coquery, M. (2009) Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. Environmental Pollution 157(5), 1721-1726.

Moreno-Castilla, C., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A. et Rivera-Utrilla, J. (2003) Influence of support surface properties on activity of bacteria immobilised on activated carbons for water denitrification. Carbon 41, 1743-1749.

Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N. et Takada, H. (2007) Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. Water Research 41, 4373-4382.

Pelekani, C. et Snoeyink, V.L. (1999) Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. Water Research 33(5), 1209-1219.

Pomiès, M., Choubert, J.-M., Wisniewski, C. et Coquery, M. (2013) Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments : A review. Science of the total environment 443, 733-748.

Radjenović, J., Petrović, M. et Barceló, D. (2009) Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. Water Research 43(3), 831-841.

Reungoat, J., Escher, B.I., Macova, M., Argaud, F.X., Gernjak, W. et Keller, J. (2012) Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. Water Research 46(3), 863-872.

Rocher, V., Paffoni, C., Goncalves, A., Guerin, S., Azimi, S., Gasperi, J., Moilleron, R. et Pauss, A. (2012) Municipal wastewater treatment by biofiltration: comparisons of various treatment layouts. Part 1: assessment of carbon and nitrogen removal. Water Science and Technology 65(9), 1705-1712.

Rogers, H.R. (1996) Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. Science of the total environment 185(1–3), 3-26.

Ruel, S.M., Choubert, J.M., Esperanza, M., Miege, C., Navalon Madrigal, P., Budzinski, H., Le Menach, K., Lazarova, V. et Coquery, M. (2011) On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. Water Science and Technology 63(11), 2486-2497.

Scheurer, M., Brauch, H.-J. et Lange, F. (2009) Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT). Analytical and Bioanalytical Chemistry 394(6), 1585-1594.

Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclus, H., Ferrero, G., Comas, J. et Rodriguez-Roda, I. (2010) Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. Desalination 250, 653-659.

Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C. et Yoon, Y. (2007) Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. Desalination 202(1–3), 156-181.

Verlicchi, P., Al Aukidy, M. et Zambello, E. (2012) Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. Science of the total environment 429(0), 123-155.

Vulliet, E., Cren-Olivé, C. et Grenier-Loustalot, M.-F. (2011) Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. Environmental Chemistry Letters 9(1), 103-114.

Yu, J., Lv, L., Lan, P., Zhang, S., Pan, B. et Zhang, W. (2012) Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. Journal of hazardous materials 225–226(0), 99-106.

Zietzschmann, F., Altmann, J., Hannemann, C. et Jekel, M. (2015) Lab-testing, predicting, and modeling multi-stage activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. Water Research 83, 52-60.

Zietzschmann, F., Altmann, J., Ruhl, A.S., Dünnbier, U., Dommisch, I., Sperlich, A., Meinel, F. et Jekel, M. (2014) Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics. Water Research 56(0), 48-55.

4 Etude du processus de sorption des micropolluants sur le charbon actif en eaux usées

Un ensemble d'expériences complémentaires à l'échelle laboratoire a été mené en compléments des études pilotes afin de mieux comprendre le processus de sorption de micropolluants sur le charbon actif.

Tout d'abord, l'influence des propriétés structurelles du charbon a été étudiée. Ensuite, l'influence de la dose de CAP et du temps de contact a été abordée. Les impacts de l'injection de $FeCl_3$ et de la quantité et qualité de la MO sur les performances du CAP ont également été discutés. Enfin, l'utilisation de la mesure UV comme outil d'évaluation de la sorption est introduite.

Les différents résultats obtenus lors de ces expériences sont présentés dans l'article 7.

Article 7 : Elimination des polluants émergents dans les rejets de STEP - Partie 2 - Etude expérimentale des processus de sorption sur le charbon actif. R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet, C. Derome, A. Buleté, E. Vulliet, A. Bressy, G. Varrault, G. Chebbo, V. Rocher. *Techniques Sciences et Méthodes 2015*, accepté.

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

(TECHNIQUES SCIENCES ET METHODES - 2015 - accepté le 18/03/2015)

R. Mailler[1]*, J. Gasperi[1]*, Y. Coquet[2], C. Soares[1], A. Buleté[3], E. Vulliet[3], A. Bressy[1], G. Varrault[1], G. Chebbo[4] et V. Rocher[5]

[1] LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, AgroParisTech), 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France. (E-mail: maillerr@leesu.enpc.fr; gasperi@u-pec.fr)
[2] SAUR, Direction de la Recherche et du Développement, 1 rue Antoine Lavoisier, 78064 Guyancourt, France.
[3] ISA (UMR 5280, Institut des sciences analytiques, CNRS), 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France.
[4] LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, AgroParisTech), 6-8 avenue Blaise Pascal, Champs-sur-Marne, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France.
[5] SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, 82 avenue Kléber, 92700 Colombes, France.
* Corresponding authors

Résumé

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

Mots-clés

Adsorption ; charbon actif en poudre ; matière organique ; résidus pharmaceutiques.

4.1 Introduction

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

Dans ce contexte, le Syndicat Interdépartemental d'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) et le Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU) étudient, en collaboration avec les équipes de la SAUR, le procédé CarboPlus®. Ce procédé, proposé par la société STEREAU, utilise le charbon actif en lit fluidisé pour adsorber les micropolluants. Une étude menée à l'échelle industrielle a permis de caractériser les performances de ce procédé dans le cas d'une alimentation avec du charbon actif en poudre (CAP) (Mailler *et al.* 2015b, Rocher *et al.* 2015), étude actuellement poursuivie avec une alimentation en charbon actif micro-grain (CAµG).

Parallèlement à ce suivi industriel, des expérimentations sont menées à l'échelle du laboratoire afin d'améliorer notre compréhension et nos connaissances sur les processus de sorption des micropolluants sur le charbon actif, et en particulier sur le CAP. Trois axes de recherche ont été définis (Figure III-19). Le premier axe concerne l'étude de l'influence des propriétés du charbon actif sur les processus de sorption. Il s'agit d'étudier pour un panel de charbons actifs les liens existant entre leurs propriétés morphologiques et texturales, et leurs capacités d'adsorption des micropolluants. Le deuxième axe de recherche concerne l'étude fine des processus de sorption. Il s'agit (1) d'étudier l'influence de la dose de CAP appliquée sur l'élimination des micropolluants, (2) de déterminer les cinétiques de sorption des micropolluants et (3) d'étudier le rôle de la matrice organique et des réactifs potentiellement ajoutés sur les processus de sorption. Le troisième axe de recherche vise à évaluer le potentiel d'utilisation de la mesure de l'absorbance UV dans le cadre d'un suivi du fonctionnement de ce type de procédé. L'objectif est de déterminer dans quelle mesure le suivi UV, rapide et peu coûteux, peut constituer un outil d'évaluation des performances et/ou de régulation des injections de CAP.

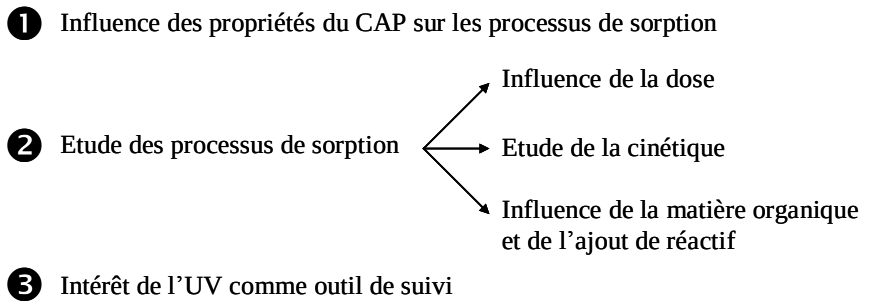


Figure III-19 : Axes de recherche définis dans le cadre de cette étude expérimentale

Cet article constitue une synthèse des expérimentations menées à l'échelle du laboratoire. La première partie est dédiée à la présentation des outils physico-chimiques utilisés

(caractérisation physique des CAP et dosage chimique sur les matrices solubles) et des différents protocoles expérimentaux développés dans le cadre de cette étude. La seconde partie, dédiée à la présentation et à la discussion des résultats, est scindée en 3 sous-parties respectivement consacrées aux trois axes de recherche.

4.2 Matériel et méthodes

4.2.1 Présentation des charbons étudiés

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

4.2.2 Présentation des charbons étudiés

Différents paramètres morphologiques tels que la surface spécifique (m^2/g), le volume poreux (mL/g), la répartition de la porosité et la masse volumique apparente (g/cm^3) ont été déterminés sur l'ensemble des charbons. De plus, la répartition granulométrique et l'efficacité sur les micropolluants en eaux usées ont été caractérisés pour quatre CAP : le PB 170®, le W 35®, le WP 235® et le PC 1000®.

Ces différents paramètres physiques ont été mesurés au laboratoire Transformation Intégrée de la Matière Renouvelable de l'Université de Technologie de Compiègne (UTC). La surface spécifique et la répartition volumique et surfacique de tailles de pores ont été mesurées à l'aide d'un appareil ASAP 2010 Micromeritics équipé d'un poste de dégazage et d'un poste d'analyse d'isothermes d'adsorption gazeuse (azote). Les échantillons de charbon neuf ont été dégazés au moins 12 h avant analyse. Chaque échantillon (environ 100 mg) est placé dans un tube plongé dans un Dewar rempli d'azote liquide afin de descendre la température et favoriser l'adsorption de l'azote. Les résultats correspondent à la surface spécifique en m^2/g de chaque échantillon obtenue selon la méthode BET des isothermes d'adsorption (Brunauer, Emett et Teller). La répartition de taille de pores est déterminée par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda), par analyse de la courbe de désorption du même gaz, sur le même appareil. Cette méthode permet également de déterminer les volumes micro et mésoporeux de chaque échantillon.

La masse volumique apparente a été déterminée en pesant à l'aide d'une balance de précision un volume de charbon de 50 à 100 mL, mesuré à l'aide d'une éprouvette de 100 mL. Le charbon est introduit par petites doses (10 mg) et tassé tous les 10 mL afin de minimiser le vide entre les particules.

La répartition granulométrique des quatre CAP a été mesurée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 Malvern équipé d'une cellule de dispersion solide. Chaque analyse correspond à l'accumulation de 15 000 mesures de diffraction de la lumière sur le détecteur. Au moins trois répétitions ont été effectuées par échantillon.

4.2.3 Paramètres suivis et outils analytiques

Pour tous les échantillons, les paramètres suivants ont été mesurés sur la phase dissoute : l'absorbance UV à 254 nm, la concentration en carbone organique dissous (COD) et la concentration de 15 résidus pharmaceutiques et pesticides. Les micropolluants organiques ont été analysés par l'Institut des Sciences Analytiques du CNRS (Villeurbanne, 69), le COD au laboratoire du SIAAP (accrédité COFRAC) et d'absorbance UV à 254 nm ont été effectuées au LEESU (Créteil, 94). Les méthodes analytiques sont données dans (Mailler *et al.* 2015b).

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

4.2.4 Paramètres suivis et outils analytiques

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

a) Comparaison de l'efficacité des CAP

Pour caractériser l'efficacité des 4 CAP (PB 170®, WP 235®, W 35® et PC 1000®), 10 mg/L de chaque charbon ont été mis en contact avec 1 L d'eau de rejet de la STEP Seine Centre (SEC, Colombes, 240 000 m^3/j) sous agitation et pendant 45 min. Le temps de contact de 45 min a été sélectionné d'après des tests préliminaires. Il permet des abattements élevés tout en conservant un temps de contact relativement limité. Les abattements obtenus en bécher en 45 min sont proches, bien que légèrement inférieurs, de ceux obtenus sur le pilote. Cela s'explique essentiellement par la masse du charbon usagé au sein du pilote CarboPlus® qui induit une amélioration des performances comparativement à ce qui est obtenu en bécher avec la dose seule. Après filtration, l'eau initiale et l'eau ayant été en contact avec les charbons ont été filtrées et transmises aux laboratoires d'analyses.

b) Dose et cinétique d'adsorption

Parmi les 4 CAP testés, le PB 170® a été sélectionné au vu de ses performances. Afin d'évaluer la relation entre dose de CAP neuf, temps de contact et abattement des micropolluants, deux expériences ont été menées en parallèle. Tout d'abord, 10 mg/L de PB 170® ont été mis en contact sous agitation avec de l'eau de rejet de SEC (1 L) à différents temps de contact (5 - 10 - 30 - 45 - 60 min), en restant dans une gamme réaliste par rapport à ce qui se passe dans le pilote. Cela nous permet de tracer la cinétique d'adsorption des

micropolluants recherchés pour le rejet SEC. Ensuite, trois doses du même CAP (5 - 10 - 20 mg/L) ont été mises en contact avec de la même eau de rejet (1 L) pendant 45 min.

c) Matière organique et adsorption

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

Ces différentes eaux ont également fait l'objet d'une caractérisation par spectroscopie de fluorescence 3D, avant et après contact avec le CAP. L'interprétation des spectres a été effectuée en utilisant les fluorophores définis par (Parlanti *et al.* 2002), comme indiqué sur la Figure III-20. Les bandes α, α' et β correspondent à des substances de type humique, la bande γ correspond à des protéines de type tyrosine et δ à des protéines de type tryptophane. Ensuite, les indices de pic I1, I2, I3 et I4 (Vacher 2004), correspondant respectivement aux rapports d'intensité des bandes α', β, γ et δ avec la bande α, ont été calculés. Enfin, les indices d'humification (HIX) et d'activité biologique (BIX) ont également été déterminés. Le HIX correspond, pour une longueur d'onde d'excitation de 250 nm, au rapport des intensités moyennes entre 435 et 480 nm et entre 300 et 345 nm en émission, alors que le BIX correspond au rapport entre les intensités à 380 et 430 nm en émission, pour une longueur d'onde d'excitation de 310 nm.

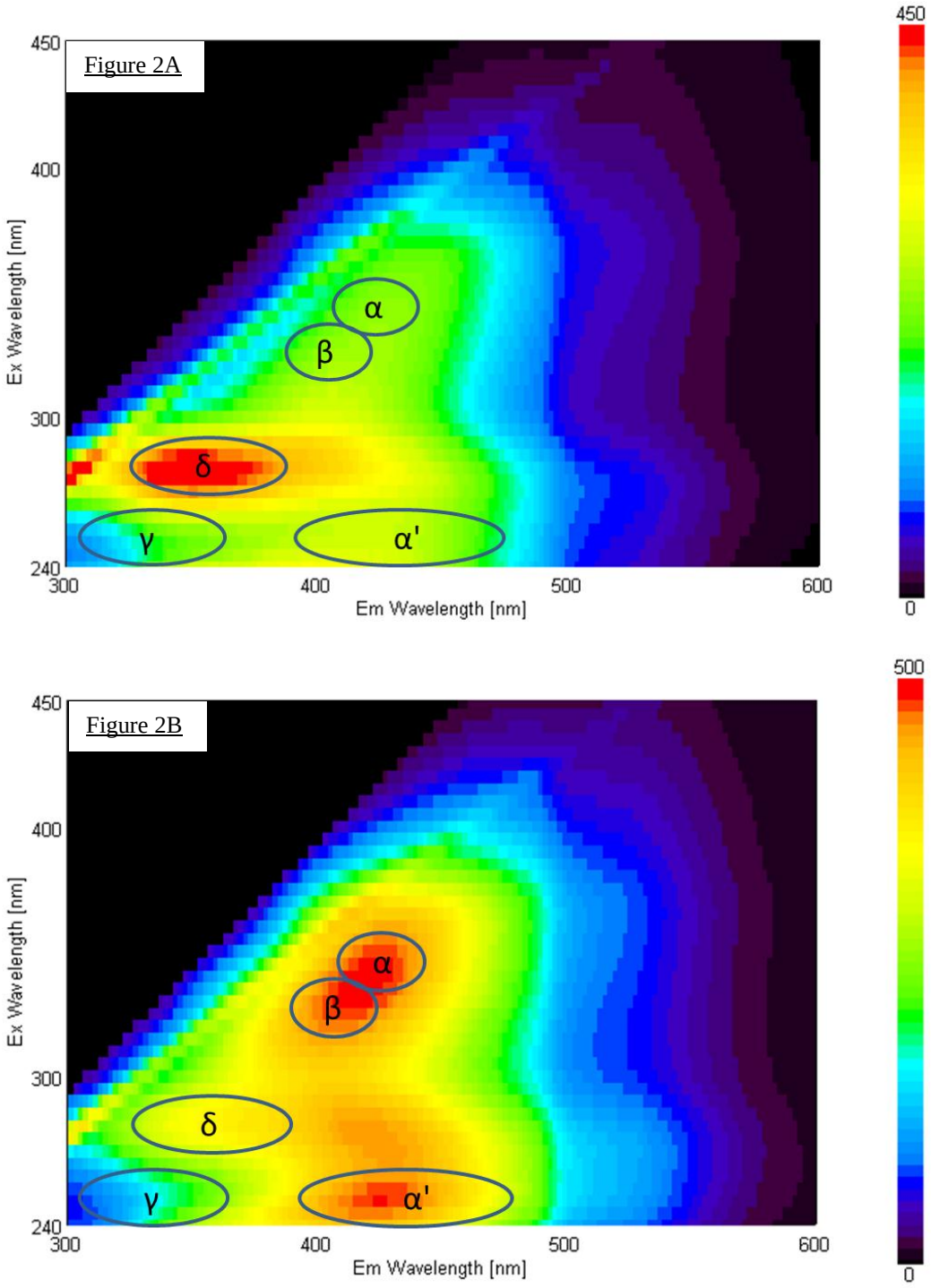


Figure III-20 : Exemples de spectres de fluorescence 3D de l'eau de sortie de décantation (2A - haut) et de rejet (2B - bas) de SEC après dilution, avec les différents fluorophores étudiés (émission en abscisse, excitation en ordonnée)

Influence du méthanol résiduel présent dans les STEP équipées de biofiltres post-dénitrifiants. Lors de l'étape de post-dénitrification au sein des stations de SEC et SAV, l'apport d'une source de carbone est nécessaire aux microorganismes épurateurs, c'est pourquoi du méthanol est injecté en continu. Une concentration résiduelle de ce composé est constatée dans l'eau traitée (rejet). D'un point de vue opérationnel, il est nécessaire d'étudier l'éventuel impact de cette concentration résiduelle de méthanol sur l'adsorption des micropolluants par

charbon actif, dans l'optique d'une mise en œuvre de ce type de traitement tertiaire à grande échelle. Pour cela, trois cinétiques ont été réalisées avec une eau de rejet SEC seule ou dopée en méthanol (6 et 12 mgC/L), en présence de 10 mg/L de PB 170®. Une cinétique d'adsorption du méthanol (12 mgC/L) dans de l'eau ultrapure a également été réalisée pour déterminer si ce composé était adsorbable.

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

4.3 Résultats et discussion

4.3.1 Influence des propriétés du CAP sur le processus de sorption

Quatre CAP ont fait l'objet d'une caractérisation complète, dont les résultats sont présentés dans le Tableau III-22, incluant les abattements des résidus de médicaments obtenus à une dose de 10 mg/L pendant 45 min.

Tableau III-22 : Caractérisation et performances des quatre charbons actifs testés

	PB 170®	WP 235®	W 35®	PC 1000®
Fournisseur	DaCarb	Chemviron	Norit	DaCarb
Matériau	Bois	Houille	Tourbe	Noix de coco
Masse volumique apparente (g/cm^3)	0,30	0,38	0,33	0,54
Surface spécifique BET (m^2/g)	957 ± 28	909 ± 30	768 ± 19	458 ± 14
Répartition surface par taille de pores (micro, méso, macropores*)	54% - 35% - 11%	53% - 31% - 16%	45% - 45% - 10%	59% - 29% - 12%
Volume micro et mésoporeux (mL/g)	0,5066	0,4841	0,4876	0,2435
Granulométrie (µm) d10 - d50 - d90	3,4 - 16,2 - 58,9	3,4 - 18,0 - 58,0	3,2 - 19,4 - 86,2	3,7 - 31,7 - 129,4
	Abattement en micropolluants (%) (10mg/L de CAP, temps de contact 45 mn)			
Somme 15 micropolluants	61%	53%	51%	32%
Diclofénac	32%	22%	28%	5%
Carbamazépine	63%	44%	48%	16%
Propranolol	81%	76%	70%	46%
Triméthoprime	46%	36%	33%	10%

Abattement UV-254	12%	6%	10%	2%

* Micropores < 2 nm, mésopores 2 - 50 nm et macropores > 50 nm

Bien qu'il ne s'agisse que d'une expérience ponctuelle, une tendance assez claire et commune à la majorité des composés se dégage. Le PB 170® permet d'obtenir les abattements les plus importants pour 13 des 15 composés détectés, et le PC 1000® est quasiment toujours celui qui élimine le moins les micropolluants. Les WP 235® et W 35® semblent avoir des performances très proches et légèrement plus faibles que le PB 170®. Globalement, les abattements obtenus pour la somme des 15 composés recherchés sont de 61%, 53%, 51% et 32% respectivement pour les PB 170®, WP 235®, W 35® et PC 1000®.

Il existe une relation directe entre la surface spécifique des CAP (600 et 1500 m^2/g), et les performances épuratoires des charbons actifs (Çeçen et Aktas 2012). La répartition de cette surface entre les différentes catégories de pores (micropores < 2 nm, mésopores 2 - 50 nm et macropores > 50 nm) est également un paramètre important. Cette répartition est particulièrement importante en présence de matière organique car cette dernière entre en compétition avec les micropolluants, de façon directe ou en bloquant l'accès aux pores (Newcombe *et al.* 2002, Yu *et al.* 2008). Ainsi, une structure mésoporeuse, caractérisée par une répartition large de tailles de pores, permettrait de réduire ces phénomènes de compétition avec la MOD (Ebie *et al.* 2001).

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

Pour les quatre CAP ayant fait l'objet d'une caractérisation complète, les performances semblent assez bien corrélées avec la surface BET (Figure III-21-A). Plus la surface spécifique BET du charbon est grande plus l'abattement obtenu en micropolluants est élevé. Cette surface BET apparaît elle-même étroitement liée à la masse volumique apparente des charbons, puisque les charbons les plus légers sont également ceux qui possèdent les surfaces BET les plus grandes. Dans la mesure où la masse volumique apparente pourrait servir d'indicateur de la surface spécifique et qu'elle est beaucoup plus simple à mesurer, ce lien a été vérifié sur une plus large gamme de charbons actifs (11 CAP). Au total, sur 11 charbons de différentes natures, cette observation est confirmée (Figure III-21-B).

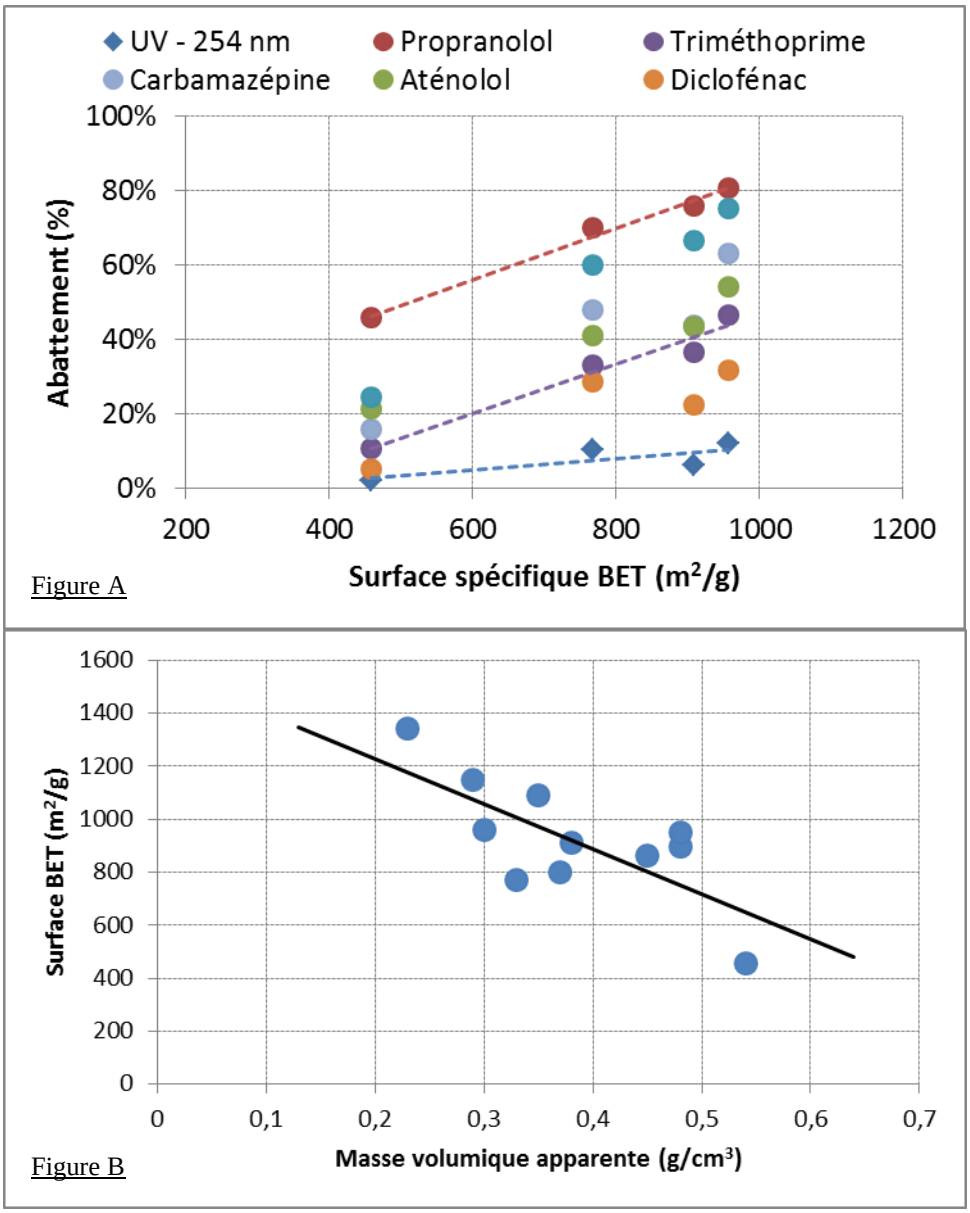


Figure III-21 : Corrélation entre la surface spécifique BET d'un charbon et son efficacité vis à vis des micropolluants organiques (A - haut), et lien avec sa masse volumique apparente (B - bas)

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

4.3.2 Etude du processus de sorption

a) Influence de la dose et de la cinétique

La Figure III-22 synthétise les résultats de l'expérimentation visant à évaluer l'influence du temps de contact et de la dose de CAP sur l'abattement des micropolluants.

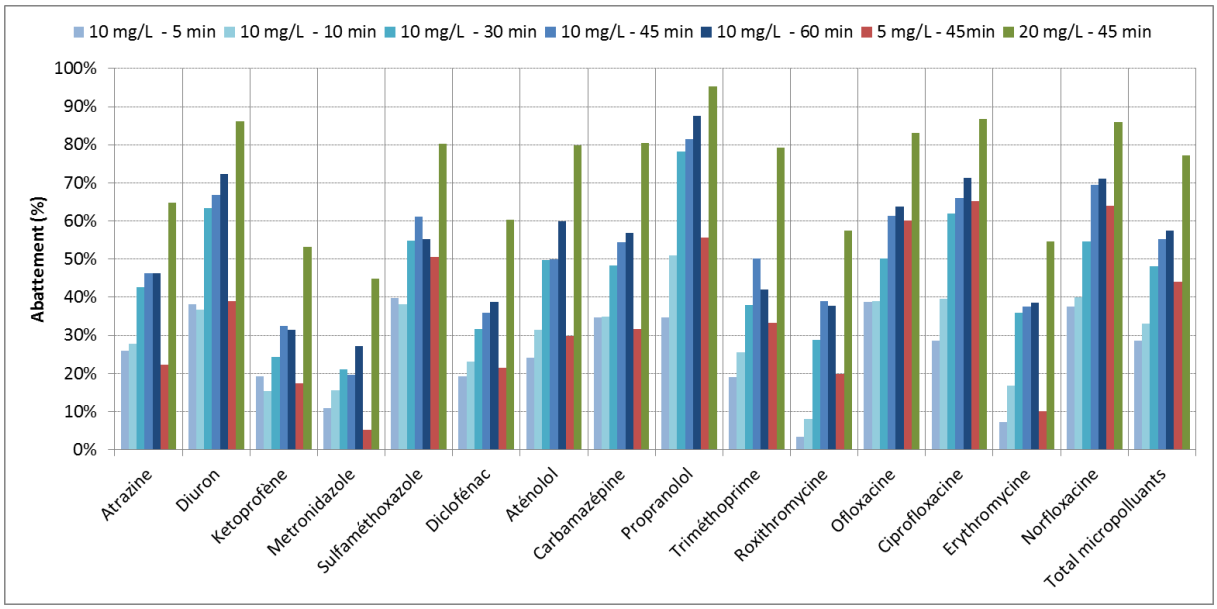


Figure III-22 : Cinétiques d'adsorption des résidus médicamenteux présents dans les eaux de rejet de STEP

Le CAP étant très fin (< 50 µm), la cinétique d'adsorption est théoriquement très rapide. Bien que l'équilibre ne soit pas encore atteint après 60 min de contact, on observe peu de différences d'abattement entre 30, 45 et 60 min, indiquant la proximité de l'équilibre. Pour de nombreux composés comme l'atrazine, le sulfaméthoxazole ou l'ofloxacine, l'abattement obtenu après seulement 5 min de contact représente plus de la moitié de l'abattement à 60 min, confirmant la cinétique très rapide. Au contraire, l'érythromycine et la roxithromycine semblent avoir une cinétique plus lente, probablement due à leur masse molaire plus grande que les autres composés.

Comme observé à l'échelle industrielle avec le pilote CarboPlus® (Rocher *et al.* 2015) et rapporté dans la littérature (Boehler *et al.* 2012, Margot *et al.* 2013, Snyder *et al.* 2007), la dose de charbon actif mise en contact avec l'eau de rejet a une grande importance. Logiquement, une dose plus forte conduit à des abattements de micropolluants plus importants, même s'il ne s'agit pas d'une relation linéaire puisqu'un doublement de la masse de charbon n'induit pas un doublement de l'abattement.

b) Influence de la matrice sur l'adsorption

Influence de la quantité de matière organique. La Figure III-23 présente les abattements de micropolluants, COD et UV-254 obtenus pour les différentes eaux testées.

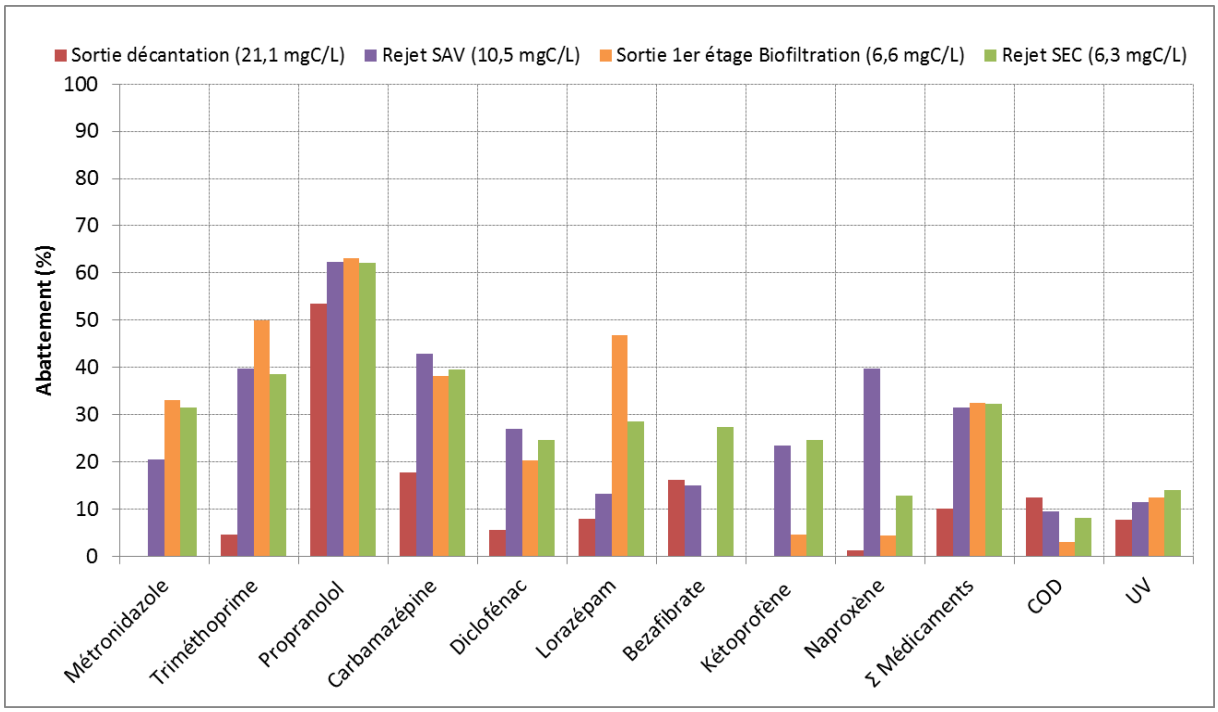


Figure III-23 : Abattements des résidus médicamenteux et de la matière organique dans différentes matrices eaux usées par ajout de charbon actif en poudre

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

Ces résultats semblent témoigner d'un impact négatif de la quantité de MOD. Les abattements observés dans la matrice eau décantée, qui est caractérisée par la plus forte concentration en COD (21,1 mgC/L), sont presque toujours plus faibles que ceux observés dans les deux rejets et dans l'effluent du premier étage de biofiltration. Cette influence du COD sur l'abattement des micropolluants dans les eaux usées a également été observée dans d'autres études (Altmann *et al.* 2014, de Ridder *et al.* 2011, Margot *et al.* 2013).

Selon cette logique, les abattements micropolluants dans les eaux de rejet SAV devraient être plus faibles que ceux de l'eau en sortie du premier étage de biofiltration (traitement carbone) et du rejet de SEC, étant donné les différences de COD (10,5 vs. 6,3-6,6 mgC/L). Cependant, les performances semblent comparables, avec des concentrations initiales légèrement plus fortes dans le rejet SAV. Cette observation semble indiquer que la quantité de matière organique ne suffit pas à expliquer le comportement des micropolluants en présence de matière organique, mais que sa nature peut également influencer l'adsorption des polluants. Afin d'aller plus loin, la composition de la MOD a été caractérisée avant et après traitement.

Influence de la qualité de la matière organique. La Figure III-20 représente les deux types de spectres de fluorescence 3D obtenus (rejet SAV à gauche et eau décantée SEC à droite) des eaux testées, alors que les valeurs de rapports d'intensité des pics principaux caractéristiques sont présentées sur la Figure III-24.

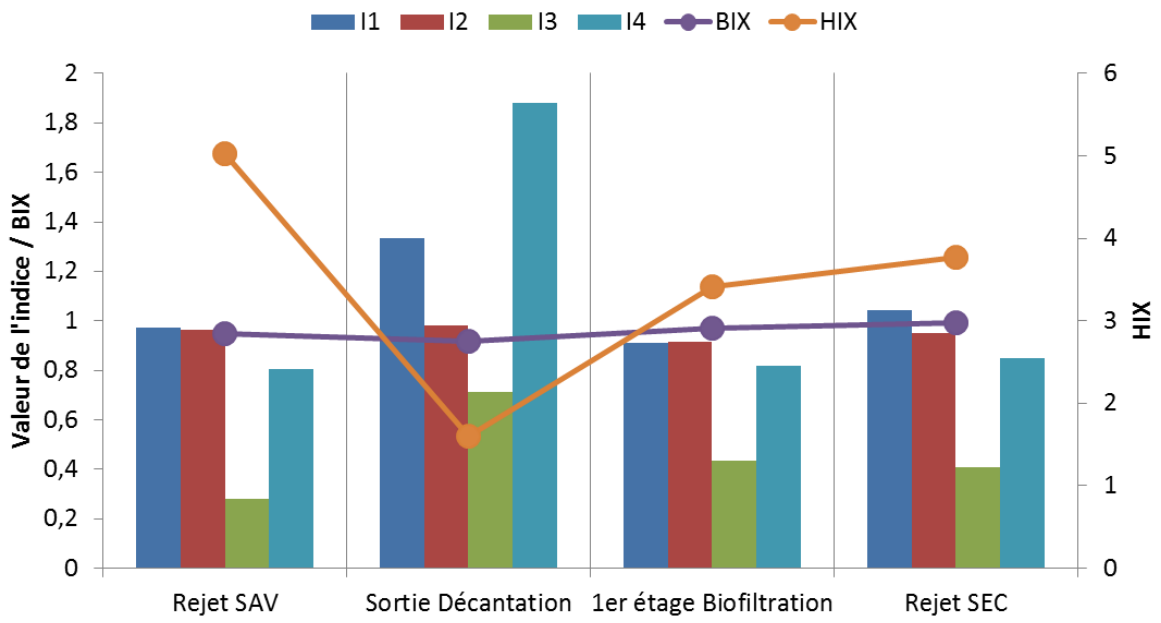


Figure III-24 : Répartition de la matière organique pour les différentes eaux testées selon les différents indices de pics considérés

Les deux rejets (SEC et SAV) et l'eau de sortie du premier étage de biofiltration de SEC présentent une répartition similaire de la MOD, avec notamment la présence de pics marqués caractéristiques d'un matériel de type humique (α, α' et β), mais également de pics correspondant à un matériel issu de l'activité bactérienne (γ et δ). La similarité de leur distribution est confirmée par les valeurs proches des indices de pics (Figure III-24). Au contraire, la répartition de MOD est différente pour l'eau décantée de SEC, avec un pic très important correspondant à des protéines type tryptophane (δ), l'absence de pics correspondant aux substances humiques et les indices de pic 1, 3 et 4 significativement plus forts. De même, l'indice d'humification (HIX) des différentes eaux montre la complexification progressive de la MOD au cours du processus de traitement des eaux usées, avec un HIX faible pour l'eau décantée et plus élevé après le traitement biologique. Le HIX du rejet de SAV est encore plus grand, probablement du fait de l'introduction d'effluents issus de la cuisson des boues digérées en amont de la file de traitement des eaux de cette usine.

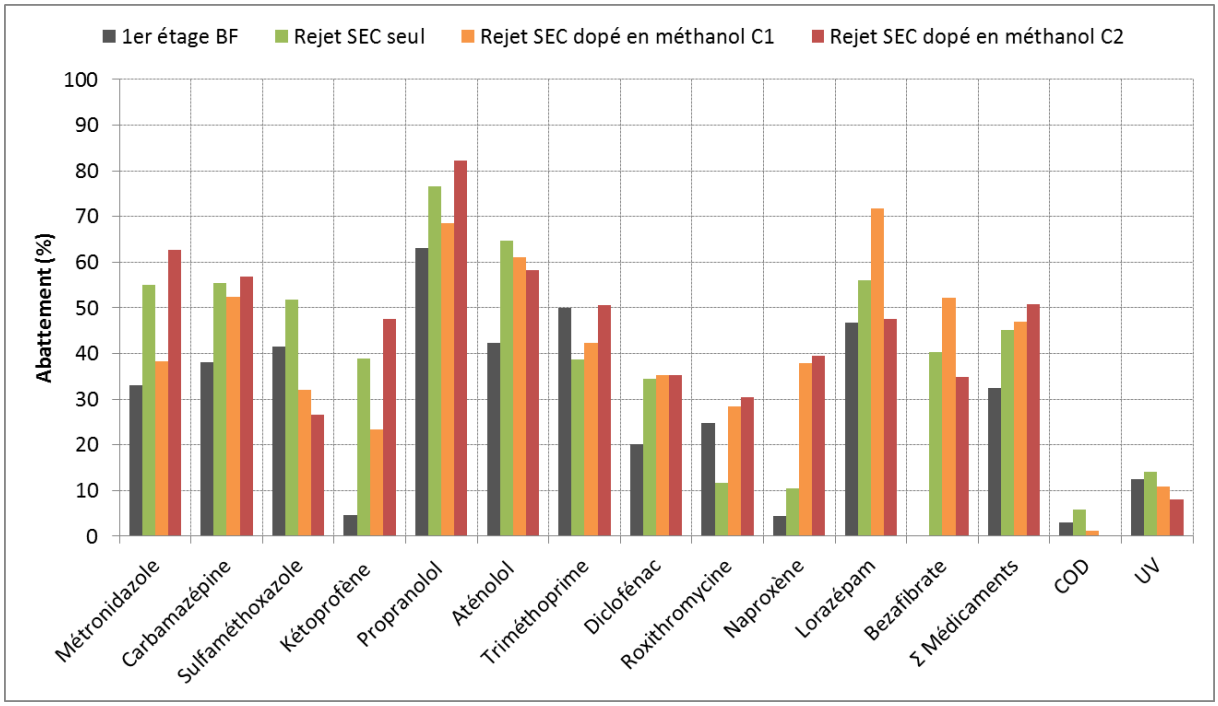
Étant donnés les abattements des micropolluants (Figure III-23), il semblerait que la réduction des indices 1, 3 et 4, ainsi que l'humification de la matière organique (augmentation du HIX) soient favorables à l'adsorption des micropolluants organiques par le CAP. Ce résultat est cohérent avec le travail de de Ridder *et al*. (2011) qui a identifié les fractions de faibles tailles de la MOD comme les plus compétitrices.

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

Une comparaison de spectres de fluorescence 3D avant et après adsorption a également été réalisée (non présentée) et semble indiquer que toutes les fractions de MOD sont

similairement abattues (intensités de pics réduites de 20-35%) par le CAP. Aucune fraction ne semble préférentiellement sorbée, ce qui est cohérent avec la littérature (Altmann *et al.* 2014).

Influence de la concentration résiduelle de méthanol. Les résultats d'abattement de la matière organique et des micropolluants par adsorption sur CAP en présence de méthanol sont présentés sur la Figure III-25.



C1=6 mgC/L et C2=12 mgC/L

Figure III-25 : Impact de la concentration résiduelle de méthanol du rejet de STEP sur l'adsorption des résidus médicamenteux

Globalement, la concentration résiduelle de méthanol présente dans l'eau de rejet ne semble pas avoir d'influence négative sur le devenir des micropolluants (Figure III-25).

La comparaison des abattements entre l'eau du 1er étage de biofiltration et le rejet SEC permet d'évaluer l'impact de la présence d'une concentration résiduelle de méthanol dans les eaux. Cette présence ne diminue pas les performances puisque les abattements observés avec le rejet SEC sont soit comparables, soit supérieurs aux abattements obtenus avec l'eau du 1er étage de biofiltration. Les meilleurs abattements en présence de méthanol peuvent s'expliquer soit par le méthanol lui-même, soit par l'affinage du traitement du carbone et de l'azote sur les autres étages de la biofiltration, mais les résultats en l'état ne permettent pas de répondre à cette question.

De plus, aucune tendance claire n'a pu être observée entre l'augmentation de la concentration résiduelle de méthanol et l'abattement des micropolluants (Figure III-25), à l'exception du sulfaméthoxazole et du naproxène dont les abattements diminuent et augmentent respectivement. Toutefois, les résultats indiquent que l'augmentation de la concentration de méthanol n'entraîne pas une dégradation nette des performances du CAP pour la majorité des composés.

Influence du chlorure ferrique. L'influence du chlorure ferrique sur le comportement des micropolluants en présence de CAP est illustrée sur la Figure III-26.

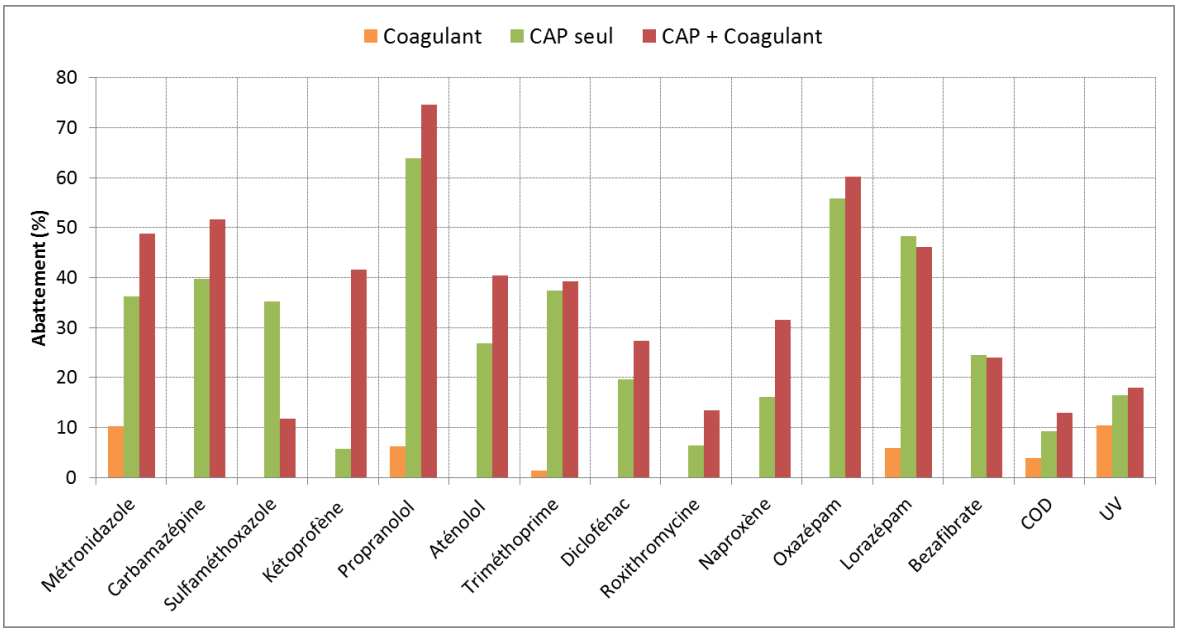


Figure III-26 : Impact de la présence de coagulant sur l'abattement des résidus médicamenteux par adsorption sur CAP

Trois comportements pour les micropolluants sont observés. Pour la plupart des composés, comme la carbamazépine, les bêtabloquants ou le diclofénac, et pour la MOD (COD et UV-254), un abattement légèrement plus élevé (+ 5-15%) est obtenu avec le CAP en présence de chlorure ferrique, probablement par coagulation de la fraction colloïdale. Ces différences ne sont pas assez marquées pour être considérées comme significatives compte tenu des incertitudes, mais le fait que l'abattement soit supérieur en présence de coagulant pour 10 composés sur 13, ainsi que pour la MOD, semble néanmoins indiquer que ce réactif a un léger impact positif sur les performances. Au contraire, il ne semble pas y avoir d'influence claire pour le lorazépam ou le bezafibrate. Enfin, le sulfaméthoxazole semble faire exception puisqu'un abattement significativement plus faible (-30%) est obtenu en présence de $FeCl_3$.

(Margot *et al.* 2011) ont également observé un effet positif du $FeCl_3$ sur l'abattement des micropolluants. Cependant, le mécanisme qui induit cette amélioration est difficile à identifier en l'état, que ce soit un phénomène de coagulation ou une diminution de la compétition avec la matière organique ou une action de complexation, et nécessiterait des tests complémentaires.

Globalement, ces résultats tendent à montrer que le chlorure ferrique a une faible influence positive sur le processus d'adsorption des micropolluants (sauf le sulfaméthoxazole) et de la MOD sur le charbon actif.

4.3.3 La mesure UV comme indicateur de performance

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

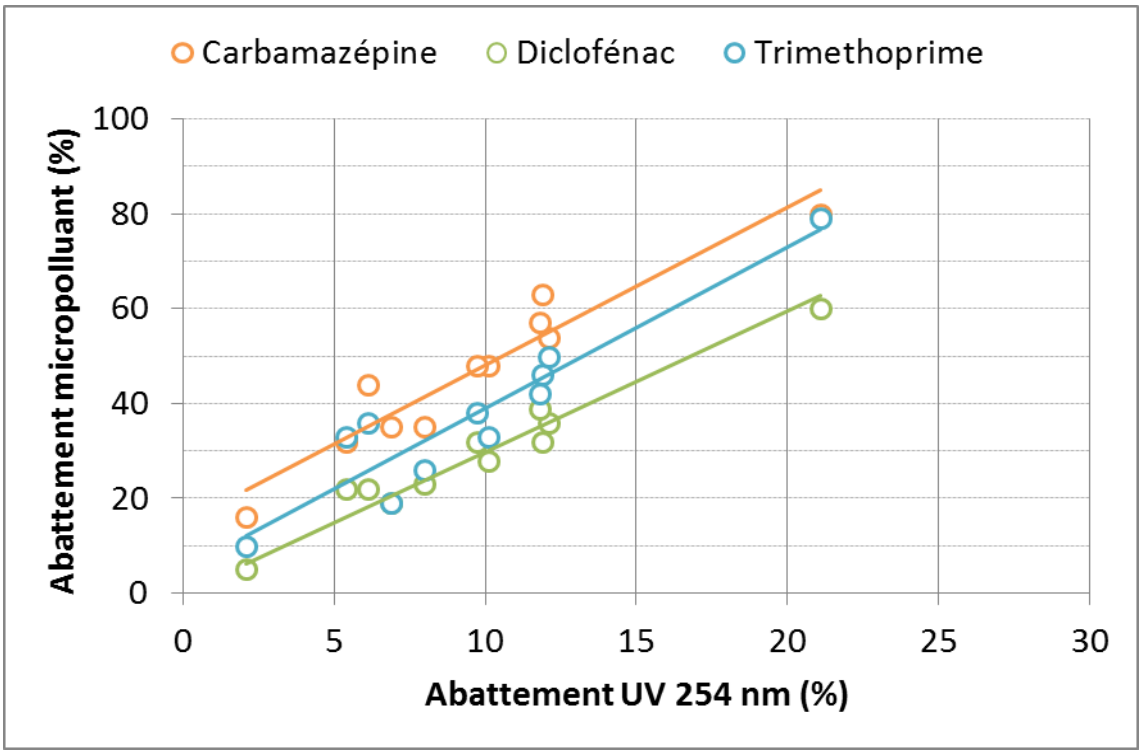


Figure III-27 : Corrélations entre l'abattement de résidus médicamenteux et l'abattement de l'absorbance UV à 254 nm par adsorption sur charbon actif en poudre

Les différentes expériences réalisées ont permis de s'intéresser au lien entre abattement des micropolluants et absorbance UV à 254 nm. La Figure III-27 illustre cette relation pour la carbamazépine, le triméthoprime et le diclofénac. Des coefficients de détermination supérieurs à 0,9 ont été obtenus. La mesure UV étant très simple, rapide et bon marché, la mise en place d'un suivi en continu de ce paramètre pourrait permettre de piloter le traitement en temps réel, en augmentant ou diminuant la dose de CAP neuf injectée par exemple. Il convient cependant de souligner que la relation entre la mesure UV et le devenir des micropolluants organiques est matrice dépendante et par conséquent qu'une calibration est nécessaire. Une étude plus poussée de ces relations sur un jeu de données et de molécules plus conséquent, effectuée sur le pilote, est en cours.

4.4 Conclusions

Le Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) et le Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU) étudie, en collaboration avec les équipes de la SAUR, le procédé CarboPlus®. Parallèlement au suivi d'un prototype industriel, des expérimentations ont étémenées à l'échelle du laboratoire afin d'améliorer notre compréhension et nos connaissances sur les processus de sorption des micropolluants sur le charbon actif, et en particulier sur le CAP.

Ces expérimentations ont permis de déterminer les liens existant entre les propriétés morphologiques et texturales des CAP et leurs capacités d'adsorption des micropolluants. Il a notamment été montré que les performances du CAP étaient fortement liées à la surface spécifique (BET), surface spécifique qui peut être aisément estimée par une mesure de la densité apparente. L'étude des processus de sorption a également mis en évidence l'influence forte de la dose appliquée en CAP ainsi que la compatibilité entre les exigences opérationnelles de STEP

etla cinétique de sorption (quelques dizaines de minutes). D'un point de vue opérationnel, l'ajout de chlorure ferrique ne perturbe pas l'adsorption et semble même apporter un léger bénéfice pour la plupart des composés mesurés, à l'exception du sulfaméthoxazole, probablement par coagulation de la fraction colloïdale de la matière organique dissoute. Au contraire, la présence et la concentration résiduelle en méthanol dans l'eau ne semble pas modifier le devenir des résidus médicamenteux. Enfin, cette étude a montré que la concentration en COD n'est pas toujours suffisante pour expliquer la limitation du processus de sorption. Les expériences ont démontré que non seulement la quantité mais aussi la répartition entre les différentes composantes moléculaires de la MOD impactent l'adsorption des micropolluants sur le CAP. Enfin, ce travail a montré que la prédiction du comportement des micropolluants organiques en utilisant l'abattement de l'absorbance UV à 254 nm semblait prometteuse, notamment pour certains composés comme la carbamazépine ou le diclofénac.

Remerciements

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

Références bibliographiques

Abegglen C. and Siegrist H. (2012). *Micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines. Etapes de traitement supplémentaire dans les stations d'épuration. (in French)*.

Altmann J., Ruhl A. S., Zietzschmann F. and Jekel M. (2014). Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research* **55**(0), 185-93.

Boehler M., Zwickenpflug B., Hollender J., Ternes T., Joss A. and Siegrist H. (2012). *Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon*. International Water Association, London, Royaume-Uni.

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

de Ridder D. J., Verliefde A. R., Heijman S. G., Verberk J. Q., Rietveld L. C., van der Aa L. T., Amy G. L. and van Dijk J. C. (2011). Influence of natural organic matter on equilibrium adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon. *Water Sci Technol* **63**(3), 416-23.

Delgado L. F., Charles P., Glucina K. and Morlay C. (2012). The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. *Science of the Total Environment* **435–436**(0), 509-25.

Ebie K., Li F., Azuma Y., Yuasa A. and Hagishita T. (2001). Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. *Water Research* **35**(1), 167-79.

Hudson N., Baker A. and Reynolds D. (2007). Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Research and Applications* **23**(6), 631-49.

Loos R., Carvalho R., António D. C., Comero S., Locoro G., Tavazzi S., Paracchini B., Ghiani M., Lettieri T., Blaha L., Jarosova B., Voorspoels S., Servaes K., Haglund P., Fick J., Lindberg R. H., Schwesig D. and Gawlik B. M. (2013). EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research* **47**(17), 6475-87.

Mailler R., Gasperi J., Rocher V., Gilbert-Pawlik S., Geara-Matta D., Moilleron R. and Chebbo G. (2014). Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? *Environmental Science and Pollution Research* **21**(8), 5379-90.

Margot J., Kienle C., Magnet A., Weil M., Rossi L., de Alencastro L. F., Abegglen C., Thonney D., Chèvre N., Schärer M. and Barry D. A. (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment* **461–462**(0), 480-98.

Margot J., Magnet A., Thonney D., Chèvre N., De Alencastro F. and Rossi L. (2011). *Treatment of micropollutants in wastewater - Final report on Vidy (Lausannes) WWTP pilot tests*, FOEN, Switzerland (in French).

Matsui Y., Fukuda Y., Inoue T. and Matsushita T. (2003). Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. *Water Research* **37**(18), 4413-24.

Miège C., Choubert J. M., Ribeiro L., Eusèbe M. and Coquery M. (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environmental Pollution* **157**(5), 1721-6.

Newcombe G., Morrison J., Hepplewhite C. and Knappe D. R. U. (2002). Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects. *Carbon* **40**(12), 2147-56.

Parlanti E., Morin B. and Vacher L. (2002). Combined 3D-spectrofluorometry, high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for the characterization of dissolved organic matter in natural waters. *Organic Geochemistry* **33**(3), 221-36.

Ruel S. M., Choubert J. M., Budzinski H., Miege C., Esperanza M. and Coquery M. (2012). Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations. *Water Science and Technology* **65**(7), 1179-89.

Snyder S. A., Adham S., Redding A. M., Cannon F. S., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert E. C. and Yoon Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* **202**(1–3), 156-81.

Vacher L. (2004). *Étude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens : cas des estuaires de la Gironde et de la Seine*.

Yu Z., Peldszus S. and Huck P. M. (2008). Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—Naproxen, carbamazepine and nonylphenol—on activated carbon. *Water Research* **42**(12), 2873-82.

Zietzschmann F., Altmann J., Ruhl A. S., Dünnbier U., Dommisch I., Sperlich A., Meinel F. and Jekel M. (2014). Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics. *Water Research* **56**(0), 48-55.

5 Conclusions du chapitre 3

Ce chapitre s'est focalisé sur l'efficacité du charbon actif pour réduire la contamination des rejets de STEP par de nombreux micropolluants prioritaires et émergents.

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

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

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

Dans un second temps, la configuration CAµG a été étudiée. Ce suivi a permis de déterminer que l'âge de charbon optimal au sein du pilote est de 80-90 jours. Globalement, le CAµG permet d'obtenir des abattements comparables au CAP sur les PPHs mais à une dose de charbon neuf plus importante. La plus forte charge appliquée et l'absence de $FeCl_3$ avec le CAµG peuvent expliquer ces légères différences. Au final, les performances à 20 mgCAµG/L sont significativement comparables à celles obtenues à 20 mgCAP/L, même si quelques composés sont légèrement mieux abattus par le CAP grâce à l'action du $FeCl_3$. A 20 mgCAµG/L , 20 PPHs ont des abattements supérieurs à 60%, 4 entre 30 et 60% et 6 inférieurs à 30%. Pour les autres micropolluants émergents, les alkylphenols, le benzotriazole, le

bisphénol A, les parabènes, les pesticides et le PFOS sont également bien abattus (> 50%). Par ailleurs, le CAμG permet d'améliorer la qualité globale de l'eau en éliminant fortement les MES, les NH_4^+ et NO_2^-. Des corrélations significatives et fortes ont également été mises en évidence entre l'abattement de l'UV-254, du COD et des PPHs, indiquant que le suivi UV-254 est un bon proxy de l'efficacité du pilote.

Enfin, la troisième partie du chapitre a synthétisé les différentes expériences mises en place au cours de la thèse, en complément des campagnes pilote, afin de caractériser le processus de sorption des micropolluants et de la MO sur le charbon actif. Il a tout d'abord été montré que la surface spécifique et la masse volumique apparente des charbons étaient corrélées, alors que l'abattement des PPHs semble corrélé à la surface BET. La masse volumique apparente apparait comme un bon indicateur de l'efficacité d'un charbon vis-à-vis des micropolluants. Ensuite, l'impact positif de l'ajout du $FeCl_3$ sur l'abattement par le CAP de la MO et des PPHs a été confirmé. Enfin, l'influence de la quantité et de la qualité de la MO sur le processus d'adsorption a été observée avec différents types d'eaux usées (sortie décantation, rejet, etc.). Ces observations confirment la pertinence à appliquer le charbon en tant que filière tertiaire et non au cours de la filière conventionnelle de traitement.

Ces différents résultats constituent une base large et pertinente sur l'efficacité du charbon actif pour éliminer les micropolluants organiques des rejets de STEP. Des analyses métaux ont été effectuées en parallèle des campagnes micropolluants organiques et seront exploitées prochainement pour compléter la caractérisation du traitement tertiaire. Ces résultats n'ont pas été intégrés à ce manuscrit de thèse. Ensuite, des isothermes d'adsorption d'un cocktail de PPHs ont été réalisées et permettront de modéliser l'adsorption de ces composés en caractérisant la compétition avec la MO et entre les molécules elles-même.

Conclusions générales et perspectives

1 Conclusions générales

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

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

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

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

Ce travail de thèse a également permis de faire un état des lieux précis sur la contamination des rejets de STEP de l'agglomération parisienne par de nombreux composés

émergents, en particulier les PPHs. En effet, la réalisation d'un total de 68 campagnes entre 2013 et 2015, réparties sur 3 types d'effluents de STEP, a permis de constituer une base de données importante. En particulier, 14 composés sont fréquemment détectés (> 50%) à des concentrations supérieures à 100 ng/L, dont 13 PPHs et le diuron. La contamination des trois effluents est globalement équivalente pour l'ensemble des composés, à quelques exceptions près. Enfin les résultats indiquent des tendances saisonnières pour plusieurs PPHs, dont l'aténolol, le diclofénac ou l'oxazépam. La connaissance précise de telles tendances pourrait permettre d'adapter le traitement en fonction de la période de l'année.

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

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

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

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

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

La synthèse bibliographique sur l'adsorption sur charbon actif a révélé que cette technique est employée depuis longtemps en potabilisation de l'eau. L'adsorption des micropolluants est un processus principalement physique dont l'intensité est impactée par de nombreux facteurs comme les propriétés physico-chimiques du charbon et des molécules, la température, le pH ou la nature de la matrice dans laquelle elle est réalisée. Son application à l'eau usée a été très peu étudiée et seulement quelques études sont disponibles dans la littérature sur son application en traitement des eaux usées. Les rares études disponibles se sont principalement concentrées sur le CAP suivi d'ultrafiltration. Ces travaux indiquent que le CAP est très efficace pour la plupart des composés retrouvés dans les rejets de STEP à des doses de 10 à 20 gCAP/m^3. D'autres études se sont focalisées sur la compétition d'adsorption des micropolluants avec la matière organique (MO), dont la fraction de faible poids moléculaire entre en compétition directe pour les sites d'adsorption et la fraction de haut poids moléculaire peut bloquer l'accès aux pores des micropolluants.

Les 32 campagnes menées au cours de cette thèse sur le pilote CarboPlus®, qui traite les rejets de STEP à l'aide d'un lit fluidisé à haute masse en CAP ou CAµG, ont permis de caractériser l'efficacité de cette technologie à l'échelle industrielle pour de nombreux composés émergents. La plupart des PPHs, ainsi que le bisphénol A, les parabènes et les pesticides sont abattus à plus de 60% dans la fraction dissoute à des doses de 10-20 gCAP/m^3, alors que les alkylphénols, les HAPs, les PFAs et les phtalates ne sont pas ou peu éliminés par cette configuration. Globalement, les composés chargés positivement dans les eaux usées sont tous fortement abattus, alors que l'hydrophobicité, le poids moléculaire et la présence de groupements spécifiques deviennent les paramètres discriminants dans l'adsorption des composés neutre ou négatifs. Par ailleurs, la légère dégradation du traitement amont pendant quelques campagnes a mis en évidence la sensibilité du charbon actif à la qualité de la matrice, avec des abattements observés légèrement plus faibles. Enfin, la corrélation des performances du pilote à la dose de CAP appliquée a été confirmée, alors que la vitesse de passage (débit traité) ou la masse totale dans le lit de CAP ont une influence modérée. A une dose équivalente (10 ou 20 g/m^3), le CAµG permet d'obtenir des abattements en PPHs similaires au CAP, même si quelques composés sont légèrement mieux abattus par CAP Ces légères différences en faveur du CAP peuvent s'expliquer par l'ajout de $FeCl_3$ qui permet une amélioration des abattements de la fraction dissoute (Gasperi *et al.* 2012, Mailler *et al.* 2014b, Margot *et al.* 2011). Cependant, le CAµG a des avantages opérationnels par rapport au CAP, puisqu'il permet de s'affranchir de l'ajout de coagulant/flocculant pour maitriser le lit, il est réactivable (diminution des déchets créés) et il fonctionne à des âges de charbon élevés (80-90 jours) favorables à la mise en place d'une activité biologique. D'ailleurs, le CAµG améliore la qualité globale du rejet de façon plus prononcée que le CAP, avec notamment une élimination totale des nitrites et une rétention des MES. Comme le CAP, il élimine également fortement le bisphénol A, les parabènes et les pesticides, mais également les alkylphénols et les édulcorants artificiels. Pour ce charbon, la dose appliquée semble avoir un impact plus important que pour le CAP. Enfin, le croisement de données laboratoires et pilote CAP et CAµG a permis d'établir une corrélation entre l'abattement des PPHs, du COD et de l'UV-254. L'utilisation de la mesure UV comme proxy

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

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

2 Retombées opérationnelles

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

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

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

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

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

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

Les données laboratoires acquises permettent également de mieux comprendre les mécanismes en jeu dans l'adsorption des micropolluants depuis l'eau usée. En particulier, la meilleure connaissance des liens entre propriétés des charbons et performances facilite le choix du charbon actif et de l'évaluation de son potentiel. De même, la connaissance des impacts du $FeCl_3$ et de la MO sont des informations importantes dans l'optique d'un déploiement à grande échelle de ce type de technologie. Enfin, la mise en évidence de la corrélation entre abattements UV-254, COD et micropolluants est un résultat clé pour les gestionnaires puisqu'il signifie la possibilité à terme de pouvoir réguler l'intensité du traitement tertiaire (c.f. injection du charbon) à l'aide d'une mesure en continu simple et rapide.

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

3 Perspectives de recherche

Les résultats et conclusions que fournit ce manuscrit ont permis d'améliorer les connaissances sur le devenir des polluants prioritaires et émergents dans les filières de traitement des eaux et des BRU. Cependant, il serait intéressant de compléter ce travail sur plusieurs aspects.

Le suivi effectué dans le cadre d'OPUR sur les filières conventionnelles de traitement des eaux doit être complété par des campagnes de mesure similaires sur une filière BRM. De nombreuses informations sont disponibles dans la littérature sur l'élimination des micropolluants par ce procédé (De Wever *et al.* 2007, Joss *et al.* 2005, Sipma *et al.* 2010), mais la filière globale n'a pas été abordée. De plus, l'étude d'un BRM du SIAAP (Seine Morée)

permettrait d'avoir des données sur les trois filières principales d'épuration des eaux, alimentées par des eaux provenant du même bassin versant (agglomération parisienne). Cela permettrait de réellement comparer ces trois filières et de confirmer que la filière BRM est la plus efficace pour éliminer les micropolluants prioritaires et émergents. En complément, il serait pertinent de s'intéresser aux édulcorants artificiels, qui font l'objet d'une attention grandissante dans la communauté scientifique (Buerge *et al.* 2009, Kokotou et Thomaidis 2013, Lange *et al.* 2012, Scheurer *et al.* 2009). Aucune étude sur ces composés dans les ERU n'est disponible à l'heure actuelle en France, alors qu'il s'agit de molécules qui sont susceptibles d'imprégner fortement l'environnement étant donné leur consommation et leur forte résistance à la biodégradation (Torres *et al.* 2011, Wolf *et al.* 2012). Dans cette thèse, les premières données françaises dans les rejets de STEP sont fournies, mais il serait pertinent de mesurer également ces composés au cours des filières de traitement eau et boues. Enfin, il serait pertinent de réaliser des expériences laboratoire afin de réellement mettre en évidence l'impact positif du $FeCl_3$ sur l'élimination de la fraction dissoute des micropolluants. En effet, cet impact a pour le moment été supposé lors de l'étude des interactions colloides - micropolluants organiques (Alexander *et al.* 2012, Gasperi *et al.* 2012, Margot *et al.* 2011), mais jamais clairement démontré avant les premières expériences réalisées au cours de cette thèse. Ce type d'informations permettrait d'apprécier plus finement le devenir des micropolluants au cours du traitement primaire des eaux usées, mais également de renseigner sur son mécanisme d'action au sein des traitements tertiaires au charbon actif.

Les données acquises dans le cadre du chapitre 2 de cette thèse nous ont renseigné sur 1) la contamination des BRU par de nombreux micropolluants et 2) le devenir de ces composés au sein des filières de traitement des boues. Afin de compléter le travail de caractérisation de la contamination des BRU, une troisième vague de campagnes pourrait être envisagée afin de rechercher d'autres composés tels que les agents contrastants, les édulcorants artificiels et les PCPs. Ces composés sont faiblements abattus par les filières conventionnelles eau et sont très résistants à la biodégradation, mais sont présents à des concentrations très fortes dans les eaux usées (Lange *et al.* 2012, Margot *et al.* 2013). Ils sont donc susceptibles d'être présents dans les BRU. En ce qui concerne le suivi des filières de traitement des boues, une synthèse portant sur l'évolution des composés recherchés lors de la seconde vague d'analyse (cf. article 4) et l'efficacité des procédés de traitement des boues devra être rédigée. Ensuite, pour compléter ce travail, l'étude plus détaillée des procédés de digestion anaérobie et de séchage thermique serait intéressante afin de déterminer les paramètres opératoires qui influent sur l'abattement des micropolluants. Cette étude permettrait d'une part d'évaluer si une optimisation de ces procédés au regard des micropolluants est possible, et d'autre part de préciser les mécanismes d'élimination au sein de ces traitements.

Ce travail a par ailleurs apporté de nombreuses informations quant à l'application du charbon actif en eaux usées. Ces informations étaient de deux natures : 1) caractérisation de l'efficacité *in-situ* et 2) étude en laboratoire du processus de sorption. Plusieurs perspectives de recherche s'ouvrent pour chacune de ces catégories.

Pour le pilote, l'efficacité a été caractérisée pour de nombreux polluants organiques, mais il serait intéressant d'investiguer son impact ou non sur les polluants métalliques. Un jeu de données métaux a été acquis en parallèle du jeu de données polluants organiques et fera prochainement l'objet d'une valorisation à part entière. De même, il serait très pertinent, dans la continuité du travail effectué, d'aborder la problématique des traitements tertiaires sous l'angle de l'ecotoxicologie. En effet, il est crucial de déterminer si, au-delà de la diminution de concentration des micropolluants, le charbon actif a un impact significatif sur les indicateurs

biologiques témoignant du pouvoir toxique de l'eau. Quelques premières campagnes de caractérisation à l'aide de différents indicateurs biologiques ont été menées à la fin de la thèse, il convient d'en analyser les premiers résultats et de poursuivre ce travail.

Dans la continuité de l'étude du CAP et du CAµG, l'étude d'un charbon en grain (CAG) permettrait de pouvoir comparer le traitement pour différentes tailles de charbons. De plus, plus le charbon est gros, plus il est bon marché et facilement réactivable. Dans ce contexte, fonctionner avec du CAG serait encore plus intéressant opérationnellement que le CAµG. La mise en place de cette étude pourrait également permettre de réaliser quelques campagnes avec ou sans $FeCl_3$ pour confirmer les observations laboratoires à l'échelle pilote industriel. Enfin, sur des aspects plus opérationnels, le pilotage du procédé par la mesure de l'UV-254 devra également faire l'objet d'une étude complémentaire plus approfondie.

En ce qui concerne les expériences laboratoire d'étude du processus de sorption, une étude plus poussée de l'influence de la matrice et sur la compétition de la MO constituerait une piste de recherche pertinente. A titre d'exemple, l'expérience de comparaison d'adsorption de la MO et des médicaments pourrait etre complétée par la mise en contact du même charbon avec des eaux de sortie de BRM et de boues activées faible charge, ce qui permettrait d'avoir le comportement des mêmes paramètres dans des matrices différentes. De plus, la répétition de cette expérience avec de l'eau de sortie de décantation physico-chimique lamellaire diluée afin d'avoir un COD proche de celui d'un rejet permettrait de mieux comprendre le rôle de la qualité de la MO dans la compétition d'adsorption avec les médicaments.

De même, trois jeux de données ont été acquis récemment en laboratoire afin de modéliser les isothermes d'adsorption de 13 médicaments sur le CAP dans des matrices eau ultrapure, eau de rejet de STEP et eau ultrapure dopée avec des acides fulviques à hauteur du COD du rejet STEP. Une première partie de ces perspectives sera de modéliser ces isothermes et d'examiner leur potentielle utilité dans la modélisation de la sorption des médicaments en présence de CAP, et sur l'impact du type de MO sur ce processus.

Enfin, il serait également intéressant d'étudier le vieillissement du charbon pour mieux comprendre le rôle du charbon usagé dans le lit de charbon du pilote. Cette étude pourrait se faire selon deux approches.

Tout d'abord, la cinétique d'épuisement du lit de CAP ou CAµG pourrait être étudiée *in-situ* en stoppant l'ajout de charbon neuf. Pour cela, il suffirait d'arrêter l'injection de charbon neuf et le soutirage de charbon usagé pour maintenir un lit de masse constante mais qui s'épuisera petit à petit. L'évolution des performances, évaluées par exemple par le suivi UV-254 et COD, renseignerait sur le rôle du lit de charbon usagé et sur l'importance de la dose de charbon neuf. Par ailleurs, le suivi des paramètres globaux de qualité des eaux au cours de cette expérience apporterait des éclairages sur la part de biodégradation et d'adsorption qui sont en jeu dans l'élimination de l'azote, entre autre. Le suivi du lit sans renouvellement nous informera également sur la possibilité d'un relargage par le charbon.

Ensuite, des expériences laboratoires pourraient être mises en place afin de caractériser l'efficacité des charbons grâce à des indicateurs (UV-254, bleu de méthylène, iode). Cela permettrait de déterminer les capacités maximales d'adsorption et également de voir l'évolution de cette capacité d'adsorption au cours du vieillissement du charbon. Ce type de données, complémentaires des données pilote, renseignerait aussi bien sur le potentiel d'un charbon neuf, sur le rôle du lit de CAP ou CAµG usagé sur l'efficacité globale, et également sur la possibilité ou non de la survenue de relargage de polluants par le charbon.

Références bibliographiques

Abad, E., Martínez, K., Planas, C., Palacios, O., Caixach, J. et Rivera, J. (2005) Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. Chemosphere 61(9), 1358-1369.

Abe, I., Iwasaki, K., Fukuhara, T., Kousaka, T., Tanada, N., Tabuchi, T. et Shinohara, O. (1999) Adsorption characteristics of alkylphenol onto powdered activated carbon, pp. 160-161.

Abegglen, C. et Siegrist, H. (2012) Micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines. Etapes de traitement supplémentaire dans les stations d'épuration. (in French). Environment, S.F.O.f.t. (ed), p. 87.

Ahel, M., Giger, W. et Schaffner, C. (1994) Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment--II. Occurrence and transformation in rivers. Water Research 28(5), 1143-1152.

Ait-Aissa, S., Chabot, L., Dalvai, J., Granier, D., Jantolek, G., Perronnet, K. et Vulliet, E. (2014) Substances émergentes dans les boues et composts de boues de stations d'épurations d'eaux usées collectives - caractérisation et évaluation des risques sanitaires p. 294, INERIS.

Alexander, J.T., Hai, F.I. et Al-aboud, T.M. (2012) Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential. Journal of Environmental Management 111(0), 195-207.

Altmann, J., Ruhl, A.S., Zietzschmann, F. et Jekel, M. (2014) Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. Water Research 55(0), 185-193.

Altmann, J., Sperlich, A. et Jekel, M. (2015a) Integrating organic micropollutant removal into tertiary filtration: Combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal. Water Research 84, 58-65.

Altmann, J., Zietzschmann, F., Geiling, E.-L., Ruhl, A.S., Sperlich, A. et Jekel, M. (2015b) Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater. Chemosphere 125, 198-204.

Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G., Hamdi, H., Jouraiphy, A., El Gharous, M. et Revel, J.C. (2005) Fate of phthalic acid esters during composting of both lagooning and activated sludges. Process Biochemistry 40(6), 2183-2190.

Andersen, H., Siegrist, H., Halling-Sørensen, B. et Ternes, T.A. (2003) Fate of Estrogens in a Municipal Sewage Treatment Plant. Environmental science & technology 37(18), 4021-4026.

Andersen, H.R., Lundsbye, M., Wedel, H.V., Eriksson, E. et Ledin, A. (2007) Estrogenic personal care products in a greywater reuse system. Water Sci Technol 56(12), 45-49.

Andreozzi, R., Cesaro, R., Marotta, R. et Pirozzi, F. (2006) Evaluation of biodegradation kinetic constants for aromatic compounds by means of aerobic batch experiments. Chemosphere 62(9), 1431-1436.

Angelidaki, I., Torang, L., Waul, C.M. et Schmidt, J.E. (2004) Anaerobic bioprocessing of sewage sludge, focusing on degradation of linear alkylbenzene sulfonates (LAS). Water Sci Technol 49(10), 115-122.

Antoniou, M.G., Hey, G., Rodríguez Vega, S., Spiliotopoulou, A., Fick, J., Tysklind, M., la Cour Jansen, J. et Andersen, H.R. (2013) Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents. Science of the total environment 456–457(0), 42-49.

Anumol, T., Sgroi, M., Park, M., Roccaro, P. et Snyder, S.A. (2015) Predicting trace organic compound breakthrough in granular activated carbon using fluorescence and UV absorbance as surrogates. Water Research 76, 76-87.

Aparicio, I., Santos, J.L. et Alonso, E. (2009) Limitation of the concentration of organic pollutants in sewage sludge for agricultural purposes: A case study in South Spain. Waste Management 29(5), 1747-1753.

Appleman, T.D., Higgins, C.P., Quiñones, O., Vanderford, B.J., Kolstad, C., Zeigler-Holady, J.C. et Dickenson, E.R.V. (2014) Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. Water Research 51(0), 246-255.

Arvaniti, O.S., Andersen, H.R., Thomaidis, N.S. et Stasinakis, A.S. (2014) Sorption of Perfluorinated Compounds onto different types of sewage sludge and assessment of its importance during wastewater treatment. Chemosphere 111(0), 405-411.

Arvaniti, O.S., Ventouri, E.I., Stasinakis, A.S. et Thomaidis, N.S. (2012) Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid–water distribution coefficients. Journal of hazardous materials 239–240(0), 24-31.

Badot, P.-M. et Crini, G. (2007) Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses Univ.

Barnabé, S., Brar, S.K., Tyagi, R.D., Beauchesne, I. et Surampalli, R.Y. (2009) Pre-treatment and bioconversion of wastewater sludge to value-added products—Fate of endocrine disrupting compounds. Science of the total environment 407(5), 1471-1488.

Barrek, S., Cren-Olivé, C., Wiest, L., Baudot, R., Arnaudguilhem, C. et Grenier-Loustalot, M.-F. (2009) Multi-residue analysis and ultra-trace quantification of 36 priority substances from the European Water Framework Directive by GC–MS and LC-FLD-MS/MS in surface waters. Talanta 79(3), 712-722.

Barret, M., Barcia, G.C., Guillon, A., Carrère, H. et Patureau, D. (2010a) Influence of feed characteristics on the removal of micropollutants during the anaerobic digestion of contaminated sludge. Journal of hazardous materials 181(1–3), 241-247.

Barret, M., Carrère, H., Delgadillo, L. et Patureau, D. (2010b) PAH fate during the anaerobic digestion of contaminated sludge: Do bioavailability and/or cometabolism limit their biodegradation? Water Research 44(13), 3797-3806.

Barret, M., Carrère, H., Latrille, E., Wisniewski, C. et Patureau, D. (2010c) Micropollutant and Sludge Characterization for Modeling Sorption Equilibria. Environmental science & technology 44(3), 1100-1106.

Baudu, M., Guibaud, G., Raveau, D. et Lafrance, P. (2001) Prediction of Adsorption from Aqueous Phase of Organic Molecules as a Function of Some Physicochemical Characteristics of Activated Carbons. Water Quality Research 36(4), 631-657.

Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C. et Vegas Fernández, F.J. (2005) Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. Environmental science & technology 39(16), 6246-6250.

Behera, S.K., Oh, S.-Y. et Park, H.-S. (2010) Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: Effects of pH, ionic strength, and humic acid. Journal of hazardous materials 179(1–3), 684-691.

Bergé, A. (2012) Identification of alkylphenols and phtalates sources in urban area. Comparison of urban (domestic) and only industrial discharges. (in French), Université Paris-Est.

Bergé, A., Cladière, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B. et Moilleron, R. (2012a) Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols. Environmental Science and Pollution Research 19(9), 3798-3819.

Bergé, A., Cladière, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B. et Moilleron, R. (2013) Meta-analysis of environmental contamination by phthalates. Environmental Science and Pollution Research, 1-20.

Bergé, A., Gasperi, J. et Rocher, V. (2012b) Phthalate and alkylphenol removal within wastewater treatment plants using physicochemical lamellar clarification and biofiltration, Water Pollution XI, UK.

Bergé, A., Gasperi, J., Rocher, V., Coursimault, A. et Moilleron, R. (2012c) Occurrence and fate of phthalate in urban area: Case of Parisian sewer network and wastewater treatment plant. Techniques, Sciences, Méthodes (4), 21-29 (in French).

Bergé, A., Gasperi, J., Rocher, V., Gras, L., Coursimault, A. et Moilleron, R. (2014) Phthalates and alkylphenols in industrial and domestic effluents: Case of Paris conurbation (France). Science of the total environment 488–489(0), 26-35.

Bernal-Martinez, A., Carrère, H., Patureau, D. et Delgenès, J. (2007) Ozone pre-treatment as improver of PAH removal during anaerobic digestion of urban sludge. Chemosphere.

Bernal-Martínez, A., Carrère, H., Patureau, D. et Delgenès, J.P. (2005) Combining anaerobic digestion and ozonation to remove PAH from urban sludge. Process Biochemistry 40(10), 3244-3250.

Bernhard, M., Müller, J. et Knepper, T.P. (2006) Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. Water Research 40(18), 3419-3428.

Berset, J.-D. et Ochsenbein, N. (2012) Stability considerations of aspartame in the direct analysis of artificial sweeteners in water samples using high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry (HPLC–MS/MS). Chemosphere 88(5), 563-569.

Bertanza, G., Pedrazzani, R., Dal Grande, M., Papa, M., Zambarda, V., Montani, C., Steimberg, N., Mazzoleni, G. et Di Lorenzo, D. (2011) Effect of biological and chemical oxidation on the removal of estrogenic compounds (NP and BPA) from wastewater: An integrated assessment procedure. Water Research 45(8), 2473-2484.

Besnault, S., Choubert, J.-M., Miège, C., Martin-Ruel, S., Noyon, N., Esperanza, M., Budzinski, H., Le Menach, K., Dherret, L., Bados, P. et Coquery, M. (2015) Devenir des micropolluants adsorbables à travers les procédés de traitement des boues. TSM (3), 84-102.

Besnault, S., Martin, S., Baig, S., Budzinski, H., Le Menach, K., Esperanza, M., Noyon, N., Gogot, C., Miège, C., Dherret, L., Roussel-Galle, A. et Coquery, M. (2014) Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif., p. 71, CIRSEE-IRSTEA-Onema.

Blanchard, M., Alliot, F., Bourges, C., Dargnat, C., Desportes, A., Dinh, T., Eurin, J., Labadie, P., LeBot, B., Mompelat, S., Moreau-Guigon, E., Tamtam, F., Teil, M.-J. et Chevreuil, M. (2012) Contamination of urban sludge from different treatment processes. Example of phtalates, PBDE, PAH and antibiotics., Paris (in French).

Blanchard, M., Teil, M.J., Ollivon, D., Legenti, L. et Chevreuil, M. (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). Environmental Research 95(2), 184-197.

Boeglin, J.-C. (1998) Traitements biologiques des eaux résiduaires. Techniques de l'ingénieur, J 3 942.

Boeglin, J.-C. (2000) Traitements et destination finale des boues résiduaires. Techniques de l'ingénieur.

Boeglin, J.-C. (2002) Traitements physico-chimiques de la pollution insoluble. Techniques de l'Ingénieur G 1 270.

Boehler, M., Zwickenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A. et Siegrist, H. (2012) Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. Water Sci Technol 66(10), 2115-2121.

Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R. et Matsuura, T. (2009) A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. Desalination 239(1–3), 229-246.

Boonyaroj, V., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., Theepharaksapan, S. et Yamamoto, K. (2012) Toxic organic micro-pollutants removal mechanisms in long-term operated membrane bioreactor treating municipal solid waste leachate. Bioresource Technology 113(0), 174-180.

Bossi, R., Strand, J., Sortkjær, O. et Larsen, M.M. (2008) Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments. Environment International 34(4), 443-450.

Bratby, J. (2006) Coagulation and flocculation in Water and Wastewater treatment, IWA Publishing.

Bressy, A., Gromaire, M.C., Lorgeoux, C., Saad, M., Leroy, F. et Chebbo, G. (2012) Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants in a small residential catchment. Water Research 46(20), 6799-6810.

Brunner, P.H., Capri, S., Marcomini, A. et Giger, W. (1988) Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. Water Research 22(12), 1465-1472.

Bryers, J.D. et Characklis, W.G. (1982) Processes governing primary biofilm formation. Biotechnol Bioeng 24(11), 2451-2476.

Buerge, I.J., Buser, H.R., Kahle, M., Muller, M.D. et Poiger, T. (2009) Ubiquitous Occurrence of the Artificial Sweetener Acesulfame in the Aquatic Environment: An Ideal Chemical Marker of Domestic Wastewater in Groundwater. Environmental science & technology 43(12), 4381-4385.

Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M.H., Meriadec, C.M.D., Rousselot, O. et Mouchel, J.M. (2006) Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: Impact of the successive treatments stages. Chemosphere 65(11), 2419-2426.

Byrns, G. (2001) The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants. Water Research 35(10), 2523-2533.

Cai, Q.-Y., Mo, C.-H., Lü, H., Zeng, Q.-Y., Wu, Q.-T. et Li, Y.-W. (2012) Effect of composting on the removal of semivolatile organic chemicals (SVOCs) from sewage sludge. Bioresource Technology 126(0), 453-457.

Cai, Q.-Y., Mo, C.-H., Wu, Q.-T., Zeng, Q.-Y. et Katsoyiannis, A. (2007) Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China. Chemosphere 68(9), 1751-1762.

Canler, J.-P. et Perret, J.-M. (1994) La décantation lamellaire des boues activées. Document technique FNDAE n°18.

Canler, J.-P. et Perret, J.-M. (2007) Les clarifloculateurs plus particulièrement utilisés en traitement tertiaire. Document technique FNDAE n°35.

Cantarero, S., Prieto, C.A. et López, I. (2012) Occurrence of high-tonnage anionic surfactants in Spanish sewage sludge. Journal of Environmental Management 95, Supplement(0), S149-S153.

Carballa, M., Fink, G., Omil, F., Lema, J.M. et Ternes, T. (2008) Determination of the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. Water Research 42(1–2), 287-295.

Carballa, M., Forrez, I., Boon, N. et Verstaete, W. (2011) Comprehensive Biotechnology (second edition). Moo-Young, M. (ed), pp. 485-494, Elsevier.

Carballa, M., Manterola, G., Larrea, L., Ternes, T., Omil, F. et Lema, J.M. (2007a) Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products. Chemosphere 67(7), 1444-1452.

Carballa, M., Omil, F., Alder, A.C. et Lema, J.M. (2006) Comparison between the conventional anaerobic digestion of sewage sludge and its combination with a chemical or thermal pre-treatment concerning the removal of pharmaceuticals and personal care products. Water Sci Technol 53(8), 109-117.

Carballa, M., Omil, F. et Lema, J.M. (2005) Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. Water Research 39(19), 4790-4796.

Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M. et Ternes, T. (2004) Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. Water Research 38(12), 2918-2926.

Carballa, M., Omil, F., Ternes, T. et Lema, J.M. (2007b) Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. Water Research 41(10), 2139-2150.

Cecchetti, C. (2006) Traitement de potabilisation des eaux de surface : adsorption sur charbon actif. Paris, E.d. (ed).

Çeçen, F. et Aktas, Ö. (2012) Activated carbon for water and wastewater treatment integration of adsorption and biological treatment, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Chang, B.V., Chang, S.W. et Yuan, S.Y. (2003) Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge. Advances in Environmental Research 7(3), 623-628.

Chang, B.V., Chiang, F. et Yuan, S.Y. (2005a) Anaerobic degradation of nonylphenol in sludge. Chemosphere 59(10), 1415-1420.

Chang, B.V., Chiang, F. et Yuan, S.Y. (2005b) Biodegradation of nonylphenol in sewage sludge. Chemosphere 60(11), 1652-1659.

Chang, B.V., Wang, T.H. et Yuan, S.Y. (2007) Biodegradation of four phthalate esters in sludge. Chemosphere 69(7), 1116-1123.

Charles, P. (2005) Traitabilite des pesticides émergents par adsorption sur charbon actif, Suez Environnement / Agence de l'eau Seine Normandie.

Chen, M., Li, X.-m., Yang, Q., Zeng, G.-m., Zhang, Y., Liao, D.-x., Liu, J.-j., Hu, J.-m. et Guo, L. (2008) Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China. Journal of hazardous materials 160(2–3), 324-329.

Chen, Z.-F., Ying, G.-G., Lai, H.-J., Chen, F., Su, H.-C., Liu, Y.-S., Peng, F.-Q. et Zhao, J.-L. (2012) Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. Analytical and Bioanalytical Chemistry 404(10), 3175-3188.

Chipasa, K.B. (2003a) Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. Waste Management 23, 135-143.

Chipasa, K.B. (2003b) Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. Waste Management 23(2), 135-143.

Cho, Y.-C., Sokol, R.C., Frohnhoefer, R.C. et Rhee, G.Y. (2003) Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls: Threshold Concentration and Dechlorination Kinetics of Individual Congeners in Aroclor 1248. Environmental science & technology 37(24), 5651-5656.

Chocat, B. (1997) Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement.

Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, C.W. et Kim, S.H. (2005) Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. Chemosphere 58(11), 1535-1545.

Choubert, J.M., Ruel, S.M., Esperanza, M., Budzinski, H., Miege, C., Lagarrigue, C. et Coquery, M. (2011) Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? Water Science and Technology 63(1), 57-65.

Christensen, N., Batstone, D.J., He, Z., Angelidaki, I. et Schmidt, J.E. (2004) Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from sewage sludge by anaerobic degradation. Water Sci Technol 50(9), 237-244.

Cirja, M., Ivashechkin, P., A, S. et Corvini, P. (2008) Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). Environmental Science and Bio/Technology 7(1), 61-78.

Cladière, M., Gasperi, J., Lorgeoux, C., Bonhomme, C., Rocher, V. et Tassin, B. (2013) Alkylphenolic compounds and bisphenol A contamination within a heavily urbanized area: case study of Paris. Environmental Science and Pollution Research 20(5), 2973-2983.

Clara, M., Gans, O., Windhofer, G., Krenn, U., Hartl, W., Braun, K., Scharf, S. et Scheffknecht, C. (2011) Occurrence of polycyclic musks in wastewater and receiving water bodies and fate during wastewater treatment. Chemosphere 82(8), 1116-1123.

Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O. et Kroiss, H. (2005a) The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. Water Research 39(1), 97-106.

Clara, M., Scharf, S., Scheffknecht, C. et Gans, O. (2007) Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. Water Research 41, 4339-4348.

Clara, M., Scheffknecht, C., Scharf, S., Weiss, S. et Gans, O. (2008) Emissions of perfluorinated alkylated substances (PFAS) from point sources - identification of relevant branches. Water Science and Technology 58(1), 59-66.

Clara, M., Strenn, B., Ausserleitner, M. et Kreuzinger, N. (2004) Comparison of the behaviour of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research 50(5), 29-36.

Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N. et Kroiss, H. (2005b) Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. Water Research 39(19), 4797-4807.

Clara, M., Windhofer, G., Hartl, W., Braun, K., Simon, M., Gans, O., Scheffknecht, C. et Chovanec, A. (2010) Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. Chemosphere 78(9), 1078-1084.

Clarke, B.O., Porter, N.A., Symons, R.K., Marriott, P.J., Stevenson, G.J. et Blackbeard, J.R. (2010) Investigating the distribution of polybrominated diphenyl ethers through an Australian wastewater treatment plant. Science of the total environment 408(7), 1604-1611.

Clarke, B.O. et Smith, S.R. (2011) Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. Environment International 37(1), 226-247.

Cowan, C.E., Larson, R.J., Feijtel, T.C.J. et Rapaport, R.A. (1993) An improved model for predicting the fate of consumer product chemicals in wastewater treatment plants. Water Research 27(4), 561-573.

Craig, P.J. (2003) Organometallic compounds in the environment, John Wiley & Sons.

Czajka, C.P. et Londry, K.L. (2006) Anaerobic biotransformation of estrogens. Science of the total environment 367(2–3), 932-941.

Daughton, C.G. et Ternes, T.A. (1999) Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? Environmental Health Perspectives 107, 907-938.

de Ridder, D.J., Verliefde, A.R., Heijman, S.G., Verberk, J.Q., Rietveld, L.C., van der Aa, L.T., Amy, G.L. et van Dijk, J.C. (2011) Influence of natural organic matter on equilibrium

adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon. Water Sci Technol 63(3), 416-423.

de Ridder, D.J., Verliefde, A.R.D., Schoutteten, K., van der Linden, B., Heijman, S.G.J., Beurroies, I., Denoyel, R., Amy, G.L. et van Dijk, J.C. (2013) Relation between interfacial energy and adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. Carbon 53(0), 153-160.

de Ridder, D.J., Villacorte, L., Verliefde, A.R.D., Verberk, J.Q.J.C., Heijman, S.G.J., Amy, G.L. et van Dijk, J.C. (2010) Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. Water Research 44(10), 3077-3086.

De Wever, H., Van Roy, S., Dotremont, C., Miller, J. et Knepper, T. (2004) Comparison of linear alkylbenzene sulfonates removal in conventional activated sludge systems and membrane bioreactors. Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research 50(5), 219-225.

De Wever, H., Weiss, S., Reemtsma, T., Vereecken, J., Müller, J., Knepper, T., Rörden, O., Gonzalez, S., Barcelo, D. et Hernando, M.D. (2007) Comparison of sulfonated and other micropollutants removal in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment Water Research 41, 935-945.

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. et Hartemann, P. (2011) Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental Health 214(6), 442-448.

Decarolis, J.F. et Adham, S. (2007) Performance Investigation of Membrane Bioreactor Systems During Municipal Wastewater Reclamation, Water Environment Federation, Alexandria, VA, ETATS-UNIS.

Del Vento, S. et Dachs, J. (2002) Prediction of uptake dynamics of persistent organic pollutants by bacteria and phytoplankton, SETAC, Pensacola, FL, ETATS-UNIS.

Delgado, L.F. (2009) Bioréacteur à membrane externe pour le traitement d'effluents contenant des médicaments anticancéreux: élimination et influence du cyclophosphamide et de ses principaux métabolites sur le procédé., Université de Toulouse.

Delgado, L.F., Charles, P., Glucina, K. et Morlay, C. (2012) The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. Science of the total environment 435–436(0), 509-525.

Ding, L., Mariñas, B.J., Schideman, L.C., Snoeyink, V.L. et Li, Q. (2005) Competitive Effects of Natural Organic Matter: Parametrization and Verification of the Three-Component Adsorption Model COMPSORB. Environmental science & technology 40(1), 350-356.

Dionisi, D., Bertin, L., Bornoroni, L., Capodicasa, S., Papini, M.P. et Fava, F. (2006) Removal of organic xenobiotics in activated sludges under aerobic conditions and anaerobic digestion of the adsorbed species. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 81(9), 1496-1505.

Dong, B., Liu, X., Dai, L. et Dai, X. (2013) Changes of heavy metal speciation during high-solid anaerobic digestion of sewage sludge. Bioresource Technology 131(0), 152-158.

Donner, E., Seriki, K. et Revitt, M. (2010) Production, treatment and disposal of priority pollutant contaminated sludge, p. 122.

Duan, J. et Gregory, J. (2003) Coagulation by hydrolysing metal salts. Advances in Colloid and Interface Science 100–102(0), 475-502.

Ebie, K., Li, F., Azuma, Y., Yuasa, A. et Hagishita, T. (2001) Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. Water Research 35(1), 167-179.

EC (1986) Directive of the European Parliament and of the Council n°86/278/EEC establishing a framework for the community action in the field of sewage sludge policy. JO-EU L 181.

EC (1991) Directive of the European Parliament and of the Council n°91/271/EC establishing a framework for the community action in the field of sewage sludge policy. JO-EU L 135/40.

EC (1999) Council Directive 99/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste. JO-EU L 182.

EC (2001a) Decision of the European Parliament and of the Council n° 2455/2001/EC establishing the list of priority substances in the field of water and modifying the Decision 2000/60/EC. JO-EU L331/1.

EC (2001b) Disposal and recycling routes for sewage sludge, DG Environment B/2.

EC (2013) Directive 2013/39/EU of the European Parliament amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. JO-EU L226/1.

Ejlertsson, J., Nilsson, M.-L., Kylin, H., Bergman, Å., Karlson, L., Öquist, M. et Svensson, B.H. (1998) Anaerobic Degradation of Nonylphenol Mono- and Diethoxylates in Digestor Sludge, Landfilled Municipal Solid Waste, and Landfilled Sludge. Environmental science & technology 33(2), 301-306.

El-Hadj, B., Dosta, T. et Mata-Alvarez, J. (2006) Biodegradation of PAH and DEHP micro-pollutants in mesophilic and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion, International Water Association, London, ROYAUME-UNI.

El-Hadj, T., Dosta, J., Torres, R. et Mata-Álvarez, J. (2007a) PCB and AOX removal in mesophilic and thermophilic sewage sludge digestion. Biochemical Engineering Journal 36(3), 281-287.

El-Hadj, T.B., Dosta, J., Márquez-Serrano, R. et Mata-Álvarez, J. (2007b) Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal. Water Research 41(1), 87-94.

Elimelech, M., Jia, X., Gregory, J. et Williams, R. (1995) Particle deposition and aggregation: measurement, modelling and simulation (colloid and surface engineering).

Eljarrat, E., Marsh, G., Labandeira, A. et Barceló, D. (2008) Effect of sewage sludges contaminated with polybrominated diphenylethers on agricultural soils. Chemosphere 71(6), 1079-1086.

Eriksson, E., Andersen, H.R., Madsen, T.S. et Ledin, A. (2009) Greywater pollution variability and loadings. Ecological Engineering 35(5), 661-669.

Esteve, K. (2009) Procédé de traitement biologique aérobie d'effluents phytosanitaires en viticulture, Bordeaux I.

Fatone, F., Di Fabio, S., Bolzonella, D. et Cecchi, F. (2011) Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs). Water Research 45(1), 93-104.

Fauser, P., Vikelsøe, J., Sørensen, P.B. et Carlsen, L. (2003) Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant - fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. Water Research 37(6), 1288-1295.

Fent, K. (1996) Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. Science of the total environment 185(1–3), 151-159.

Fernandez-Fontaina, E., Omil, F., Lema, J.M. et Carballa, M. (2012) Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. Water Research 46(16), 5434-5444.

Fytili, D. et Zabaniotou, A. (2008) Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 12(1), 116-140.

Gaïd, A. (2008) Treatment of wastewater. Techniques de l'Ingénieur C 5 220 (in French).

Gangadharan Puthiya Veetil, P., Vijaya Nadaraja, A., Bhasi, A., Khan, S. et Bhaskaran, K. (2012) Degradation of Triclosan under Aerobic, Anoxic, and Anaerobic Conditions. Applied Biochemistry and Biotechnology 167(6), 1603-1612.

García, M.T., Campos, E., Ribosa, I., Latorre, A. et Sánchez-Leal, J. (2005) Anaerobic digestion of linear alkyl benzene sulfonates: Biodegradation kinetics and metabolite analysis. Chemosphere 60(11), 1636-1643.

Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V. et Moilleron, R. (2008a) Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. Science of the total environment 407(1), 263-272.

Gasperi, J., Geara, D., Lorgeoux, C., Bressy, A., Zedek, S., Rocher, V., El Samrani, A., Chebbo, G. et Moilleron, R. (2014) First assessment of triclosan, triclocarban and paraben mass loads at a very large regional scale: Case of Paris conurbation (France). Science of the total environment 493(0), 854-861.

Gasperi, J., Kafi-Benyahia, M., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gromaire, M.C. et Chebbo, G. (2008b) Wastewater quality and pollutant loads in combined sewers during dry weather periods. Urban Water Journal 5(4), 305-314.

Gasperi, J., Laborie, B. et Rocher, V. (2012) Treatment of combined sewer overflows by ballasted flocculation: Removal study of a large broad spectrum of pollutants. Chemical Engineering Journal 211–212(0), 293-301.

Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert, S., Azimi, S. et Chebbo, G. (2010) Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration. Water Research 44(10), 3065-3076.

Gavala, H.N., Alatriste-Mondragon, F., Iranpour, R. et Ahring, B.K. (2003) Biodegradation of phthalate esters during the mesophilic anaerobic digestion of sludge. Chemosphere 52(4), 673-682.

Gavala, H.N., Yenal, U. et Ahring, B.K. (2004) Thermal and enzymatic pretreatment of sludge containing phthalate esters prior to mesophilic anaerobic digestion. Biotechnology and Bioengineering 85(5), 561-567.

Gay, J. (2002) Lutte contre la pollution des eaux. Valorisation énergétique des boues. Techniques de l'ingénieur (G 1 455).

Geara-Matta, D. (2012) Flux and sources of parabens, triclosan and triclocarban in dense urban areas: comparison between Paris and Beyrouth (in French), Ecole des Ponts ParisTech.

Gerecke, A.C., Hartmann, P.C., Heeb, N.V., Kohler, H.-P.E., Giger, W., Schmid, P., Zennegg, M. et Kohler, M. (2005) Anaerobic Degradation of Decabromodiphenyl Ether. Environmental science & technology 39(4), 1078-1083.

Ghanem, A., Bados, P., Estaun, A.R., de Alencastro, L.F., Taibi, S., Einhorn, J. et Mougin, C. (2007) Concentrations and specific loads of glyphosate, diuron, atrazine, nonylphenol and metabolites thereof in French urban sewage sludge. Chemosphere 69(9), 1368-1373.

Gibson, R.W., Wang, M.-J., Padgett, E. et Beck, A.J. (2005) Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids. Chemosphere 61, 1336-1144.

Giger, W., Alder, A.C., Golet, E.M., Kohler, H.P.E., McArdell, C.S., Molnar, E., Siegrist, H. et Suter, M.J.F. (2003) Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges, and surface waters. Chimia 57(9), 485-491.

Gilbert, S. (2011) Devenir des polybromodiphényléthers et des alkylphénols dans les filières de traitement des eaux usées, Thèse de l'Université Paris-Est.

Gilbert, S., Gasperi, J., Rocher, V., Lorgeoux, C. et Chebbo, G. (2012) Removal of alkylphenols and polybromodiphenylethers by a biofiltration treatment plant during dry and wet-weather periods. Water Science and Technology 65(9), 1591-1598.

Göbel, A., McArdell, C.S., Joss, A., Siegrist, H. et Giger, W. (2007) Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. Science of the total environment 372(2–3), 361-371.

Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C.S., Joss, A. et Giger, W. (2005) Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment. Environmental science & technology 39(11), 3981-3989.

Golet, E.M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A.C. et Giger, W. (2003) Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil. Environmental science & technology 37(15), 3243-3249.

González, M.M., Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I. et Alonso, E. (2010) Occurrence and risk assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge from different conventional treatment processes. Science of the total environment 408(3), 563-570.

González, S., Petrovic, M. et Barceló, D. (2007) Removal of a broad range of surfactants from municipal wastewater – Comparison between membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment. Chemosphere 67(2), 335-343.

Götz, C., Stamm, C., Fenner, K., Singer, H., Schärer, M. et Hollender, J. (2010) Targeting aquatic microcontaminants for monitoring: exposure categorization and application to the Swiss situation. Environmental Science and Pollution Research 17(2), 341-354.

Götz, C.W., Kase, R. et Hollender, J. (2011) Micropollutants - Evaluation system of water quality using trace organic compounds from wastewater treatment (in French), p. 110, EAWAG, Dübendorf.

Guibelin, E. (1999) Lutte contre la pollution des eaux Traitements des boues d'épuration. Techniques de l'ingénieur Eaux industrielles base documentaire : TIB438DUO(ref. article : g1450).

Gupta, V.K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S. et Nayak, A. (2011) Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. Water Research 45(13), 4047-4055.

Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H.C. et Jørgensen, S.E. (1998) Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. Chemosphere 36(2), 357-393.

Hameed, B.H., Din, A.T.M. et Ahmad, A.L. (2007) Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. Journal of hazardous materials 141(3), 819-825.

Hansen, M.C., Borresen, M.H., Schlabach, M. et Cornelissen, G. (2010) Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon. Journal of Soils and Sediments 10(2), 179-185.

Haroun, M., Idris, A. et Syed Omar, S.R. (2007) A study of heavy metals and their fate in the composting of tannery sludge. Waste Management 27(11), 1541-1550.

Harrison, E.Z., Oakes, S.R., Hysell, M. et Hay, A. (2006) Organic chemicals in sewage sludges. Science of the total environment 367(2–3), 481-497.

He, J., Robrock, K.R. et Alvarez-Cohen, L. (2006) Microbial Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). Environmental science & technology 40(14), 4429-4434.

Heberer, T. (2002) Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology Letters 131(1–2), 5-17.

Heidler, J. et Halden, R.U. (2007) Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment, Elsevier, Kidlington, UK.

Heidler, J. et Halden, R.U. (2009) Fate of organohalogens in US wastewater treatment plants and estimated chemical releases to soils nationwide from biosolids recycling. J Environ Monit 11(12), 2207-2215.

Hernandez-Raquet, G., Soef, A., Delgenès, N. et Balaguer, P. (2007) Removal of the endocrine disrupter nonylphenol and its estrogenic activity in sludge treatment processes. Water Research 41(12), 2643-2651.

Higgins, C.P., Field, J.A., Criddle, C.S. et Luthy, R.G. (2005) Quantitative Determination of Perfluorochemicals in Sediments and Domestic Sludge. Environmental science & technology 39(11), 3946-3956.

Holt, M.S. et Bernstein, S.L. (1992) Linear alkylbenzenes in sewage sludges and sludge amended soils. Water Research 26(5), 613-624.

Hudson, N., Baker, A. et Reynolds, D. (2007) Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. River Research and Applications 23(6), 631-649.

Hyland, K.C., Dickenson, E.R.V., Drewes, J.E. et Higgins, C.P. (2012) Sorption of ionized and neutral emerging trace organic compounds onto activated sludge from different wastewater treatment configurations. Water Research 46(6), 1958-1968.

Iesce, M.R., Greca, M.d., Cermola, F., Rubino, M., Isidori, M. et Pascarella, L. (2006) Transformation and Ecotoxicity of Carbamic Pesticides in Water (5 pp). Environmental Science and Pollution Research 13(2), 105-109.

Jacobsen, B.N., Nyholm, N., Pedersen, B.M., Poulsen, O. et Østfeldt, P. (1993) Removal of organic micropollutants in laboratory activated sludge reactors under various operating conditions: sorption. Water Research 27(10), 1505-1510.

Jaillet, C., Lézaud, F. et Marzin, C. (2003) La biofiltration : les principaux biofiltres brevetés en France.

Jelić, A., Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A. et Barceló, D. (2012) Emerging and Priority Pollutants in Rivers. Guasch, H., Ginebreda, A. and Geiszinger, A. (eds), pp. 1-23, Springer Berlin Heidelberg.

Jensen, J. et Jepsen, S.-E. (2005) The production, use and quality of sewage sludge in Denmark. Waste Management 25(3), 239-247.

Ji, L., Liu, F., Xu, Z., Zheng, S. et Zhu, D. (2010) Adsorption of Pharmaceutical Antibiotics on Template-Synthesized Ordered Micro- and Mesoporous Carbons. Environmental science & technology 44(8), 3116-3122.

Jia, A., Wan, Y., Xiao, Y. et Hu, J. (2012) Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. Water Research 46(2), 387-394.

Jiang, J.-Q. et Graham, N.J.D. (1998) Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation : A review, Water Research Commision, Pretoria, South Africa.

Jones, O.A.H., Voulvoulis, N. et Lester, J.N. (2001) Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment a Review. Environmental Technology 22(12), 1383-1394.

Jones, V., Gardner, M. et Ellor, B. (2014) Concentrations of trace substances in sewage sludge from 28 wastewater treatment works in the UK. Chemosphere 111(0), 478-484.

Jørgensen, S.E. et Halling-Sørensen, B. (2000) Drugs in the environment. Chemosphere 40(7), 691-699.

Joss, A., Andersen, H., Ternes, T., Richle, P.R. et Siegrist, H. (2004) Removal of Estrogens in Municipal Wastewater Treatment under Aerobic and Anaerobic Conditions: Consequences for Plant Optimization. Environmental science & technology 38(11), 3047-3055.

Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C.S., Ternes, T. et Siegrist, H. (2005) Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. Water Research 39(14), 3139-3152.

Joss, A. et Maurer, M. (2006) Biofilter on the test bed. EAWAG journal 60f, 24-27.

Joss, A., Siegrist, H. et Ternes, T.A. (2008) Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants? Water Sci Technol 57(2), 251-255.

Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C.S., Ternes, T.A., Thomsen, A. et Siegrist, H. (2006) Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. Water Research 40(8), 1686-1696.

Ju, J.-H., Lee, I.-S., Sim, W.-J., Eun, H. et Oh, J.-E. (2009) Analysis and evaluation of chlorinated persistent organic compounds and PAHs in sludge in Korea. Chemosphere 74(3), 441-447.

Karvelas, M., Katsoyiannis, A. et Samara, C. (2003) Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. Chemosphere 53(10), 1201-1210.

Kase, R., Eggen, R.I.L., Junghans, M., Götz, C. et Hollender, J. (2011) Waste Water - Evaluation and Management. Einschlag, P.F.S.G. (ed), InTech.

Katsoyiannis, A. et Samara, C. (2005) Persistent organic pollutants (POPs) in the conventional activated sludge treatment process: fate and mass balance. Environmental Research 97(3), 245-257.

Kelessidis, A. et Stasinakis, A.S. (2012) Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. Waste Management 32(6), 1186-1195.

Keller, H., Xia, K. et Bhandari, A. (2003) Occurrence and Degradation of Estrogenic Nonylphenol and its Precursors in Northeast Kansas Wastewater Treatment Plants. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management 7(4), 203-213.

Kepp, U., Machenbach, I., Weisz, N. et Solheim, O.E. (2000) Enhanced stabilisation of sewage sludge through thermal hydrolysis: three years of experience with full scale plant, International Water Association, London, ROYAUME-UNI.

Kilduff, J.E. et Wigton, A. (1998) Sorption of TCE by Humic-Preloaded Activated Carbon: Incorporating Size-Exclusion and Pore Blockage Phenomena in a Competitive Adsorption Model. Environmental science & technology 33(2), 250-256.

Kim, M., Ahn, Y.-H. et Speece, R.E. (2002) Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic. Water Research 36(17), 4369-4385.

Kimura, K., Hara, H. et Watanabe, Y. (2005) Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). Desalination 178(1–3), 135-140.

Kloepfer, A., Gnirss, R., Jekel, M. et Reemtsma, T. (2004) Occurrence of benzothiazoles in municipal wastewater and their fate in biological treatment. Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research 50(5), 203-208.

Knappe, D.R.U. (2004) Effects Of Activated Carbon Characteristics On Organic Contaminant Removal, IWA Publishing.

Knappe, D.R.U., Matsui, Y., Snoeyink, V.L., Roche, P., Prados, M.J. et Bourbigot, M.-M. (1998) Predicting the Capacity of Powdered Activated Carbon for Trace Organic Compounds in Natural Waters. Environmental science & technology 32(11), 1694-1698.

Knoth, W., Mann, W., Meyer, R. et Nebhuth, J. (2007) Polybrominated diphenyl ether in sewage sludge in Germany. Chemosphere 67(9), 1831-1837.

Kokotou, M.G. et Thomaidis, N.S. (2013) Determination of eight artificial sweeteners in wastewater by hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Analytical Methods 5(16), 3825-3833.

Komori, K., Okayasu, Y., Yasojima, M., Suzuki, Y. et Tanaka, H. (2006) Occurrence of nonylphenol, nonylphenol ethoxylate surfactants and nonylphenol carboxylic acids in wastewater in Japan. Water Science and Technology 53(11), 27-33.

Kovalova, L., Knappe, D.U., Lehnberg, K., Kazner, C. et Hollender, J. (2013) Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon. Environmental Science and Pollution Research 20(6), 3607-3615.

Kupper, T., Plagellat, C., Brändli, R.C., de Alencastro, L.F., Grandjean, D. et Tarradellas, J. (2006) Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment. Water Research 40(14), 2603-2612.

Kusk, K.O., Krüger, T., Long, M., Taxvig, C., Lykkesfeldt, A.E., Frederiksen, H., Andersson, A.-M., Andersen, H.R., Hansen, K.M.S., Nellemann, C. et Bonefeld-Jørgensen, E.C. (2011) Endocrine potency of wastewater: Contents of endocrine disrupting chemicals and effects measured by in vivo and in vitro assays. Environmental Toxicology and Chemistry 30(2), 413-426.

Lahti, M. et Oikari, A. (2011) Microbial Transformation of Pharmaceuticals Naproxen, Bisoprolol, and Diclofenac in Aerobic and Anaerobic Environments. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 61(2), 202-210.

Lange, F., Scheurer, M. et Brauch, H.-J. (2012) Artificial sweeteners—a recently recognized class of emerging environmental contaminants: a review. Analytical and Bioanalytical Chemistry 403(9), 2503-2518.

Langford, K., Scrimshaw, M. et Lester, J. (2007) The impact of process variables on the removal of PBDEs and NPEOs during simulated activated sludge treatment. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 53(1), 1-7.

Langford, K.H., Scrimshaw, M.D., Birkett, J.W. et Lester, J.N. (2005) The partitioning of alkylphenolic surfactants and polybrominated diphenyl ether flame retardants in activated sludge batch tests. Chemosphere 61(9), 1221-1230.

Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J. et de Wit, C.A. (2006) Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. Chemosphere 64(2), 187-208.

Le Goff, F. et Bonnomet, V. (2004) Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLM, INERIS, PARIS.

Lesjean, B., Gnirss, R., Buisson, H., Keller, S., Tazi-Pain, A. et Luck, F. (2005) Outcomes of a 2-year investigation on enhanced biological nutrients removal and trace organics elimination in membrane bioreactor (MBR), International Water Association, London, ROYAUME-UNI.

Leusch, F.D.L., Chapman, H.F., van den Heuvel, M.R., Tan, B.L.L., Gooneratne, S.R. et Tremblay, L.A. (2006) Bioassay-derived androgenic and estrogenic activity in municipal sewage in Australia and New Zealand. Ecotoxicology and Environmental Safety 65(3), 403-411.

Li, F.T., Li, X., Zhang, B.R. et Ouyang, Q.H. (2002a) Removal of Heavy Metals in Effluent by Adsorption and Coagulation, Chinese Chemical Letters, Shanghai (China).

Li, L., Quinlivan, P.A. et Knappe, D.R.U. (2002b) Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. Carbon 40(12), 2085-2100.

Li, W., Shi, Y., Gao, L., Liu, J. et Cai, Y. (2013) Occurrence, distribution and potential affecting factors of antibiotics in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. Science of the total environment 445–446(0), 306-313.

Lindberg, R.H., Olofsson, U., Rendahl, P., Johansson, M.I., Tysklind, M. et Andersson, B.A.V. (2005a) Behavior of Fluoroquinolones and Trimethoprim during Mechanical, Chemical, and Active Sludge Treatment of Sewage Water and Digestion of Sludge. Environmental science & technology 40(3), 1042-1048.

Lindberg, R.H., Wennberg, P., Johansson, M.I., Tysklind, M. et Andersson, B.A.V. (2005b) Screening of Human Antibiotic Substances and Determination of Weekly Mass Flows in Five Sewage Treatment Plants in Sweden. Environmental science & technology 39(10), 3421-3429.

Loganathan, B.G., Sajwan, K.S., Sinclair, E., Senthil Kumar, K. et Kannan, K. (2007) Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia. Water Research 41(20), 4611-4620.

Lohman, J.H. (2002) A History of Dry Cleaners and Sources of Solvent Releases from Dry Cleaning Equipment. Environmental Forensics 3(1), 35-58.

Loos, R., Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D. et Gawlik, B.M. (2013) EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. Water Research 47(17), 6475-6487.

Löwenberg, J., Zenker, A., Baggenstos, M., Koch, G., Kazner, C. et Wintgens, T. (2014) Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: Process performance and removal efficiency. Water Research 56(0), 26-36.

Lu, J., Jin, Q., He, Y., Wu, J., Zhang, W. et Zhao, J. (2008) Anaerobic degradation behavior of nonylphenol polyethoxylates in sludge. Chemosphere 71(2), 345-351.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S. et Wang, X.C. (2014) A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the total environment 473–474(0), 619-641.

Magdeburg, A., Stalter, D., Schlüsener, M., Ternes, T. et Oehlmann, J. (2014) Evaluating the efficiency of advanced wastewater treatment: Target analysis of organic contaminants and (geno-)toxicity assessment tell a different story. Water Research 50, 35-47.

Maguire, R.J. et Tkacz, R.J. (1985) Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto Harbor. Journal of Agricultural and Food Chemistry 33(5), 947-953.

Mahendran, B., Lishman, L. et Liss, S.N. (2012) Structural, physicochemical and microbial properties of flocs and biofilms in integrated fixed-film activated sludge (IFFAS) systems. Water Research 46(16), 5085-5101.

Mailler, R., Gasperi, J., Chebbo, G. et Rocher, V. (2014a) Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. Waste Management 34(7), 1217-1226.

Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Derome, C., Buleté, A., Vulliet, E., Bressy, A., Varrault, G., Chebbo, G. et Rocher, V. (2015a) Elimination des polluants émergents dans les rejets de STEP. Partie 2 : étude expérimentale des processus de sorption sur le charbon actif. Techniques Sciences et Méthodes, A paraître.

Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G. et Rocher, V. (2015b) Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. Water Research 72(0), 315-330.

Mailler, R., Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert-Pawlik, S., Geara-Matta, D., Moilleron, R. et Chebbo, G. (2014b) Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? Environmental Science and Pollution Research 21(8), 5379-5390.

Manoli, E. et Samara, C. (1999) Occurrence and Mass Balance of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Thessaloniki Sewage Treatment Plant. J. Environ. Qual. 28(1), 176-187.

Manoli, E. et Samara, C. (2008) The removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the wastewater treatment process: Experimental calculations and model predictions. Environmental Pollution 151(3), 477-485.

Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M. et Barry, D.A. (2013) Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? Science of the total environment 461–462(0), 480-498.

Margot, J., Magnet, A., Thonney, D., Chèvre, N., De Alencastro, F. et Rossi, L. (2011) Treatment of micropollutants in wastewater - Final report on Vidy (Lausannes) WWTP pilot tests, p. 128, FOEN, Switzerland (in French).

Martin, S., Choubert, J.M., Ginestet, P. et Coquery, M. (2008) Semi-quantitative analysis of a specific database on priority and emerging substances in wastewater and sludge. Water Science and Technology 57(12), 10.

Marttinen, S.K., Kettunen, R.H. et Rintala, J.A. (2003) Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. Science of the total environment 301(1-3), 1-12.

Matar, Z. (2012) Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés, Université Paris-Est.

Matsui, Y., Fukuda, Y., Inoue, T. et Matsushita, T. (2003) Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. Water Research 37(18), 4413-4424.

Mc Elroy, J. (2005) Adsorption of substituted aromatic compounds by activated carbon: a mechanistic approach to quantitative structure activity relationships, University of Florida.

McAdam, E.J., Bagnall, J.P., Koh, Y.K.K., Chiu, T.Y., Pollard, S., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N. et Cartmell, E. (2010a) Removal of steroid estrogens in carbonaceous and nitrifying activated sludge processes. Chemosphere 81(1), 1-6.

McAdam, E.J., Bagnall, J.P., Soares, A., Koh, Y.K.K., Chiu, T.Y., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N. et Cartmell, E. (2010b) Fate of Alkylphenolis Compounds during Activated Sludge Treatment: Impact of Loading and Organic Composition. Environmental science & technology 45, 248-254.

McNally, D.L., Mihelcic, J.R. et Lueking, D.R. (1998) Biodegradation of three- and four-ring polycyclic aromatic hydrocarbons under aerobic and denitrifying conditions. Environmental science & technology 32(17), 2633-2639.

Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F. et Carvalho, A.P. (2007) Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. Carbon 45(10), 1979-1988.

Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F., Parra, J.B., Carvalho, A.P. et Ania, C.O. (2009) Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. Bioresource Technology 100(5), 1720-1726.

Metcalf et Eddy (2003) Wastewater engineering: treatment and reuse. .

Meunier, F. et Sun, L.-M. (2003) Adsorption Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines base documentaire : TIB318DUO(ref. article : j2730).

Meybeck, M., Lestel, L., Bonte, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Herve, D., de Ponteves, C., Grosbois, C. et Thevenot, D.R. (2007) Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). Science of the total environment 375(1-3), 204-231.

Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M. et Coquery, M. (2009) Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. Environmental Pollution 157(5), 1721-1726.

Minten, J., Adolfsson-Erici, M., Björlenius, B. et Alsberg, T. (2011) A method for the analysis of sucralose with electrospray LC/MS in recipient waters and in sewage effluent subjected to tertiary treatment technologies. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 91(4), 357-366.

Moeller, J. et Reeh, U. (2003a) Degradation of DEHP, PAHs and LAS in source separated MSW and sewage sludge during composting, JG Press, Emmaus, PA, ETATS-UNIS.

Moeller, J. et Reeh, U. (2003b) Degradation of Nonylphenol Ethoxylates (NPE) in Sewage Sludge and Source Separated Municipal Solid Waste Under Bench-Scale Composting Conditions. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 70(2), 0248-0254.

Moletta, R. (2008) Méthanisation de la biomasse (Biomass methanisation). Techniques de l'ingénieur, (in French).

Moreno-Castilla, C., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A. et Rivera-Utrilla, J. (2003) Influence of support surface properties on activity of bacteria immobilised on activated carbons for water denitrification. Carbon 41, 1743-1749.

Mozo, I., Lesage, G., Yin, J., Bessiere, Y., Barna, L. et Sperandio, M. (2012) Dynamic modeling of biodegradation and volatilization of hazardous aromatic substances in aerobic bioreactor. Water Research 46, 5327-5342.

Müller, J.A. (2000) Pretreatment processes for the recycling and reuse of sewage sludge, International Water Association, London, ROYAUME-UNI.

Muller, M., Combalbert, S., Delgenès, N., Bergheaud, V., Rocher, V., Benoît, P., Delgenès, J.-P., Patureau, D. et Hernandez-Raquet, G. (2010) Occurrence of estrogens in sewage sludge and their fate during plant-scale anaerobic digestion. Chemosphere 81(1), 65-71.

Muller, M., Patureau, D., Balaguer, P., Delgenes, N., Dagnino, S., Delgenes, J.P. et Hernandez-Raquet, G. (2007) Assessment of estrogenic and xenobiotic receptor activities in combination with chemical analysis of micropollutants during wastewater biosolids composting, Moncton, New Brunswick, Canada.

Muller, M., Rabenoelina, F., Balaguer, P., Patureau, D., Lemenach, K., Budzinski, H., Barceló, D., López de Alda, M., Kuster, M., Delgenès, J.-P. et Hernandez-Raquet, G. (2008) Chemical and biological analysis of endocrine-disrupting hormones and estrogenic activity in an advanced sewage treatment plant. Environmental Toxicology and Chemistry 27(8), 1649-1658.

Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N. et Takada, H. (2007) Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. Water Research 41, 4373-4382.

Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K. et Takada, H. (2006) Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. Water Research 40(17), 3297-3303.

Nam, S.-W., Choi, D.-J., Kim, S.-K., Her, N. et Zoh, K.-D. (2014) Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. Journal of hazardous materials 270(0), 144-152.

Narumiya, M., Nakada, N., Yamashita, N. et Tanaka, H. (2013) Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. Journal of hazardous materials 260(0), 305-312.

Newcombe, G., Drikas, M. et Hayes, R. (1997) Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. Water Research 31(5), 1065-1073.

Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C. et Knappe, D.R.U. (2002) Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects. Carbon 40(12), 2147-2156.

Neyens, E. et Baeyens, J. (2003) A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. Journal of hazardous materials 98(1–3), 51-67.

Nie, Y., Qiang, Z., Zhang, H. et Adams, C. (2009) Determination of endocrine-disrupting chemicals in the liquid and solid phases of activated sludge by solid phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1216(42), 7071-7080.

Nieto, A., Borrull, F., Pocurull, E. et Marce, R.M. (2010) Occurrence of pharmaceuticals and hormones in sewage sludge. Environ Toxicol Chem 29(7), 1484-1489.

Nowotny, N., Epp, B., von Sonntag, C. et Fahlenkamp, H. (2007) Quantification and modeling of the elimination behavior of ecologically problematic wastewater micropollutants by adsorption on powdered and granulated activated carbon. Environmental science & technology 41(6), 2050-2055.

O'Connor, O.A., Rivera, M.D. et Young, L.Y. (1989) Toxicity and biodegradation of phthalic acid esters under methanogenic conditions. Environmental Toxicology and Chemistry 8(7), 569-576.

Odegaard, H. (1992) Norwegian experiences with chemical treatment of raw wastewater. Water Science and Technology 25(12), 255-264.

Odegaard, H. (2004) Sludge minimization technologies--an overview. Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research 49(10), 31-40.

Oleszczuk, P. (2007) Changes of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of sewage sludges with chosen physico-chemical properties and PAHs content. Chemosphere 67(3), 582-591.

Olofsson, U., Bignert, A. et Haglund, P. (2012) Time-trends of metals and organic contaminants in sewage sludge. Water Research 46(15), 4841-4851.

Omlin, J. et Cheseaux, L. (2010) Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique de Lausanne.

Ordóñez, E.Y., Quintana, J.B., Rodil, R. et Cela, R. (2012) Determination of artificial sweeteners in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1256(0), 197-205.

Osburn, Q.W. (1986) Analytical methodology for linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in waters and wastes. Journal of the American Oil Chemists' Society 63(2), 257-263.

Pakou, C., Kornaros, M., Stamatelatou, K. et Lyberatos, G. (2009) On the fate of LAS, NPEOs and DEHP in municipal sewage sludge during composting. Bioresource Technology 100(4), 1634-1642.

Parker, W., Monteith, H., Bell, J., Melcer, H. et Mac Berthouex, P. (1994a) Comprehensive Fate Model for Metals in Municipal Wastewater Treatment. Journal of Environmental Engineering 120(5), 1266-1283.

Parker, W.J., Monteith, H.D. et Melcer, H. (1994b) Estimation of anaerobic biodegradation rates for toxic organic compounds in municipal sludge digestion. Water Research 28(8), 1779-1789.

Parlanti, E., Morin, B. et Vacher, L. (2002) Combined 3D-spectrofluorometry, high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for the characterization of dissolved organic matter in natural waters. Organic Geochemistry 33(3), 221-236.

Paterakis, N., Chiu, T.Y., Koh, Y.K.K., Lester, J.N., McAdam, E.J., Scrimshaw, M.D., Soares, A. et Cartmell, E. (2012) The effectiveness of anaerobic digestion in removing estrogens and nonylphenol ethoxylates. Journal of hazardous materials 199–200(0), 88-95.

Pathak, A., Dastidar, M.G. et Sreekrishnan, T.R. (2009) Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. Journal of Environmental Management 90(8), 2343-2353.

Patureau, D., Delgenes, N. et Delgenes, J.-P. (2008) Impact of sewage sludge treatment processes on the removal of the endocrine disrupters nonylphenol ethoxylates. Chemosphere 72(4), 586-591.

Patureau, D., Delgenes, N., Muller, M., Dagnino, S., Lhoutellier, C., Delgenes, J.-P., Balaguer, P. et Hernandez-Raquet, G. (2012) Chemical and toxicological assessment of a full-scale biosolid compost. Environmental Toxicology and Chemistry 31(12), 2748-2756.

Patureau, D. et Trably, E. (2006) Impact of Anaerobic and Aerobic Processes on PolyChloroBiphenyl Removal in Contaminated Sewage Sludge. Biodegradation 17(1), 9-17.

Pelekani, C. et Snoeyink, V.L. (1999) Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. Water Research 33(5), 1209-1219.

Pernet-Coudrier, B., Clouzot, L., Varrault, G., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Verger, A. et Mouchel, J.-M. (2008) Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. Chemosphere 73(4), 593-599.

Petrovic, M., Barcelo, D., Diaz, A. et Ventura, F. (2003) Low nanogram per liter determination of halogenated nonylphenols, nonylphenol carboxylates, and their non-halogenated precursors in water and sludge by liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. Journal of the American Society for Mass Spectrometry 14(5), 516-527.

Peysson, W. et Vulliet, E. (2013) Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography–time-of-flight-mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1290(0), 46-61.

Pomiès, M. (2013) Etude et modélisation dynamique de l'élimination de micropolluants prioritaires et émergents au sein du procédé à boues activées, Université Montpellier 1.

Pomiès, M., Choubert, J.-M., Wisniewski, C. et Coquery, M. (2013) Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments : A review. Science of the total environment 443, 733-748.

Poulsen, T.G. et Bester, K. (2010) Organic Micropollutant Degradation in Sewage Sludge during Composting under Thermophilic Conditions. Environmental science & technology 44(13), 5086-5091.

Prats, D., Ruiz, F., Vázquez, B. et Rodriguez-Pastor, M. (1997) Removal of anionic and nonionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion. A comparative study. Water Research 31(8), 1925-1930.

Price, P.B. et Sowers, T. (2004) Temperature dependence of metabolic rates for microbial growth, maintenance, and survival. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 101(13), 4631-4636.

Qiao, M., Qi, W., Liu, H. et Qu, J. (2014) Occurrence, behavior and removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in a biological wastewater treatment plant. Water Research 52(0), 11-19.

Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m. et Zhang, Q.-x. (2009) Critical review in adsorption kinetic models. Journal of Zhejiang University SCIENCE A 10(5), 716-724.

Quinlivan, P.A., Li, L. et Knappe, D.R.U. (2005) Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. Water Research 39(8), 1663-1673.

Radjenović, J., Petrović, M. et Barceló, D. (2009) Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. Water Research 43(3), 831-841.

Rayne, S. et Ikonomou, M.G. (2005) Polybrominated diphenyl ethers in an advanced wastewater treatment plant. Part 1: Concentrations, patterns, and influence of treatment processes. Journal of Environmental Engineering and Science 4(5), 353-367.

Reemtsma, T., Zywicki, B., Stueber, M., Kloepfer, A. et Jekel, M. (2002) Removal of Sulfur−Organic Polar Micropollutants in a Membrane Bioreactor Treating Industrial Wastewater. Environmental science & technology 36(5), 1102-1106.

Reungoat, J., Escher, B.I., Macova, M., Argaud, F.X., Gernjak, W. et Keller, J. (2012) Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. Water Research 46(3), 863-872.

Reungoat, J., Escher, B.I., Macova, M. et Keller, J. (2011) Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. Water Research 45(9), 2751-2762.

Ricklund, N., Kierkegaard, A., McLachlan, M.S. et Wahlberg, C. (2009) Mass balance of decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in a WWTP. Chemosphere 74(3), 389-394.

Robrock, K.R., Korytár, P. et Alvarez-Cohen, L. (2008) Pathways for the Anaerobic Microbial Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers. Environmental science & technology 42(8), 2845-2852.

Rocher, V., Gasperi, J., Azimi, S., Gilbert, S. et Paffoni, C. (2011) Comportement des substances prioritaires sur les ouvrages de traitement des eaux usées : cas de la décantation et de la biofiltration. Techniques Sciences et Méthodes 3, 20-33.

Rocher, V., Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Nauleau, F., Rousselot, O., Azimi, S., Deshayes, S., Zedek, S., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R. et Chebbo, G. (2015) Elimination des polluants émergents dans les rejets de STEP. Partie 1 : étude du procédé CarboPlus® à l'échelle prototype. Techniques Sciences et Méthodes, A paraître.

Rocher, V., Paffoni, C., Gonçalves, A., Azimi, S. et Gousailles, M. (2008) La biofiltration des eaux résiduaires urbaines : retour d'expérience du SIAAP. Revue des Sciences de l'Eau 21(4), 475-485.

Rocher, V., Paffoni, C., Goncalves, A., Guerin, S., Azimi, S., Gasperi, J., Moilleron, R. et Pauss, A. (2012) Municipal wastewater treatment by biofiltration: comparisons of various treatment layouts. Part 1: assessment of carbon and nitrogen removal. Water Science and Technology 65(9), 1705-1712.

Rodríguez-Rodríguez, C.E., Barón, E., Gago-Ferrero, P., Jelić, A., Llorca, M., Farré, M., Díaz-Cruz, M.S., Eljarrat, E., Petrović, M., Caminal, G., Barceló, D. et Vicent, T. (2012) Removal of pharmaceuticals, polybrominated flame retardants and UV-filters from sludge by the fungus Trametes versicolor in bioslurry reactor. Journal of hazardous materials 233–234(0), 235-243.

Rogers, H.R. (1996) Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. Science of the total environment 185(1–3), 3-26.

Rosenberger, S., Krüger, U., Witzig, R., Manz, W., Szewzyk, U. et Kraume, M. (2002) Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal waste water. Water Research 36(2), 413-420.

Roslev, P., Vorkamp, K., Aarup, J., Frederiksen, K. et Nielsen, P.H. (2007) Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. Water Research 41(5), 969-976.

Ruel, S.M., Choubert, J.M., Budzinski, H., Miege, C., Esperanza, M. et Coquery, M. (2012) Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations. Water Science and Technology 65(7), 1179-1189.

Ruel, S.M., Choubert, J.M., Esperanza, M., Miege, C., Navalon Madrigal, P., Budzinski, H., Le Menach, K., Lazarova, V. et Coquery, M. (2011) On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. Water Science and Technology 63(11), 2486-2497.

Ruel, S.M., Choubert, J.M., Ginestet, P. et Coquery, M. (2008) Semi-quantitative analysis of a specific database on priority and emerging substances in wastewater and sludge. Water Science and Technology 57(12), 1935-1944.

Ruel, S.M., Esperanza, M., Choubert, J.M., Valor, I., Budzinski, H. et Coquery, M. (2010) On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants. Water Science and Technology 62(12), 2970-2978.

Sabaliunas, D., Webb, S.F., Hauk, A., Jacob, M. et Eckhoff, W.S. (2003) Environmental fate of Triclosan in the River Aire Basin, UK. Water Research 37(13), 3145-3154.

Salanitro, J.P. et Diaz, L.A. (1995) Anaerobic biodegradability testing of surfactants. Chemosphere 30(5), 813-830.

Samaras, V.G., Stasinakis, A.S., Mamais, D., Thomaidis, N.S. et Lekkas, T.D. (2013) Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion. Journal of hazardous materials 244–245(0), 259-267.

Samaras, V.G., Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Mamais, D. et Lekkas, T.D. (2014) Fate of selected emerging micropollutants during mesophilic, thermophilic and temperature co-phased anaerobic digestion of sewage sludge. Bioresource Technology 162(0), 365-372.

Sánchez-Avila, J., Fernandez-Sanjuan, M., Vicente, J. et Lacorte, S. (2011) Development of a multi-residue method for the determination of organic micropollutants in water, sediment and mussels using gas chromatography–tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1218(38), 6799-6811.

Sanz, E., Prats, D., Rodríguez, M. et Camacho, A. (2006) Effect of temperature and organic nutrients on the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) during the composting of anaerobically digested sludge from a wastewater treatment plant. Waste Management 26(11), 1237-1245.

Sanz, J.L., Culubret, E., de Ferrer, J., Moreno, A. et Berna, J.L. (2003) Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. Biodegradation 14(1), 57-64.

Scancar, J., Milacic, R., Strazar, M. et Burica, O. (2000) Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. The Science of the Total Environment 250, 9-19.

Scheurer, M., Brauch, H.-J. et Lange, F. (2009) Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT). Analytical and Bioanalytical Chemistry 394(6), 1585-1594.

Scheurer, M., Storck, F.R., Brauch, H.-J. et Lange, F.T. (2010) Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners. Water Research 44(12), 3573-3584.

Schultz, M.M., Higgins, C.P., Huset, C.A., Luthy, R.G., Barofsky, D.F. et Field, J.A. (2006) Fluorochemical Mass Flows in a Municipal Wastewater Treatment Facility. Environmental science & technology 40(23), 7350-7357.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. et Imboden, D.M. (2003) Environmental Organic Chemistry, John Wiley & Sons.

Scrimshaw, M. et Jason, L. (2002) Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes, CRC Press.

Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M. et Matejka, G. (1994) Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. Journal of Water Science 7(4), 343-365.

Shelton, D.R., Boyd, S.A. et Tiedje, J.M. (1984) Anaerobic biodegradation of phthalic acid esters in sludge. Environmental science & technology 18(2), 93-97.

Sheng, G.-P., Yu, H.-Q. et Li, X.-Y. (2010) Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. Biotechnology Advances 28(6), 882-894.

Shin, M., Duncan, B., Seto, P., Falletta, P. et Lee, D.-Y. (2010) Dynamics of selected pre-existing polybrominated diphenylethers (PBDEs) in municipal wastewater sludge under anaerobic conditions. Chemosphere 78(10), 1220-1224.

Shivakoti, B.R., Tanaka, S., Fujii, S., Kunacheva, C., Boontanon, S.K., Musirat, C., Seneviratne, S. et Tanaka, H. (2010) Occurrences and behavior of perfluorinated compounds (PFCs) in several wastewater treatment plants (WWTPs) in Japan and Thailand. Journal of Environmental Monitoring 12(6), 1255-1264.

Siegrist, H., Joss, A., Alder, A., McArdell-Bürgisser, C., Göbel, A., Keller, E. et Ternes, T. (2003) Micropolluants - Le traitement des eaux usées face à un nouveau défi ? EAWAG news 57, 7-10.

Sinclair, E. et Kannan, K. (2006) Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment Plants. Environmental science & technology 40(5), 1408-1414.

Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclus, H., Ferrero, G., Comas, J. et Rodriguez-Roda, I. (2010) Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. Desalination 250, 653-659.

Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C. et Yoon, Y. (2007) Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. Desalination 202(1–3), 156-181.

Song, M., Chu, S.G., Letcher, R.J. et Seth, R. (2006) Fate, partitioning, and mass loading of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) during the treatment processing of municipal sewage. Environmental science & technology 40(20), 6241-6246.

Sprynskyy, M., Kosobucki, P., Kowalkowski, T. et Buszewski, B. (2007) Influence of clinoptilolite rock on chemical speciation of selected heavy metals in sewage sludge. Journal of hazardous materials 149(2), 310-316.

Stamatelatou, K., Frouda, C., Fountoulakis, M.S., Drillia, P., Kornaros, M. et Lyberatos, G. (2003) Pharmaceuticals and health care products in wastewater effluents: the example of carbamazepine. Water Science and Technology: water supply 3(4), VIII, 326 p.

Stangroom, S.J., Collins, C.D. et Lester, J.N. (2000) Abiotic behaviour of organic micropollutants in soils and the aquatic environment. A review : II. Transformations, Taylor & Francis, Abingdon, ROYAUME-UNI.

Stasinakis, A.S. (2012) Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion. Bioresource Technology 121(0), 432-440.

Stasinakis, A.S., Gatidou, G., Mamais, D., Thomaidis, N.S. et Lekkas, T.D. (2008) Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants. Water Research 42(6-7), 1796-1804.

Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Arvaniti, O.S., Asimakopoulos, A.G., Samaras, V.G., Ajibola, A., Mamais, D. et Lekkas, T.D. (2013) Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. Science of the total environment 463–464(0), 1067-1075.

Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Nikolaou, A. et Kantifes, A. (2005) Aerobic biodegradation of organotin compounds in activated sludge batch reactors. Environmental Pollution 134(3), 431-438.

Stenstrom, M.K., Cardinal, L. et Libra, J. (1989) Treatment of hazardous substances in wastewater treatment plants. Environmental Progress 8(2), 107-112.

Stevens-Garmon, J., Drewes, J.E., Khan, S.J., McDonald, J.A. et Dickenson, E.R.V. (2011) Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids. Water Research 45(11), 3417-3426.

Stevens, J.L., Northcott, G.L., Stern, G.A., Tomy, G.T. et Jones, K.C. (2002) PAHs, PCBs, PCNs, Organochlorine Pesticides, Synthetic Musks, and Polychlorinated n-Alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications. Environmental science & technology 37(3), 462-467.

Stoquart, C., Servais, P., Bérubé, P.R. et Barbeau, B. (2012) Hybrid Membrane Processes using activated carbon treatment for drinking water: A review. Journal of Membrane Science 411–412(0), 1-12.

Subedi, B., Lee, S., Moon, H.-B. et Kannan, K. (2014) Emission of artificial sweeteners, select pharmaceuticals, and personal care products through sewage sludge from wastewater treatment plants in Korea. Environment International 68(0), 33-40.

Sugiura, N., Nishimura, O., Kani, Y., Inamori, Y. et Sudo, R. (1997) Evaluation of Activated Carbons for Removal of Musty Odor Compounds in the Presence of Competitive Organics. Environmental Technology 18(4), 455-459.

Tadkaew, N., Hai, F., McDonald, J., Khan, S. et Nghiem, L. (2011) Removal of trace organics by MBR treatment : the role of molecular properties. Water Research 45, 2439-2451.

Tahar, A., Choubert, J.-M. et Coquery, M. (2013) Xenobiotics removal by adsorption in the context of tertiary treatment: a mini review. Environmental Science and Pollution Research 20(8), 5085-5095.

Tambosi, J.L., de Sena, R.F., Favier, M., Gebhardt, W., José, H.J., Schröder, H.F. et Moreira, R.d.F.P.M. (2010) Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes. Desalination 261(1–2), 148-156.

Ternes, T., Arne Wick, Adriano Joss, Jessica Benner, Michael Schlüsener, Manoj Schulz, Guido Fink, Sandra Ante, Bettina Sterkele, Axel Magdeburg, Daniel Stalter, Mirco Weil, Thomas Knacker, Jörg Oehlmann, Urs von Gunten et Siegrist, H. (2010) Micropollutants and ecotoxicity in municipal WWTP effluents – an overview.

Ternes, T.A., Andersen, H., Gilberg, D. et Bonerz, M. (2002a) Determination of Estrogens in Sludge and Sediments by Liquid Extraction and GC/MS/MS. Analytical Chemistry 74(14), 3498-3504.

Ternes, T.A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H. et Joss, A. (2004a) A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K-d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. Water Research 38(19), 4075-4084.

Ternes, T.A., Joss, A. et Siegrist, H. (2004b) Peer Reviewed: Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment. Environmental science & technology 38(20), 392A-399A.

Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U. et Zulei-Seibert, N. (2002b) Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. Environmental science & technology 36(17), 3855-3863.

Thevenot, D.R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.-C., Rocher, V., Cambier, P., Bonte, P., Colin, J.-L., de Ponteves, C. et Meybeck, M. (2007) Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. Science of The Total Environment, Human activity and material fluxes in a regional river basin: the Seine River watershed - Seine Special Issue 375(1-3), 180-203.

Tian, Y., Zheng, L. et Sun, D.-z. (2006) Functions and behaviors of activated sludge extracellular polymeric substances (EPS): a promising environmental interest. Journal of Environmental Sciences 18(3), 420-427.

Torres, C.I., Ramakrishna, S., Chiu, C.A., Nelson, K.G., Westerhoff, P. et Krajmalnik-Brown, R. (2011) Fate of Sucralose During Wastewater Treatment. Environmental Engineering Science 28(5), 325-331.

Tørsløv, J., Miljøstyrelsen et Environment, V.I.f.t.W. (1997) Use of Waste Products in Agriculture: Contamination Level, Environmental Risk Assessment and Recommendations for Quality Criteria.

Trably, E. et Patureau, D. (2006) Successful treatment of low PAH-contaminated sewage sludge in aerobic bioreactors. Environ Sci Pollut Res Int 13(3), 170-176.

Trably, E., Patureau, D. et Delgenes, J.P. (2003) Enhancement of polycyclic aromatic hydrocarbons removal during anaerobic treatment of urban sludge. Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research 48(4), 53-60.

Tuncal, T., Jangam, S.V. et Gunes, E. (2011) Abatement of Organic Pollutant Concentrations in Residual Treatment Sludges: A Review of Selected Treatment Technologies Including Drying. Drying Technology 29(14), 1601-1610.

Tunkel, J., Howard, P.H., Boethling, R.S., Stiteler, W. et Loonen, H. (2000) Predicting ready biodegradability in the Japanese ministry of international trade and industry test, SETAC, Pensacola, FL, ETATS-UNIS.

Urase, T., Kagawa, C. et Kikuta, T. (2005) Factors affecting removal of pharmaceutical substances and estrogens in membrane separation bioreactors. Desalination 178(1–3), 107-113.

US-EPA (2003) Wastewater Technology Fact Sheet: Ballasted Flocculation. Office of Waste Management. Municipal Technology Branch. EPA 832-F-03-010.

Vacher, L. (2004) Étude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens : cas des estuaires de la Gironde et de la Seine.

Valo, A., Carrère, H. et Delgenès, J.P. (2004) Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 79(11), 1197-1203.

Veeken, A. et Hamelers, B. (1999) Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. Bioresource Technology 69(3), 249-254.

Verlicchi, P., Al Aukidy, M. et Zambello, E. (2012) Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. Science of the total environment 429(0), 123-155.

Verma, M., Brar, S.K., Riopel, A.R., Tyagi, R.D. et Surampalli, R.Y. (2007) Pre-Treatment of Wastewater Sludge – Biodegradability and Rheology Study. Environmental Technology 28(3), 273-284.

Vieno, N., Tuhkanen, T. et Kronberg, L. (2007) Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. Water Research 41(5), 1001-1012.

Vieno, N.M., Tuhkanen, T. et Kronberg, L. (2005) Seasonal Variation in the Occurrence of Pharmaceuticals in Effluents from a Sewage Treatment Plant and in the Recipient Water. Environmental science & technology 39(21), 8220-8226.

Vigneswaran, S., Shon, H.K., Phuntsho, S., Kandasamy, J., Cho, J. et Kim, J.H. (2009) Water and Wastewater treatment technologies, pp. 205-263, EOLSS, Oxford (UK).

Villar, M., Callejón, M., Jiménez, J.C., Alonso, E. et Guiraúm, A. (2009) New rapid methods for determination of total LAS in sewage sludge by high performance liquid chromatography (HPLC) and capillary electrophoresis (CE). Analytica Chimica Acta 634(2), 267-271.

Visvanathan, C., Aim, R.B. et Parameshwaran, K. (2000) Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 30(1), 1-48.

Voulvoulis, N. et Lester, J.N. (2006) Fate of organotins in sewage sludge during anaerobic digestion. Science of the total environment 371(1-3), 373-382.

Vulliet, E., Cren-Olivé, C. et Grenier-Loustalot, M.-F. (2011) Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. Environmental Chemistry Letters 9(1), 103-114.

Wang, H., Ho, L., Lewis, D.M., Brookes, J.D. et Newcombe, G. (2007) Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. Water Research 41(18), 4262-4270.

Wang, S., Teng, S. et Fan, M. (2010) Environmental Management. Sarkar, S.K. (ed), pp. 173-189, Sciyo, Croatia.

Weiss, S. et Reemtsma, T. (2008) Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment – A viable option to reduce the amount of polar pollutants discharged into surface waters? Water Research 42(14), 3837-3847.

Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S. et Wert, E. (2005) Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. Environmental science & technology 39(17), 6649-6663.

Wettstein, F.E. (2004) Auftreten und Verhalten von Nonylphenoxyessigsäure und weiteren Nonylphenolverbindungen in der Abwasserreinigung.

Wieland, U. (2003) Water use and wastewater treatment in the EU and in Candidate EU countries, p. 8, Eurostat.

Wolf, L., Zwiener, C. et Zemann, M. (2012) Tracking artificial sweeteners and pharmaceuticals introduced into urban groundwater by leaking sewer networks. Science of the total environment 430(0), 8-19.

Yamamoto, H., Liljestrand, H.M., Shimizu, Y. et Morita, M. (2003) Effects of Physical−Chemical Characteristics on the Sorption of Selected Endocrine Disruptors by Dissolved Organic Matter Surrogates. Environmental science & technology 37(12), 2646-2657.

Ying, G.G., Williams, B. et Kookana, R. (2002) Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. Environment International 28(3), 215-226.

Yu, J., Lv, L., Lan, P., Zhang, S., Pan, B. et Zhang, W. (2012a) Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. Journal of hazardous materials 225–226(0), 99-106.

Yu, K., Li, B. et Zhang, T. (2012b) Direct rapid analysis of multiple PPCPs in municipal wastewater using ultrahigh performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry without SPE pre-concentration. Analytica Chimica Acta 738(0), 59-68.

Yu, Y., Huang, Q., Cui, J., Zhang, K., Tang, C. et Peng, X. (2011) Determination of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in sewage sludge by ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. Analytical and Bioanalytical Chemistry 399(2), 891-902.

Yu, Y. et Wu, L. (2012) Analysis of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry. Talanta 89(0), 258-263.

Yu, Z., Peldszus, S. et Huck, P.M. (2008) Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—Naproxen, carbamazepine and nonylphenol—on activated carbon. Water Research 42(12), 2873-2882.

Zabranska, J., Stepova Wachtl, R., Jenicek, P. et Dohanyos, M. (2000) The activity of anaerobic biomass in thermophilic and mesophilic digesters at different loading rates, International Water Association, London, ROYAUME-UNI.

Zareitalabad, P., Siemens, J., Hamer, M. et Amelung, W. (2013) Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review on concentrations and distribution coefficients. Chemosphere 91(6), 725-732.

Zeng, L., Wang, T., Ruan, T., Liu, Q., Wang, Y. et Jiang, G. (2012) Levels and distribution patterns of short chain chlorinated paraffins in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. Environmental Pollution 160(0), 88-94.

Zeng, X., Lin, Z., Gui, H., Shao, W., Sheng, G., Fu, J. et Yu, Z. (2010) Occurrence and distribution of polycyclic aromatic carbons in sludges from wastewater treatment plants in Guangdong, China. Environmental monitoring and assessment 169(1-4), 89-100.

Zgheib, S., Moilleron, R. et Chebbo , G. (2008) Water Pollution IX. Modelling, Monitoring and Management, pp. 235-244, Wit Press.

Zhou, J.L., Liu, R., Wilding, A. et Hibberd, A. (2006) Sorption of Selected Endocrine Disrupting Chemicals to Different Aquatic Colloids. Environmental science & technology 41(1), 206-213.

Zhou, X., Zhang, Y., Shi, L., Chen, J., Qiang, Z. et Zhang, T.C. (2013) Partitioning of Fluoroquinolones on Wastewater Sludge. CLEAN – Soil, Air, Water 41(8), 820-827.

Zietzschmann, F., Altmann, J., Hannemann, C. et Jekel, M. (2015) Lab-testing, predicting, and modeling multi-stage activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. Water Research 83, 52-60.

Zietzschmann, F., Altmann, J., Ruhl, A.S., Dünnbier, U., Dommisch, I., Sperlich, A., Meinel, F. et Jekel, M. (2014a) Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics. Water Research 56(0), 48-55.

Zietzschmann, F., Worch, E., Altmann, J., Ruhl, A.S., Sperlich, A., Meinel, F. et Jekel, M. (2014b) Impact of EfOM size on competition in activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. Water Research 65(0), 297-306.

Zuckerman, J., Reisdorf Robert, P., Ellis Harry, V. et Wilkinson Ralph, R. (1979) Organometals and Organometalloids, pp. 388-424, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.

1 Figures supplémentaires Chapitre 1 : Filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines

Annexe 1 : Raw water concentration of micropollutants in both WWTPs studied

Molecule	Total concentration in raw wastewater (ng/L)					
	PCLS + BF			PS + CAS		
	Campaign 1	Campaign 2	Campaign 3	Campaign 1	Campaign 2	Campaign 3
Pb	15000	15000	13000	12000	ND	234000
Ni	ND	ND	ND	ND	ND	41000
Cu	80000	90000	70000	84000	61000	126000
Zn	260000	180000	180000	187000	139000	354000
Ethylbenzene	ND	ND	800	ND	ND	ND
Toluene	2300	1900	1600	1400	ND	2300
Xylenes	ND	840	1600	ND	7500	960
Dichloroethane	ND	ND	ND	ND	3200	ND
Dichloromethane	5000	4800	ND	ND	ND	5700
Hexachlorobutadiene	ND	ND	ND	ND	2900	ND
Chloroform	2400	1000	2400	940	ND	2000
Tetrachloride carbon	ND	ND	ND	ND	1300	ND
Tetrachloroethylene	5100	4700	5600	650	ND	1400
Trichloroethylene	1100	800	1300	ND	1400	ND
Endrin	0,25	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrin	ND	70	ND	561	902	ND
pp’DDT'	ND	20	ND	ND	ND	ND
Chlorpyrifos	ND	40	30	ND	ND	ND
Trifluralin	ND	ND	10	ND	ND	ND
Atrazine	10	20	ND	20	ND	20
Desethylatrazine	30	ND	10	10	30	ND
Simazine	ND	ND	ND	ND	10	10
Diuron	160	50	30	210	100	70
Isoproturon	30	ND	20	ND	ND	10
Metaldehyde	30	40	30	ND	ND	170
Aminotriazole	420	ND	ND	3200	ND	ND
Glyphosate	ND	80	ND	ND	ND	360
AMPA	1498	830	ND	12937	1997	4500
TBT	68	37	33	11	30	126
Pentachlorophenol	ND	100	ND	ND	ND	ND
4-chloro-3-methylphenol	ND	270	270	ND	ND	4500
4-tert-butylphenol	190	ND	260	70	90	ND
B(a)P	57	36	23	20	1	ND
B(b)Fluo	76	59	33	36	53	66
B(ghi)P	48	29	17	20	53	42
B(k)Fluo	32	18	11	17	29	48
I(cd)P	48	ND	17	20	45	ND

A	16	15	6	7	ND	ND
Napht	164	121	111	111	ND	ND
Fluo	115	109	67	68	45	114
Acyl	45	19	2	11	ND	21
F	37	32	26	13	33	53
P	202	106	72	78	194	179
Pyr	133	150	62	134	139	192
B(a)A	53	38	19	23	ND	ND
Chry	64	47	28	58	82	72
D(ah)A	14	6	6	ND	37	ND
Acen	5	5	2	41	160	27
DEHP	13000	25000	18000	20000	49000	66000
PCB 28	2	3	2	ND	ND	ND
Chloroalkanes	ND	ND	ND	50000	38000	59000
MeP	6287	5200	6559	2022	7086	7380
EtP	2137	2069	2028	762	1911	1834
PrP	2396	2452	2093	958	1785	1893
IsoBuP	78	87	84	57	75	85
BuP	423	384	284	109	271	290
Triclosan	3136	2815	3166	3838	5044	6584
Triclocarban	98	86	102	94	99	110

Molecule	Total concentration in raw wastewater (ng/L) - PCLS + BF				
	Campaign 1	Campaign 2	Campaign 3	Campaign 4	Campaign 5
Nonylphenols	500	987	1051	718	785
Octylphenol	181	261	372	195	233
NP1EO	882	929	1066	918	1012
NP2EO	824	945	1052	883	1013
OP1EO	40	45	54	42	44
OP2EO	25	37	44	34	43
BDE 47	2.2	2.4	2.9	2.6	2.9
BDE 99	3.2	3.6	4.6	3.3	3.7
BDE 100	0.5	0.6	0.8	0.6	0.6
BDE 209	42	76	140	54	ND
	Total concentration in raw wastewater (ng/L) - PS + CAS				
	Campaign 1	Campaign 2	Campaign 3	Campaign 4	Campaign 5
Nonylphenols	1961	4804	4909	3599	ND
Octylphenol	344	559	663	496	ND
NP1EO	5790	10200	10762	10586	ND
NP2EO	2465	4097	5201	4252	ND
OP1EO	532	571	999	866	ND
OP2EO	129	143	256	234	ND
BDE 47	4.6	6.0	6.6	5.7	4.8
BDE 99	5.1	6.6	8.3	6.8	5.3
BDE 100	0.8	1.3	1.6	1.3	0.9
BDE 209	110	162	307	226	ND

ND: Not detected.

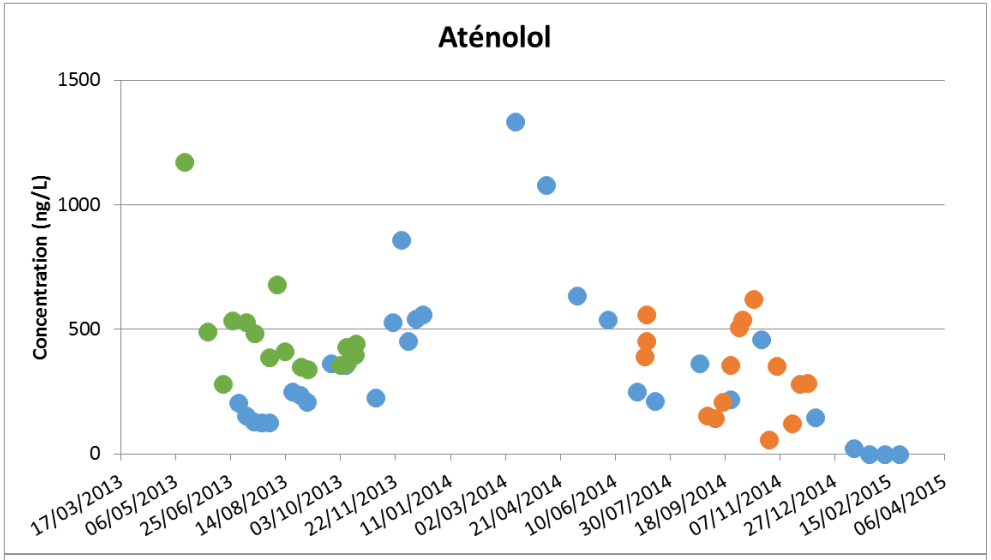
PCLS: physico-chemical lamellar settling; BF: biofiltration; PS: primary settling; CAS: conventional activated sludge.
B(a)P: benzo(a)pyrene ; B(b)Fluo: benzo(b)fluoranthene ; B(ghi)P: benzo(ghi)perylene ; B(k)Fluo: benzo(k)fluoranthene ; I(cd)P: indeno(cd)perylene ; A: anthracene ; Napht: naphthalene ; Fluo: fluoranthene ; Acyl: acenaphtylene; F: fluorene ; P: phenanthrene ; Pyr: pyrene ; B(a)A: benzo(a)anthracene ; Chry: chrysene ; D(ah)A: dibenzo(ah)anthracene ; Acen: acenaphtene ; MeP: methylparaben ; EtP: ethylparaben ; PrP: propylparaben ; IsoBuP: isobutylparaben ; BuP: butylparaben ; NP1EO: nonylphenol monoethoxylate ; NP2EO: nonylphenol diethoxylate ; OP1EO: octylphenol monoethoxylathe ; OP2EO: octylphenol diethoxylate ; BDE 47: tetrabromodiphenyl ether ; BDE 99: pentabromodiphenyl ether; BDE 100: pentabromodiphenyl ether ; BDE 209: decabromodiphenyl ether.

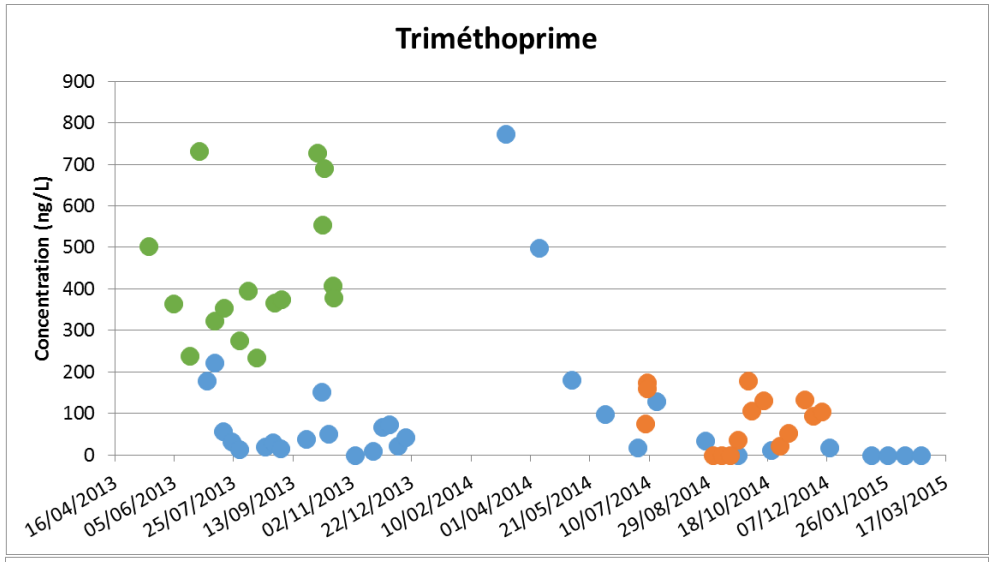
Annexe 2 : Paramètres globaux suivis dans les effluents de STEP avec leurs méthodes analytiques

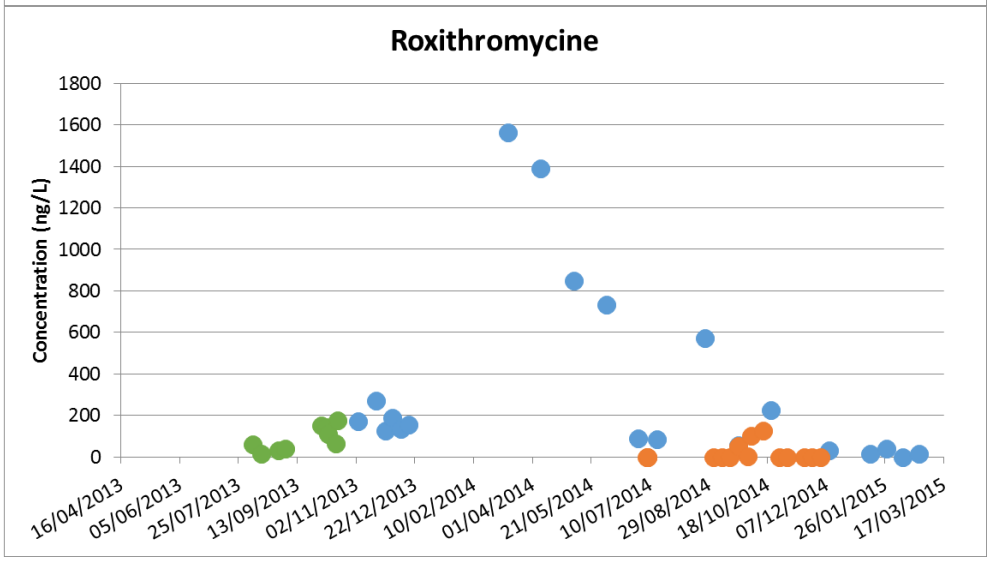
Paramètre[a]	LQ[b]	Standards
UV (cm^{-1} - 254 nm)	-	-
COD (mgC/L)	0,5	NF EN 1484 (T90-102)
DCO (mgO_2/L)	4	NF T90-101 ISO 15705
DBO_5 (mgO_2/L)	0,5	NF EN 1899-2 (T90-103-2)
NH_4^+ (mgN/L)	0,3	NF EN ISO 11732 (T90-080)
NO_2^- (mgN/L)	0,02	NF EN ISO 13395 (T90-012)
NO_3^- (mgN/L)	0,4	NF EN ISO 13395 (T90-012)
NTK (mgN/L)	0,5	NF EN 25663 and 11732
PO_4^{3-} (mgP/L)	0,1	NF EN ISO 15681-2
TP (mgP/L)	0,3	NF EN ISO 6878
MES (mg/L)	2	NF T90-101

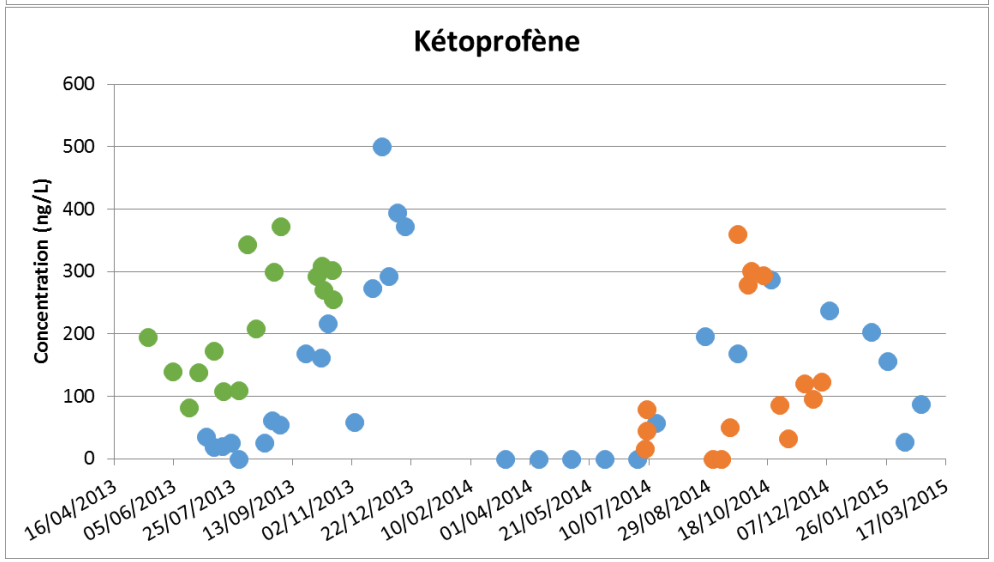
[a] UV = absorbance UV à 254 nm ; COD = carbone organique dissous ; DCO = demande chimique en oxygène ; DBO_5 = demande biologique en oxygène à 5 jours ; NH_4^+ = ammonium ; NO_2^- = nitrite ; NO_3^- = nitrate ; NTK = azote total Kjeldahl ; PO_4^{3-} = orthophosphate ; TP = phosphore total ; MES = matières en suspension.
[b] Limite de quantification.

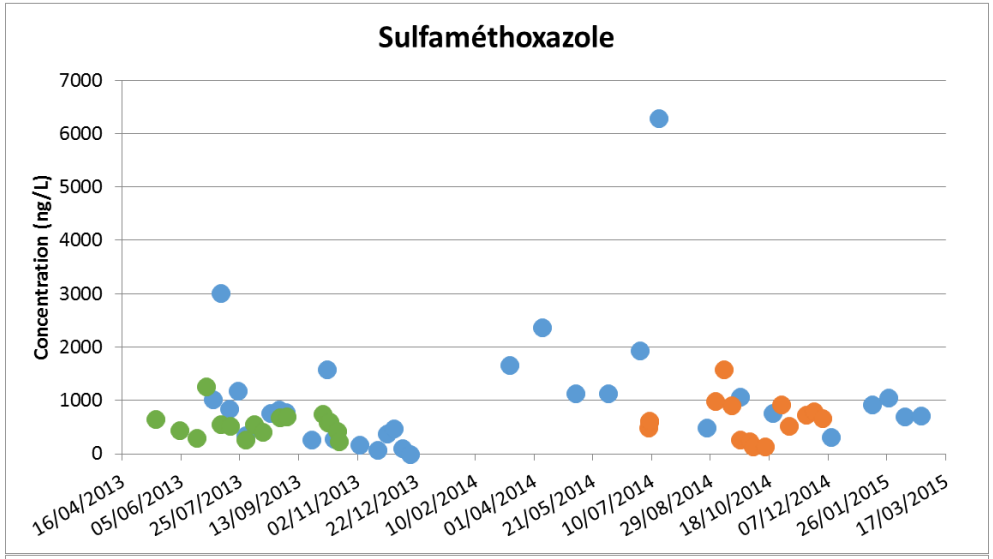
Annexe 3 : Tracé des concentrations observées dans les effluents de STEP par date d'échantillonnage - variations saisonnières

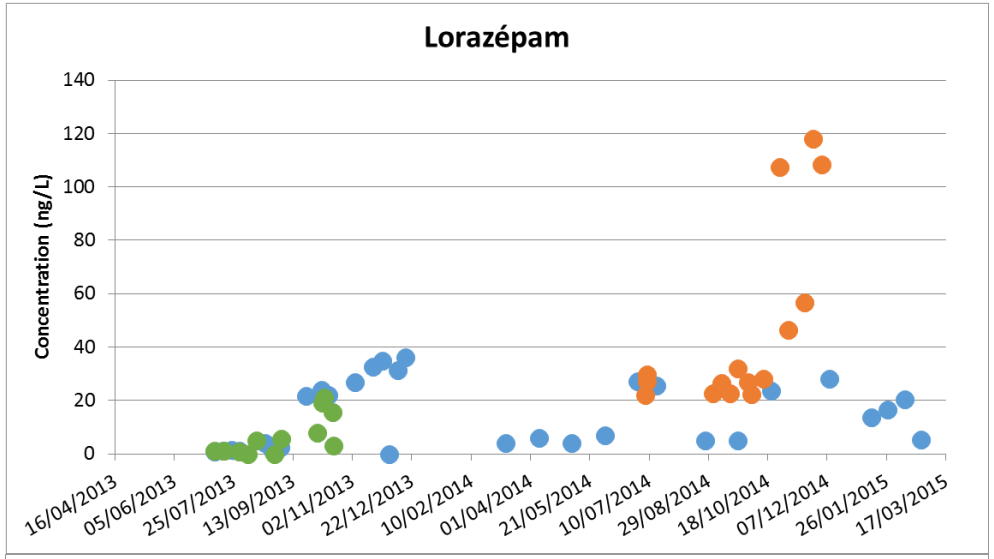


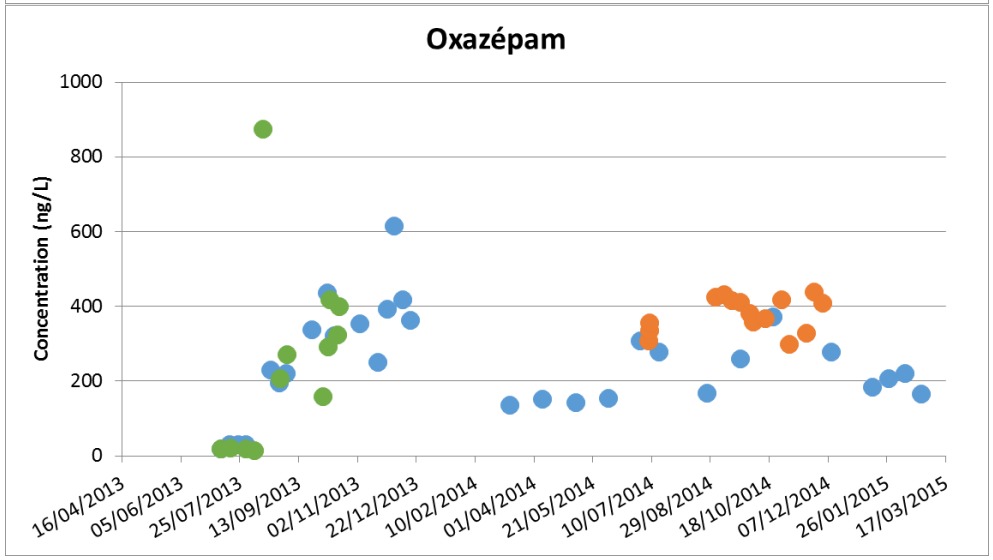


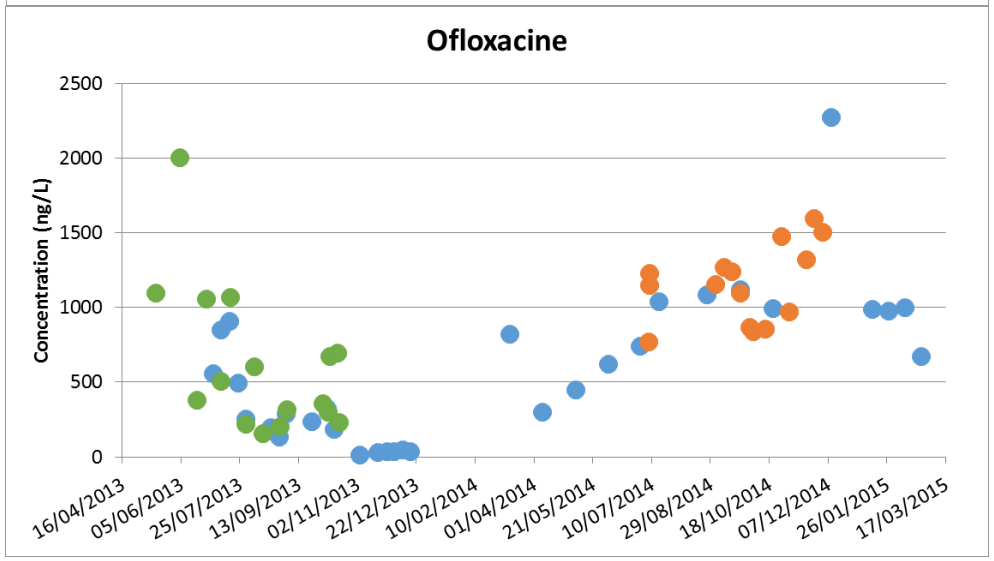


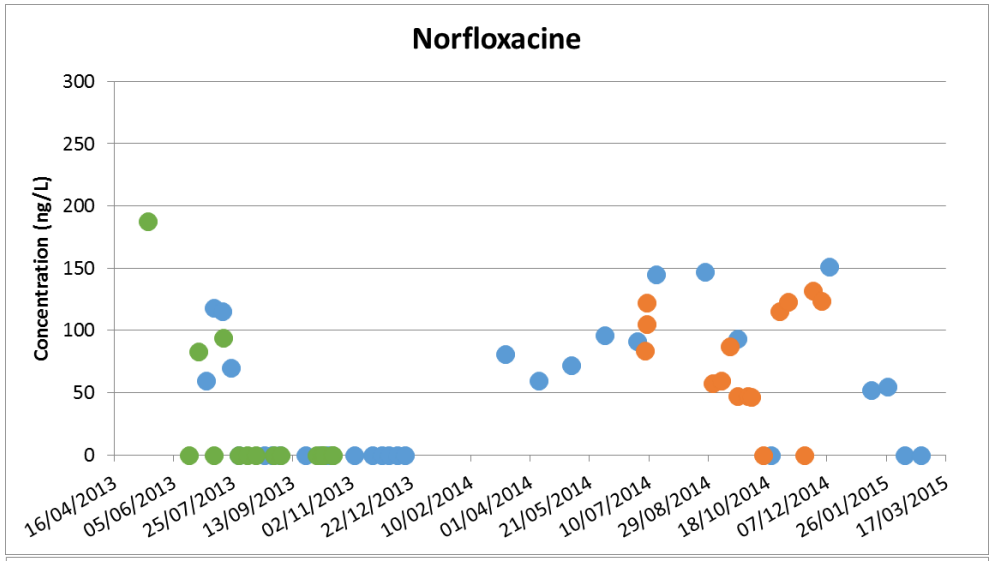


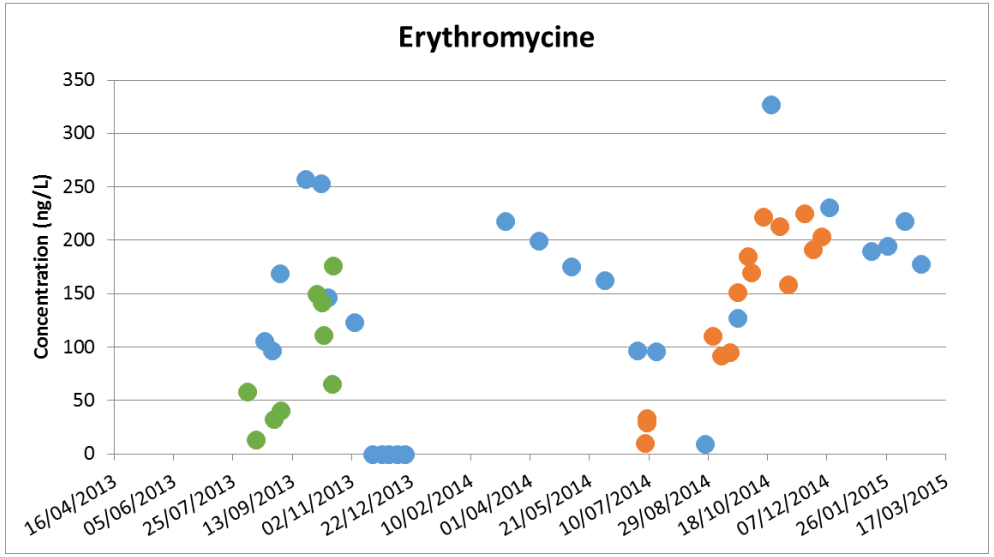

Sulfaméthoxazole
Concentration (ng/L)
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
16/04/2013
05/06/2013
25/07/2013
13/09/2013
02/11/2013
22/12/2013
10/02/2014
01/04/2014
21/05/2014
10/07/2014
29/08/2014
18/10/2014
07/12/2014
26/01/2015
17/03/2015

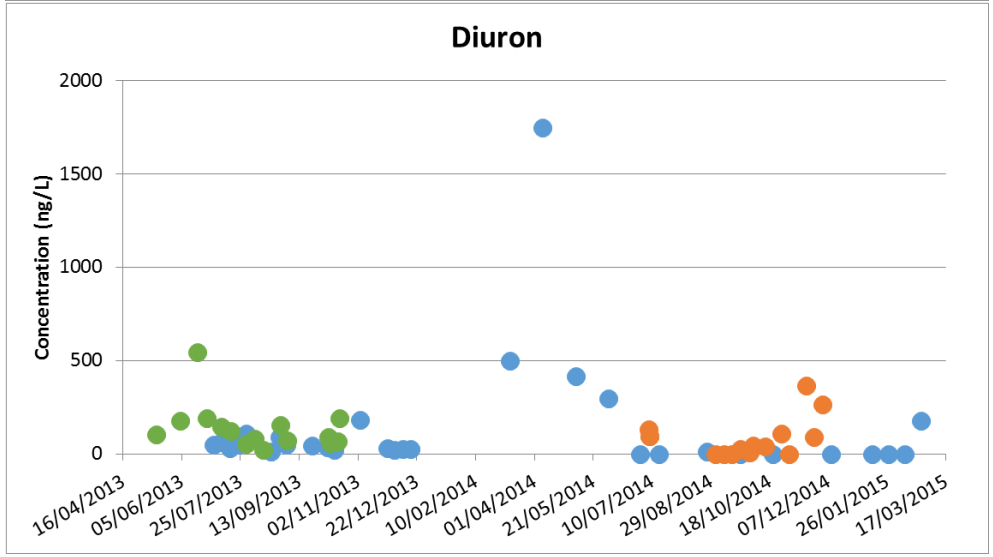

Lorazépam
Concentration (ng/L)
140
120
100
80
60
40
20
0
16/04/2013
05/06/2013
25/07/2013
13/09/2013
02/11/2013
22/12/2013
10/02/2014
01/04/2014
21/05/2014
10/07/2014
29/08/2014
18/10/2014
07/12/2014
26/01/2015
17/03/2015


Oxazépam
Concentration (ng/L)
1000
800
600
400
200
0
16/04/2013
05/06/2013
25/07/2013
13/09/2013
02/11/2013
22/12/2013
10/02/2014
01/04/2014
21/05/2014
10/07/2014
29/08/2014
18/10/2014
07/12/2014
26/01/2015
17/03/2015


Ofloxacine
Concentration (ng/L)
2500
2000
1500
1000
500
0
16/04/2013
05/06/2013
25/07/2013
13/09/2013
02/11/2013
22/12/2013
10/02/2014
01/04/2014
21/05/2014
10/07/2014
29/08/2014
18/10/2014
07/12/2014
26/01/2015
17/03/2015


Norfloxacine
Concentration (ng/L)
300
250
200
150
100
50
0
16/04/2013
05/06/2013
25/07/2013
13/09/2013
02/11/2013
22/12/2013
10/02/2014
01/04/2014
21/05/2014
10/07/2014
29/08/2014
18/10/2014
07/12/2014
26/01/2015
17/03/2015


Erythromycine
Concentration (ng/L)
350
300
250
200
150
100
50
0
16/04/2013
05/06/2013
25/07/2013
13/09/2013
02/11/2013
22/12/2013
10/02/2014
01/04/2014
21/05/2014
10/07/2014
29/08/2014
18/10/2014
07/12/2014
26/01/2015
17/03/2015


Diuron
Concentration (ng/L)
2000
1500
1000
500
0
16/04/2013
05/06/2013
25/07/2013
13/09/2013
02/11/2013
22/12/2013
10/02/2014
01/04/2014
21/05/2014
10/07/2014
29/08/2014
18/10/2014
07/12/2014
26/01/2015
17/03/2015

2 Figures supplémentaires Chapitre 2 : Filières de traitement des boues résiduaires urbaines

Annexe 4 : Information about operation of the three WWTPs studied

	Seine Aval	Seine Centre	Seine Grésillons
Commissioning	1940	1998	2008
WWTP capacity (m^3/day)	1 700 000	240 000	100 000
Primary treatment	Primary settling	Physico-chemical lamellar settling	Physico-chemical lamellar settling
Biological treatment	Activated sludge (carbon) + biofiltration (nitrification + denitrification)	Biofiltration (carbon + nitrification + denitrification)	Biofiltration (carbon + nitrification + denitrification)
Main sludge treatment	Anaerobic digestion Dewatering (sludge cake)	Incineration	Thermal drying
Operation data of the main sludge treatment[1]	$SRT_{digestion}$ = 16 days $T_{digestion}$ = 37°C $T_{dewatering}$ = 200°C $SRT_{dewatering}$ = 45 min $P_{dewatering}$ = 20 bars	SRT > 2 s T = 850°C	SRT = 3 min T = 250°C
Treated sludge production (tons dry matter per year)	55 000	21 000*	8 000

[1]SRT = sludge retention time; T = temperature; P = pressure.

*production of sludge before incineration.

More information about WWTP and treatment processes: www.siaap.fr (in French).

Annexe 5 : The 117 micropollutants studied and their analytical methods

Groups	Pollutant	Method (norm)	LQ (mg/kg DM)	Detected
Organotins	Triphenyltin (TPHT)	GC-PFPD	0.005	Y
	Monobutyltin (MBT)			Y
	Dibutyltin (DBT)			Y
	Tributyltin (TBT)			Y
Organochlorine pesticides	Hexachlorobenzene	GC-MSMS (XP X 33-012)	0.005	N
	Mirex		0.8	N
	α-hexachlorocyclohexane		0.02	N
	β-hexachlorocyclohexane		0.01	N
	γ-hexachlorocyclohexane		0.003	N

	δ-hexachlorocyclohexane		0.01	N
	Heptachlor		0.05	N
	Aldrin			N
	Dieldrin		0.001	N
	op'DDE		0.003	N
	pp'DDE			N
	op'DDD		0.005	N
	pp'DDD			N
	op'DDT			N
	pp'DDT			N
	Endrin		0.002	N
	Chlordane		0.005	N
	Endosulfan-α			N
	Endosulfan-β			N
	Toxaphene		0.4	N
	Chlordecone		0.01	Y
	Isodrin		0.005	N
Organophosphorus pesticides	Chlorpyrifos ethyl	GC-MSMS (XP X 33-012)	0.02	N
	Chlorfenvinphos			N
Nitrogenous herbicides	Trifluraline	GC-MSMS (XP X 33-012)	0.02	N
	Atrazine			N
Urea pesticides	Isoproturon	GC-MSMS (XP X 33-012)	0.02	N
	Diuron			N
	Linuron			N
	Chlortoluron		0.05	N
Various herbicides	MCPA	GC-MSMS (XP X 33-012)	0.05	N
	Oxadiazon		0.02	N
	Alachlor			N
VOCs	Hexachlorobutadiene	GC-ECD (NF ISO 15009)	0.02	N
	Chloroprene			N
	Allyl chloride			N
	Hexachloroethane			N
	Vinyl chloride			N
	1,1-dichloroethylene			N
	Dichloromethane			N
	1,2-dichloroethylene			N
	1,1-dichloroethane			N
	Chloroform			N
	Carbon tetrachloride			N
	1,2-dichloroethane			N
	Trichloroethylene			N
	1,1,2-trichloroethane			N
	Tetrachloroethylene			N
	1,1,2,2-tetrachloroethane			N
	1,1,1-trichloroethane			N
Benzene based products	Benzene	GC-ECD (NF ISO 15009)	0.02	N
	Toluene			N
	Ethylbenzene			N
	Xylenes			N
	Monochlorobenzene			N
	1,2-dichlorobenzene			N
	1,3-dichlorobenzene			N
	1,4-dichlorobenzene			N
	1,2,3-trichlorobenzene			N
	1,2,4-trichlorobenzene			N
	1,3,5-trichlorobenzene			N
	Isopropylbenzene			N
	1,2,4,5-tetrachlorobenzene	GC-MSMS		N

	Pentachlorobenzene	(XP X 33-012)		N
Nitrobenzenes	1-chloro-2-nitrobenzene	GC-MSMS (XP X 33-012)	0.05	N
	1-chloro-3-nitrobenzene			N
	1-chloro-4-nitrobenzene			N
Phenolic compounds	2-chlorophenol	GC-MSMS (XP X 33-012)	0.02	N
	3-chlorophenol			N
	4-chlorophenol			Y
	2,4-dichlorophenol			N
	2,4,5-trichlorophenol			N
	2,4,6-trichlorophenol			N
	Pentachlorophenol			N
	4-chloro-3-methylphenol			N
Phtalates	Di(2-ethylexyl) phthalate (DEHP)	GC-MSMS (XP X 33-012)	0.05	Y
Alkylphenols	Nonylphenols (NP)	GC-MSMS (XP X 33-012)	0.01	Y
	Nonylphenol monoethoxylate (NP1EO)			Y
	Nonylphenol diethoxylate (NP2EO)			Y
	Octylphenol (OP)			Y
	Octylphenol monoethoxylate (OP1EO)			Y
	Octylphenol diethoxylate (OP2EO)			Y
PBDEs	BDE 28	GC-MSMS (XP X 33-012/ Isotopic Dilution)	0.05	N
	BDE 47			N
	BDE 99			N
	BDE 100			N
	BDE 153			N
	BDE 154			N
	BDE 183			N
	BDE 205			Y
	BDE 209			Y
Other organic compounds	Chloroalkanes C10-C13	GC-MSMS (XP X 33-012)	0.01	N
	Tributylphosphate		0.02	Y
	Hexachlorocyclopentadiene		0.01	Y
PAHs	Benzo(b)fluoranthene	GC-MSMS (NF ISO 17993)	0.04	Y
	Benzo(a)pyrene		0.1	Y
	Fluoranthene			Y
	Benzo(k)fluoranthene		0.04	Y
	Benzo(ghi)perylene		0.2	Y
	Indeno(123cd)pyrene		0.1	Y
PCBs	PCB 28	GC-MSMS (XP X 33-012)	0.01	N
	PCB 52			Y
	PCB 101			Y
	PCB 118			Y
	PCB 138			Y
	PCB 153			Y
	PCB 180			Y
Metals	Zinc (Zn)	ICP-AES (NF EN ISO 11885)	20	Y
	Lead (Pb)		20	Y
	Nickel (Ni)		20	Y
	Copper (Cu)		20	Y
	Chrome (Cr)		20	Y
	Cadmium (Cd)		5	Y

Annexe 6 : Contents of the detected micropollutants (n=35) in treated sludges

Compounds detected (n=35)	Content (in mg/kg DM) min - max *mean* Digested sludge	Centrifuged sludge	Thermally dried sludge	Sludge cake
TPHT	<0.005	<0.005	0.005 - 0.009 *0.006*	<0.005
DBT	0.15 - 0.20 *0.18*	0.028 - 0.044 *0.034*	0.021 - 0.050 *0.041*	0.005 - 0.044 *0.022*
MBT	0.063 - 0.100 *0.087*	0.013 - 0.060 *0.036*	0.008 - 0.036 *0.025*	0.005 - 0.110 *0.055*
TBT	0.010 - 0.011 *0.011*	0.005 - 0.007 *0.005*	0.005 - 0.012 *0.007*	0.005 - 0.023 *0.011*
Chlordecone	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
4-chlorophenol	0.05	<0.05	<0.05	<0.05
DEHP	0.210 - 0.360 *0.260*	0.064 - 0.620 *0.324*	0.450 - 1.5 *0.740*	0.050 - 1.5 *0.613*
NP	0.490 - 16.0 *5.66**	0.470 - 2.70 *1.28*	0.190 - 50.0 *9.11**	0.220 - 15.0 *6.16*
NP1EO	0.310 - 4.10 *1.59**	0.220 - 0.940 *0.587*	0.065 - 31.0 *5.52**	0.067 - 3.20 *1.37*
NP2EO	0.036 - 0.220 *0.102*	0.010 - 0.093 *0.043*	0.010 - 0.079 *0.033*	0.010 - 0.210 *0.073*
OP	0.051 - 1.90 *0.668**	0.031 - 0.065 *0.045*	0.015 - 4.20 *0.764**	0.016 - 1.80 *0.600*
OP1EO	0.024 - 0.210 *0.087*	0.018 - 0.074 *0.041*	0.010 - 1.50 *0.273**	<0.010 - 0.280 *0.124*
OP2EO	<0.010 - 20 *20*	<0.010	0.010 - 0.011 *0.010*	<0.010 - 0.023 *0.014*
Tributylphosphate	0.17 - 0.23 *0.21*	0.02 - 0.03 *0.02*	0.02	0.02 - 0.36 *0.12*
Hexachlorocyclopentadiene	<0.01	0.01 - 0.04 *0.02*	<0.01	<0.01
BDE 209	0.05	0.05 - 0.38 *0.14*	0.05 - 0.11 *0.06*	0.05 - 0.24 *0.11*
BDE 205	<0.05	<0.05	<0.05	0.05 - 0.24 *0.08*
Fluoranthene	0.28 - 0.37 *0.34*	<0.20 - 0.44 *0.31*	<0.20 - 0.26 *0.25*	0.010 - 0.017 *0.012*
Benzo(b)fluoranthene	0.12 - 0.20 *0.17*	0.10 - 0.21 *0.14*	<0.10 - 0.15 *0.14*	0.29 - 0.80 *0.43*
Benzo(k)fluoranthene	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Benzo(a)pyrene	<0.20	<0.20	<0.20	0.23 - 0.62 *0.34*

Benzo(ghi)perylene	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
Indeno(123cd)pyrene	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
Σ6 PAHs [1]	0.56 - 0.65 *0.59*	<0.55 - 0.65 <0.55	<0.55	1.69 - 2.98 *2.19*
PCB 52	<0.010	<0.010	<0.010	39.1 - 48.0 *41.9*
PCB 101	<0.010	<0.010	<0.010	422 - 732 *649*
PCB 118	<0.010	<0.010	<0.010	0.010 - 0.022 *0.016*
PCB 138	<0.010	<0.010	<0.010	34 - 61 *53*
PCB 153	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010 - 0.260 *0.079*
PCB 180	<0.010	<0.010	<0.010	0.013 - 0.053 *0.037*
Σ7 PCBs [2]	<0.070	<0.070	<0.180	0.074 - 0.220 *0.161*
Zn	1033 - 1071 *1054*	613 - 1392 *953*	560 - 842 *719*	1072 - 1905 *1666*
Cu	411 - 424 *417*	260 - 310 *697*	284 - 342 *307*	<20 - 34 *30*
Pb	84.0 - 88.0 *86.0*	57.0 - 114 *76.6*	47.5 - 65.4 *55.9*	94.0 - 167 *142*
Cr	30.0 - 35.0 *32.7*	26.0 - 40.0 *29.7*	26.2 - 33.1 *28.6*	0.010 - 0.036 *0.028*
Ni	21.0 - 22.0 *21.7*	10.0 - 14.2 *11.7*	15.3 - 25.6 *18.8*	0.67 - 0.99 *0.81*
Cd	<8.3	<5.0	<5.0	0.011 - 0.045 *0.029*

* One sample with very high value compared to the others was found.

[1] Σ6 PAHs = Fluoranthene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Benzo(ghi)perylene and Indeno(cd)pyrene.

[2] Σ7 PCBs = PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180.

Annexe 7 : Complete list of the monitored compounds and their LD/LQ

Pollutant	Sludge		Water	Pollutant	Sludge		Water
	LD	LQ	LQ		LD	LQ	LQ
	(µg/kg DM)		(ng/L)		(µg/kg DM)		(ng/L)
Acetaminophen	3	9	8	C12	10 440		
Azithromycin	1	3	207	C13	7 740		
Carbamazepine	0.3	1	59				
Cefoperazone	1	5	2 711	Naphthalene	20		10
Ciprofloxacin		50	392	Fluorene	20		10
Domperidone	1	3	25	Phenanthrene	20		10
Escitalopram	1	4	112	Anthracene	20		10
Glybencyclamide	2	8	61	Fluoranthene	20		10
Ivermectine	2	6	163	Pyrene	20		10
Lidocaine	0.3	1	150	Benzo[*a*]anthracene	20		10
Loratadine	1.5	4	328	Chrysene	20		10
Miconazole	1	4	490	Benzo[*b*]fluoranthene	20		10
Norfloxacin		50	21	Benzo[*k*]fluoranthene	20		10
Ofloxacin		50	99	Benzo[*a*]pyrene	20		10

Propranolol	1	4	180	Dibenzo[*a*]anthracene	20	10
Sulfamethoxazole	1	4	82	Benzo[*ghi*]perylene	20	10
Tramadol	1	4	500	Indeno[*123-cd*]pyrene	20	10
Verapamil	1	4	24			
				PCB 18	8	
Estrone				PCB 28	8	
Estriol				PCB 33	8	
17-β-estradiol				PCB 44	8	
17-α-ethinylestradiol				PCB 52	8	
				PCB 70	8	
PFOA	1	4	2	PCB 101	8	
PFOS	10	30	19	PCB 105	8	
				PCB 118	8	
NP		40		PCB 128	8	
NP1EO		40		PCB 138	8	
NP2EO		40		PCB 153	8	
OP		10	50	PCB 170	8	
				PCB 180	8	
BBP		10	50	PCB 187	8	
DEHP		10	50	PCB 194	8	
DEP		10	50	PCB 195	8	
DnBP		10	50	PCB 199	8	
				PCB 206	8	
C10		5 180		PCB 209	8	
C11		12 710				

Annexe 8 : Micropollutant contents in sludges from Paris STPs

Mean ± SD Min - Max *(N)*	RS Raw sludge	DS Digested sludge	CS Centrifuged sludge	TS Thermally dried sludge	SC Sludge cake
Pharmaceuticals (µg/kg DM)					
Acetaminophen (analgesic)	90.9 ± 72.3 11.5 - 258.5 *(14/14)*	87.6 5.9 - 225.4 *(4/7)*	38.6 ± 24.6 2.6 - 81.3 *(13/13)*	47.6 ± 25.9 22.1 - 84.1 *(6/6)*	65.4 ± 37.6 39.2 - 127.0 *(6/7)*
Azithromycin (antibiotic)	349.6 87.6 - 586.5 *(3/14)*	- - *(0/7)*	148.6 ± 361.2 1.0 - 886.0 *(6/13)*	- 560.4 - 647.9 *(2/6)*	21.2 1.3 - 58.8 *(3/7)*
Carbamazepine (anticonvulsant)	189.5 ± 162.4 13.7 - 420.8 *(11/14)*	374.6 71.3 - 549.9 *(3/7)*	35.6 ± 12.3 11.8 - 48.0 *(8/13)*	122.8 5.7 - 493.8 *(5/6)*	22.4 ± 9.4 12.5 - 39.3 *(6/7)*
Cefoperazone (anticonvulsant)	3.6 1.1 - 6.1 *(5/14)*	- - *(0/7)*	- 1.2 - 2.6 *(2/13)*	- - *(0/6)*	- 10.5 *(1/7)*
Ciprofloxacin (antibiotic)	12858 ± 9269 3247 - 39442 *(14/14)*	19215 ± 14718 4510 - 38456 *(6/6)*	19035 ± 23919 1018 - 82439 *(13/13)*	6077 ± 3407 242 - 9631 *(6/6)*	7438 ± 2346 4394 - 10364 *(7/7)*
Domperidone (antiemetic)	427.0 ± 578.0 58.9 - 1947.8 *(13/14)*	- 3.7 *(1/7)*	311.5 ± 316.6 52.4 - 1066.8 *(9/13)*	730.3 530.7 - 1033.7 *(3/6)*	159.7 13.4 - 511.9 *(4/7)*
Escitalopram (antidepressant)	786.0 ± 1172.2 22.2 - 3038.0 *(11/14)*	- 157.7 *(1/7)*	96.4 ± 103.1 24.7 - 279.6 *(7/13)*	1045.7 69.3 - 3714.5 *(4/6)*	11.0 4.3 - 22.1 *(3/7)*
Glybencyclamide (antidiabetic)	- 72.5 - 176.2 *(2/14)*	- - *(0/7)*	2430.7 ± 3073.4 28.0 - 7217.6 *(6/13)*	- 23.4 - 157.8 *(2/6)*	- - *(0/7)*
Ivermectine (antiparasitic)	- 6.8 - 41.5 *(2/14)*	- - *(0/7)*	- - *(0/13)*	- - *(0/6)*	- 105.7 - 167.8 *(2/7)*
Lidocaine	77.9 ± 73.2	-	1.9 ± 0.6	36.1	9.5

(anesthetic)	1.1 - 160.7 *(8/14)*	2.7 - 4.3 *(2/7)*	0.8 - 2.5 *(6/13)*	3.4 - 92.8 *(3/6)*	5.9 - 12.8 *(5/7)*
Loratadine (histamine antagonist)	66.1 ± 61.1 22.3 - 181.7 *(6/14)*	- 3.7 - 4.0 *(2/7)*	261.8 ± 492.7 4.5 - 1375.1 *(7/13)*	39.5 26.3 - 48.5 *(3/6)*	929.4 30.8 - 1397.3 *(3/7)*
Miconazole (antimycotic)	278.0 ± 488.7 51.5 - 1381.6 *(7/14)*	415.0 218.3 - 560.8 *(3/7)*	349.8 ± 405.1 77.1 - 1061.6 *(6/13)*	- 97.4 - 138.1 *(2/6)*	- 39.0 *(1/7)*
Norfloxacin (antibiotic)	6049 ± 3098 2333 - 10785 *(14/14)*	6639 ± 2499 2831 - 9086 *(6/6)*	9329 ± 12901 1619 - 50315 *(13/13)*	3610 ± 1958 1109 - 7006 *(6/6)*	4278 ± 1843 537 - 5925 *(7/7)*
Ofloxacin (antibiotic)	6712 ± 3770 2637 - 16619 *(14/14)*	8743 ± 4587 3119 - 14269 *(6/6)*	29699 ± 65669 2261 - 232016 *(13/13)*	5360 ± 5468 746 - 16095 *(6/6)*	6946 ± 3549 1584 - 11995 *(7/7)*
Propranolol (beta blocker)	356.4 ± 346.2 18.0 - 886.4 *(11/14)*	- 20.0 - 192.8 *(2/7)*	45.3 ± 16.4 19.0 - 70.6 *(9/13)*	371.0 67.6 - 1241.5 *(4/6)*	34.5 6.8 - 102.9 *(5/7)*
Sulfamethoxazole (antibiotic)	106.7 ± 159.2 1.4 - 388.1 *(5/14)*	- - *(0/7)*	- 2.8 *(1/13)*	- - *(0/6)*	34.0 3.7 - 51.2 *(3/7)*
Tramadol (analgesic)	372.3 ± 437.3 17.7 - 1661.4 *(13/14)*	- 3.1 - 9.0 *(2/7)*	77.2 ± 81.3 12.5 - 281.0 *(10/13)*	135.2 9.5 - 291.4 *(4/6)*	113.1 ± 142.5 6.8 - 395.7 *(6/7)*
Verapamil (blood pressure regulator)	424.0 ± 517.5 40.0 - 1654.2 *(12/14)*	- 139.3 - 408.9 *(2/7)*	60.5 ± 36.6 22.8 - 121.6 *(8/13)*	364.3 127.7 - 597.7 *(3/6)*	- 128.7 *(1/7)*
Perfluorinated acids (µg/kg DM)					
PFOA	31 ± 19 16 - 69 *(7/14)*	- 10 - 19 *(2/6)*	24 8 - 43 *(4/13)*	- - *(0/6)*	- 4 - 5 *(2/7)*
PFOS	361 ± 350 13 - 1241 *(14/14)*	102 ± 91 35 - 228 *(6/6)*	431 ± 521 15 - 1742 *(13/13)*	87 ± 81 27 - 239 *(6/6)*	237 ± 259 42 - 680 *(7/7)*
Alkylphenols (µg/kg DM)					
OP	247 ± 224 71 - 744 *(7/7)*	435 304 - 653 *(4/4)*	591 ± 305 162 - 1006 *(6/6)*	392 162 - 659 *(3/3)*	743 407 - 1384 *(3/3)*
NP	1555 ± 413 1110 - 2390 *(14/14)*	4388 ± 692 3310 - 5030 *(6/6)*	2132 ± 1144 1170 - 5100 *(13/13)*	2397 ± 1036 1500 - 4220 *(6/6)*	11537 ± 4303 7600 - 19070 *(7/7)*
NP1EO	2129 ± 1117 790 - 4160 *(14/14)*	3078 ± 553 2350 - 3880 *(6/6)*	3005 ± 1259 1360 - 5810 *(13/13)*	2885 ± 1325 870 - 4250 *(6/6)*	5980 ± 1280 3720 - 7750 *(7/7)*
NP2EO	963 ± 522 360 - 1750 *(9/14)*	1145 ± 430 600 - 1760 *(6/6)*	853 ± 560 340 - 1750 *(6/13)*	273 150 - 430 *(3/6)*	1020 900 - 1260 *(3/7)*
Σ NPEOs	4504 ± 894 3150 - 5680 *(7/7)*	8908 7160 - 10670 *(4/4)*	5968 ± 2225 3700 - 9630 *(6/6)*	6070 5150 - 7340 *(3/3)*	14797 14430 - 15060 *(3/3)*
LAS - Linear Alkylbenzene Sulfonate (mg/kg DM)					
C10	192.0 ± 62.0 88.6 - 273.3 *(13/13)*	217.7 ± 57.4 138.7 - 310.1 *(6/6)*	259.5 ± 61.4 157.0 - 366.6 *(13/13)*	276.5 ± 35.4 211.0 - 312.4 *(6/6)*	323.9 ± 40.8 264.1 - 383.1 *(7/7)*
C11	1155.8 ± 408.2 572.4 - 1991.5 *(13/13)*	1231.7 ± 280.5 750.9 - 1557.0 *(6/6)*	1800.7 ± 700.8 999.9 - 3630.1 *(13/13)*	1807.1 ± 266.4 1363.6 - 2108.4 *(6/6)*	2251.9 ± 292.2 1781.0 - 2688.3 *(7/7)*
C12	1357.2 ± 325.0 611.7 - 1761.5 *(13/13)*	1798.3 ± 415.0 1033.7 - 2114.9 *(6/6)*	2308.9 ± 1149.7 1430.6 - 5433.1 *(13/13)*	2755.1 ± 317.1 2344.4 - 3273.0 *(6/6)*	2694.2 ± 325.7 2351.3 - 3254.8 *(7/7)*
C13	1047.4 ± 307.5 478.4 - 1623.6	1586.2 ± 378.3 827.2 - 1835.6	1956.6 ± 1058.1 963.5 - 4230.5	2694.2 ± 325.7 2351.3 - 3254.8	3004.2 ± 276.6 2740.5 - 3401.5

	(13/13)	*(6/6)*	*(13/13)*	*(6/6)*	*(7/7)*
Σ LAS	3752.3 ± 975.8 1776.4 - 5491.1 *(13/13)*	4834.0 ± 1104.7 2750.4 - 5754.0 *(6/6)*	6637.9 ± 2885.7 764.0 - 12798.7 *(13/13)*	6553.5 ± 2893.7 764.0 - 8747.0 *(6/6)*	8859.2 ± 839.5 7684.2 - 9900.8 *(7/7)*
Phthalates (µg/kg DM)					
DEHP	37139 ± 13689 8069 - 50839 *(7/7)*	57792 43410 - 71604 *(4/4)*	68767 ± 28079 36514 - 105536 *(6/6)*	85420 60488 - 105536 *(3/3)*	70379 65222 - 77623 *(3/3)*
DEP	60 ± 23 35 - 91 *(7/7)*	52 29 - 82 *(4/4)*	115 ± 37 58 - 163 *(6/6)*	142 118 - 163 *(3/3)*	- <LQ - 45 *(1/3)*
DnBP	231 ± 90 145 - 400 *(7/7)*	110 60 - 149 *(4/4)*	308 ± 171 141 - 496 *(6/6)*	155 141 - 170 *(3/3)*	- <LQ - 109 *(1/3)*
BBP	992 ± 803 212 - 2131 *(7/7)*	352 232 - 470 *(4/4)*	1213 ± 666 499 - 1946 *(6/6)*	617 499 - 689 *(3/3)*	- <LQ *(0/3)*
PAHs - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (µg/kg DM)					
Fluorene	35.2 ± 15.7 19.2 - 65.2 *(13/13)*	102.6 ± 13.0 89.6 - 118.5 *(6/6)*	53.3 ± 16.5 29.6 - 78.0 *(13/13)*	31.3 ± 8.1 23.6 - 46.3 *(6/6)*	186.4 ± 41.8 137.4 - 247.3 *(7/7)*
Phenanthrene	211.2 ± 108.4 84.8 - 479.2 *(13/13)*	479.6 ± 48.5 422.5 - 541.3 *(6/6)*	256.7 ± 88.5 149.0 - 467.6 *(13/13)*	223.2 ± 55.1 142.4 - 295.4 *(6/6)*	710.3 ± 141.8 520.5 - 948.1 *(7/7)*
Anthracene	17.7 ± 13.0 7.1 - 50.4 *(12/13)*	23.1 ± 9.8 13.3 - 38.6 *(6/6)*	25.8 ± 12.9 13.2 - 52.0 *(12/13)*	13.9 ± 6.5 9.1 - 25.3 *(6/6)*	59.6 ± 29.7 25.0 - 93.9 *(7/7)*
Fluoranthene	213.4 ± 153.5 61.4 - 651.4 *(13/13)*	329.3 ± 86.7 193.8 - 424.5 *(6/6)*	291.0 ± 155.6 115.1 - 596.4 *(12/13)*	214.2 ± 82.6 127.0 - 371.3 *(6/6)*	558.0 ± 192.5 327.7 - 821.0 *(7/7)*
Pyrene	256.5 ± 144.8 99.9 - 637.3 *(13/13)*	35.2 ± 15.7 545.6 - 83.8 *(6/6)*	309.2 ± 147.7 106.3 - 607.8 *(13/13)*	344.9 ± 111.6 182.5 - 462.9 *(6/6)*	880.5 ± 146.1 686.5 - 1075.1 *(7/7)*
Benzo[*a*]Anthracene	130.9 ± 66.9 51.9 - 286.9 *(13/13)*	292.0 ± 38.6 233.1 - 337.7 *(6/6)*	165.2 ± 69.7 21.9 - 270.7 *(13/13)*	192.3 ± 48.3 124.2 - 253.0 *(6/6)*	484.2 ± 60.2 384.7 - 564.8 *(7/7)*
Chrysene	146.1 ± 82.9 76.0 - 359.2 *(13/13)*	301.0 ± 97.9 137.3 - 421.8 *(6/6)*	176.2 ± 70.1 91.9 - 325.7 *(12/13)*	183.1 ± 33.2 138.3 - 221.0 *(6/6)*	487.4 ± 130.9 296.2 - 652.9 *(7/7)*
Benzo[*b*]Fluoranthene	97.2 ± 80.5 33.8 - 311.5 *(13/13)*	207.1 ± 105.4 65.2 - 346.4 *(6/6)*	127.8 ± 75.8 45.5 - 282.4 *(12/13)*	139.2 ± 46.7 96.7 - 224.0 *(6/6)*	307.5 ± 113.3 178.5 - 458.6 *(7/7)*
Benzo[*k*]Fluoranthene	52.5 ± 41.8 21.1 - 170.7 *(13/13)*	101.0 ± 36.1 54.0 - 144.7 *(6/6)*	68.7 ± 39.7 10.6 - 137.0 *(13/13)*	70.3 ± 23.4 44.6 - 97.2 *(6/6)*	148.8 ± 52.7 68.1 - 222.1 *(7/7)*
Benzo[*a*]Pyrene	87.2 ± 66.7 37.6 - 280.5 *(13/13)*	184.7 ± 58.4 96.4 - 254.2 *(6/6)*	103.5 ± 60.8 7.5 - 219.2 *(13/13)*	118.5 ± 36.0 71.4 - 167.0 *(6/6)*	251.9 ± 64.6 154.4 - 343.7 *(7/7)*
Dibenzo[*a*]Anthracene	11.0 ± 12.6 2.1 - 50.6 *(13/13)*	16.1 ± 7.4 8.9 - 29.5 *(6/6)*	13.8 ± 11.6 4.0 - 49.3 *(13/13)*	13.4 7.3 - 21.0 *(5/6)*	61.1 ± 110.0 15.2 - 310.5 *(7/7)*
Benzo[*ghi*]Perylene	90.9 ± 60.1 19.5 - 240.8 *(13/13)*	224.4 ± 70.9 123.6 - 339.4 *(6/6)*	107.3 ± 61.6 21.5 - 208.6 *(13/13)*	131.3 ± 45.9 73.0 - 195.1 *(6/6)*	247.7 ± 122.4 18.7 - 406.6 *(7/7)*
Indeno[*123-cd*]Pyrene	93.7 ± 72.2 19.0 - 282.3 *(13/13)*	187.3 ± 70.3 102.3 - 290.1 *(6/6)*	100.6 ± 61.8 11.7 - 219.9 *(13/13)*	95.8 ± 59.9 16.7 - 160.2 *(6/6)*	258.0 ± 72.2 151.1 - 381.6 *(7/7)*
Σ 6 PAHs *	634.8 ± 459.6 256.4 - 1937.2 *(13/13)*	1233.8 ± 395.4 635.3 - 1636.7 *(6/6)*	766.6 ± 436.2 51.3 - 1663.5 *(13/13)*	769.3 ± 253.8 441.5 - 1164.7 *(6/6)*	1772.0 ± 510.8 1061.0 - 2633.6 *(7/7)*
Σ 13 PAHs	1438.2 ± 866.2 659.8 - 3832.0	2990.2 ± 637.6 2004.5 - 3730.0	1753.9 ± 1022.0 424.6 - 3480.5	1768.9 ± 459.7 1097.1 - 2315.3	4641.0 ± 1022.0 3126.5 - 6084.4

	(13/13)	*(6/6)*	*(13/13)*	*(6/6)*	*(7/7)*
PCBs - Polychlorobiphenyls (µg/kg dm)					
PCB 28	52.8 ± 20.8 27.1 - 87.9 *(6/6)*	- 63.7 - 67.7 *(2/2)*	129.7 ± 113.9 39.6 - 342.4 *(7/7)*	34.4 28.6 - 38.3 *(3/3)*	219.6 57.4 - 474.9 *(5/5)*
PCB 52	92.3 ± 26.4 53.9 - 127.5 *(6/6)*	- 110.8 - 134.0 *(2/2)*	242.1 ± 183.4 73.4 - 546.3 *(7/7)*	63.0 52.9 - 68.8 *(3/3)*	385.2 94.8 - 903.0 *(5/5)*
PCB 101	109.1 ± 37.8 55.2 - 156.9 *(6/6)*	- 193.5 - 212.5 *(2/2)*	202.4 ± 149.4 79.6 - 479.2 *(7/7)*	69.8 64.2 - 76.5 *(3/3)*	506.5 247.0 - 1117.9 *(5/5)*
PCB 118	48.5 ± 16.1 27.2 - 69.3 *(6/6)*	- 76.1 - 83.1 *(2/2)*	86.1 ± 57.6 34.0 - 171.1 *(7/7)*	34.1 30.1 - 38.4 *(3/3)*	210.9 107.7 - 483.9 *(5/5)*
PCB 138	84.3 ± 88.4 24.3 - 259.7 *(6/6)*	- 286.2 - 296.9 *(2/2)*	75.6 ± 50.4 28.0 - 136.0 *(7/7)*	18.9 14.7 - 24.1 *(3/3)*	619.3 124.5 - 1600.1 *(5/5)*
PCB 153	102.6 ± 85.7 32.9 - 268.3 *(6/6)*	- 401.8 - 418.6 *(2/2)*	99.8 ± 55.3 45.4 - 165.8 *(7/7)*	47.9 44.8 - 53.1 *(3/3)*	782.1 151.5 - 1840.3 *(5/5)*
PCB 180	69.6 ± 91.6 13.1 - 253.3 *(6/6)*	- 271.5 - 291.2 *(2/2)*	26.8 ± 12.3 14.7 - 46.2 *(7/7)*	18.9 14.7 - 24.1 *(3/3)*	374.8 21.9 - 567.2 *(5/5)*
Σ 7 PCBs **	575.9 ± 337.7 235.8 - 1205.9 *(6/6)*	- 1403.7 - 1503.9 *(2/2)*	862.5 ± 604.3 319.3 - 1836.9 *(7/7)*	302.8 268.9 - 335.4 *(3/3)*	3098.5 1604.1 - 6987.1 *(5/5)*
Σ 13 PCBs ***	263.3 ± 83.9 150.8 - 398.2 *(6/6)*	- 473.6 - 510.3 *(2/2)*	442.4 ± 262.6 200.5 - 783.9 *(7/7)*	197.7 171.8 - 219.0 *(3/3)*	1125.4 588.1 - 2501.8 *(5/5)*

* Σ 6 PAHs = Fluoranthene, benzo[*a*]pyrene, benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene, benzo[*ghi*]perylene and indeno[*1,2,3-cd*]pyrene.
** Σ 7 PCBs = PCB 28 + 52 + 101 + 118 + 138 + 153 + 180
*** Σ 13 PCBs = PCB 18 + 33 + 44 + 70 + 105 + 128 + 187 + 170 + 194 + 195 + 199 + 206 + 209
Mean only calculated when 3 values or more
SD only calculated when 6 values or more

Annexe 9 : Synthesis of the micropollutant contents found in sludge in the literature

Compounds	Location	Type of sludge	n[1]	Mean[2]	Min[2]	Max[2]	References
Pharmaceuticals (µg/kgDM)							
Azithromycin *(antibiotic)*	Switzerland	Raw	5	64,000 ± 30,000	-	-	(Göbel *et al.* 2005)
	France	Various treated	7	-	<16	666	(Peysson et Vulliet 2013)
		Various	47	30	<LQ	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
	USA	Various	84	830	8	5,210	(Clarke et Smith 2011)
	Spain	Digested + dewatered	7	40.6	33	48.2	(Radjenović *et al.* 2009)
Carbamazepine *(anticonvulsant)*	China	Dehydrated	2	-	1.7	2.4	(Yu *et al.* 2011)
	France	Various treated	7	-	<5	50	(Peysson et Vulliet 2013)
		Various	47	20	<LQ	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
	USA	Various	84	140	9	6,030	(Clarke et Smith 2011)
		Raw	4	211.2	60.6	371	(Yu et Wu 2012)
	Spain	Digested + dewatered	7	78.5	73.6	89.7	(Radjenović *et al.* 2009)
		Digested + dewatered	8	29	13	68	(Jelić *et al.* 2012)
		Raw	12	27 ± 6	11	42	(Nieto *et al.* 2010)
	Japan	Digested	5	-	3	10	(Narumiya *et al.* 2013)
Ciprofloxacin *(antibiotic)*	China	Dewatered	3	1,040 ± 140	-	-	(Jia *et al.* 2012)
		Raw	45	285	<0.2	926	(Li *et al.* 2013)
	Switzerland	Raw	6	2,200 ± 400	-	-	(Golet *et al.* 2003)
		Digested	3	3,100 ± 400	-	-	
	USA	Various	84	10,500	75	40,800	(Clarke et Smith 2011)
	Sweden	Digested	10	2,500 ± 1,400	500	4,800	(Lindberg *et al.* 2005b)
	France	Various	47	220	<LQ	*	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
Diclofenac *(analgesic)*	UK	Raw	7	60 ± 30	-	-	(Jones *et al.* 2014)
	Spain	Raw	10	25 ± 30	<LQ	87	(Nieto *et al.* 2010)
		Digested + dewatered	7	162.2	<LQ	87	(Radjenović *et al.* 2009)
		Digested + dewatered	8	61	17	98	(Jelić *et al.* 2012)
	France	Various treated	7	-	35	133	(Peysson et Vulliet 2013)
	Japan	Digested	5	-	<0.9	34	(Narumiya *et al.* 2013)
	USA	Raw	4	205.2	86.6	421	(Yu et Wu 2012)
Domperidone *(antiemetic)*	France	Various treated	7	783	86	3,702	(Peysson et Vulliet 2013)
		Various	47	130	<LQ	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
Escitalopram *(antidepressant)*	France	Various treated	7	-	<115	313	(Peysson et Vulliet 2013)
		Various	47	100	<LQ	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
Glibenclamide *(antidiabetic)*	Spain	Digested + dewatered	7	126.7	96.3	159.7	(Radjenović *et al.* 2009)
		Digested + dewatered	8	16	<3.5	31	(Jelić *et al.* 2012)
	France	Various	47	25	<LQ	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
Ivermectin	France	Various	47	5	<LQ	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)

(antiparasitic drug)							
Lidocaine	France	Various treated	7	-	<11	147	(Peysson et Vulliet 2013)
(anesthetic)		Various	47	10	<LQ	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
Loratadine	Spain	Digested + dewatered	7	144.5	106.5	205.3	(Radjenović *et al.* 2009)
(histamine antagonist)	France	Various	47	5	<LQ	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
	South Korea	Digested	16	166	39.3	317	(Subedi *et al.* 2014)
Miconazole	France	Various treated	7	-	<4	200	(Peysson et Vulliet 2013)
(antimycotic)		Various	47	10	-	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
	USA	Various	84	1,239	7	9,210	(Clarke et Smith 2011)
	China	Dewatered	3	7,230 ± 220	-	-	(Jia *et al.* 2012)
		Raw	45	5,399	75.5	21,335	(Li *et al.* 2013)
	Switzerland	Raw	6	2,100 ± 200	-	-	(Golet *et al.* 2003)
Norfloxacin		Digested	3	2,900 ± 400	-	-	
(antibiotic)	Sweden	Digested	10	1,510 ± 1,280	100	4,200	(Lindberg *et al.* 2005b)
	Japan	Digested	5	-	<5	995	(Narumiya *et al.* 2013)
	France	Various	47	230	*	*	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
	UK	Raw	28	220 ± 120	-	-	(Jones *et al.* 2014)
	China	Dewatered	3	7,790 ± 550	-	-	(Jia *et al.* 2012)
		Raw	45	2,686	33.9	7,788	(Li *et al.* 2013)
Ofloxacin	Sweden	Digested	10	730 ± 720	<100	2,000	(Lindberg *et al.* 2005b)
(antibiotic)	USA	Various	84	8,573	25	58,100	(Clarke et Smith 2011)
	Spain	Digested + dewatered	7	71	45.6	88.7	(Radjenović *et al.* 2009)
	Japan	Digested	5	-	4,960	7,900	(Narumiya *et al.* 2013)
	France	Various	47	445	-	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
	Spain	Raw	12	178 ± 124	13	419	(Nieto *et al.* 2010)
		Digested + dewatered	7	35.5	22.8	43.1	(Radjenović *et al.* 2009)
	USA	Raw	4	71.7	41.2	119	(Yu et Wu 2012)
Paracetamol/Acetaminophen	South Korea	Digested	14	56.6	<LQ	268	(Subedi *et al.* 2014)
(analgesic)	Australia	Raw	-	-	0.0006	4,535	(Harrison *et al.* 2006)
	Japan	Digested	5	-	<0.4	24	(Narumiya *et al.* 2013)
	France	Various treated	7	-	<75	464	(Peysson et Vulliet 2013)
		Various	47	70	<LQ	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
	UK	Raw	28	140 ± 80	-	-	(Jones *et al.* 2014)
	Spain	Raw	6	15 ± 6	<LQ	26	(Nieto *et al.* 2010)
		Digested + dewatered	7	25.3	15.2	43.1	(Radjenović *et al.* 2009)
Propranolol	France	Various	47	120	<LQ	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
(beta blocker)		Various treated	7	251	82	849	(Peysson et Vulliet 2013)
	China	Dehydrated	2	-	4.7	6.5	(Yu *et al.* 2011)
	Japan	Digested	5	-	<1.4	5	(Narumiya *et al.* 2013)
Sulfamethoxazole	China	Raw	45	3.9	<0.3	17.0	(Li *et al.* 2013)
(antibiotic)	Switzerland	Raw	5	68,000 ± 20,000	-	-	(Göbel *et al.* 2005)

	Spain	Raw	7	70 ± 59	<LQ	178	(Nieto *et al.* 2010)
		Digested + dewatered	7	<LD	-	-	(Radjenović *et al.* 2009)
	Japan	Digested	5	<0.4	-	-	(Narumiya *et al.* 2013)
	France	Various	47	20	<LQ	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
Tramadol	France	Various treated	7	-	<12	43	(Peysson et Vulliet 2013)
(analgesic)		Various	47	45	<LQ	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
Verapamil	France	Various treated	7	-	<7	43	(Peysson et Vulliet 2013)
(blood pressure regulator)		Various	47	85	<LQ	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
Hormones(µg/kgDM)							
Estrone - E1	USA	Various	84	-	<LD	965	(Clarke et Smith 2011)
		Raw	4	-	<16	31.1	(Yu et Wu 2012)
	China	Raw	2	-	11.2	22.1	(Nie *et al.* 2009)
		Dehydrated	2	-	20.4	21.7	(Yu *et al.* 2011)
	Germany	Raw	2	-	<2	37	(Ternes *et al.* 2002a)
		Digested	2		<2	16	
		Digested	3	25.2	22.8	27.8	(Andersen *et al.* 2003)
	Spain	Digested + dehydrated	12	77.9	<LQ	137	(Nieto *et al.* 2010)
	France	Dehydrated	3	3.5 ± 0.8	-	-	(Muller *et al.* 2007)
		Digested	3	27 ± 7	-	-	(Muller *et al.* 2010)
		Various	47	60	<LQ	-	(Ait-Aissa *et al.* 2014)
		Treated	13	161	1	872	(Besnault *et al.* 2015)
Estriol - E3	USA	Various	84	-	<LD	232	(Clarke et Smith 2011)
	China	Raw	2	-	9.7	10.5	(Nie *et al.* 2009)
	France	Dehydrated	3	-	<3	<3	(Muller *et al.* 2007)
		Digested	3	4 ± 3	-	-	(Muller *et al.* 2010)
		Treated	13	4.1	4.1	4.2	(Besnault *et al.* 2015)
17-β-estradiol - E2	USA	Various	84	-	<LD	355	(Clarke et Smith 2011)
	Germany	Raw	2	-	<2	4	(Ternes *et al.* 2002a)
		Digested	2		2	17	
		Digested	3	5.1	4.9	5.4	(Andersen *et al.* 2003)
	Spain	Digested + dehydrated	12	<LQ	<LD	313	(Nieto *et al.* 2010)
	France	Dehydrated	3	-	<3	<3	(Muller *et al.* 2007)
		Digested	3	12 ± 4	-	-	(Muller *et al.* 2010)
		Treated	13	9.8	5.4	18.3	(Besnault *et al.* 2015)
17-α-ethynilestradiol - EE2	USA	Various	84	-	<LD	355	(Clarke et Smith 2011)
	Germany	Raw	2	-	5	17	(Ternes *et al.* 2002a)
		Digested	2		9	49	
	France	Dehydrated	3	-	<3	<3	(Muller *et al.* 2007)
		Digested	3	2 ± 3	-	-	(Muller *et al.* 2010)

		Treated	13	18	-	-	(Besnault *et al.* 2015)
Perfluorinated acids (µg/kgDM)							
PFOA	Denmark	Raw	6	-	3.4	19.7	(Bossi *et al.* 2008)
	USA	Digested	8	-	<6	29.4	(Higgins *et al.* 2005)
		Raw	*	6.9	<6	12	(Schultz *et al.* 2006)
		Raw	10	107	18	241	(Sinclair et Kannan 2006)
		Treated sludge	8	39	7	219	(Loganathan *et al.* 2007)
	Greece	Thermally dried	7	-	2.8	3.4	(Arvaniti *et al.* 2012)
		Raw	14	7.3	1.3	16.3	(Stasinakis *et al.* 2013)
PFOS	Denmark	Raw	6	-	4.8	74.1	(Bossi *et al.* 2008)
	USA	Digested	8	-	14.4	2,610	(Higgins *et al.* 2005)
		Raw	*	46	3.8	55	(Schultz *et al.* 2006)
		Raw	10	31	<10	65	(Sinclair et Kannan 2006)
		Treated sludge	8	49	<2.5	110	(Loganathan *et al.* 2007)
	Greece	Thermally dried	7	-	2.4	3.8	(Arvaniti *et al.* 2012)
		Raw	14	7.3	4.6	11.3	(Stasinakis *et al.* 2013)
Alkylphenols (mg/kgDM)							
NP	UK	Raw	28	4.4 ± 2.9	-	-	(Jones *et al.* 2014)
	China	Raw	2	-	2.31	2.32	(Nie *et al.* 2009)
	USA	Raw	4	0.0485	0.0276	0.0838	(Yu et Wu 2012)
	Spain	Digested + dewatered	132	102.1 ± 52.4	63.3	249.9	(González *et al.* 2010)
		Digested + dehydrated	40	131	6.5	323	(Aparicio *et al.* 2009)
	Greece	Digested	27	0.17	<0.04	0.45	(Stasinakis *et al.* 2008)
		Thermally dried	3	10.59 ± 10.02	2.71	26.33	(Samaras *et al.* 2013)
	France	Thermally dried	11	61.7	16.5	124.9	(Ghanem *et al.* 2007)
		Limed	21	129.4	49.6	216.5	
		Composted	5	132.8	75.6	173.2	
		Various	36	5.4 ± 12.9	0.2	60.0	(Mailler *et al.* 2014a)
		Treated	13	3.620	0.974	9.642	(Besnault *et al.* 2015)
	World	Various	24*	128	0.02	2,530	(Bergé *et al.* 2012a)
NP1EO	UK	Raw	6	5.0 ± 2.9	-	-	(Jones *et al.* 2014)
	Spain	Digested + dewatered	132	53.2 ± 32.0	<LD	109.0	(González *et al.* 2010)
		Digested + dehydrated	40	36	1.3	78	(Aparicio *et al.* 2009)
	Greece	Digested	27	12.3	1.01	41.3	(Stasinakis *et al.* 2008)
		Thermally dried	3	1.88 ± 1.65	0.38	5.11	(Samaras *et al.* 2013)
	France	Various	36	3.0 ± 9.0	0.07	46.0	(Mailler *et al.* 2014a)
		Treated	13	2.454	0.112	10.587	(Besnault *et al.* 2015)
	World	Various	18*	40.2	0.15	850	(Bergé *et al.* 2012a)

NP2EO	UK	Raw	6	1.1 ± 0.6	-	-	(Jones *et al.* 2014)
	Spain	Digested + dewatered	132	27.9 ± 43.2	<LD	135.4	(González *et al.* 2010)
		Digested + dehydrated	40	<1.4	<0.42	12	(Aparicio *et al.* 2009)
	Greece	Digested	27	6.14	<0.96	24.7	(Stasinakis *et al.* 2008)
		Thermally dried	3	1.53 ± 0.84	0.05	2.19	(Samaras *et al.* 2013)
	France	Various	36	0.06 ± 0.08	0.01	0.38	(Mailler *et al.* 2014a)
		Treated	13	1.403	0.036	6.843	(Besnault *et al.* 2015)
	World	Various	14*	-	0.79	344	(Bergé *et al.* 2012a)
Phthalates (mg/kgDM)							
DEHP	UK	Raw	28	19.0 ± 20.6	-	-	(Jones *et al.* 2014)
		Digested + dewatered	1	62.5	-	-	(Gibson *et al.* 2005)
	France	Treated	13	31.387	1.391	97.736	(Besnault *et al.* 2015)
		Various	36	0.451 ± 0.332	0.05	1.5	(Mailler *et al.* 2014a)
	Spain	Digested + dehydrated	40	159	13	345	(Aparicio *et al.* 2009)
		Thermally dried	39	149	1.5	3,514	(Abad *et al.* 2005)
	USA	Various	84	53	<LD	310	(Clarke et Smith 2011)
	China	Raw	11	21	4.4	108	(Cai *et al.* 2007)
	Austria	Raw	4	-	20	27	(Clara *et al.* 2010)
	World	Various	29*	60.3	0.32	3,514	(Bergé *et al.* 2013)
DEP	Austria	Raw	4	-	0.044	0.085	(Clara *et al.* 2010)
	China	Raw	11	2.7	0.01	11	(Cai *et al.* 2007)
	UK	Digested + dewatered	1	0.018	-	-	(Gibson *et al.* 2005)
	World	Various	6*	0.45	0.01	11	(Bergé *et al.* 2013)
BBP	Austria	Raw	4	-	0.140	0.380	(Clara *et al.* 2010)
	China	Raw	11	3.9	0.023	35	(Cai *et al.* 2007)
	UK	Digested + dewatered	1	0.201	-	-	(Gibson *et al.* 2005)
	World	Various	5*	0.23	0.02	35	(Bergé *et al.* 2013)
DnBP	Austria	Raw	4	-	0.270	0.850	(Clara *et al.* 2010)
	France	Treated	13	0.677	0.315	1.257	(Besnault *et al.* 2015)
	China	Raw	11	1.3	0.006	3.7	(Cai *et al.* 2007)
	UK	Digested + dewatered	1	0.393	-	-	(Gibson *et al.* 2005)
	World	Various	10*	0.53	0.006	260	(Bergé *et al.* 2013)
PCBs (µg/kgDM)							
PCB 28	UK	Digested	14	12	5.1	26	(Stevens *et al.* 2002)
PCB 52	UK	Digested + dewatered	1	6.143	-	-	(Gibson *et al.* 2005)
		Digested	14	12	3.1	28	(Stevens *et al.* 2002)
	France	Dehydrated	3	24.7 ± 13	-	-	(Muller *et al.* 2007)

		Treated	13	8	2	17	(Besnault *et al.* 2015)
		Digested + dewatered	6	14	<10	17	(Mailler *et al.* 2014a)
PCB 101	UK	Digested + dewatered	1	6.152	-	-	(Gibson *et al.* 2005)
		Digested	14	13	3.8	74	(Stevens *et al.* 2002)
	France	Dehydrated	3	16.3 ± 12	-	-	(Muller *et al.* 2007)
		Treated	13	18	3	110	(Besnault *et al.* 2015)
		Digested + dewatered	6	32	<10	36	(Mailler *et al.* 2014a)
PCB 118	UK	Digested + dewatered	1	5.526	-	-	(Gibson *et al.* 2005)
		Digested	14	6.1	1.6	20	(Stevens *et al.* 2002)
	Korea	Raw	6	2.345	0.139	6.688	(Ju *et al.* 2009)
	France	Dehydrated	3	24.9 ± 10	-	-	(Muller *et al.* 2007)
		Treated	13	12	2	25	(Besnault *et al.* 2015)
		Digested + dewatered	6	17	<10	22	(Mailler *et al.* 2014a)
PCB 138	UK	Digested + dewatered	1	10.900	-	-	(Gibson *et al.* 2005)
		Digested	14	13	6.9	23	(Stevens *et al.* 2002)
	France	Treated	13	35	3	263	(Besnault *et al.* 2015)
		Digested + dewatered	6	32	<10	45	(Mailler *et al.* 2014a)
PCB 153	UK	Digested + dewatered	1	11.101	-	-	(Gibson *et al.* 2005)
		Digested	14	14	7.3	27	(Stevens *et al.* 2002)
	France	Dehydrated	3	19.7 ± 6	-	-	(Muller *et al.* 2007)
		Treated	13	38	3	292	(Besnault *et al.* 2015)
		Digested + dewatered	6	37	13	53	(Mailler *et al.* 2014a)
PCB 180	UK	Digested + dewatered	1	6.113	-	-	(Gibson *et al.* 2005)
		Digested	14	10	4.7	23	(Stevens *et al.* 2002)
	Korea	Raw	6	1.343	0.110	4.733	(Ju *et al.* 2009)
	France	Treated	13	29	1	264	(Besnault *et al.* 2015)
		Digested + dewatered	6	29	11	45	(Mailler *et al.* 2014a)
Σ 7 PCBs [3]	UK	Digested	14	80	33	221	(Stevens *et al.* 2002)
	Spain	Thermally dried	40	41	<6	131	(Abad *et al.* 2005)
	France	Dewatered	45	617	120	1,930	(Blanchard *et al.* 2004)
		Digested + dewatered	6	160	74	220	(Mailler *et al.* 2014a)
PAHs (µg/kgDM)							
Fluorene	UK	Digested	14	5,700	3,600	8,100	(Stevens *et al.* 2002)
	Korea	Raw	6	245	108	407	(Ju *et al.* 2009)
	China	Raw	11	1,200	82	2,700	(Cai *et al.* 2007)
		Raw	3	292.3	43.9	693.3	(Zeng *et al.* 2010)
	France	Treated	13	33	5	98	(Besnault *et al.* 2015)
Phenanthrene	Spain	Digested + dehydrated	40	1,059	<0.5	2,184	(Aparicio *et al.* 2009)
	UK	Digested	14	7,000	3,200	16,000	(Stevens *et al.* 2002)

	Korea	Raw	6	886	153	2,830	(Ju *et al.* 2009)
	China	Raw	3	1,333.3	542.6	2,247.5	(Zeng *et al.* 2010)
		Raw	11	2,200	40	6,600	(Cai *et al.* 2007)
	France	Treated	13	154	16	399	(Besnault *et al.* 2015)
Anthracene	UK	Raw	28	110 ± 70	-	-	(Jones *et al.* 2014)
		Digested	14	720	380	1,800	(Stevens *et al.* 2002)
	Korea	Raw	6	246	29	1,060	(Ju *et al.* 2009)
	Spain	Digested + dehydrated	40	43	<1	89	(Aparicio *et al.* 2009)
	China	Raw	11	2,000	67	6,100	(Cai *et al.* 2007)
		Raw	3	224.1	56.8	459.1	(Zeng *et al.* 2010)
	France	Treated	13	27	4	121	(Besnault *et al.* 2015)
Fluoranthene	UK	Raw	28	700 ± 510	-	-	(Jones *et al.* 2014)
		Digested	14	4,900	1,400	7,400	(Stevens *et al.* 2002)
	Korea	Raw	6	1,410	161	5,570	(Ju *et al.* 2009)
	Spain	Digested + dehydrated	40	597	<4	1,598	(Aparicio *et al.* 2009)
	China	Raw	11	1,700	<0.99	8,000	(Cai *et al.* 2007)
		Raw	3	725.7	301.5	1,304.5	(Zeng *et al.* 2010)
	France	Various	36	*	<100	470	(Mailler *et al.* 2014a)
		Treated	13	224	29	867	(Besnault *et al.* 2015)
Pyrene	Spain	Digested + dehydrated	40	570	<78	1,607	(Aparicio *et al.* 2009)
	UK	Digested	14	4,200	2,100	5,600	(Stevens *et al.* 2002)
	Korea	Raw	6	1,380	165	4,490	(Ju *et al.* 2009)
	China	Raw	11	1,000	77	4,300	(Cai *et al.* 2007)
		Raw	3	813.9	572.4	1,192.0	(Zeng *et al.* 2010)
	France	Treated	13	234	70	675	(Besnault *et al.* 2015)
Benzo[*a*]anthracene	Spain	Digested + dehydrated	40	<6	<6	88	(Aparicio *et al.* 2009)
	UK	Digested	14	1,800	600	2,800	(Stevens *et al.* 2002)
	Korea	Raw	6	608	17	3,160	(Ju *et al.* 2009)
	China	Raw	11	2,600	<0.71	8,300	(Cai *et al.* 2007)
		Raw	3	-	130.9	176.0	(Zeng *et al.* 2010)
	France	Treated	13	84	14	271	(Besnault *et al.* 2015)
Chrysene	UK	Digested	14	2,600	1,000	6,000	(Stevens *et al.* 2002)
	Korea	Raw	6	680	29	3,390	(Ju *et al.* 2009)
	China	Raw	11	1,000	6	4,000	(Cai *et al.* 2007)
		Raw	3	174.4	10.8	298.0	(Zeng *et al.* 2010)
	France	Treated	13	169	44	815	(Besnault *et al.* 2015)
Benzo[*b*]fluoranthene	UK	Raw	28	380 ± 210	-	-	(Jones *et al.* 2014)
		Digested	14	3,000	1,100	7,200	(Stevens *et al.* 2002)
	Korea	Raw	6	1,170	28	6,350	(Ju *et al.* 2009)
	China	Raw	11	400	<1.3	2,900	(Cai *et al.* 2007)
		Raw	3	199.3	55.8	312.7	(Zeng *et al.* 2010)

	France	Various	36	187 ± 144	40	800	(Mailler *et al.* 2014a)
Benzo[*k*]fluoranthene	UK	Raw	28	290 ± 210	-	-	(Jones *et al.* 2014)
		Digested	14	2,200	700	4,500	(Stevens *et al.* 2002)
	Korea	Raw	6	469	13	2,430	(Ju *et al.* 2009)
	China	Raw	11	1,200	7	7,000	(Cai *et al.* 2007)
		Raw	3	105.1	45.0	205.3	(Zeng *et al.* 2010)
Benzo[*b*+*j*+*k*]fluoranthene	France	Treated	13	207	8	663	(Besnault *et al.* 2015)
Benzo[*a*]pyrene	UK	Raw	28	380 ± 200	-	-	(Jones *et al.* 2014)
		Digested	14	2,100	690	4,000	(Stevens *et al.* 2002)
	Korea	Raw	6	918	32	4,930	(Ju *et al.* 2009)
	China	Raw	11	1,300	7	6,600	(Cai *et al.* 2007)
		Raw	3	-	10.2	14.8	(Zeng *et al.* 2010)
	France	Various	36	-	<100	620	(Mailler *et al.* 2014a)
		Treated	13	79	21	277	(Besnault *et al.* 2015)
Dibenzo[*ah*]anthracene	UK	Digested	14	190	60	380	(Stevens *et al.* 2002)
	Korea	Raw	6	229	1	1,260	(Ju *et al.* 2009)
	China	Raw	11	34	<0.68	220	(Cai *et al.* 2007)
		Raw	3	111.8	3.4	326.1	(Zeng *et al.* 2010)
	France	Treated	13	16	3	57	(Besnault *et al.* 2015)
Benzo[*ghi*]perylene	UK	Raw	28	330 ± 220	-	-	(Jones *et al.* 2014)
		Digested	14	1,300	470	2,300	(Stevens *et al.* 2002)
	Korea	Raw	6	782	92	3,590	(Ju *et al.* 2009)
	China	Raw	11	110	<0.78	570	(Cai *et al.* 2007)
		Raw	3	-	30.3	174.5	(Zeng *et al.* 2010)
	France	Treated	13	87	17	230	(Besnault *et al.* 2015)
Indeno[*1,2,3-cd*]pyrene	UK	Raw	28	320 ± 180	-	-	(Jones *et al.* 2014)
		Digested	14	1,300	390	2,700	(Stevens *et al.* 2002)
	Korea	Raw	6	728	20	4,040	(Ju *et al.* 2009)
	China	Raw	11	50	<0.75	480	(Cai *et al.* 2007)
		Raw	3	170.4	61.5	310.5	(Zeng *et al.* 2010)
	France	Treated	13	81	12	215	(Besnault *et al.* 2015)
Σ 6 PAHs [4]	UK	Digested	14	14,800	4,750	28,100	(Stevens *et al.* 2002)
	France	Dewatered	45	1,680	520	3,360	(Blanchard *et al.* 2004)
		Various	36	1,410	560	2,980	(Mailler *et al.* 2014a)
Σ 11 PAHs [5]	Spain	Thermally dried	40	1,890	130	7,350	(Abad *et al.* 2005)
	Denmark	Various	*	1,460	100	5,700	(Jensen et Jepsen 2005)
LAS (mg/kgDM)							
C10	Spain	Digested	4	1.6	0.8	2.4	(Carballa *et al.* 2007a)
		Digested	4	5,870 ± 165	-	-	(García *et al.* 2005)

		Digested + dehydrated	40	267	<8.9	744	(Aparicio *et al.* 2009)
		Various	4	498	220	650	(Prats *et al.* 1997)
	France	Dehydrated	3	3.7 ± 0.4	-	-	(Muller *et al.* 2007)
	China	Raw	52	3.8	0.2	13.9	(Zeng *et al.* 2012)
C11	Spain	Digested	4	21.4	13.6	29.1	(Carballa *et al.* 2007a)
		Digested + dehydrated	40	1,371	<46.7	3,797	(Aparicio *et al.* 2009)
		Various	4	3,553	1,530	4,700	(Prats *et al.* 1997)
	France	Dehydrated	3	28.2 ± 2.4	-	-	(Muller *et al.* 2007)
	China	Raw	52	3.6	0.3	15.8	(Zeng *et al.* 2012)
C12	Spain	Digested	4	39.6	20.2	47.5	(Carballa *et al.* 2007a)
		Digested	4	10,126 ± 294	-	-	(García *et al.* 2005)
		Digested + dehydrated	40	1,514	<4.4	5,233	(Aparicio *et al.* 2009)
		Various	4	4,540	1,970	5,500	(Prats *et al.* 1997)
	France	Dehydrated	3	44.4 ± 2.2	-	-	(Muller *et al.* 2007)
	China	Raw	52	2.4	0.2	12.8	(Zeng *et al.* 2012)
C13	Spain	Digested	4	37.9	19.1	47.5	(Carballa *et al.* 2007a)
		Digested + dehydrated	40	1,056	<23.4	4,214	(Aparicio *et al.* 2009)
		Various	4	3,290	1,410	4,400	(Prats *et al.* 1997)
	France	Dehydrated	3	52.3 ± 4.8	-	-	(Muller *et al.* 2007)
	China	Raw	52	1.8	0.1	10.2	(Zeng *et al.* 2012)
Σ LAS	Denmark	Raw	4	-	10	4,370	(Fauser *et al.* 2003)
	Spain	Digested	8	3,440	710	10,070	(Cantarero *et al.* 2012)
		Digested	3	5,508 ± 155	-	-	(Villar *et al.* 2009)
		Digested	4	100.3	55.2	124	(Carballa *et al.* 2007a)
		Various	4	12,050	5,000	16,700	(Prats *et al.* 1997)
	Greece	Raw	6	11,220	1,880	30,900	(Pakou *et al.* 2009)
	France	Dehydrated	3	128.5 ± 9.7	-	-	(Muller *et al.* 2007)
	UK	Digested	4	14,200	<LD	18,800	(Holt et Bernstein 1992)
	China	Raw	52	10.7	0.8	52.7	(Zeng *et al.* 2012)

[1] n = number of samples.
*number of publications considered
[2] in µg/kg DM or mg/kg DM.
[3] PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180.
[4] Fluoranthene, benzo[*a*]pyrene, benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene, benzo[*ghi*]perylene and indeno[*1,2,3-cd*)pyrene.
[5] See [5] + acenaphtene, phenanthrene, fluorene, pyrene and benzo(j)fluoranthene.

- = no data.

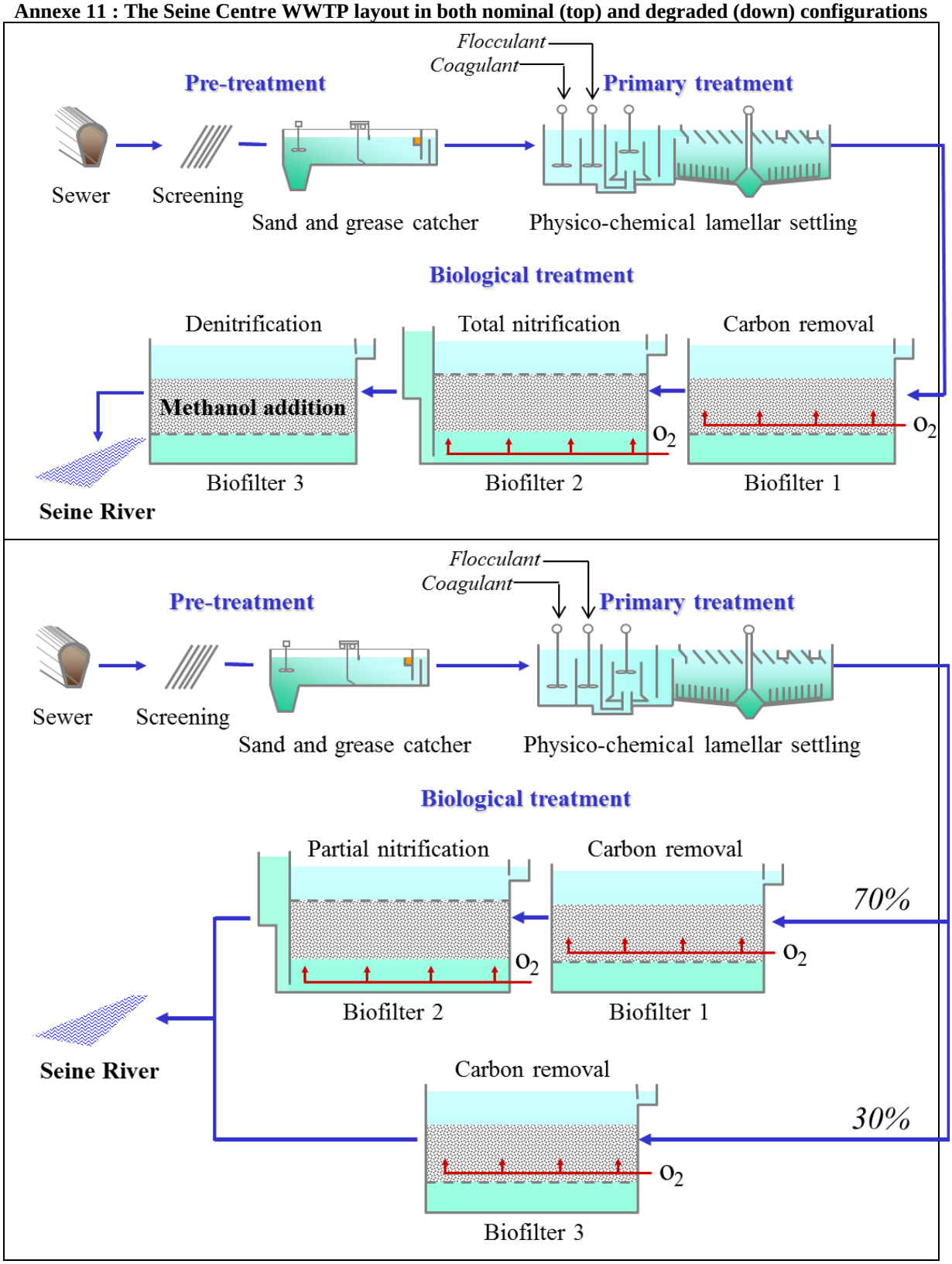
Annexe 10 : Statistical tests performed to assess the homogeneity of raw and centrifuged sludges from different WWTPs

	RS (Seine Centre vs. Seine Aval) *p-value*			CS (Seine Centre vs. Seine Grésillons) *p-value*		
	Test F	Test t	Test MW	Test F	Test t	Test MW
Acetaminophen	0.784	0.866	-	0.261	0.115	-
Carbamazepine	-	-	0.648	0.190	0.558	-
Ciprofloxacin	0.025	-	0.074	-	-	0.721
Domperidone	-	-	0.943	-	-	0.897
Escitalopram	-	-	0.299	Not enough values		
Lidocaine	-	-	0.074	Not enough values		
Norfloxacin	0.826	0.826	-	-	-	0.650
Ofloxacin	-	-	0.055	-	-	0.721
Propranolol	-	-	0.637	0.482	0.814	-
PFOS	0.106	0.582	-	-	-	0.721
DEHP	0.048	-	0.377	0.204	0.042	-
NP	0.351	0.042	-	0.00048	-	0.003
NP1EO	0.049	-	0.007	0.262	0.098	-
OP	-	-	0.052	0.383	0.465	-
Σ LAS	-	-	0.003	0.008	0.353	-
Anthracene	0.007	-	0.810	0.681	0.970	-
Fluoranthene	-	-	0.943	0.695	0.676	-
Benzo[*a*]pyrene	-	-	0.353	-	-	0.038
Benzo[*b*]fluoranthene	-	-	0.432	-	-	0.093
Benzo[*k*]fluoranthene	-	-	0.175	-	-	0.225
Benzo[*ghi*]perylene	-	-	0.134	-	-	0.054
Indeno[*123-cd*]pyrene	-	-	0.134	-	-	0.051
Σ 13 PAHs	-	-	0.432	0.067	0.168	-

Confidence level of 95%
Test F = Fischer test (when both series are normal)
Test MW = Mann-Whitney test (when at least one of the series is not normal or test t not positive)
Tests are accepted when p-value > 0.05
Tests performed with Past software, only for compounds with at least 3 values in both series

3 Figures supplémentaires Chapitre 3 : Traitement tertiaire des eaux résiduaires urbaines par charbon actif

Annexe 11 : The Seine Centre WWTP layout in both nominal (top) and degraded (down) configurations

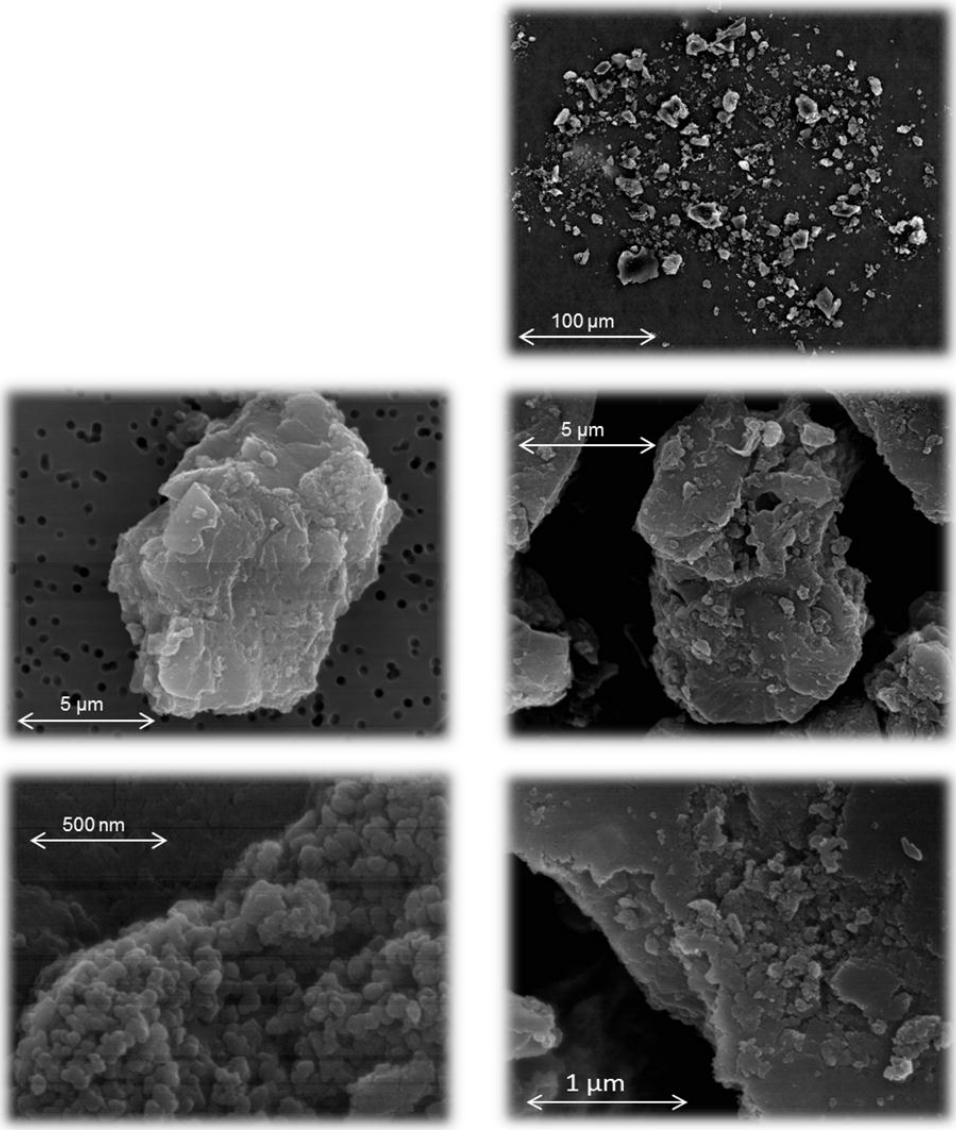


Annexe 12 : Characteristics of the studied PAC

	DaCarb PB-170
Data given by suppliers	
Raw material	Wood
Type	Mesoporous
Ash	< 10%
Bulk density	0.30
Data measured for this study [a]	
Skeletal density [b]	1.069
BET specific surface (m^2/g) [c]	957 ± 28
Particle size (µm) [d] *d10 - median - d90*	3.4 - 16.2 - 58.9

[a] Measured in University of Technology of Compiègne (UTC).
[b] Measured by Helium pycnometry on Accupyc 1330®.
[c] Average value of three consecutive measures ± standard deviation. Measured with N_2 on Micromeritics ASAP 2010®.
[d] Measured by dry phase granulometry on Mastersizer 2000®.
d10 = tenth percentile; d90 = ninetieth percentile.

Annexe 13 : SEM pictures of the tested PAC (DaCarb PB-170)



Annexe 14 : Physico-chemical properties of the micropollutants quantified in Seine Centre effluents and LQ

Quantified compounds (26 PPHs - 34 others)	CAS [a]	LQ (ng/L)	MW [a] (g/mol)	pKa [b,c]	[1]Charge pH 7-8 [a,c]	Log D pH 7.4 [c]	H-bond [c] (ac/don)	Polarizability [c] ($C.m^2/V$)
Analgesics								
Ketoprofen	22071-15-4	0.3	254.3	4.5	N-	-0.25	4 (3/1)	28.01
Naproxen	22204-53-1	0.7	230.3	4.2	N-	0.47	4 (3/1)	26.39
Paracetamol	103-90-2	0.04	151.2	9.4	0	0.34	4 (2/2)	15.82
Ibuprofen	15687-27-1	1.0	206.3	4.9	N-	0.80	3 (2/1)	23.65
Diclofenac	15307-86-5	0.3	296.2	4.1	N-	0.95	5 (3/2)	25.03
Antibiotics								
Sulfamethoxazole	723-46-6	1.0	253.3	1.8 / 5.8	N-	-0.32	6 (4/2)	24.16
Ofloxacin	82419-36-1	10	361.4	5.7 / 7.1	N-	-1.41	8 (7/1)	34.82
Ciprofloxacin	85721-33-1	1.0	331.3	6.1 / 8.8	Z	-1.26	8 (6/2)	32.27
Trimethoprim	738-70-5	0.3	290.3	1.3 / 7.2	P+ ; 0	0.67	9 (7/2)	29.76
Metronidazole	443-48-1	0.2	171.2	2.5	0	-0.01	5 (4/1)	15.17
Roxithromycin	80214-83-1	1.0	837.0	12.5 / 9.1	P+	2.98	21 (16/5)	85.90
Norfloxacin	70458-96-7	1.0	319.3	6.4 / 8.7	Z	-1.59	8 (6/2)	31.15
Erythromycin	114-07-8	1.0	733.5	8.2	P+ ; 0	2.08	18 (13/5)	75.76
Sulfadimerazine	57-68-1	1.0	278.3	2.7 / 7.7 [d]	N- ; 0	0.66	9 (6/3)	28.10
Sulfadiazine	68-35-9	1.0	250.3	?	N- ; 0	-0.84	9 (6/3)	24.59
Sulfameter	651-06-9	1.0	280.3	?	N- ; 0	-0.48	10 (7/3)	27.14
Sulfathiazole	72-14-0	1.0	255.3	2.2 / 7.2 [d]	N-	-0.34	8 (5/3)	24.19
Beta blockers								
Atenolol	29122-68-7	0.02	266.3	9.6	P+	-1.99	7 (4/3)	29.09
Propranolol	525-66-6	0.02	259.3	9.4	P+	0.98	5 (3/2)	31.77
Anxiolytics								
Carbamazepine	298-46-4	1.0	236.3	13.9	0	2.67	2 (1/1)	26.95
Oxazepam	604-75-1	2.0	286.1	10.3	0	2.31	5 (3/2)	29.11
Lorazepam	846-49-1	1.9	321.2	13.0	0	2.47	5 (3/2)	31.03
Hypolipemiants								
Bezafibrate	41859-67-0	0.7	361.8	3.7 / 13.6	N-	-0.14	7 (5/2)	36.89
Fenofibrate	49562-28-9	2.4	360.8	NA	0	4.80	4 (4/0)	38.18
Hormones								
Estrone	53-16-7	1.0	270.4	10.3	0	3.69	3 (2/1)	30.76
Testosterone	58-22-0	1.0	288.4	NA	0	3.48	3 (2/1)	33.26
Pesticides								
Atrazine	1912-24-9	0.2	215.7	1.7	0	1.54	7 (5/2)	21.19
Diuron	102962-29-8	0.2	233.1	13.6	0	2.78	5 (4/1)	22.02
Isoproturon	34123-59-6	0.2	206.3	NA	0	2.32	4 (3/1)	23.63
Perfluorinated acids								
PFOA	335-67-1	1.0	414.1	2.8 [d]	N-	4.00	3 (2/1)	16.72
PFOS	1763-23-1	1.0	500.1	0.1 [d]	N-	3.53	4 (3/1)	20.94
Alkylphenols and bisphenol A[2]								
Bisphenol A	27100-33-0	10	228.3	10.1	0	3.32	4 (2/2)	26.59
NP	136-83-4	100	220.4	11.1	0	5.92	2 (1/1)	27.48
t-OP	140-66-9	0.6	206.3	10.4	0	5.28	2 (1/1)	25.63
Phtalates[3]								
DEHP	117-81-7	100	390.6	NA	0	7.50	4 (4/0)	44.95
DEP	88-66-2	100	222.2	NA	0	2.42	5 (4/1)	22.87
DnBP	84-74-2	100	278.4	NA	0	4.57	4 (4/0)	30.22

Artificial sweeteners[4]								
Acesulfame	33665-90-6	50	163.2	2.0	N-	-2.32	5 (4/1)	13.45
Cyclamate	100-88-9	50	179.2	1.9	N-	-2.46	5 (3/2)	17.08
Saccharin	81-07-2	50	183.2	2.2	N-	-3.04	4 (3/1)	16.67
Sucralose	56038-13-2	250	397.6	11.8	0	0.68	13 (8/5)	32.65
Personal care products[5]								
Triclosan	3380-34-5	10	289.6	7.9	0 ; N-	5.03	3 (2/1)	29.96
Methyl paraben	99-73-3	2.8	152.2	8.4	0	1.81	4 (3/1)	15.37
Ethyl paraben	120-47-8	3.5	166.2	8.3	0	2.35	4 (3/1)	17.20
Propyl paraben	94-13-3	3.3	180.2	7.9	0	2.87	4 (3/1)	19.04
Benzyl paraben	94-18-8	3.0	228.1	8.2	0	3.57	4 (3/1)	24.94
Butyl paraben	94-26-8	2.8	194.2	8.5	0	3.40	4 (3/1)	20.88
PAHs								
Fluorene	86-73-7	0.2	166.2	NA	0	4.16	0	22.53
Phenanthrene	85-01-8	0.2	178.2	NA	0	4.68	0	22.53
Anthracene	120-12-7	0.2	178.2	NA	0	4.68	0	25.77
Fluoranthene	206-44-0	0.2	202.3	NA	0	5.17	0	30.03
Pyrene	129-00-0	0.2	202.3	NA	0	5.17	0	30.03
Benzo[*a*]anthracene	56-55-3	0.2	228.3	NA	0	5.91	0	33.48
Chrysene	218-01-9	0.2	228.3	NA	0	5.91	0	33.48
Benzo[*b*]fluoranthene	205-99-2	0.2	252.3	NA	0	6.40	0	37.74
Benzo[*k*]fluoranthene	207-08-9	0.2	252.3	NA	0	6.40	0	37.74
Benzo[*a*]pyrene	50-32-8	0.2	252.3	NA	0	6.40	0	37.74
Indeno[123]pyrene	193-39-5	0.2	276.3	NA	0	6.89	0	42.01
Dibenzo[*ah*]anthracene	53-70-3	0.2	278.3	NA	0	7.14	0	41.18
Benzo[*ghi*]perylene	191-24-2	0.2	276.3	NA	0	6.89	0	42.01

[a] From www.chemicalize.org - ChemAxon predictions.
[b] From (Margot *et al.* 2013).
[c] From ChemSpider Database - ACD/Labs predictions.
[d] From HSDB (Hazardous Substances Data Bank - toxnet.nlm.nih.gouv/index.html)
[1]Z = zwitterion (positive and negative charges). When two different charges are written, it means two species with a different charge are both present at pH 7-8.
[2] CAS, MW, log D and pKa from (Cladière *et al.* 2013, Margot *et al.* 2013).
[3] CAS, MW and log D from (Bergé 2012).
[4] CAS, MW and pKa from (Lange *et al.* 2012).
[5] CAS, MW and pKa from (Geara-Matta 2012).

Compounds never quantified (n=53): *LQ in ng/L in brackets*

Ampicillin (1), chlortetracyclin (1), danofloxacin (110), dicyclanile (1), difloxacin (10), enrofloxacin (30), florfenicol (1), marbofloxacin (10), monensin (1), narasin (1), orbifloxacin (10), oxytetracyclin (1), penicillin G (1), sulfabenzamide (1), sulfadimethoxin (1), sulfanilamide (1), tetracyclin (1), tylosin (1), econazole (1.9), fluvoxamine (1), androstenedione (1), estriol (1), gestodene (1), levonorgestrel (1), norethindrone (1), progesterone (1), α-estradiol (1) and β-estradiol (1).

Alachlore (0.2), chlorfenvinphos (0.2), chlorpyrifos (0.2), simazine (0.2), pentachlorophenol (0.2), 1,2,4-trichlorobenzene (14.9), hexachlorobutadiene (23.1), α-hexachlorocyclohexane (25.2), β-hexachlorocyclohexane (40.8), γ- hexachlorocyclohexane (29.8), δ-hexachlorocyclohexane (39.1), aldrine (21.9), isodrine (22.7), endosulfan α (166.2), endosulfan β (176.8), dieldrin (67.7), endrin (74.7), dichlorodiphenyldichloroethylene-pp (5.7), dichlorodiphenyldichloroethane-pp (7.2), dichlorodiphenyltrichloroethane-op (14.4), dichlorodiphenyltrichloroethane-pp (21.8), naphtalene (9.0), BBP (100), triclocarban (4) and benzo(a)anthracene (0.2).

Annexe 15 : Synthesis of the data available in the literature about the emerging micropollutants quantified in this study (concentration in the WWTP effluents and removal by PAC adsorption)

Compound	Dissolved concentration in conventional WWTP effluents (ng/L)					Removal by powdered activated carbon adsorption (%)				
	Average (± SD)	Min	Max	References	This study [1]	Average (± SD)	Min	Max	References	This study [1, 2]
Dissolved organic carbon (DOC) - mg/L	7.3 ± 1.9			(Margot *et al.* 2013)		54 ± 10			(Margot *et al.* 2013)	
		5.6	8.9	(Boehler *et al.* 2012)	5.6 ± 0.9		15	48	(Boehler *et al.* 2012)	35 ± 24
		9.6	14.4	(Altmann *et al.* 2014)			10	50	(Altmann *et al.* 2014)	
	8.8 ± 1.2			(Löwenberg *et al.* 2014)	7.5 ± 0.5	51 ± 18			(Löwenberg *et al.* 2014)	22 ± 4
Ketoprofen	669 ± 757	*Values (n) = 19*		(Margot *et al.* 2013)		81 ± 9	*n = 8*		(Margot *et al.* 2013)	
	86.0	-	1653	(Loos *et al.* 2013)	34 ± 18	>70	-	-	(Ruel *et al.* 2012)	79 ± 20
	418 ± 464	40	1620	(Miège *et al.* 2009)						
	679	40	2448	(Deblonde *et al.* 2011)	367 ± 91					59 ± 8
Naproxen	380 ± 110	*n = 37*		(Margot *et al.* 2013)		81 ± 12	*n = 21*		(Margot *et al.* 2013)	
	26.7	-	958	(Loos *et al.* 2013)	33 ± 28	-	80	95	(Boehler *et al.* 2012)	78 ± 24
	934 ± 873	17	2620	(Deblonde *et al.* 2011)	154 ± 39	>70	-	-	(Ruel *et al.* 2012)	66 ± 5
	2610	170	33900	(Miège *et al.* 2009)		51 ± 21*	<5	90	(Snyder *et al.* 2007)	
Paracetamol (Acetaminophen)	<7.9	*n = 37*		(Margot *et al.* 2013)	33 ± 22	>70	-	-	(Ruel *et al.* 2012)	0 ± 37
	890	2	10000	(Verlicchi *et al.* 2012)		72 ± 22*	-	-	(Westerhoff *et al.* 2005)	
	-	<LD	30	(Luo *et al.* 2014)	5870 ± 2597	74 ± 11*	55	97	(Snyder *et al.* 2007)	85 ± 6
Ibuprofen	952 ± 759	*n = 19*		(Margot *et al.* 2013)		83 ± 7	*n = 6*		(Margot *et al.* 2013)	
	80.5	-	2129	(Loos *et al.* 2013)	<1 - 13	-	70	>95	(Boehler *et al.* 2012)	38
	3480 ± 1489	30	12600	(Deblonde *et al.* 2011)		>70	-	-	(Ruel *et al.* 2012)	
	3600	1.5	50000	(Verlicchi *et al.* 2012)	951 ± 3660	16 ± 14*	<5	76	(Snyder *et al.* 2007)	46 ± 29
Diclofenac	1187 ± 389	*n = 37*		(Margot *et al.* 2013)		69 ± 19	*n = 21*		(Margot *et al.* 2013)	
	49.5	-	174	(Loos *et al.* 2013)	184 ± 91	-	88	92	(Boehler *et al.* 2012)	73 ± 22
	679 ± 701	40	2448	(Deblonde *et al.* 2011)		-	<5	85	(Snyder *et al.* 2007)	
	477 ± 444	35	1720	(Miège *et al.* 2009)	384 ± 76	84 ± 2	-	-	(Löwenberg *et al.* 2014)	54 ± 10
Sulfamethoxazole	171 ± 127	*n = 37*		(Margot *et al.* 2013)	993 ± 817	64 ± 25	*n = 20*		(Margot *et al.* 2013)	54 ± 29
	280	-	1691	(Loos *et al.* 2013)		-	58	75	(Boehler *et al.* 2012)	
	115 ± 98	18	320	(Miège *et al.* 2009)	233 ± 179	56 ± 26	-	-	(Löwenberg *et al.* 2014)	52 ± 45

	264 ± 150	70	620	(Deblonde *et al.* 2011)		36 ± 19*	24	88	(Snyder *et al.* 2007)	
Ofloxacin	84 ± 36	*n = 19*		(Margot *et al.* 2013)		83 ± 24	*n = 8*		(Margot *et al.* 2013)	
	171 ± 317	7	816	(Deblonde *et al.* 2011)	412 ± 315					81 ± 15
	450	2	1900	(Verlicchi *et al.* 2012)	39 ± 7					69 ± 20
Ciprofloxacin	779 ± 372	*n = 19*		(Margot *et al.* 2013)	175 ± 93	63 ± 32	*n = 8*		(Margot *et al.* 2013)	89 ± 11
	96.3	-	264	(Loos *et al.* 2013)						
	76.0 ± 35.7	60	140	(Miège *et al.* 2009)	13 ± 3					74 ± 27
Trimethoprim	158 ± 73	*n = 37*		(Margot *et al.* 2013)	64 ± 79	94 ± 4	*n = 21*		(Margot *et al.* 2013)	88 ± 16
	229	-	800	(Loos *et al.* 2013)		83 ± 13*	-	-	(Westerhoff *et al.* 2005)	
	214 ± 186	20	550	(Miège *et al.* 2009)	43 ± 28	85 ± 10*	72	>99	(Snyder *et al.* 2007)	85 ± 10
Metronidazole	567 ± 497	*n = 19*		(Margot *et al.* 2013)		79 ± 17	*n = 5*		(Margot *et al.* 2013)	
	55	-	-	(Deblonde *et al.* 2011)	19 ± 3					62 ± 21
	250	55	600	(Verlicchi *et al.* 2012)	30 ± 4					15 ± 16
Roxithromycin	49.6 ± 13.4	36	69	(Miège *et al.* 2009)		>70	-	-	(Ruel *et al.* 2012)	
	472 ± 435	8	870	(Deblonde *et al.* 2011)	99 ± 53					71 ± 19
	500	10	550	(Verlicchi *et al.* 2012)	175 ± 59					54 ± 27
Norfloxacin	59 ± 35	*n = 19*		(Margot *et al.* 2013)		82 ± 21	*n = 8*		(Margot *et al.* 2013)	
	52.6 ± 98.5	7	330	(Deblonde *et al.* 2011)	80 ± 36					87 ± 17
	60	8	220	(Verlicchi *et al.* 2012)	<1					/
Erythromycin	206 ± 58	145	290	(Miège *et al.* 2009)		54 ± 10*	-	-	(Westerhoff *et al.* 2005)	
	297 ± 237	109	620	(Deblonde *et al.* 2011)	124 ± 32	54 ± 11*	16	86	(Snyder *et al.* 2007)	63 ± 18
	730	10	8000	(Verlicchi *et al.* 2012)	<1					/
Sulfadimerazine	ND				<1 - 7	ND				4 - 59
					<1					/
Sulfadiazine	70	-	-	(Verlicchi *et al.* 2012)	10 ± 6	ND				64 ± 19
					4 ± 1					66 ± 15

Sulfameter	ND				<1 - 4 <1	ND				89 /
Sulfathiazole	10	7	20	(Verlicchi *et al.* 2012)	1.3 ± 0.3 <1	ND				61 ± 10 /
Atenolol	682 ± 267 184 ± 132 468 ± 381	*n = 37* 10 160	 380 1025	(Margot *et al.* 2013) (Miège *et al.* 2009) (Deblonde *et al.* 2011)	185 ± 51 588 ± 156	88 ± 9 - >70	*n = 21* >99 -	 >99 -	(Margot *et al.* 2013) (Boehler *et al.* 2012) (Ruel *et al.* 2012)	84 ± 16 69 ± 9
Propranolol	114 ± 17 236 ± 170 102 ± 71	*n = 19* 10 30	 414 180	(Margot *et al.* 2013) (Miège *et al.* 2009) (Deblonde *et al.* 2011)	97 ± 27 197 ± 46	99 ± 1 >70	*n = 8* -	 -	(Margot *et al.* 2013) (Ruel *et al.* 2012)	95 ± 7 93 ± 3
Carbamazepine	461 ± 292 832 1020 ± 469 774 ± 789	*n = 37* - 180 42	 4609 2300 2100	(Margot *et al.* 2013) (Loos *et al.* 2013) (Miège *et al.* 2009) (Deblonde *et al.* 2011)	215 ± 85 30 ± 2	90 ± 9 - 89 ± 6 74 ± 13*	*n = 21* 90 - 36	 95 - 97	(Margot *et al.* 2013) (Boehler *et al.* 2012) (Löwenberg *et al.* 2014) (Snyder *et al.* 2007)	85 ± 17 78 ± 12
Oxazepam	350 162	*n = 1* -	 1766	(Margot *et al.* 2013) (Loos *et al.* 2013)	139 ± 128 409 ± 132	69 -	*n = 1* 90	 90	(Margot *et al.* 2013) (Boehler *et al.* 2012)	72 ± 21 54 ± 14
Lorazepam	200	-	-	(Verlicchi *et al.* 2012)	11 ± 14 34 ± 2	ND				71 ± 10 45 ± 6
Bezafibrate	595 ± 314 25.4 718 ± 1278	*n = 37* - 20	 343 4800	(Margot *et al.* 2013) (Loos *et al.* 2013) (Miège *et al.* 2009)	36 ± 42 369 ± 330	79 ± 12 -	*n = 21* 82	 97	(Margot *et al.* 2013) (Boehler *et al.* 2012)	65 ± 29 46 ± 9
Fenofibrate	1.1	-	25.7	(Loos *et al.* 2013)	<2.4 - 4 <2.4	ND				70 /
Estrone	71 ± 83 30 13.6 ± 19.4	*n = 12* 0.5 0.6	 120 72.8	(Margot *et al.* 2013) (Verlicchi *et al.* 2012) (Miège *et al.* 2009)	7 ± 2 12 ± 3	>92 >70 72 ± 16*	*n = 3* - 62	 - >99	(Margot *et al.* 2013) (Ruel *et al.* 2012) (Snyder *et al.* 2007)	46 ± 15 55 ± 14
Testosterone	ND				<1.0 - 1.1 <1.0 - 1.1	79 ± 14* 80 ± 12*	- -	- -	(Westerhoff *et al.* 2005) (Snyder *et al.* 2007)	50 - 55
Atrazine	14 ± 8	*n = 37*		(Margot *et al.* 2013)	/	74 ± 17	*n = 21*		(Margot *et al.* 2013)	/

	-	4	730	(Luo *et al.* 2014)		>70	-	-	(Ruel *et al.* 2012)	
	4.2	-	36.6	(Loos *et al.* 2013)	4 ± 0.3	60 ± 17*	41	94	(Snyder *et al.* 2007)	55 ± 6
Diuron	70 ± 41	*n = 9*		(Margot *et al.* 2013)	/	>82	*n = 3*		(Margot *et al.* 2013)	/
	61.7	-	1426	(Loos *et al.* 2013)		-	81	92	(Boehler *et al.* 2012)	
	-	2	2530	(Luo *et al.* 2014)	25 ± 5	>70	-	-	(Ruel *et al.* 2012)	86 ± 3
Isoproturon	39 ± 32	*n = 16*		(Margot *et al.* 2013)	/	75 ± 12	*n = 2*		(Margot *et al.* 2013)	/
	10.1	-	270	(Loos *et al.* 2013)	34 ± 22	>70	-	-	(Ruel *et al.* 2012)	61 ± 8
PFOA	255	-	15900	(Loos *et al.* 2013)		-	>48	>92	(Appleman *et al.* 2014)	
	212 ± 28	-	-	(Shivakoti *et al.* 2010)	/	88*	-	-	(Hansen *et al.* 2010)	/
	81.5 ± 169.4	1	1057	(Zareitalabad *et al.* 2013)	25 ± 9					-44 ± 34
PFOS	62.5	-	2101	(Loos *et al.* 2013)		-	>89	>95	(Appleman *et al.* 2014)	
	191 ± 23	-	-	(Shivakoti *et al.* 2010)	/	97*	-	-	(Hansen *et al.* 2010)	/
	49.2 ± 111.9	0.03	726	(Zareitalabad *et al.* 2013)	44 ± 12					29 ± 22
Bisphenol A	338 ± 311	*n = 18*		(Margot *et al.* 2013)	/	>83	*n = 3*		(Margot *et al.* 2013)	/
	600 ± 1090	6	4090	(Deblonde *et al.* 2011)						
	-	<30	1100	(Luo *et al.* 2014)	259 ± 148					66 ± 13
NP	-	<30	7800	(Luo *et al.* 2014)	/	<30	-	-	(Ruel *et al.* 2012)	/
	-	60	2650	(Leusch *et al.* 2006)		50*	-	-	(Snyder *et al.* 2007)	
	680	-	-	(Bergé *et al.* 2012a)	841 ± 681					54 ± 44
t-OP	-	4	1300	(Luo *et al.* 2014)	/	65*	-	-	(Snyder *et al.* 2007)	/
	-	<10	363	(Leusch *et al.* 2006)						
	130	-	-	(Bergé *et al.* 2012a)	17 ± 5					5 ± 88
DEHP	3870 ± 4910	1.6	14200	(Deblonde *et al.* 2011)	/	30 - 70	-	-	(Ruel *et al.* 2012)	/
	960 ± 940	-	-	(Fauser *et al.* 2003)						
	2420	-	-	(Bergé *et al.* 2013)	1413 ± 862					31 ± 49
DEP	680 ± 1110	0.2	2580	(Deblonde *et al.* 2011)	/	ND				/
	3060	-	-	(Bergé *et al.* 2013)	991 ± 443					50 ± 21
DnBP	520 ± 1040	0.5	2380	(Deblonde *et al.* 2011)	/	ND				/
	910 ± 1090	-	-	(Fauser *et al.* 2003)						
	430	-	-	(Bergé *et al.* 2013)	932 ± 631					19 ± 50
Acesulfame	14300	-	76000	(Loos *et al.* 2013)	/	Poor to moderate			(Scheurer *et al.* 2010)	/

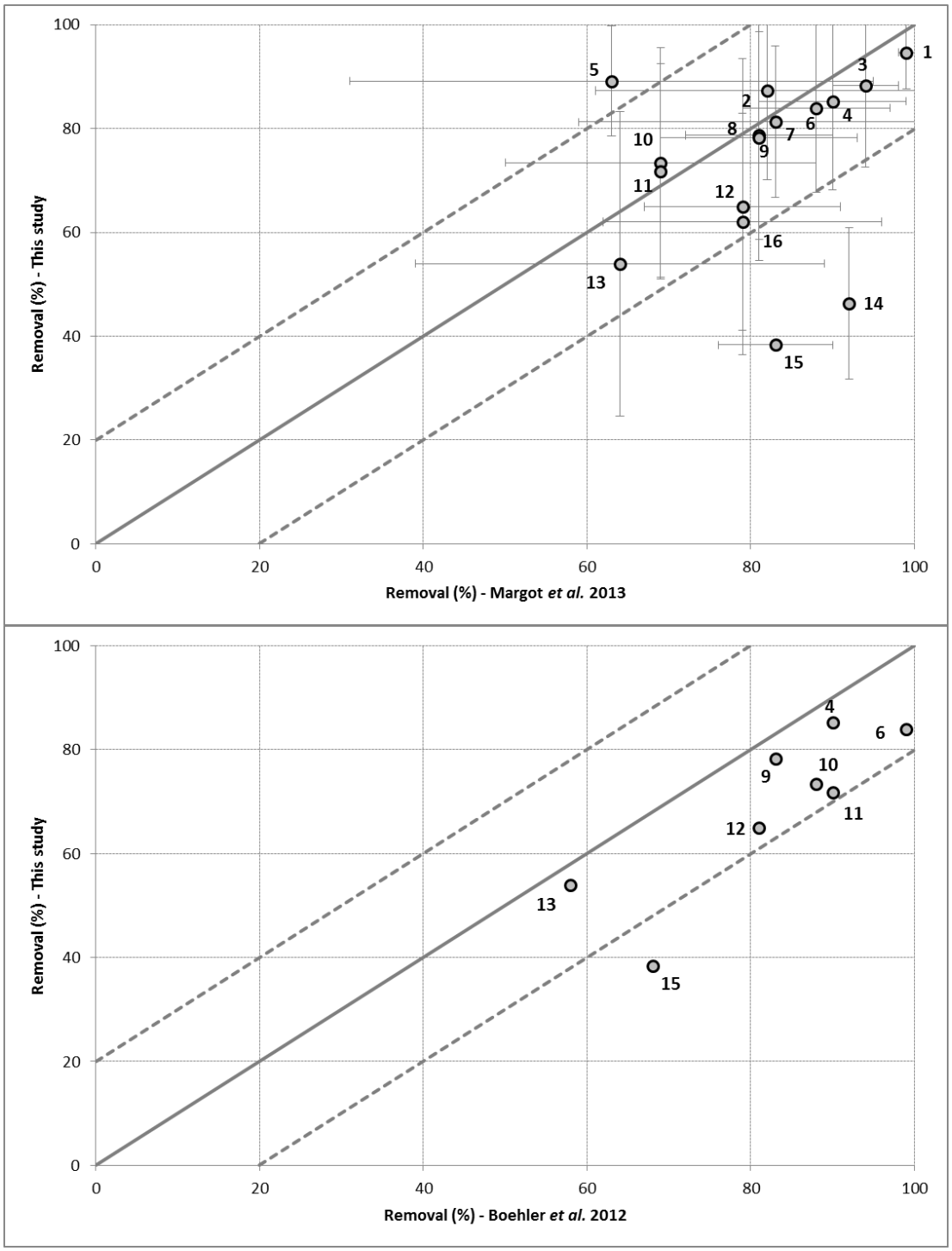
	16300 36293	12100 9385	27200 61249	(Kokotou et Thomaidis 2013) (Berset et Ochsenbein 2012)	8725 ± 602					14 ± 4
Cyclamate	- 1280 18300	440 <10 17200	1930 19226 20000	(Scheurer *et al.* 2009) (Berset et Ochsenbein 2012) (Ordóñez *et al.* 2012)	/ <50 - 430		Poor		(Scheurer *et al.* 2010)	/ 50 - 94
Saccharin	- 2007 7530	2150 86 6400	2800 16201 9100	(Scheurer *et al.* 2009) (Berset et Ochsenbein 2012) (Ordóñez *et al.* 2012)	/ 1355 ± 572		Good		(Scheurer *et al.* 2010)	/ 47 ± 10
Sucralose	2600 2800 ± 1000 3641	- 1500 681	12900 4300 7667	(Loos *et al.* 2013) (Torres *et al.* 2011) (Berset et Ochsenbein 2012)	/ 7150 ± 545	>99	- Moderate to good	-	(Minten *et al.* 2011) (Scheurer *et al.* 2010)	/ 17 ± 9
Triclosan	194 ± 136 198 ± 161 99.4	90 12 78.6	430 219 113.5	(Miège *et al.* 2009) (Deblonde *et al.* 2011) (Geara-Matta 2012)	/ 135 ± 20	- 91 ± 2*	86 72	>99 83	(Boehler *et al.* 2012) (Snyder *et al.* 2007)	/ 24 ± 6
Methyl paraben	7.5 ± 0.4 26.5 -	- 13.7 6.9 ± 0.1	- 51.8 7.0 ± 0.1	(Chen *et al.* 2012) (Geara-Matta 2012) (Yu *et al.* 2012b)	/ 65 ± 36			ND		/ 78 ± 13
Ethyl paraben	2.0 ± 0.4 14.5 -	- 10.3 1.0 ± 0.1	- 22.5 1.1 ± 0.1	(Chen *et al.* 2012) (Geara-Matta 2012) (Yu *et al.* 2012b)	/ 40 ± 16			ND		/ 90 ± 3
Propyl paraben	0.8 ± 0.1 16.0 -	- 9.9 3.3 ± 1.3	- 28.1 6.8 ± 0	(Chen *et al.* 2012) (Geara-Matta 2012) (Yu *et al.* 2012b)	/ 56 ± 22			ND		/ 93 ± 2
Benzyl paraben	<1.2 -	- 1.5 ± 0.1	- 5.7 ± 1.5	(Kusk *et al.* 2011) (Yu *et al.* 2012b)	/ <3 - 4			ND		/ 58
Butyl paraben	1.0 ± 0.1 9.9	- 9.7	- 10.2	(Chen *et al.* 2012) (Geara-Matta 2012)	/ <3 - 13			ND		/ 80 - 90
Fluorene	141 18.2 ± 4.2	<5 17 -	19 186 -	(Fatone *et al.* 2011) (Sánchez-Avila *et al.* 2011) (Qiao *et al.* 2014)	/ 1.6 ± 2.2			ND		-
Phenanthrene	128 63.9 ± 5.2	<5 54 -	58 169 -	(Fatone *et al.* 2011) (Sánchez-Avila *et al.* 2011) (Qiao *et al.* 2014)	/ 16.7 ± 3.5			ND		/ <0 - 22
Anthracene		<5	7	(Fatone *et al.* 2011)	/			ND		-

	117 2.6 ± 0.3	22 -	151 -	(Sánchez-Avila *et al.* 2011) (Qiao *et al.* 2014)	0.6 ± 0.2		
Fluoranthene	144 11.5 ± 1.0	<5 74 -	48 179 -	(Fatone *et al.* 2011) (Sánchez-Avila *et al.* 2011) (Qiao *et al.* 2014)	/ 3.6 ± 0.2	ND	/ <0 - 39
Pyrene	165 6.6 ± 0.6	<5 83 -	48 201 -	(Fatone *et al.* 2011) (Sánchez-Avila *et al.* 2011) (Qiao *et al.* 2014)	/ 2.4 - 0.4	ND	/ 34 - 38
Benzo[*a*]anthracene	213 3.9 ± 0.2	<5 - -	13 - -	(Fatone *et al.* 2011) (Sánchez-Avila *et al.* 2011) (Qiao *et al.* 2014)	/ <LQ - 0.9	ND	-
Chrysene	285 3.9 ± 0.3	<5 - -	15 - -	(Fatone *et al.* 2011) (Sánchez-Avila *et al.* 2011) (Qiao *et al.* 2014)	/ 1.4 ± 0.2	ND	/ <0 - 45
Benzo[*b*]fluoranthene	<5 4.0 ± 0.3	- -	- -	(Fatone *et al.* 2011) (Qiao *et al.* 2014)	/ 3.3 ± 0.9	ND	/ <0 - 35
Benzo[*k*]fluoranthene	<5 3.7 ± 0.1	- -	- -	(Fatone *et al.* 2011) (Qiao *et al.* 2014)	/ 1.2 ± 0.2	ND	/ <0 - 42
Benzo[*a*]pyrene	<5 4.0 ± 0.1	- -	- -	(Fatone *et al.* 2011) (Qiao *et al.* 2014)	/ 1.4 ± 0.4	ND	/ <0 - 28
Indeno[123]pyrene	<5 4.5 ± 0.5	- -	- -	(Fatone *et al.* 2011) (Qiao *et al.* 2014)	/ 2.0 ± 0.9	ND	/ <0 - 23
Dibenzo[*ah*]anthracene	<5 4.4 ± 0.2	- -	- -	(Fatone *et al.* 2011) (Qiao *et al.* 2014)	/ 0.5 ± 0.1	ND	-
Benzo[*ghi*]perylene	<5 3.7 ± 0.2	- -	- -	(Fatone *et al.* 2011) (Qiao *et al.* 2014)	/ 2.0 ± 0.8	ND	/ 10 - 31

[1] Average ± standard deviation. First the value in nominal operation of the WWTP is given, then in degraded operation.
[2] Removals calculated with the 9 campaigns of the normal WWTP operation (average PAC dose of 14 mg/L) and the 5 campaigns of the degraded WWTP operation.
(Margot *et al.* 2013) = full-scale pilot as tertiary treatment of biologically treated wastewater; powdered activated carbon (PAC) doses between 10 and 20 mg/L.
(Boehler *et al.* 2012) = 3 campaigns on a full-scale pilot (30 000 population equivalent) at Kloten/Opflikon WWTP (Germany); 15 mg/L of PAC and 15-30 min of contact time.
(Altmann *et al.* 2014) = pilot fed with water from 4 different WWTPs, removal with doses of PAC between 5 and 50 mg/L.
(Löwenberg *et al.* 2014) = pilot fed with treated wastewater, removal by 17 ± 7 mg/L of PAC with pressurized ultrafiltration.
(Ruel *et al.* 2012) = 1 campaign on a full-scale tertiary treatment (470 000 population equivalent) by grain activated carbon (GAC) filtration (contact time of 2.1 h).
(Westerhoff *et al.* 2005) = batch experiments (*) with spiked synthetic water, 5 mg/L of PAC during 4 h.
(Snyder *et al.* 2007) = Average value (*) corresponds to batch experiments (spiked natural water) with 5 mg/L of PAC during 5 h; Min and Max values obtained with 5 and 35 mg/L of PAC during 5 h at pilot scale (spiked river water).
(Appleman *et al.* 2014) = 2 full-scale drinking water treatments by GAC filtration.

(Hansen *et al.* 2010) = batch experiments (*) with industrial contaminated water (initial concentrations of PFOA and PFOS of 1400 ng/L), 15 mg/L of PAC during 10 min.
(Scheurer *et al.* 2010) = full-scale drinking water treatment by GAC filtration.
(Minten *et al.* 2011) = pilot scale, GAC filtration of WWTP effluents with a contact time of 1 h.
(Geara-Matta 2012) = concentrations measured in effluents of the Seine Centre WWTP.
(Yu *et al.* 2012b) = min and max values correspond to 2 different WWTPs in China.
ND = no relevant reference found.

Annexe 16 : Comparison of the removals found in this study (average PAC dose of 14 mg/L) with those reported by (Margot *et al.* 2013) and (Boehler *et al.* 2012) (average PAC dose of 14 and 15 mg/L) - average ± standard deviation



Propranolol (1), norfloxacin (2), trimethoprim (3), carbamazepine (4), ciprofloxacin (5), atenolol (6), ofloxacin (7), naproxen (8), ketoprofen (9), diclofenac (10), oxazepam (11), bezafibrate (12), sulfamethoxazole (13), estrone (14), ibuprofen (15) and metronidazole (16).

Annexe 17 : Environmental Quality Standards for freshwaters from (EC 2013) and Environmental Quality Criteria proposed in Switzerland (Götz *et al.* 2011, Kase *et al.* 2011) for the compounds studied

	EQS from (EC 2013)		EQC proposed in Switzerland[a]	
Compound	AA-EQS (ng/L)	MAC-EQS (ng/L)	AA-EQC (ng/L)	MAC-EQC (ng/L)

Anthracene	100	100	-	-
Atenolol	-	-	150000	330000
Atrazine	600	2000	-	-
Benzo[*a*]pyrene	0.17	270	-	-
Benzo[*b*]fluoranthene	*	17	-	-
Benzo[*k*]fluoranthene	*	17	-	-
Benzo[*ghi*]perylene	*	8.2	-	-
Bezafibrate	-	-	460	76000
Bisphenol A	-	-	1500	-
Carbamazepine	-	-	500	2550000
Ciprofloxacin	-	-	89	363
Diuron	200	1800	20	60
DEHP	1300	-	-	-
Diclofenac	-	-	50	-
Erythromycin	-	-	40	2300
Estrone	-	-	3.6	-
Fluoranthene	6.3	120	-	-
Ibuprofen	-	-	300	23000
Indeno[123]pyrene	*	-	-	-
Isoproturon	300	1000	320	1200
Naproxen	-	-	1700	370000
NP	300	2000	13	3270
t-OP	100	-	-	-
PFOS	0.65	36000	230	36000
Propranolol	-	-	160	12000
Sulfamethazin	-	-	30000	30000
Sulfamethoxazole	-	-	600	2700
Triclosan	-	-	20	20
Trimethoprim	-	-	60000	1100000

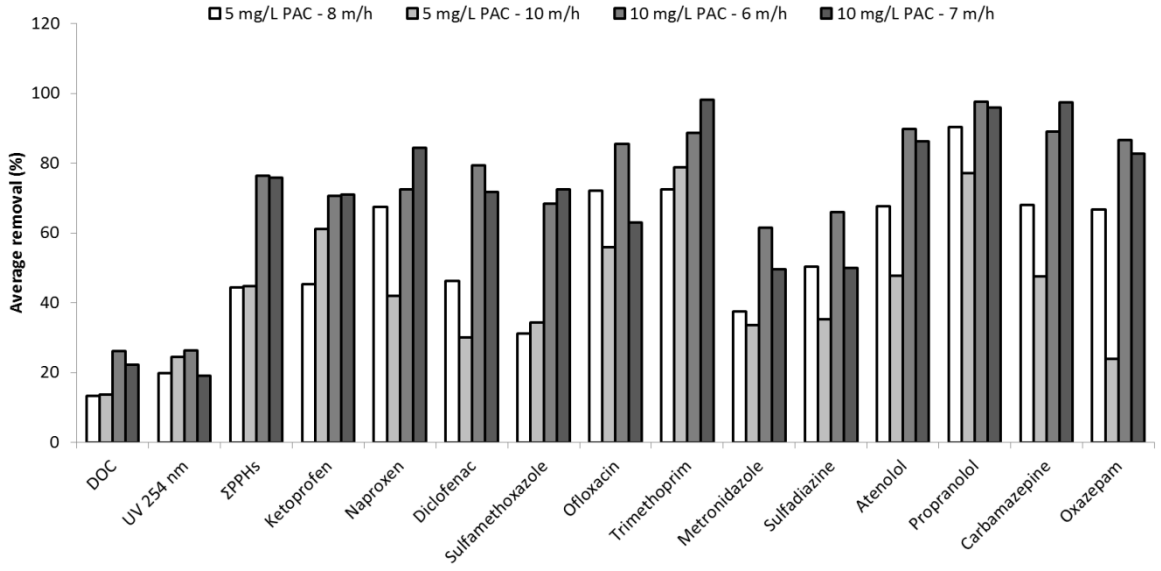
a Proposed by the Ecotoxicity Centre of the EAWAG - (Götz *et al.* 2011, Kase *et al.* 2011)
http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index_EN
EQS = Environmental quality standard; EQC = Environmental quality criterion; AA = average annual concentration; MAC = maximum admissible concentration
*AA-EQS refers to benzo[*a*]pyrene concentration, on which they are based. Benzo[*a*]pyrene can be considered as a marker for the other PAHs.

Annexe 18 : Spearman correlations found between pollutants and the fresh PAC dose applied in the process during nominal WWTP operation

Pollutant	Correlation coefficient (r)*	p-value	Determination coefficient (R^2)
DOC	**0.832**	**<0.01**	**0.692**
UV at 254 nm	0.147	>0.05	0.022
ΣPPHs	**0.962**	**<0.001**	**0.925**
Ketoprofen	0.442	>0.05	0.195
Naproxen	0.407	>0.05	0.166
Diclofenac	**0.858**	**<0.01**	**0.736**
Sulfamethoxazole	**0.875**	**<0.005**	**0.766**
Ofloxacin	**0.780**	**<0.05**	**0.608**
Ciprofloxacin	**0.702**	**<0.05**	**0.493**
Trimethoprim	**0.814**	**<0.05**	**0.663**
Metronidazole	**0.910**	**<0.001**	**0.828**
Sulfadiazine	**0.910**	**<0.001**	**0.828**
Atenolol	**0.962**	**<0.001**	**0.925**
Propranolol	**0.858**	**<0.01**	**0.736**
Carbamazepine	**0.823**	**<0.05**	**0.678**
Oxazepam	0.442	>0.05	0.195

* $\alpha = 0.05$

Annexe 19 : Influence of the hydraulic velocity on the removals of PPHs by PAC tertiary treatment

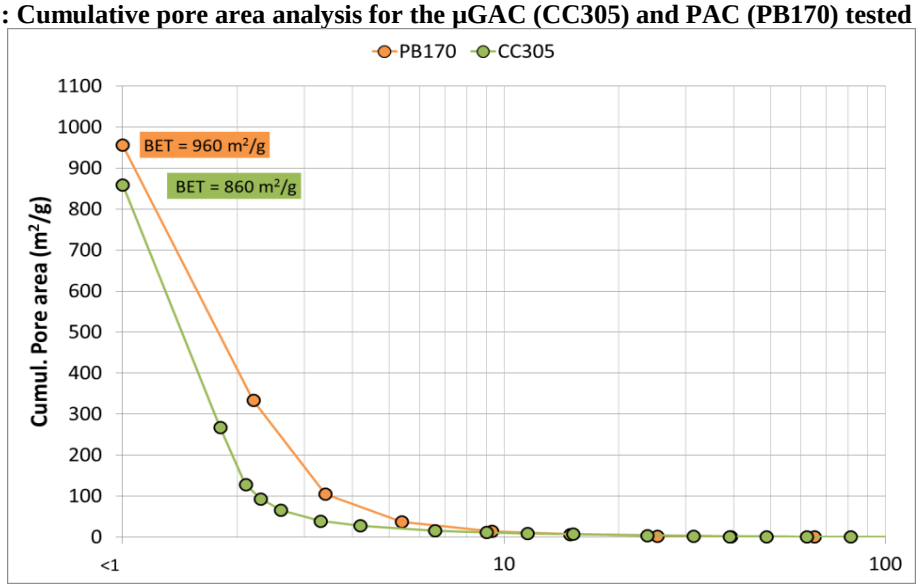


Annexe 20 : Morphological and structural characteristics of the studied µGAC

	Chemviron Cyclecarb 305®
Data given by suppliers	
Raw material	Recycled activated carbon
Type	Mesoporous
Ash	< 10%
Bulk density	0.45
Data measured for this study [a]	
Skeletal density [b]	1.004
BET specific surface (m^2/g) [c]	860 ± 20
Particle size (µm) [d] *d10 - median - d90*	222.1 - 423.5 - 597.7

[a] Measured in University of Technology of Compiègne (UTC).
[b] Measured by Helium pycnometry on Accupyc 1330®.
[c] Average value of three consecutive measures ± standard deviation. Measured with N_2 on Micromeritics ASAP 2010®.
[d] Measured by dry phase granulometry on Mastersizer 2000®.
d10 = tenth percentile; d90 = ninetieth percentile.

Annexe 21 : Cumulative pore area analysis for the µGAC (CC305) and PAC (PB170) tested on the pilot



Annexe 22 : Sampling dates, configuration and analyzed pollutants in all campaigns performed (n=13)

Pollutant	Group	LD / LQ (ng/L)	Campaigns performed												
			20 g/m^3 of µGAC								10 g/m^3 of µGAC				
			RP[1]			ST[1]					ST[1]				
			C1[2]	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
Institute of Analytical Sciences - ISA (N=83)															
Acetaminophen	Analgesics/anti-inflammatory	75.9 / 130.3													
Diclofenac		130 / 171													
Ibuprofen		4.8 / 9.8													
Ketoprofen		5 / 16													
Naproxen		127.1 / 192.9													
Ampicillin	Antibiotics	6.7 / 20													
Chlortetracycline		19.9 / 65.6													
Ciprofloxacin		24.5 / 28.5													
Danofloxacin		40.6 / 134													
Dicyclanile		0.5 / 7.5													
Difloxacin		14.8 / 48.8													
Econazole		2.8 / 9.3													
Enrofloxacin		9 / 29.8													
Erythromycin		1.2 / 3.7													
Florfenicol		0.1 / 0.2													
Marbofloxacin		11.3 / 37.4	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Metronidazole		272.7 / 900													
Monensin		0.4 / 1.2													
Narasin		0.4 / 1.5													
Norfloxacin		13.1 / 43.3													
Ofloxacin		1.5 / 4.6													
Orbifloxacin		1.6 / 5.3													
Oxytetracycline		14.5 / 47.8													
Penicilline G		13.8 / 45.4													
Roxithromycin		9.4 / 10.6													
Sulfabenzamide		7.8 / 25.9													
Sulfadiazine		7.2 / 14.9													
Sulfadimerazine		7.6 / 25.1													
Sulfadimethoxine		1.6 / 5.2													
Sulfameter		1 / 2.2													
Sulfamethoxazole		0.4 / 1													

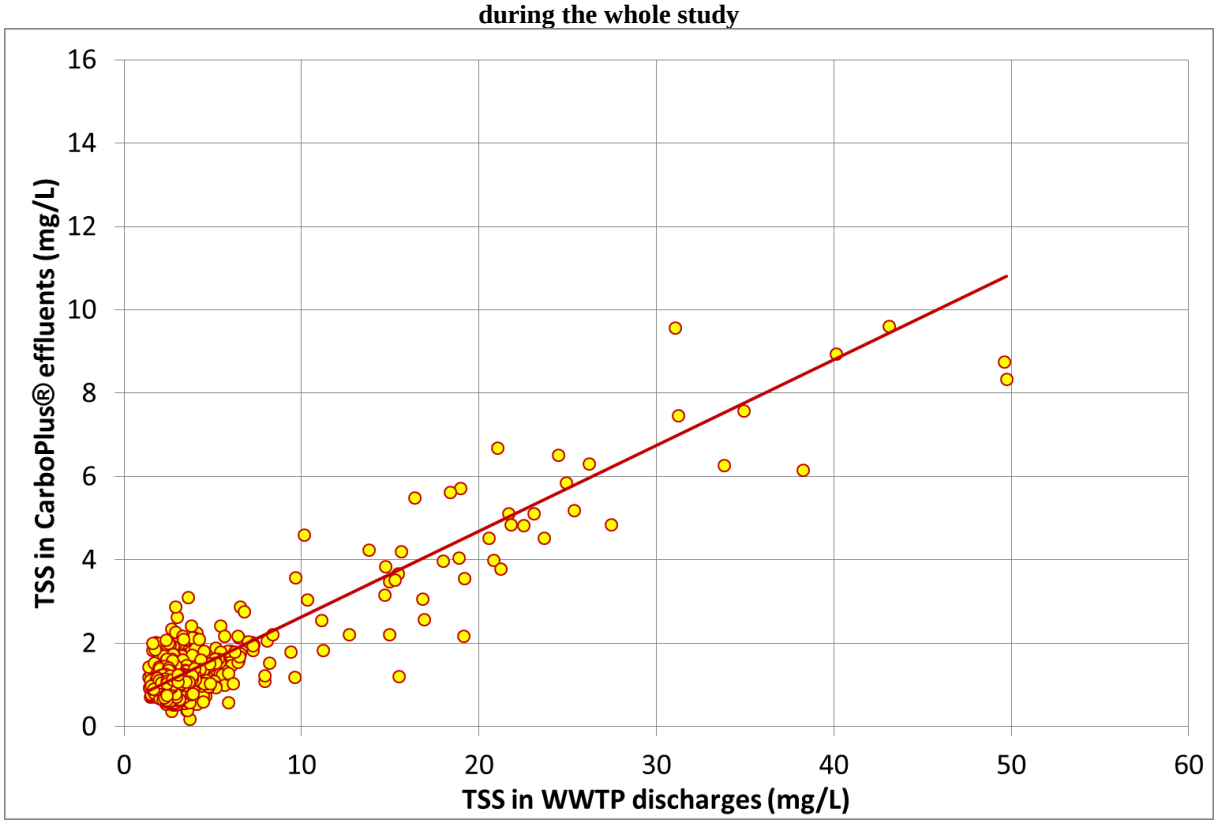
Sulfanilamide		113.3 / 340													
Sulfathiazole		1 / 1.3													
Tetracycline		3.3 / 10.9													
Trimethoprim		6.8 / 8.1													
Tylosin		3 / 9.8													
Atenolol	Beta blockers	7 / 23													
Propranolol		1.1 / 3.3													
1,2,4-trichlorobenzene	Chlorinated solvents	1.5 / 5.1													
Hexachlorobenzene		1.6 / 5.4													
Hexachlorobutadiene		2.4 / 8.0													
Furosemide	Diuretics	125.5 / 414													
17-α-estradiol	Hormones	2.2 / 7.1													
17-β-estradiol		2.2 / 7.1													
Androstenedione		3.8 / 4.8													
Estriol		233.3 / 700													
Estrone		0.4 / 1.2													
Gestodene		2.4 / 8.0													
Levonorgestrel		4.0 / 13.3													
Norethindrone		3.8 / 12.4													
Progesterone		3.8 / 8.0													
Testosterone		6 / 15													
Bezafibrate	Hypolipemiants	31.0 / 38.4													
Fenofibrate		1.9 / 6.3													
PFOA	Perfluorinated acids	6.2 / 7.4													
PFOS		6.7 / 7.2													
Alachlor	Pesticides	70.6 / 233													
Aldrin		1.3 / 4.3													
Atrazine		38.2 / 126													
Chlorfenvinphos		53.9 / 178													
Chlopyrifos		11.7 / 38.7													
pp’DDD		0.3 / 0.9													
pp’DDE		0.3 / 0.8													
op’DDT		0.5 / 1.6													
pp’DDT		0.5 / 1.8													
Dieldrin		2.3 / 7.8													
Diuron		2.2 / 7.4													
Endosulfan α		12.4 / 41.4													

Endosulfan β		10.5 / 34.9													
Endrin		2.7 / 9.1													
HCH α		1.8 / 6.1													
HCH β		6.6 / 22.1													
HCH δ		2.3 / 7.7													
HCH γ		2.7 / 9													
Isodrin		1.3 / 4.2													
Isoproturon		2.6 / 8.6													
Pentachlorophenol		1 / 3													
Simazine		45.5 / 150.3													
Trifluralin		0.3 / 0.9													
Carbamazepine	Psychoactive drugs	0.03 / 0.1													
Fluvoxamine		3.2 / 10.5													
Lorazepam		0.1 / 0.5													
Oxazepam		3.2 / 9.6													
Laboratory of Water Environment and Urban Systems - LEESU (N=15)															
4-NP	Alkylphenols	- / 25													
NP1EO		- / 10													
NP2EO		- / 4													
NP1EC		- / 2													
t-OP		- / 4.4													
OP1EO		- / 12													
OP2EO		- / 3													
Bisphenol A	Other chemicals	- / 11				X	X	X	X			X	X	X	
Benzyl paraben	PCPs	- / 3.0													
Butyl paraben		- / 2.8													
Ethyl paraben		- / 3.5													
Methyl paraben		- / 2.8													
Propyl paraben		- / 3.3													
Triclocarban		- / 3.0													
Triclosan		- / 10													
Laboratory CARSO (N=13)															
Benzotriazole	Other chemicals	- / 50													
AMPA	Pesticides	- / 50													
Glyphosate		- / 50						X	X	X	X	X	X	X	X
Mecoprop		- / 20													
Metaldehyde		- / 20													

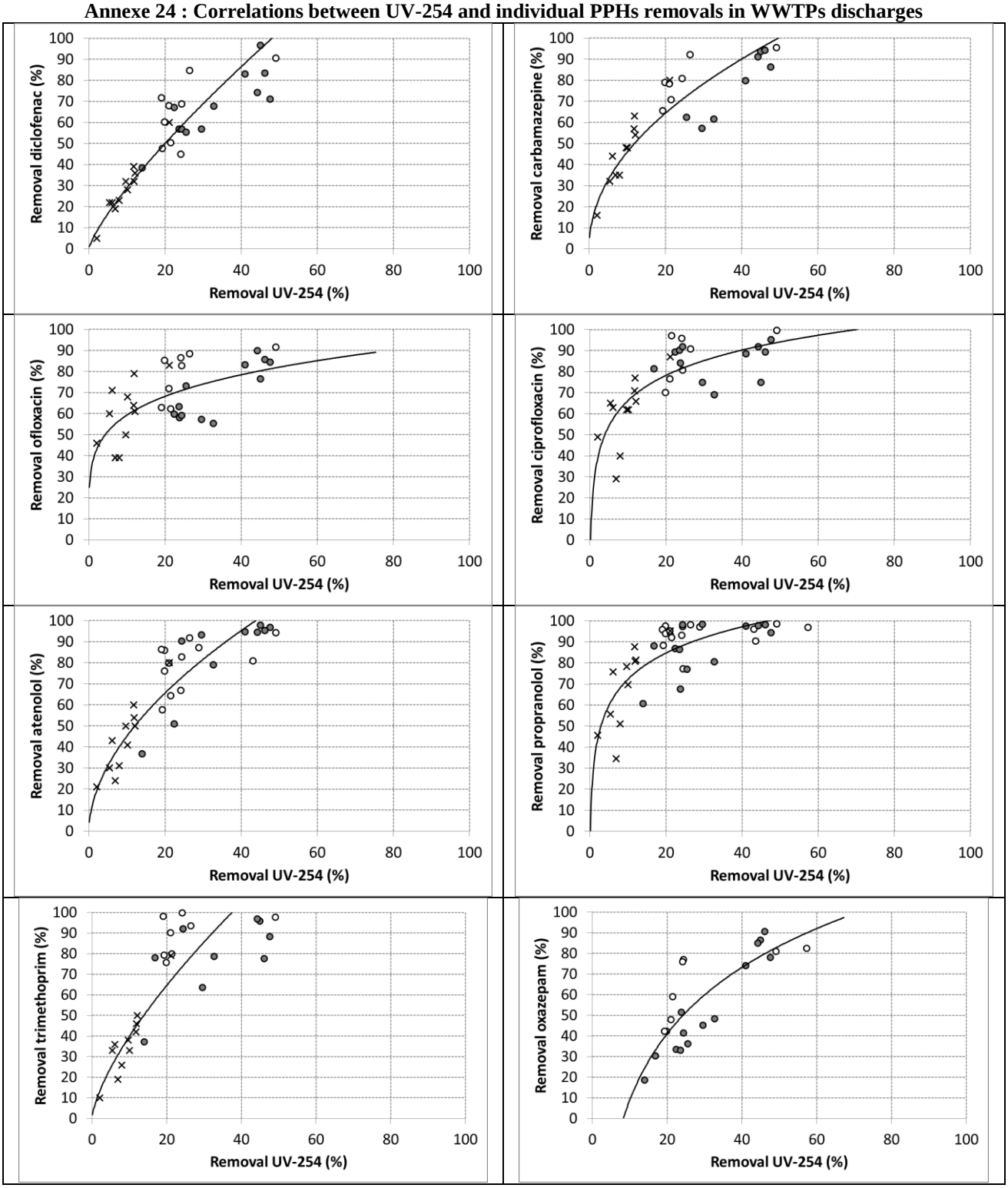
Terbutryn		- / 20											
Gabapentine	Psychoactive drugs	- / 200											
Primidone		- / 500											
Iohexol	X-ray agents	- / 500											
Iomeprol		- / 500											
Iopamidol		- / 500											
Iopromide		- / 50											
Iothalamic acid		- / 500											
Central Laboratory of the Police Prefecture - LCPP (N=4)													
BBP	Phthalates	- / 50		X	X	X	X		X	X	X	X	
DEHP		- / 50											
DEP		- / 50											
DnBP		- / 50											
Water Technology Center - TZW (N=4)													
Acesulfame	Artificial sweeteners	- / 50		X	X	X				X	X	X	
Cyclamate		- / 50											
Saccharin		- / 50											
Sucralose		- / 250											

[1] RP = ramp-up phase; ST = stabilized phase.
[2] C = campaign. Performed between March 2014 and March 2015.

Annexe 23 : TSS concentrations in influents and effluents of the µGAC pilot, measured by TSS sensors during the whole study



Annexe 24 : Correlations between UV-254 and individual PPHs removals in WWTPs discharges



Annexe 25 : Removals observed in the literature for emerging micropollutants with other types of treated wastewater tertiary treatments

20 $g_{\mu GAC}/m^3$						
Parameter [1]	Campaign n°4 02/06/14	Campaign n°5 01/07/14	Campaign n°6 17/07/14	Campaign n°7 26/08/14	Campaign n°8 23/09/14	Av. ± SD [2]
	Removal (%) [3]					
BOD_5	57	48	0	29	43	35 ± 22
COD	41	39	44	48	43	43 ± 3
DOC	35	35	36	44	24	35 ± 7
NH_4^+	NC	19	19	*55*	*69*	40 ± 25
NO_2^-	65	*98*	98	98	97	92 ± 13
NO_3^-	3	-7	-14	-13	-26	-13 ± 10
TKN	29	72	72	30	36	48 ± 20
TSS	*67*	NC	NC	72	NC	NC
UV-254	45	46	44	48	41	45 ± 3
10 $g_{\mu GAC}/m^3$						
Parameter [1]	Campaign n°9 13/01/15	Campaign n°10 27/01/15	Campaign n°11 10/02/15	Campaign n°12 24/02/15	Campaign n°13 24/03/15	Av. ± SD [2]
	Removal (%)					
BOD_5	40	38	38	44	18	36 ± 10
COD	29	26	21	25	29	26 ± 3
DOC	15	16	13	13	18	15 ± 2
NH_4^+	*55*	*53*	NC	NC	*58*	*55 ± 3*
NO_2^-	99	99	*98*	*96*	*98*	98 ± 1
NO_3^-	-30	-21	-11	-8	-9	-16 ± 10
TKN	40	38	31	36	40	37 ± 4
TSS	*75*	*67*	*80*	NC	NC	*74 ± 7*
UV-254	22	24	24	26	24	24 ± 1

[1] BOD_5 = biological oxygen demand in 5 days; COD = chemical oxygen demand; DOC = dissolved organic carbon; TKN = total Kjeldahl nitrogen; TSS = total suspended solids; UV-254 = UV absorbance at 254 nm.
[2] Average ± standard deviation.
[3] Removal in italics: <LQ in the pilot effluents; NC = not calculated (<LQ in both influents and effluents of the pilot).

Annexe 26 : Removals observed in the literature for emerging micropollutants with other types of treated wastewater tertiary treatments

	(Altmann *et al.* 2015)		(Magdeburg *et al.* 2014)	(Margot *et al.* 2013)		(Magdeburg *et al.* 2014)	(Antoniou *et al.* 2013)	
Type of tertiary treatment	PAC treatment				Ozone treatment			
Dose (g/m^3)	10	20	20	12	5.9	6.6	1.3	5.4
DOC of wastewater (mg/L)	11.2		9.4	7.3		9.4	5.2 – 13.7	
	Average removal (%)						Min – max removals (%)	
Atenolol				88	85			
Bezafibrate	22	57	94	79	81	93		
Carbamazepine	36	71	88	90	97	> 99	9 – 45	75 – 99
Ciprofloxacin				63	53			
Diclofenac	23	57	41	69	94	99	5 – 48	90 – 99
Erythromycin			40			> 92		
Gabapentin	4	11		12	38			
Iomeprol	20	38	33	54	43	55		
Iopromide	22	44	35	47	34	55		

Ketoprofen				81	63		5 – 40	25 – 82
Naproxen			> 92	81	90	> 92	17 – 56	80 – 99
Norfloxacin				82	75			
Ofloxacin				83	85			
Oxazepam			78	69	9	78	2 – 20	15 – 80
Propranolol				99	99			
Roxithromycin			69			> 91		
Sulfamethoxazole	18	44	30	64	93	97	20 – 77	64 – 99
Trimethoprim				94	99		5 – 50	75 – 99
Acesulfame	2	9						
Benzotriazole	38	67		90	64			
Diuron				> 82	73			
Mecoprop				48	60			

Altmann, J., Sperlich, A. and Jekel, M. (2015) Integrating organic micropollutant removal into tertiary filtration: Combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal. Water Research 84, 58-65.
Magdeburg, A., Stalter, D., Schlüsener, M., Ternes, T. and Oehlmann, J. (2014) Evaluating the efficiency of advanced wastewater treatment: Target analysis of organic contaminants and (geno-)toxicity assessment tell a different story. Water Research 50, 35-47.
Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M. and Barry, D.A. (2013) Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? Science of the total environment 461–462(0), 480-498.
Antoniou, M.G., Hey, G., Rodríguez Vega, S., Spiliotopoulou, A., Fick, J., Tysklind, M., la Cour Jansen, J. and Andersen, H.R. (2013) Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents. Science of the total environment 456–457(0), 42-49.
Altmann, J., Sperlich, A. and Jekel, M. (2015) Integrating organic micropollutant removal into tertiary filtration: Combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal. Water Research 84, 58-65.
Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M. and Barry, D.A. (2013) Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? Science of the total environment 461–462(0), 480-498.
Antoniou, M.G., Hey, G., Rodríguez Vega, S., Spiliotopoulou, A., Fick, J., Tysklind, M., la Cour Jansen, J. and Andersen, H.R. (2013) Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents. Science of the total environment 456–457(0), 42-49.

Résumé

Les travaux effectués au cours de ce doctorat, en collaboration étroite avec la Direction du Développement et de la Prospective (DDP) du Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP), s'inscrivent dans le cadre de la phase 4 du programme OPUR (Observatoire des Polluants Urbains) et s'intéressent à l'élimination des micropolluants prioritaires et émergents au sein des filières conventionnelles de traitement des eaux, et également au traitement tertiaire par charbon actif. Une partie de ce travail est également dédiée à la contamination des boues résiduaires urbaines par les micropolluants émergents et à leur devenir au cours de leur traitement.

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié aux traitements primaires et biologiques conventionnels. Ainsi, les abattements de nombreux polluants prioritaires et émergents ont été déterminés pour la décantation, la décantation physico-chimique lamellaire, les boues activées faible charge et la biofiltration. Les composés hydrophobes et les métaux, les composés organiques volatils et les molécules biodégradables sont plutôt bien éliminés par ces filières. La normalisation des abattements à celui de l'azote a permis de démontrer que la filière décantation physico-chimique lamellaire + biofiltration a une efficacité comparable à la filière décantation + boues activées, bien que plus compacte et opérant avec un temps de séjour hydraulique plus faible. En complément, l'analyse dans trois effluents de STEP du SIAAP de 55 résidus pharmaceutiques et hormones (PPHs), et de 6 autres polluants émergents, a permis de caractériser finement la contamination de ces rejets par ces composés, et de montrer la forte fréquence de détection à des concentrations supérieures à 100 ng/L de 14 composés.

Dans le second chapitre, la présence des micropolluants dans les boues résiduaires urbaines et leur évolution au sein des filières de traitement des boues ont été investiguées. Les campagnes menées ont permis de fournir des données sur cinq types de boues, dont les boues brutes, centrifugées, digérées, séchées et les cakes de boues, et sur quatre procédés de traitement des boues communément utilisés en France (centrifugation, digestion anaérobie, séchage thermique et cuisson + filtration presse). De nombreux composés, dont les alkylbenzene sulfonates linéaires (LAS), alkylphénols, hydrocarbures aromatiques polycycliques, métaux, organoétains, polybromobyphényls éthers, polychlorobiphényles (PCBs), phtalates et PPHs, ont été détectés dans ces boues et ce à des niveaux de concentrations variant du µg/kg MS (matière sèche) au g/kg MS. Certains polluants, comme les LAS, métaux ou PCBs, ne sont pas du tout éliminés au cours des traitements des boues, entrainant une augmentation de leur teneur, alors que d'autres, tels que les alkylphénols ou les PPHs, sont abattus partiellement par digestion et séchage thermique. La digestion anaérobie est le procédé qui permet la meilleure élimination de ces composés. Enfin, la présence de plusieurs composés dans les centrats et condensats indique qu'un transfert a lieu et que la biodégradation et la volatilisation ne sont pas les seuls mécanismes d'élimination.

Enfin, le dernier chapitre décrit les performances d'un pilote de traitement tertiaire, fonctionnant avec du charbon actif en poudre (CAP) ou en micro-grain (CAµG), à l'échelle industrielle, au cours de 32 campagnes de mesure. Les résultats ont montré que la plupart des PPHs, alkylphénols, édulcorants, pesticides et parabènes pouvaient être abattus efficacement (> 80%) par du charbon actif en lit fluidisé, à des doses limitées de charbon (10-20 g/m^3). Par ailleurs, la dose de charbon influence fortement les performances, que ce soit avec du CAP ou du CAµG. Le CAµG permet d'obtenir des abattements en PPHs comparables au CAP à une

même dose (10 ou 20 gCAµG/m^3), même si certains composés sont légèrement mieux abattus (5-15%) avec le CAP, probablement par l'action du $FeCl_3$. Cependant, le CAµG a plusieurs avantages opérationnels par rapport au CAP. En particulier, le CAµG est réactivable, facile à utiliser, il fonctionne à des temps de séjour élevés favorisant le développement d'une activité biologique et sans ajout de coagulant/flocculant pour maintenir le lit de charbon. Par ailleurs, ce type de procédé permet l'affinage du traitement des paramètres globaux de qualité des eaux, notamment le CAµG qui retient les MES et élimine totalement les nitrites. Enfin, la corrélation entre performances du procédé et abattement de l'absorbance UV à 254 nm a été établie, indiquant que ce paramètre pourrait être utilisé comme indicateur de performance. La mise en place d'expériences complémentaires en laboratoire a permis de mieux appréhender le processus de sorption sur le CAP. Le lien étroit entre surface spécifique, densité apparente du CAP et abattement des PPHs a été démontré, ainsi que l'importance de la dose de CAP et du temps de contact. De plus, l'impact positif du $FeCl_3$, et l'influence négative de la quantité et de la qualité de la matière organique ont été observés.

Cette thèse, qui aborde les problématiques liées aux micropolluants sous l'angle de la STEP, a des retombées opérationnelles évidentes, que ce soit sur la file eau ou boues. Les données et conclusions mises en évidence par ce travail contribueront, à leur échelle, à la meilleure compréhension des micropolluants en STEP et à l'amélioration de leur traitement. En ce sens, l'utilité de ce type de travail ne se limite pas à la communauté scientifique mais s'étend aux gestionnaires et opérationnels dans le domaine de l'eau.