

Partenariat 2010 – Domaine Ecotechnologies et pollutions
Action 28-2 « Performances des systèmes d'assainissement collectif »

Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires

Caractéristiques et éléments de choix

ARMISTIQ – Action B

Rapport bibliographique

Alexandre Tahar, Jean-Marc Choubert, Pascal Molle et
Marina Coquery
Cemagref Lyon

Décembre 2010



Contexte de programmation et de réalisation

Ce document a été réalisé dans le cadre de l'action 28-2 intitulée « Amélioration des performances des systèmes d'assainissement collectif ».

Il s'agit du Livrable B1 : Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires – Caractéristiques et éléments de choix. Ce rapport bibliographique s'inscrit dans la partie B du projet ARMISTIQ qui porte sur l'acquisition de connaissance sur les procédés tertiaires avancés de type extensif. Celle-ci comprend d'une part, l'évaluation de l'élimination de micropolluants par une sélection de zones de rejet végétalisées et d'autre part, la recherche de matériaux adsorbants alternatifs au charbon actif. C'est la synthèse bibliographique de ce second point qui est abordé dans le présent document.

Ces travaux sont réalisés dans le cadre du projet ARMISTIQ en collaboration avec le Cemagref Lyon (Marina Coquery, Jean-Marc Choubert, Cécile Miège, Maxime Pomies, Alexandre Tahar), le CIRSEE Suez-Environnement (Sophie Besnault, Samuel Martin-Ruel, Mar Esperanza, Auguste Bruchet), et l'ISM-LPTC, Université de Bordeaux 1 (Hélène Budzinski, Karyn Le Menach).

Les auteurs

Alexandre Tahar, Ingénieur d'Etudes, alexandre.tahar@cemagref.fr

Jean-Marc Choubert, Ingénieur de l'agriculture et environnement, jean-marc.choubert@cemagref.fr

Pascal Molle, Ingénieur de Recherches, pascal.molle@cemagref.fr

Marina Coquery, Directrice de Recherches, marina.coquery@cemagref.fr

Cemagref, centre de Lyon

Les correspondants

Onema : Stéphane Garnaud, Direction de l'Action Scientifique et Technique, stephane.garnaud@onema.fr

Cemagref : Alain Hédout, Cemagref, Directeur de Recherches. Animateur de l'axe EPURE du thème de Recherche Technologies pour l'Eau et les Déchets (TED-E), alain.hedout@cemagref.fr

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

Droits d'usage :	Accès restreint (avant publication)
Couverture géographique :	International
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels, experts, praticiens, chercheurs
Nature de la ressource :	Document final

**Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques
et phytosanitaires – Caractéristiques et éléments de choix**

Rapport bibliographique

A. Tahar, J.-M. Choubert, P. Molle et M. Coquery

Sommaire

RESUME	4
ABSTRACT	5
LISTE DES ABREVIATIONS	6
1 Introduction	7
1.1 Contexte	7
1.2 Points de vigilance	8
2 Objectifs et périmètre de l'étude	9
2.1 Objectifs	9
2.2 Constat	9
2.3 Substances sélectionnées pour l'étude	10
2.4 Matériaux adsorbants sélectionnés pour l'étude.....	11
3 Principes fondamentaux de l'adsorption	14
3.1 Définitions.....	14
3.2 Modélisation des isothermes concaves (Type-L).....	15
3.3 Mesure de caractéristiques d'adsorption au laboratoire	15
4 Constitution d'une base données pour les caractéristiques d'adsorption, et sélection des données pour l'étude	16
4.1 Constitution de la base de données globale	16
4.2 Panorama des données disponibles	16
4.3 Sélection des données	18
5 Principaux résultats des performances d'adsorption	18
5.1 Panorama des données retenues	18
5.2 Valeurs moyennes de CMA par catégories de matériaux	21
5.3 Zoom sur deux exemples	22
5.3.1 Cas de l'aspirine	22
5.3.2 Cas de l'argile.....	22
6 Importance du paramètre b	23
6.1 Sensibilité de l'adsorption à l'équilibre à la valeur du paramètre b.....	23
6.2 Valeurs moyennes de b	23
6.3 Estimation des durées théoriques de saturation des matériaux	24
7 Conclusions	25
8 Perspectives 2011 / 2012	26
Bibliographie	27
ANNEXES	29
Annexe 1 : Rappel sous forme synthétique des résultats du projet AMPERES	
Annexe 2 : Propriétés physico-chimiques des substances ayant une valeur de CMA	
Annexe 3 : Processus potentiels de transformation pour suppléer l'adsorption – biodégradation, contribution des plantes et photodégradation –	
Annexe 4 : Valeurs et sources bibliographiques des données de la base de données filtrée	
Annexe 5 : Estimation de performances d'adsorption	

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Rendements d'élimination par filtration lente de 8 pharmaceutiques et 2 pesticides	9
Figure 2 : Schématisation du choix des substances	10
Figure 3 : Représentation schématique des matériaux recensés pour l'étude	12
Figure 4 : Différents types d'isothermes	14
Figure 5 : Evolution du cumul des données CMA par type d'adsorbant	17
Figure 6 : Répartition des données par famille de substances et type d'adsorbant	17
Figure 7 : Représentation schématique des données de CMA existantes pour des substances présentes en sortie de STEP secondaires	19
Figure 8 : Données de CMA pour 12 substances pharmaceutiques et phytosanitaires incluses dans les substances recherchées dans les eaux traitées du projet AMPERES, en contact avec des matériaux alternatifs ou des charbons actifs	20
Figure 9 : Données de CMA pour 6 substances pharmaceutiques hors liste AMPERES en contact avec différents matériaux alternatifs (argile, silice, chitosan et polymère)	20
Figure 10 : Données de CMA pour 6 substances pharmaceutiques hors liste AMPERES en contact avec différents matériaux alternatifs (argile, silice, chitosan et polymère)	21
Figure 11 : Données CMA disponibles sur l'aspirine pour trois catégories d'adsorbants	22
Figure 12 : Données CMA disponibles sur l'aspirine pour trois catégories d'adsorbants	22
Figure 13 : Illustration des isothermes d'adsorption	23

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Caractéristiques des matériaux adsorbants trouvés dans la littérature (inclus dans la base de données). Moyenne (nombre de données) [minimum ; maximum].	12
Tableau 2 : Eléments caractérisant les matériaux adsorbants	13
Tableau 3 : Valeurs de CMA trouvés dans la littérature (données filtrées). Moyennes (nombre de données), [minimum ; maximum]	21
Tableau 4 : Valeurs de b trouvées dans la littérature (données filtrées),. Moyennes, (nombre), [minimum ; maximum]	24
Tableau 5 : Proportions théoriques de la masse adsorbable dans trois situations, pour un charbon actif et trois matériaux alternatifs.....	25
Tableau 6 : Valeurs de CMA et sources bibliographiques de la base de données filtrée pour les charbons actifs, les adsorbants minéraux et organiques	36
Tableau 7 : Prévisions des masses adsorbées et durées de vie pour différents scénarios et quatre matériaux (1 charbon actif, et 3 adsorbants alternatifs).....	41

**Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques
et phytosanitaires – Caractéristiques et éléments de choix**

Rapport bibliographique

A. Tahar, J.-M. Choubert, P. Molle et M. Coquery

RESUME

Pour accroître la protection des eaux de surface, il peut être judicieux d'utiliser des matériaux adsorbants en vue de retenir certaines substances pharmaceutiques et phytosanitaires. Le travail réalisé en 2010 a recensé les données d'adsorption de matériaux étudiés dans la littérature scientifique, en précisant leurs caractéristiques d'adsorption. Les données sur l'adsorption disponibles dans la littérature scientifique [133 publications (1987 – 2010)] ont été rassemblées pour constituer une base de données. Les données recueillies ont ensuite été « filtrées » pour ne retenir que celles générées dans des conditions physico-chimiques compatibles avec les caractéristiques des eaux usées traitées issues de procédés biologiques (ex. pH, température), en excluant les matériaux de type déchets d'origine agricole et industrielle. Au total, 143 données issues de 46 articles de recherche ont été retenues, portant sur 75 substances et 67 matériaux adsorbants.

Après une présentation des principaux mécanismes régissant l'adsorption, les caractéristiques des différents matériaux adsorbants sont présentées. Les capacités d'adsorption sont ensuite présentées au travers de deux paramètres : la capacité maximale d'adsorption (CMA) et l'affinité matériau / molécule (b). Les données portent majoritairement sur des molécules phytosanitaires et dans une moindre mesure sur des substances pharmaceutiques. On note que les données comparatives pour un même matériau sont rares.

Une liste de matériaux alternatifs potentiellement intéressants a ainsi pu être établie ; puis certains d'entre eux ont été sélectionnés pour une caractérisation complémentaire au laboratoire afin de compléter la base de données. Ce document présente également un exemple d'application d'utilisation et les critères pratiques de disponibilité et de fabrication des matériaux.

MOTS CLES

Adsorption, mécanismes, substances pharmaceutiques et phytosanitaires, filtration immergée.

ABSTRACT

To increase the protection of superficial water bodies, it should be interesting to use adsorbent materials in order to retain some pharmaceuticals and pesticides. The work that was performed in 2010 has inventoried the published data found in the scientific literature for the characteristics of adsorption of various adsorbent materials. The available data found in 133 scientific papers (1987 – 2010) have been gathered in a database. Then, some of them were selected considering only the data recorded for physico-chemical conditions close to the ones of secondary treated wastewaters (ex. pH, temperature), excluding adsorbent materials from agriculture or from industrial wastes. A total amount of 143 data (75 substances and 67 adsorbent materials) was selected from 46 research papers.

The main mechanisms that control adsorption are first presented. Then the characteristics of adsorbent materials are presented. Their ability to retain micropollutants is then presented through two parameters: the maximum adsorption capacity and the affinity between adsorbent and substance. The data concern mainly pesticides and also some pharmaceuticals. We have noticed that comparative data available for a same material are scarce.

A list of interesting adsorbent different from activated carbon was determined; then, some of them were selected for a deeper lab-scale characterisation to complement the database. This technical document presents also an example of actual design and practical criteria of availability and manufacturing of the selected materials.

KEY WORDS

Adsorption, mechanism, pharmaceuticals and pesticides, submerged filtration.

LISTE DES ABREVIATIONS

AMPERES	Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles
ARMISTIQ	Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques
ASTEE	Association scientifique et technique pour l'eau et l'environnement
CA	Charbon actif
CMA	Capacité maximale d'adsorption
DCE	Directive cadre sur l'eau
DEHP	di (2-éthylhexyl) phtalate
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
LECA	Lightweight expanded clay aggregate (argile expansée)
PPCPs	Pharmaceuticals and personal care products
STEP	Station d'épuration des eaux résiduaires
ZRV	Zone de rejet végétalisée

Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires - Caractéristiques et éléments de choix

Rapport bibliographique

A. Tahar, J.-M. Choubert, P. Molle et M. Coquery

1 Introduction

1.1 Contexte

Le présent travail s'inscrit dans la continuité du projet AMPERES (2006-2009) dont une fiche de synthèse des principaux enseignements obtenus en matière d'épuration et de prélèvements est présentée en Annexe 1. La liste des publications scientifiques (régulièrement mise à jour) est disponible sur le site web <https://projetamperes.cemagref.fr/>. Nous mentionnons en particulier la parution de quatre articles de synthèse dans le numéro 1/2 de janvier 2011 de la revue de l'ASTEE « Techniques Sciences et Méthodes ».

Le projet AMPERES, aujourd'hui terminé, a permis des avancées significatives dans la connaissance de l'occurrence et des concentrations des substances dans les eaux usées brutes, traitées et les boues, ainsi que sur les calculs et les valeurs de rendements d'élimination de 127 substances par les stations d'épuration (STEP) domestiques.

En terme d'épuration, il faut principalement retenir la synthèse suivante :

«Les STEP domestiques n'ont pas été conçues pour traiter les micropolluants, mais la moitié de la centaine de substances quantifiées en entrée de STEP est éliminée avec un rendement de plus de 70 %. Certaines substances sont biodégradées (triclosan, hormones, analgésiques), d'autres sont simplement adsorbées sur les boues (HAP et métaux comme Hg, Ni, Cu, Cr, Zn, Cd, Pb), d'autres sont éliminées grâce aux deux mécanismes (pentabromo-diphényléther, trichlorobenzène, DEHP, alkylphénols, plusieurs pharmaceutiques). Cependant, plusieurs substances ne sont pas affectées par le passage à travers les procédés biologiques (rendement < 30 %). C'est le cas par exemple de pesticides polaires (glyphosate, diuron), de pharmaceutiques (carbamazépine, diclofénac, propranolol, sotalol), d'acide nonylphénoxyacétique produit par oxydation biologique des alkylphénols et de l'AMPA (dégradation du glyphosate et de certains détergents). Pour certaines substances, les STEP domestiques constituent donc, non pas une source, mais un vecteur important de micropolluants vers le milieu naturel, et ce constat est aussi repris par de nombreuses études scientifiques (Bendz *et al.*, 2005; Carballa *et al.*, 2004; 2005; Lishman *et al.*, 2006; Vieno *et al.*, 2006; Palmer *et al.*, 2008; Sponberg et Witter, 2008). »

De nombreuses recherches restent encore à accomplir, en terme de réduction à la source, et également de solutions de traitement, notamment avec la mise au point de procédés capables de réduire les émissions de substances prioritaires ou émergentes vers l'environnement. Ce second point évoqué fait l'objet du projet ARMISTIQ (2010-2013) piloté par le Cemagref de Lyon (coordination Marina Coquery), en collaboration avec le CIRSEE (Suez Environnement), le LPTC (CNRS-université Bordeaux 1), et soutenu financièrement par l'ONEMA.

→ Le présent travail est inclus dans le contenu scientifique du projet ARMISTIQ, et plus précisément dans la tâche B intitulée « Procédés tertiaires avancés de type extensif » (responsable Jean-Marc Choubert) comprenant d'une part, l'évaluation de l'élimination de micropolluants par une sélection de zones de rejet végétalisées (ZRV) et d'autre part, la recherche de matériaux adsorbants alternatifs au charbon actif.

1.2 Points de vigilance

Il est intéressant de signaler les points suivants :

- Les techniques de traitement intensives généralement utilisées en potabilisation, comme l'ozonation, la désinfection UV, l'osmose inverse ou la filtration sur charbon actif ont démontré leur capacité quant à l'élimination de micropolluants (ex. Ternes *et al.*, 2003 ; Zwiener et Frimmel, 2000), mais leur application en assainissement est extrêmement controversée (coût, faisabilité, analyses de cycle de vie) ; en particulier après les études danoises ayant démontré que le bénéfice était inférieur à d'autres préjudices environnementaux (Wenzel *et al.*, 2008 ; Høibye *et al.*, 2008). Les raisons évoquées sont les grandes quantités d'énergie requises (fonctionnement et/ou des matériaux modernes et polluants pour leur mise en œuvre), l'intensification de l'acidification des milieux aquatiques. Concernant, les STEP de petites tailles, il n'y a pas de solutions techniques à l'heure actuelle, mais il est important de faire des recherches dans le domaine des micropolluants pour les procédés extensifs ;
 - La recherche de micropolluants dans les eaux usées et les boues est très récente à l'échelle de « l'histoire de l'épuration ». C'est principalement dû à un saut technologique important dans l'analyse chimique (techniques très sensibles issues de couplage de la chromatographie en phase gazeuse ou liquide et de la spectrométrie de masse). Les évolutions des méthodes d'échantillonnage ainsi que de la réglementation (DCE) ont également fortement contribué à l'intensification du nombre des recherches dans le domaine. N'oublions pas les efforts déjà massifs réalisés pour équiper les STEP d'un traitement biologique, et qui conduit déjà à une forte amélioration de la qualité de nos cours d'eau ;
 - La présence de micropolluants organiques variés (détergents, plastifiants, résidus pharmaceutiques, cosmétiques, pesticides, ...) a été mise en évidence dans les milieux naturels, dans les eaux de surface (Zuccato *et al.*, 2000 ; Kolpin *et al.*, 2002), dans les eaux souterraines (Ternes, 2001 ; Heberer, 2002), et dans les eaux dédiées à la consommation humaine (Jones *et al.*, 2005 ; Togola et Budzinski, 2008). Les concentrations mesurées sont en général très faibles excédant rarement quelques dizaines de nanogrammes par litre. Les risques associés à une exposition chronique à ces substances sont encore largement discutés par les scientifiques. Néanmoins de récents travaux de synthèse recensent des effets potentiels sur la population piscicole, avicole, sur la croissance embryonnaire (Besse, 2010 ; Pal *et al.*, 2010). Il faut encourager et soutenir la réduction des usages de ces substances, y compris par les particuliers ;
 - La littérature internationale est très riche en informations relatives aux micropolluants. Néanmoins l'expérience du projet AMPERES montre que l'extrapolation directe des diagnostics des pays étrangers au cas national est difficile. Aussi la réalisation d'études sur le territoire national, impliquant une démarche et des méthodes d'analyses et d'échantillonnage homogènes, est indispensable pour une bonne comparabilité des données de performances des procédés de traitement des eaux usées.
- Les travaux menés n'ont pas pour objectif de soutenir le développement de procédés de traitement en étage tertiaire pour le traitement de micropolluants. Ils incluent un programme de travail prospectif permettant d'avancer sur la connaissance en matière de procédé complémentaire qui pourrait constituer une aide aux petites et moyennes collectivités, et pour lesquelles il n'y a pas de solutions techniques pour le moment. A terme, le procédé consisterait en une filtration immergée à vitesse lente (type filtre planté de roseaux à écoulement horizontal), utilisant comme garnissage du matériau granulaire adsorbant pour la rétention des substances et leur biodégradation.

2 Objectifs et périmètre de l'étude

2.1 Objectifs

Le principal objectif de ce travail est d'identifier les matériaux à haute capacité d'échange, peu coûteux, représentant une solution alternative au charbon actif, pour être applicable en filtration immergée lente (type filtre planté de roseaux). La recherche de matériau adsorbant pérenne, moins noble et moins coûteux que le charbon actif, constitue un des leviers du développement des traitements complémentaires conciliant rétention des micropolluants, coûts et protection des milieux. Plusieurs matériaux naturels ou artificiels à haute capacité d'échange sont susceptibles d'être intéressants (ex. : pouzzolane, apatite, zéolite, coquilles broyées, adsorbants à base de polymère, ...). L'efficacité du charbon actif est relativement bien documentée pour les pesticides. Néanmoins, elle est éparse pour les substances pharmaceutiques. L'action a également pour objectif d'intégrer les notions de coût et de pérennité de la solution complémentaire envisagée dans la réflexion.

→ Le travail que nous avons mené sur l'adsorption a consisté à dresser le panorama des matériaux adsorbants existants pour les substances phytosanitaires et pharmaceutiques, à documenter leurs caractéristiques à partir des données de la littérature, et à déterminer une liste de matériaux à tester expérimentalement. Les fondamentaux théoriques de l'adsorption ont été résumés de manière didactique pour la compréhension des non-initiés.

2.2 Constat

Une seule étude de cas utilisant un matériau adsorbant alternatif en pilote semi-industriel a été rencontrée dans la littérature (Dordio *et al.*, 2010, Portugal). Celle-ci évalue l'élimination de trois substances (ibuprofène, carbamazépine et acide clofibrrique) par un procédé avec un garnissage d'argile expansée (LECA) planté (Typha). Les caractéristiques d'adsorption en laboratoire ne sont pas disponibles pour ce matériau.

Nous présentons dans la Figure 1 les données trouvées pour l'argile expansée (LECA, Dordio *et al.*, 2010), celles obtenues avec du charbon actif Filtrasorb 400 (Martin Ruel *et al.*, 2010), et celles mesurées pour des graviers (garnissage conventionnel) plantés de phragmites (Matamoros *et al.*, 2005, 2007 ; Matamoros et Bayona, 2006 ; Choubert *et al.*, 2011). Les données ont toutes été obtenues à la suite de manipulations d'eaux secondaires de STEP. Les concentrations appliquées sur les pilotes sont sensiblement identiques.

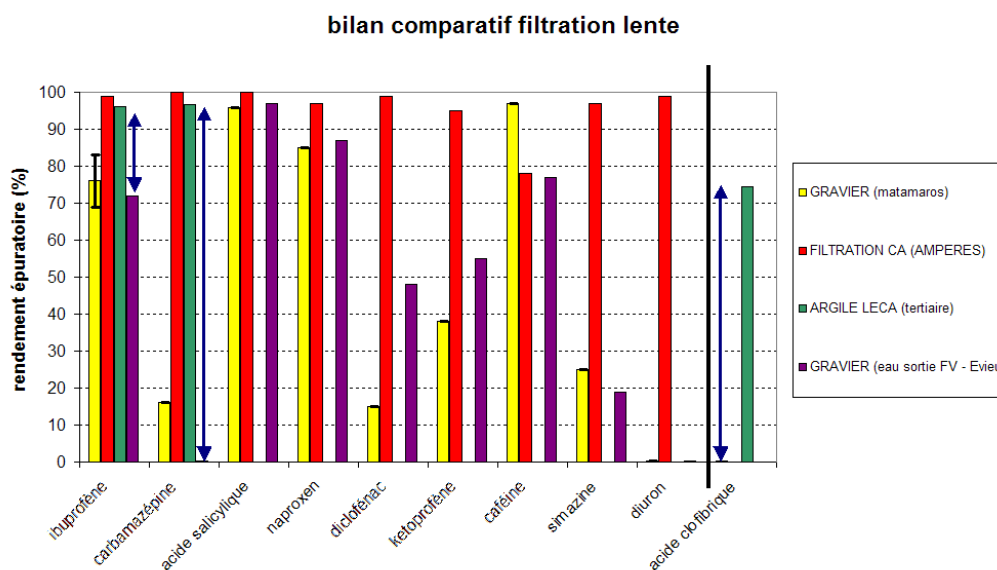


Figure 1 : Rendements d'élimination par filtration lente de 8 pharmaceutiques et 2 pesticides

L'application d'un effluent secondaire sur un filtre garni d'argile expansée (LECA) permet d'obtenir d'excellents rendements d'élimination pour l'ibuprofène et la carbamazépine (96 et 97 % respectivement), et un rendement de 75 % pour l'acide clofibrique. Ces rendements sont comparables à ceux obtenus à partir d'une filtration lente sur charbon actif, et très supérieurs (notamment pour la carbamazépine) à ceux enregistrés à partir d'une filtration sur graviers.

Les rendements obtenus par filtration lente sur charbon actif sont supérieurs à 95 %, y compris pour le diclofénac, le kétoprofène, la simazine et le diuron relativement mal éliminés en filtration lente conventionnelle (graviers). L'usage de matériaux tels que l'argile expansée (LECA) en filtration à écoulement lent semble donc confirmer la faisabilité de l'adsorption par matériau alternatif pour certaines substances encore fortement concentrées en sortie de traitement secondaire. Malheureusement pour ce matériau, nous ne possédons pas de valeur de capacité d'adsorption mesurée en laboratoire.

2.3 Substances sélectionnées pour l'étude

Les substances pharmaceutiques étaient les substances initialement choisies dans le cadre de la présente étude. Nous avons étendu le travail aux substances phytosanitaires. Ces substances organiques sont plutôt hydrophiles et certaines réfractaires au traitement biologique.

Les critères de sélection des substances ont été les suivants :

- Substances retrouvées de manière systématique dans les eaux usées traitées de STEP domestique ;
- Substances dont il est *a priori* difficile d'en réduire l'usage puisqu'il n'existe pas à ce jour d'alternative à leur utilisation par les particuliers ;
- Substances suspectées d'avoir des effets néfastes sur les organismes aquatiques lors d'une exposition sur du long terme à de faibles concentrations (de l'ordre du ng/L).

Les résultats chiffrés du projet AMPERES (occurrence et concentrations) ont permis de dresser une première liste de substances (16 pesticides et 37 pharmaceutiques) comme le schématise la Figure 2. Il s'agit :

- de substances bien éliminées en STEP mais fortement concentrées dans les eaux usées brutes, par exemple des **anti-inflammatoires** (ibuprofène, diclofénac) ;
- ou bien de substances faiblement éliminées en STEP comme les **pesticides** (atrazine, simazine, diuron, isoproturon, glyphosate et AMPA), des **antibiotiques** (sulfaméthoxazole, roxithromycine), un **produit de contraste** (iopromide), des **antidépresseurs** (carbamazépine, diazépam), certains **bétabloquants** (aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol).

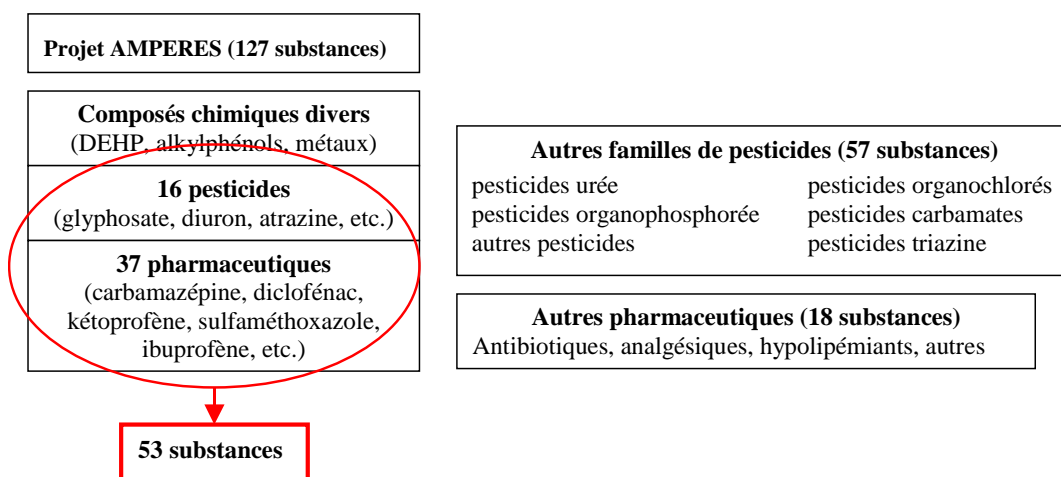


Figure 2 : Schématisation du choix des substances

Compte-tenu du faible nombre de caractéristiques d'adsorption disponibles dans la littérature pour les 53 substances évoquées, le travail bibliographique a été élargi à d'autres substances appartenant aux familles des pesticides et des pharmaceutiques, comme par exemple :

- pesticides **organochlorés** (acide 2,4-dichlorophénoxyacétique, acétochlore, captane, chlorobenzilate, chlorométhoxyphène, chlorothalonil, dicofof, hexaschlorobenzène, imazalil, lindane, phthalide, tetradifon) ;
- pesticides carbamates (aldicarb, carbendazim, carbofuran, chloroprotham, fenoxycarbe, propoxur) ;
- pesticides **triazine** (ametryn, prometryn, triazophos) ;
- pesticides **urée** (chlortoluron, sulfosulfuron) ;
- pesticides **organophosphorée** (diazinon, méthidathion, méthyl parathion, phoxim) ;
- **autres** pesticides.

- **antibiotiques** (amoxicillin, chlortétracycline hydrochloride, ciprofloxacine, oxytétracycline hydrochloride, sulfaméthizole, sulfisoxazole, tétracycline hydrochloride) ;
- **analgésiques** (propyphenazone) ;
- **hypolipémiants** (acide clofibrique, aspirine) ;
- **autres** (acide salicylique, levodopa).

→ La liste des substances retenues pour cette étude est présentée de manière exhaustive en Annexe 2 et inclut leurs propriétés physico-chimiques.

2.4 Matériaux adsorbants sélectionnés pour l'étude

Le matériau charbon actif est efficace pour adsorber des substances organiques mais est une solution coûteuse sur le plan économique et environnemental. La phase de régénération de ce matériau, nécessaire eu égard à son prix d'achat, nécessite en effet de le porter à très haute température ce qui nuit à son bilan environnemental global.

Les matériaux potentiellement adsorbants sur lesquels ont porté nos investigations sont présentés dans la Figure 3. Outre les charbons actifs commerciaux largement utilisés comme matrice adsorbantes en potabilisation, ou pour le traitement d'effluents industriels concentrés, nous avons investigué cinq classes de matériaux alternatifs :

- **minéraux naturels** (argiles, zéolites, silices, ...) ;
- **sous-produits industriels** (bauxite, schiste pétrolifère, cendres, ...) ;
- **sous-produits agricoles** (coquilles châtaignes, amandes, son de riz, peau de pastèque, ...) ;
- **biomasse active** (boues activées préalablement séchées, levures) ;
- **matériaux organiques de synthèse** (chitosan, chitine, polymères, ...).

La surface spécifique du matériau est la caractéristique la plus souvent renseignée comme le montre le Tableau 1. Les autres paramètres, comme par exemple la granulométrie, le volume et le diamètre des pores sont beaucoup moins renseignés, en particulier pour les matériaux minéraux et sous-produits agricoles. Les charbons actifs ont la plus grande surface spécifique (1094 m²/g en moyenne). Les matériaux alternatifs ont des surfaces spécifiques plus faibles avec 337 et 514 m²/g en moyenne et respectivement pour les matériaux minéraux et organiques. Les sous-produits minéraux industriels et agricoles ont des surfaces spécifiques moyennes de 220 et 21 m²/g, respectivement.

→ Dans un but de traitement de l'eau en étage tertiaire, seules deux catégories de matériaux sont principalement intéressantes : les minéraux naturels et les matériaux organiques de synthèse. Les classes de matériau telles que la biomasse active, les sous-produits industriel et agricole pourraient en effet dégrader la qualité de l'effluent suite à un relargage de matière organique non souhaitée à ce stade du traitement.

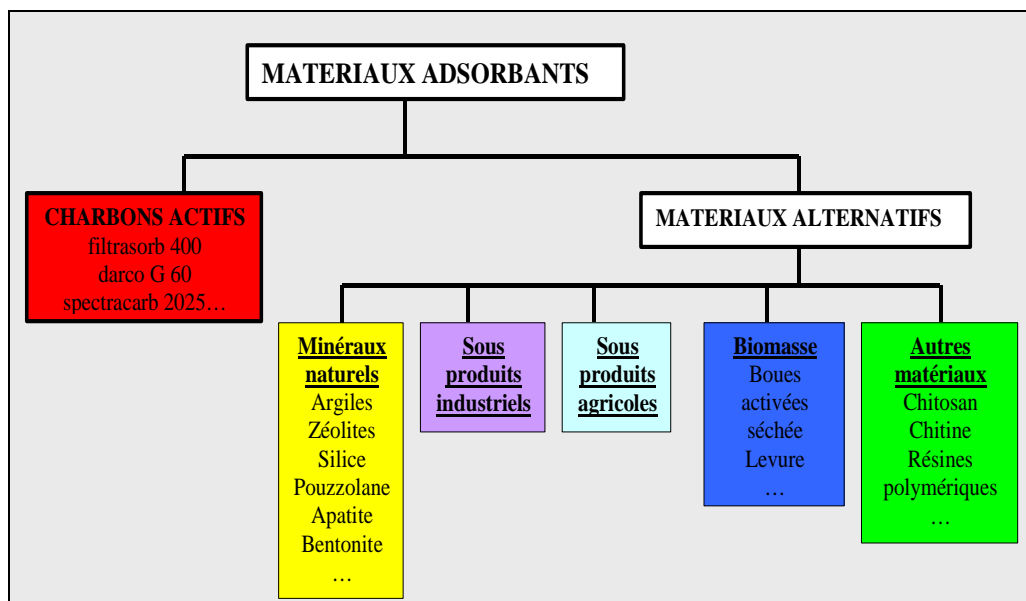


Figure 3 : Représentation schématique des matériaux recensés pour l'étude

Tableau 1 : Caractéristiques des matériaux adsorbants trouvés dans la littérature (inclus dans la base de données). Moyenne (nombre de données) [minimum ; maximum].

Matériaux	Surface spécifique (m ² /g)	Granulométrie (mm)	Volume de pores (mL/g)	Diamètre de pores (nm)
Charbon actif	1 094	1,9	0,6	54
(32 matériaux, 23 références)	(n = 31) [438 ; 2500]	(n = 9) [0,4 ; 9,2]	(n = 16) [0,1 ; 1,4]	(n = 5) [1,9 ; 261]
Minéraux	337	0,4	1,0	8
(17 matériaux, 11 références)	(n = 10) [11 ; 737]	(n = 1) -	(n = 1) -	(n = 1) -
Sous-produits industriels	220	0,3	2,5	-
(18 matériaux, 7 références)	(n = 15) [2 ; 1 443]	(n = 6) [0,2 ; 0,5]	(n = 3) [1,4 ; 4,5]	- -
Sous-produits agricoles	21	0,1	0,7	73
(15 matériaux, 5 références)	(n = 15) [0,1 ; 42]	(n = 1) -	(n = 11) [0,6 ; 0,7]	(n = 12) [41 ; 88]
Organiques de synthèse	514	0,7	0,4	61
(11 matériaux, 9 références)	(n = 8) [99 ; 1 300]	(n = 6) [0,4 ; 2,1]	(n = 3) [0,06 ; 0,7]	(n = 5) [0,9 ; 268]

Le Tableau 2 présente de façon qualitative des éléments de coût, de disponibilité, de tenue mécanique, et de bilan global (incluant la production industrielle) pour les matériaux précités (charbon actif et différents matériaux alternatifs).

En termes de coût et de disponibilité de la ressource, quelques matériaux apparaissent intéressants, en particulier des matériaux minéraux (argile, zéolite) ou des sources issues de l'activité humaine (copeaux de bois, et chitine / chitosan). La tenue mécanique du matériau à choisir est également un élément important à prendre en compte : le charbon actif, la zéolite, l'apatite, la silice, la chitine sont

des matériaux à forte résistance mécanique, contrairement aux copeaux de bois, les fibres de coco ou l'argile pour lesquels le risque d'altération dans un filtre est élevé. En terme de bilan de la production d'un matériau, outre les étapes de prélèvement / conditionnement / transport, signalons que les matériaux produits par un processus industriel sont pénalisés (charbon actif, argile et zéolite modifiées, polymères), contrairement aux matériaux naturels. Les informations concernant l'adsorption des paramètres majeurs (DCO, NH₄, PO₄) et des micropolluants ont également été mentionnées. Si les informations sont connues pour les charbons actifs, et les performances largement reconnues, en revanche, les informations sont plus rares surtout pour les matériaux alternatifs comme l'indique le Tableau 2.

Tableau 2 : Eléments caractérisant les matériaux adsorbants

					Performances d'adsorption								
					Paramètres majeurs	Paramètres micropolluants							
					Coût	Disponibilité ressource	Tenue mécanique dans l'eau	Bilan global production					
Charbon actif								--	+	++	--	+++	+++
Minéraux													
Argile								+++	+++	+	++	?	?
Argile modifiée								+	--	+	-	?	?
Zéolite								+++	++	+++	++	+ (NH ₄)	?
Zéolite modifiée								+	+	+++	-	+	?
Apatite								+	-	+++	+	+ (PO ₄)	+ (métaux divalents)
Silice								+++	+++	+++	++	?	--
Silice modifiée								+	--	+++	-	?	?
Organiques													
Chitine / chitosan								+	++	++	++	?	?
Polymères								--	+	+	--	?	?
Copeaux de bois								+++	+++	-	++	?	?
Fibre de coco								+	++	-	+	+ (DCO)	?

Légende

(?) pas d'information	(--) inconvénient important	(-) inconvénient
(+++) avantage très favorable	(++) avantage favorable	(+) avantage peu favorable

→ L'Annexe 3 présente de manière succincte les processus de transformation des micropolluants pouvant potentiellement se dérouler une fois ces substances adsorbées (biodégradation, contribution des plantes, photodégradation).

3 Principes fondamentaux de l'adsorption

3.1 Définitions

L'adsorption est un processus appliqué dans le domaine de la séparation liquide-solide. Elle est basée sur des interactions spécifiques (thermodynamique et/ou cinétique), privilégiée et sélective, entre la surface d'un matériau (dit adsorbant) et une substance chimique (dite adsorbat). On distingue deux types d'adsorption qui sont le plus souvent mis en jeu simultanément :

- L'adsorption physique régie par des forces de Van Der Waals n'impliquant aucune altération chimique des substances adsorbées. Elle représente par conséquent une réaction réversible avec une énergie relativement faible.
- L'adsorption chimique qui met en jeu la formation de liaisons chimiques. Ce sont donc des réactions généralement irréversibles avec une énergie de liaison forte.

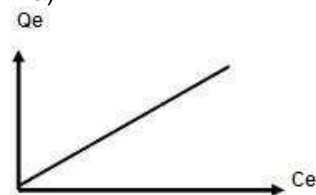
La dynamique d'adsorption obéit d'abord au processus de transport jusqu'à la couche limite de diffusion qui entoure la particule d'adsorbant, puis transport à travers la couche limite, puis diffusion à l'intérieur des pores (microporosité), et enfin réaction (physique ou chimique) à la surface interne de l'adsorbant. Lors de la mise en présence d'un matériau adsorbant et d'une substance chimique, la concentration dans le liquide atteinte à l'équilibre C_e (kg/L) est reliée à la concentration de ce même polluant adsorbé en phase solide Q_e (mol/kg ou kg/kg), par une relation mathématique « $Q = f(C)$ » appelée isotherme d'adsorption. Pour posséder cette appellation, la réaction correspondante doit satisfaire 2 hypothèses : (i) l'équilibre réactionnel est atteint et (ii) tout autre paramètre est constant. La variation de concentration en substance en phase solide entre l'instant initial (Q_{a0} , mol/kg) et l'équilibre (Q_e , mol/kg), est calculée par différence entre la concentration en solution à l'instant initial (C_{a0} , mol/L) et la valeur à l'équilibre (C_e , mol/L):

$$Q_e - Q_{a0} = \frac{(C_{a0} - C_e) \times V}{m} \quad \text{avec } V \text{ (L) le volume de la solution, } m \text{ (kg) la masse d'adsorbant ; la}$$

quantité de substance initialement adsorbée en phase solide est souvent considérée comme négligeable.

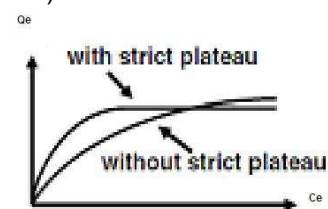
Les but des isothermes est de représenter graphiquement la quantité de substance adsorbée en fonction de la quantité restante en solution à l'équilibre. Les équations des courbes servent à déterminer les caractéristiques des matériaux. Il existe plusieurs types d'isothermes (Figure 4).

4.a)



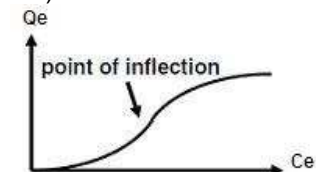
Le **type-C** (droite passant par l'origine) décrit une affinité constante des adsorbats pour l'adsorbant (saturation jamais atteinte). Ce concept est aussi appelé « coefficient de partage » K_d ($L \cdot kg^{-1}$).

4.b)



Le **type-L** (courbe concave) décrit une saturation progressive des sites d'adsorption du solide quand la concentration résiduelle en phase liquide augmente. Le $K_d (=Q/c)$ décroît quand la concentration résiduelle en phase liquide augmente. Distinction entre le cas du plateau strict et le cas de la convergence asymptotique vers un seuil. Plus la pente à l'origine est forte, plus on observe une interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il en résulte une saturation très rapide de l'adsorbant.

4.c)



Le **type-S** (possédant un point d'inflexion) décrit une succession de 2 mécanismes opposés, faible affinité pour la surface, puis affinité plus importante au fur et à mesure que la surface se transforme. On retrouve ce type d'isotherme dans le cas d'une adsorption de polluants organiques apolaires sur une surface minérale chargée.

Figure 4 : Différents types d'isothermes

3.2 Modélisation des isothermes concaves (Type-L)

Ce paragraphe présente les deux modèles conceptuels utilisés pour représenter les isothermes expérimentaux de Type-L. Le premier (Freundlich) est utilisé lorsqu'aucun plateau n'est observé, alors que le second (Langmuir) est utilisé dans le cas des isothermes à plateau strict.

Modèle de Freundlich simple (empirique)

$$Q_e = F \cdot C_e^n$$

Variables

Q_e : quantité de substance adsorbée en phase solide à l'équilibre (mg/g) ;
 C_e : concentration en solution à l'équilibre (mg/L).

Paramètres

F : affinité du solide adsorbant pour la substance ;
n : capacité du solide adsorbant.

Signification/Hypothèses

Ce modèle ne donne pas lieu à la détermination d'une saturation stricte des sites d'adsorption de l'adsorbant. Le paramètre n le représente seulement.

Modèle de Langmuir simple

(site libre + substance \leftrightarrow complexe de surface)

$$Q_e = CMA \cdot \frac{b * C_e}{1 + b * C_e}$$

Variables

Q_e : quantité de substance adsorbée en phase solide à l'équilibre (mg/g) ;
 C_e : concentration en solution à l'équilibre (mg/L).

Paramètres

CMA : capacité d'adsorption maximale exprimée sous forme de concentration de sites libres sur le solide à l'état initial (mg/g) ;
b : affinité du solide pour la substance (L/mg).

Signification/Hypothèses

Les sites d'adsorption sont tous identiques pour un adsorbant donné, ne retiennent qu'une seule substance, disposent d'une énergie de liaison constante quelle que soit la quantité adsorbée, et ne sont pas en compétition avec un site voisin.

Dans le modèle de Langmuir simple, la CMA dépend de :

- la surface spécifique du matériau (surface de contact interne et externe) ;
- la concentration de l'adsorbat en solution ;
- les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange, comme le temps de contact, mais aussi la vitesse locale ;
- l'affinité de la surface de l'adsorbant pour l'adsorbat dépendant du pH et de la température.

Les paramètres dont dépend l'affinité (b) sont à l'heure actuelle mal identifiés.

→ Dans le domaine de l'épuration des eaux résiduaires, l'adsorbat est le polluant à éliminer. L'adsorption est un transfert de masse depuis la phase liquide vers la surface du solide permettant de découpler temps de séjour hydraulique et temps de séjour du solide. L'adsorption est de plus en plus considérée comme un processus majeur, et fait d'ailleurs l'objet de recherche pour améliorer la modélisation des procédés secondaires (Cf. travaux INRA Narbonne), et pour mieux expliquer le comportement de certaines substances en STEP. L'adsorption est également mise en œuvre pour piéger les substances volatiles et augmenter leur temps de contact avec les microorganismes aérobies (cf. projet HYBIOX associant INSA / Veolia / Total).

3.3 Mesure de caractéristiques d'adsorption au laboratoire

Les caractéristiques d'adsorption à l'équilibre sont mesurées en laboratoire. Une quantité d'adsorbant connue est mise en présence de solutions contenant le polluant à adsorber (adsorbat) à des concentrations connues. Une fois l'équilibre atteint, l'adsorbant est séparé de la solution liquide par filtration. La composition du filtrat est analysée afin de connaître la concentration en adsorbat à l'équilibre. La température, la pression, le pH, l'agitation, ou tout autre paramètre expérimental doivent rester constants tout au long des différents tests.

La mise en place d'une expérience témoin (sans adsorbant) est préférable de manière à vérifier que l'adsorbant ne se fixe pas sur les parois du récipient utilisé, ou qu'il ne se dégrade pas durant le temps de la manipulation. La quantité adsorbée à l'équilibre est ensuite calculée (Q_e). Le protocole est réitéré pour plusieurs concentrations initiales (C_0) afin de tracer un isotherme représentant les valeurs obtenues pour Q_e , en fonction des concentrations à l'équilibre (C_e).

Notons que les différents paramètres opératoires (pH, température, concentration en polluant, dose d'adsorbant, force ionique du milieu, vitesse de rotation, temps de contact, formulation et activation du matériau, adsorption compétitive de plusieurs adsorbats, ...) sont des facteurs influençant l'état d'équilibre. Enfin, remarquons que ce type de protocole caractérise le matériau sans prendre en compte les limitations par l'hydrodynamique. Pour cela il serait nécessaire d'évaluer les performances de rétention par une colonne filtrante garnie de matériau adsorbant.

4 Constitution d'une base données pour les caractéristiques d'adsorption, et sélection des données pour l'étude

4.1 Constitution de la base de données globale

L'étude bibliographique a conduit à la construction d'une base de données rassemblant toutes les informations concernant les capacités d'adsorption de matériaux divers pour de nombreuses substances cibles (métaux, phénols et dérivés, pesticides, substances pharmaceutiques). Cette base globale regroupe les données issues de 133 publications scientifiques parues entre 1987 et 2010, pour un total de 317 données. 116 matériaux différents figurent dans cette base pour 122 substances.

Les données recueillies sont issues d'expériences publiées dans des publications scientifiques appliquant la méthode « batch » décrite précédemment. La caractéristique CMA (capacité maximale d'adsorption), la plus renseignée, et la caractéristique d'affinité matériau / adsorbant (b), renseignée dans un cas sur trois, ont été notées. Ces caractéristiques sont issues d'études d'adsorption modélisées par l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne permettant par la comparaison de différents adsorbants.

Lorsque les données étaient disponibles, plusieurs paramètres ont été renseignés dans cette base :

- les informations concernant le matériau : caractéristiques texturales (surface spécifique, volumes et diamètres de pores, granulométrie, densités, etc.), chimie de surface ;
- les informations relatives au contexte d'acquisition des données : méthode expérimentale de détermination de la capacité d'adsorption (batch, colonne), molécule cible, concentration initiale en cette molécule, le type d'eau (synthèse, surface, souterraine, issue d'un traitement secondaire, etc.), le pH réactionnel, la température, la force ionique, la quantité d'adsorbant, la fréquence de rotation utilisée, le temps d'équilibre ou de passage, l'isotherme utilisée pour la modélisation, les informations concernant la cinétique réactionnelle (premier, second ordre, etc.), le mécanisme prépondérant dans l'adsorption selon les auteurs ;
- les caractéristiques d'adsorption : la capacité maximale d'adsorption (CMA) obtenues aux conditions expérimentales appliquées, et l'affinité (b) lorsque la donnée était disponible.

4.2 Panorama des données disponibles

Un panorama des données de CMA existantes est présenté dans les Figure 5 et 6. Les dates de production des données pour chacune des six types d'adsorbants sont présentées (Figure 5), ainsi que la répartition par famille de substances (Figure 6).

Parmi les 317 données recensées, nous constatons que les sous-produits agricoles ainsi que les adsorbants minéraux sont les types d'adsorbants qui subissent la plus forte progression des cinq dernières années, ce qui témoigne d'un vif intérêt de la communauté scientifique. Parmi les 143 données de pesticides et pharmaceutiques, nous constatons que le nombre de données disponibles concerne en plus grande majorité la famille des pesticides.

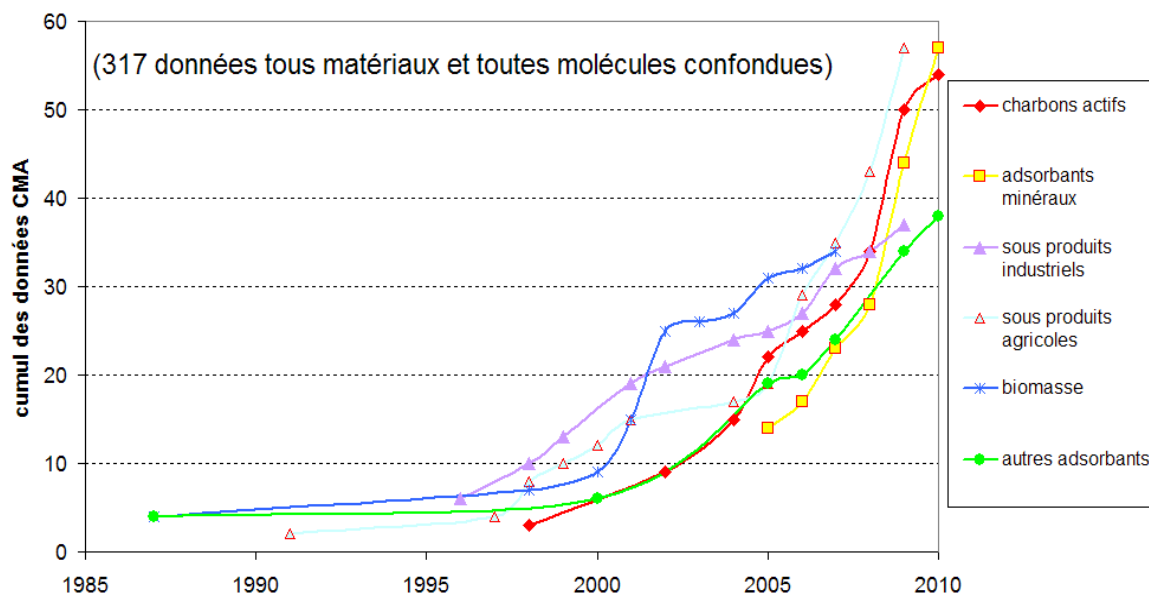


Figure 5 : Evolution du cumul des données CMA par type d'adsorbant (317 données)

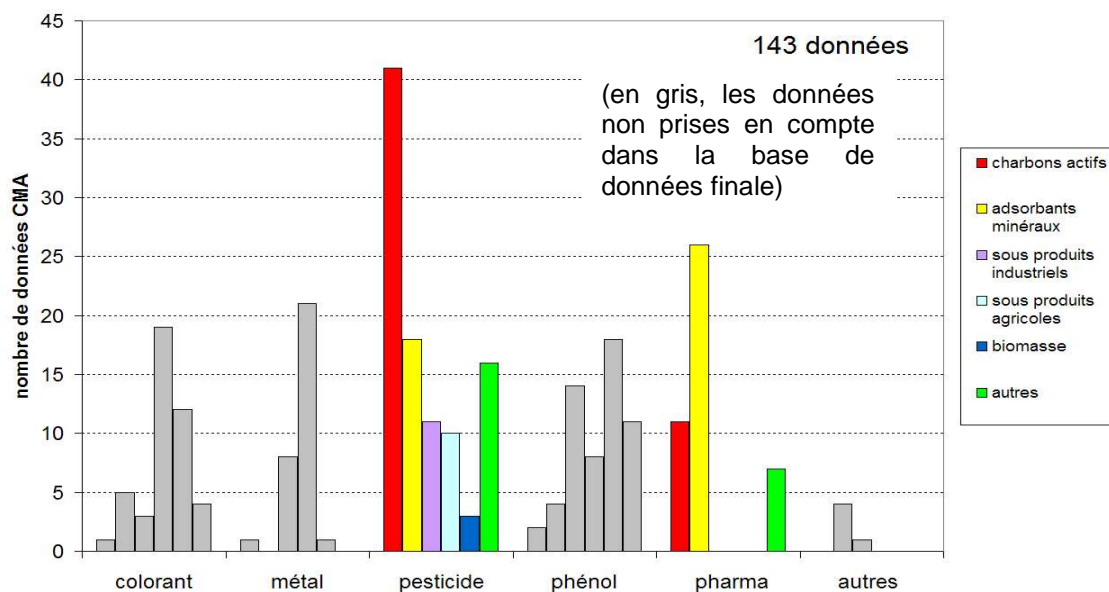


Figure 6 : Répartition des données par famille de substances et type d'adsorbant (143 données)

4.3 Sélection des données

Nous avons appliqué des critères de sélection suivants pour éliminer les données trop éloignées du contexte de notre étude :

- substances non ciblées dans le cadre de notre étude, telles que les métaux et les colorants ;
- matériaux trop « exotiques » ou ne pouvant pas, à terme, convenir sur un étage tertiaire en raison du risques de coloration, de dégradation de la qualité de l'eau avant rejet ;
- paramètres expérimentaux (pH ou température) trop éloignés des conditions réelles d'opération en sortie de STEP conventionnelles (conditions opératoires retenues : pH compris entre 6 et 8,5 et T compris entre 0 et 30°C).

Notons que le choix de ces critères peut paraître arbitraire et subjectif mais notre but était, devant le grand nombre de données recueillies initialement, de tirer des enseignements compatibles avec les conditions caractéristiques des effluents traités de stations d'épuration.

5 Principaux résultats des performances d'adsorption

5.1 Panorama des données retenues

En se focalisant sur les pesticides et les pharmaceutiques, et en éliminant les données issues de conditions expérimentales incompatibles avec les conditions de pH et de température rencontrées dans l'environnement (Cf. 4.3), on obtient 143 données issues de 46 articles de recherche, portant sur 75 substances et 67 matériaux adsorbants. Parmi ces données, on recense des données de CMA pour 57 pesticides et 18 substances pharmaceutiques.

Pour les substances présentes dans les rejets de STEP (recherchées dans le projet AMPERES), il y a des données pour 5 des 16 pesticides (soit 30 %) et 7 des 37 pharmaceutiques (soit 20 %). La Figure 7 présente les données de CMA trouvées pour les molécules rencontrées dans les rejets de STEP pour les charbons actifs, et pour des matériaux adsorbants minéraux et organiques. Outre plusieurs charbons actifs largement étudiés, quatre types de matériaux alternatifs ont été étudiés : argile, zéolite, silice et résine. Aucune information n'a été trouvée pour des matériaux comme la pouzzolane, l'apatite, la fibre de coco ou les copeaux de bois, comme nous l'avions préalablement pressenti.

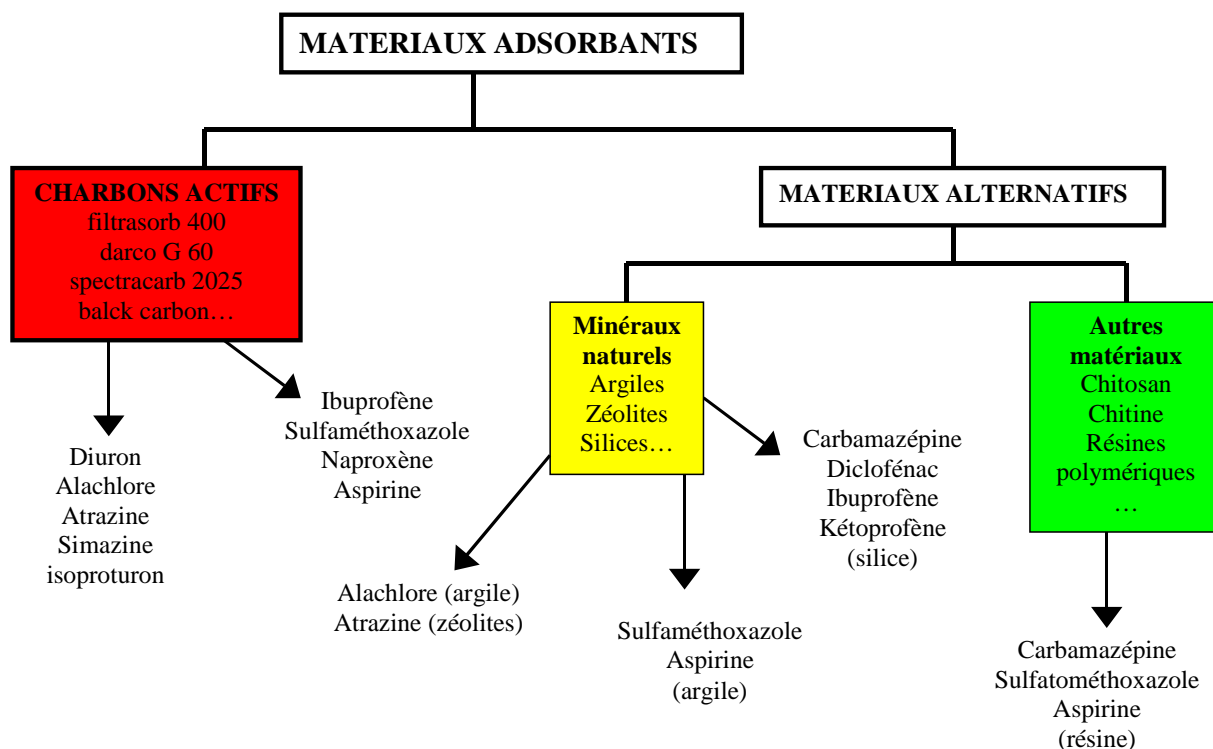


Figure 7 : Représentation schématique des données de CMA existantes pour des substances présentes en sortie de STEP secondaires

La Figure 8 représente les données (moyennes et écart-types) de CMA disponibles pour différents matériaux alternatifs et pour les charbons actifs pour des substances présentes dans la liste des substances analysées dans le projet AMPERES, et fréquemment retrouvées dans les rejets de STEP. Le remplissage « plein » correspond aux pesticides, le remplissage « hachures » correspond aux substances pharmaceutiques. Notons que des valeurs de CMA ont été trouvées pour des matériaux alternatifs comme l'argile, la zéolite, la silice, le chitosan et des polymères. De façon générale, les valeurs de CMA recensées pour les matériaux alternatifs sont faibles (CMA compris entre 0 et 50 mg/g), en comparaison avec les valeurs de CMA observées pour les charbons actifs (CMA compris entre 150 et 350 mg/g).

Pour d'autres substances que celles mesurées dans les rejets de STEP, d'autres données de CMA ont été répertoriées pour l'argile, la silice, le chitosan et des polymères, pour 6 pharmaceutiques (Figure 9) et 15 pesticides (Figure 10). La substance la mieux renseignée est la tétracycline hydrochloride (antibiotique) avec 5 matériaux différents pour 8 données au total.

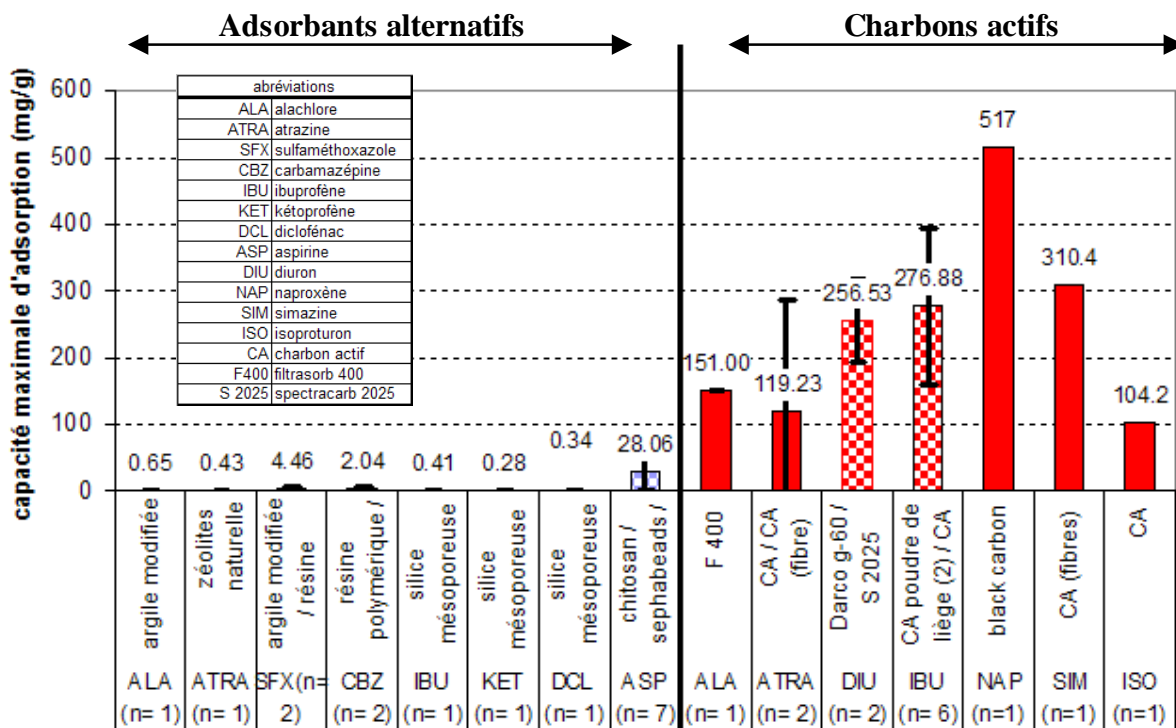


Figure 8 : Données de CMA pour 12 substances pharmaceutiques et phytosanitaires incluses dans les substances recherchées dans les eaux traitées du projet AMPERES, en contact avec des matériaux alternatifs ou des charbons actifs

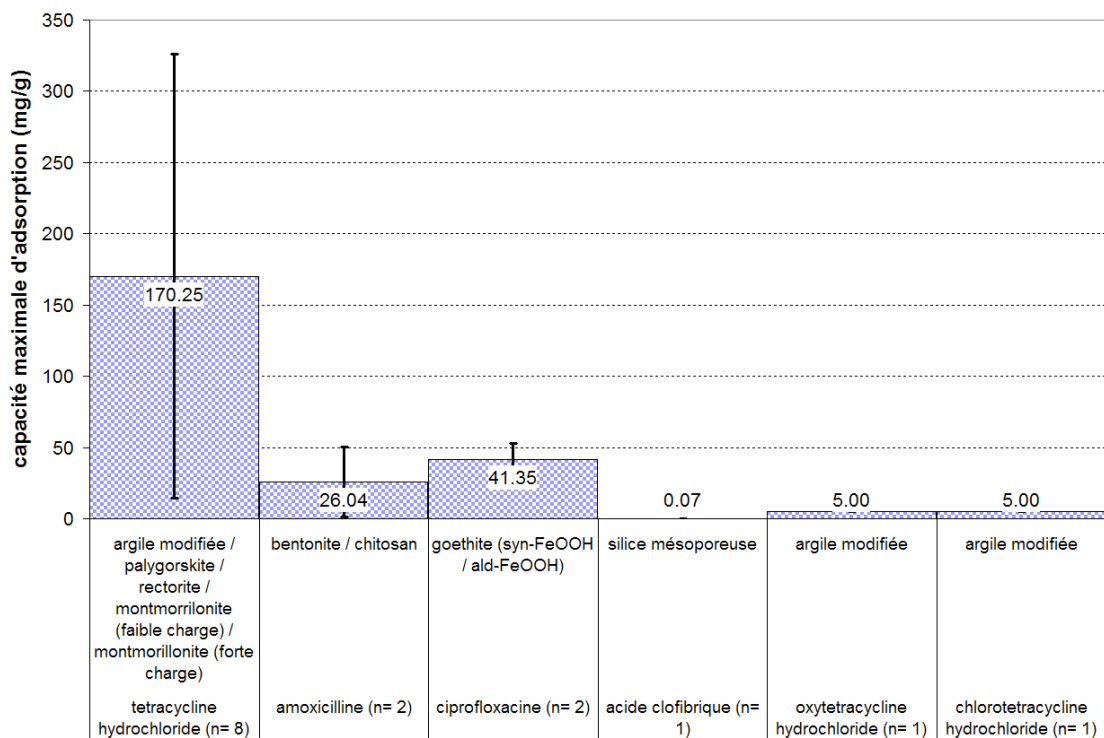


Figure 9 : Données de CMA pour 6 substances pharmaceutiques hors liste AMPERES en contact avec différents matériaux alternatifs (argile, silice, chitosan et polymère)

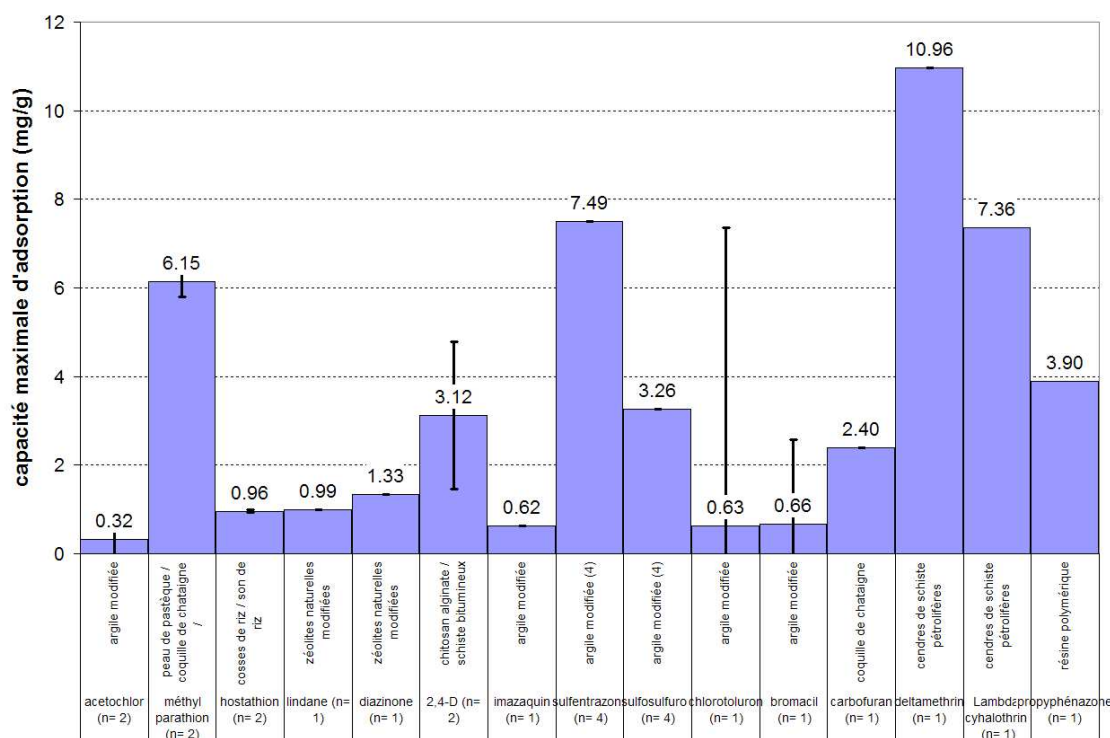


Figure 10 : Données de CMA pour 15 pesticides hors liste AMPERES en contact avec différents matériaux alternatifs (argile, silice, chitosan et polymère)

5.2 Valeurs moyennes de CMA par catégories de matériaux

Les valeurs de CMA obtenues (à l'aide des données filtrées) sont présentées dans le Tableau 3. Les données source de ce Tableau 3 sont tirées des données individuelles présentées en Annexe 4.

La CMA moyenne des charbons actifs est élevée (201 mg/g) par rapport à celle associée à celles des adsorbants alternatifs (32 à 66 mg/g), avec un ratio d'environ 4. Même pour le charbon actif, on observe cependant une dispersion importante des données.

Tableau 3 : Valeurs de CMA trouvés dans la littérature (données filtrées). Moyennes (nombre de données), [minimum ; maximum]

	Matériaux alternatifs			
	Charbon actif (32 matériaux, 23 références)	Minéraux bruts (8 matériaux, 5 références)	Minéraux modifiés (9 matériaux, 6 références)	Organiques (18 matériaux, 12 références)
Paramètre CMA (mg/g)	201 (n = 46) [0,2 ; 500]	66 (n = 10) [5 ; 140]	40 (n = 33) [0,01 ; 460]	32 (n = 54) [0 ; 500]

5.3 Zoom sur deux exemples

Le présent paragraphe présente le cas de deux exemples pour lequel il y a quelques données comparatives : l'aspirine (données sur 8 matériaux), puis l'argile (données sur 19 substances).

5.3.1 Cas de l'aspirine

Dans le cas de l'aspirine, nous disposons des valeurs de CMA pour 8 matériaux appartenant à trois catégories d'adsorbants : charbons actifs (Filtrisorb 400), matériaux organiques (chitosan, 2 polymères), et matériaux minéraux (goethite, kaolinite, deux types d'argile). Ces informations sont présentées dans la Figure 11. Les résultats de CMA observés pour cette substance révèlent une moyenne d'environ 17 mg/g sur des argiles, contre une moyenne de 43 mg/g pour les adsorbants organiques (351 mg/g pour le charbon actif).

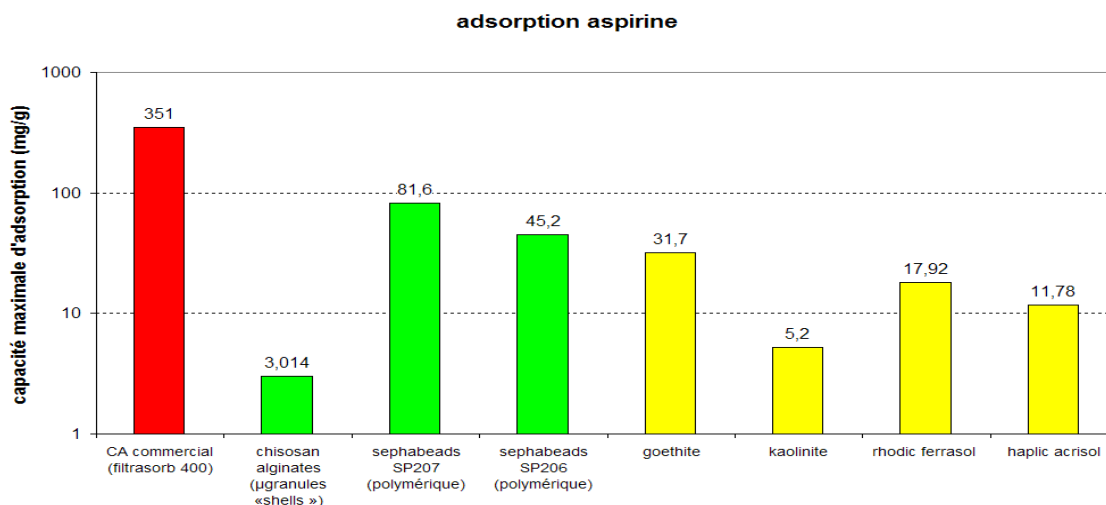


Figure 11 : Données CMA disponibles sur l'aspirine pour trois catégories d'adsorbants

5.3.2 Cas de l'argile

Les argiles semblent posséder un potentiel intéressant sur un spectre varié de substances. La Figure 12 montre l'étendue des données CMA recueillies pour différentes argiles. Certains résultats sont élevés pour la CMA, avec une moyenne d'environ 170 mg/g.

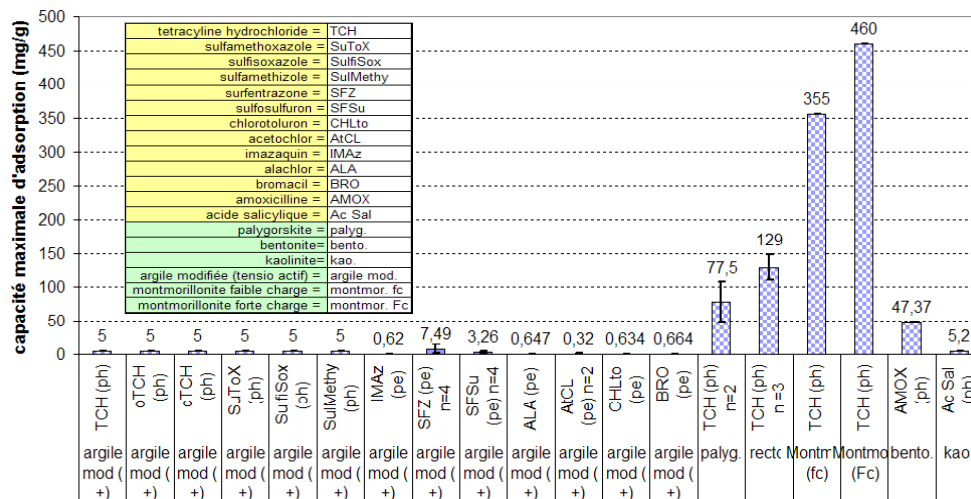


Figure 12 : Données CMA disponibles sur l'aspirine pour trois catégories d'adsorbants

→ Des données existent pour une grande variété de substances phytosanitaires, en revanche pour les substances pharmaceutiques, un petit nombre de données existe. La comparabilité des données est difficile ; en effet, il existe très peu de substances pour lesquelles la capacité d'adsorption a été déterminée pour plusieurs adsorbants différents.

6 Importance du paramètre b

6.1 Sensibilité de l'adsorption à l'équilibre à la valeur du paramètre b

Si la CMA d'un charbon actif est beaucoup plus élevée que celle d'un adsorbant alternatif, en revanche aux concentrations de quelques $\mu\text{g/L}$ (correspondant à des concentrations élevées en sortie de STEP), nous constatons que certains adsorbants alternatifs pourraient permettre d'atteindre une plus grande quantité de substances adsorbée à l'équilibre (Q_e). Ceci s'explique par l'influence du paramètre « b » intervenant dans l'équation de Langmuir, et qui quantifie l'affinité du matériau-adsorbant (Cf. 3.2).

La Figure 13 représente deux isothermes correspondant, l'une à un charbon actif et l'autre à un adsorbant alternatif disposant d'un paramètre b plus élevé que celui du charbon actif.

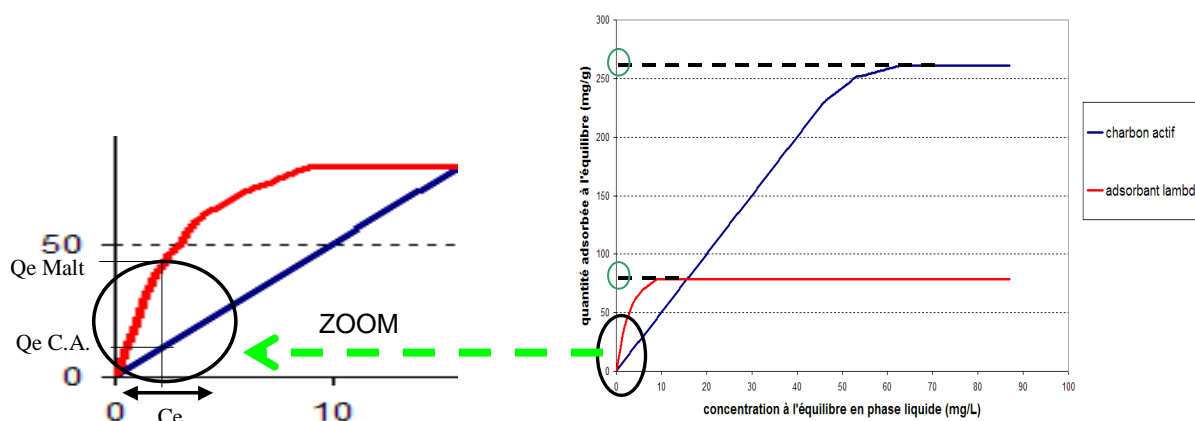


Figure 13 : Illustration des isothermes d'adsorption

Aux concentrations en micropolluants en sortie de STEP (quelques ng/L , voire quelques $\mu\text{g/L}$), le paramètre b pourrait permettre d'atteindre des capacités d'adsorption réelles importantes. Cependant cette information est plus rarement disponible dans la littérature.

6.2 Valeurs moyennes de b

Le Tableau 4 rassemble les valeurs de b trouvées dans la littérature (données individuelles présentées Annexe 4).

La valeur de b moyenne pour des charbons actifs est de 0,3 L/mg. Elle est élevée par rapport à celle associée à celles des adsorbants alternatifs 0,02 à 0,05 L/mg. Néanmoins certains matériaux modifiés présentent des valeurs de b très nettement plus élevées, en moyenne 12 L/mg. Même pour le charbon actif, on observe une dispersion importante des données.

Tableau 4 : Valeurs de b trouvées dans la littérature (données filtrées),. Moyennes, (nombre), [minimum ; maximum]

Matériaux	Charbon actif (32 matériaux, 23 références)	Matériaux alternatifs		
		Minéraux bruts (8 matériaux, 5 références)	Minéraux modifiés (9 matériaux, 6 références)	Organiques (18 matériaux, 12 références)
Paramètre b (L/mg)	0,3 (n = 22) [0,00002 ; 1,1]	0,02 (n = 3) [0,005 ; 0,03]	12 (n = 7) [0,01 ; 34]	0,05 (n = 16) [8 ; 0,3]

6.3 Estimation des durées théoriques de saturation des matériaux

Considérant que le paramètre CMA seul n'est pas suffisant pour disqualifier ou retenir un matériau alternatif, mais que la capacité d'adsorption réelle n'est pas toujours disponible, nous avons calculé, à l'aide de l'équation de Langmuir, les performances possibles des matériaux aux concentrations environnementales (faibles devant CMA).

Les calculs visent à évaluer la durée de saturation théorique de différents matériaux, en utilisant quelques valeurs typiques de CMA et b extraites de la base de données filtrée.

Pour le charbon actif, les calculs ont été réalisés avec CMA = 200 mg/g ; b = 0,3 L/mg.

Pour la catégorie des matériaux alternatifs, les calculs ont été réalisés avec des caractéristiques plus ou moins favorables. Les CMA utilisés (50 et 10 mg/g) sont plus faibles que celui du charbon actif (200 mg/g), et les valeurs de b sont plus faibles, ou identiques. Il s'agit des matériaux alternatifs aux propriétés décrites ci-dessous :

- matériau alternatif 1 [CMA = 50 mg/g ; b = 0,02 L/mg] ;
- matériau alternatif 2 [CMA = 50 mg/g ; b = 0,30 L/mg] ;
- matériau alternatif 3 [CMA = 10 mg/g ; b = 0,30 L/mg].

Les proportions théoriques de la masse de substance adsorbable ont été calculées dans trois situations (simulation sur 2 ans de fonctionnement) plus ou moins favorables à l'adsorption :

- situation « optimiste » dans laquelle le matériau adsorbant reçoit un effluent ne contenant pas de matière organique, et contient seulement une substance concentrée à 1 µg/L ;
- situation « médiane », incluant un effluent contenant de la matière organique (90 % de l'adsorbant est dédiée à l'adsorption de substances), avec un mélange de 5 substances adsorbables, chacune concentrée à 1 µg/L ;
- situation « pessimiste », idem ci-dessus avec 10 substances adsorbables, chacune concentrée à 1 µg/L.

La surface retenue pour le calcul est de 30 m² pour 100 équivalents-habitants avec 60 cm de hauteur de matériau, ce qui représente 18 m³ de matériaux (9 tonnes pour le charbon actif, 18 tonnes pour des matériaux minéraux). Les principaux résultats sont présentés Tableau 5 et le détail des calculs est présenté en Annexe 5.

Tableau 5 : Proportions théoriques de la masse adsorbable dans trois situations, pour un charbon actif et trois matériaux alternatifs

	CA	M.Alt 1	M.Alt 2	M.Alt 3
CMA (mg/g)	200	50	50	10
b (L/mg)	0,3	0,02	0,3	0,3

% masse adsorbant utilisée pour :

1 substance à 1 µg/L	2%	61%	4%	20%
10% de MO + 5 substances à 1 µg/L	11%	338%	23%	113%
10% de MO + 10 substances à 1 µg/L	23%	676%	45%	225%

Conclusion



Contrairement au cas du charbon actif, nous constatons qu'avec un adsorbant alternatif classique (cas du matériau alternatif 1 où CMA et b sont faibles), la capacité de saturation est dépassée avant la période de 2 ans pour les situations de 5 et 10 substances à adsorber. Si l'on dispose de matériaux alternatifs un peu plus performants en terme d'affinité ($b = 0,3$), que ce soit avec CMA de 50 ou de 10 mg/g, alors la projection devient avantageuse pour les matériaux alternatifs (cas des matériaux alternatifs 2 et 3).

7 Conclusions

Le travail mené en 2010 porte sur le processus d'adsorption qui, contrairement à d'autres processus naturels (dégradations biologiques, par les plantes ou la lumière, ...), peut être intensifié par le choix d'un matériau adéquat. Le travail bibliographique réalisé a permis de progresser dans la connaissance des caractéristiques de matériaux alternatifs adsorbants, et de mieux en cerner leur potentialité vis à vis des substances ciblées.

Les données de capacités maximales d'adsorption (CMA) et d'affinité substance / matériau (b) évaluées en laboratoire pour différents matériaux et différentes substances (données littérature scientifique) ont été rassemblées au sein d'une base de données. La présente étude démontre que des données existent pour une grande variété de substances phytosanitaires, en revanche pour les substances pharmaceutiques, un petit nombre de données existe. La comparabilité des données est difficile, il existe très peu de substances pour lesquelles la capacité d'adsorption a été déterminée pour plusieurs adsorbants différents. Notons que nous n'avons trouvé aucune donnée relative à des matériaux classiques du type copeaux de bois, pouzzolane, zéolite, fibre de coco, pourtant pressentis comme intéressants par les praticiens au début de cette étude.

Le travail présente les CMA pour des matériaux alternatifs au charbon actif : matériaux minéraux et organiques. Pour ces matériaux, les CMA prennent des valeurs beaucoup plus faibles que celles référencées pour les charbons actifs à la fois pour les pesticides et pour les substances pharmaceutiques. L'étude montre que les argiles peuvent adsorber un spectre relativement varié de substances. Enfin, le travail présente l'importance du paramètre b et fournit des valeurs pour les trois catégories de matériaux. A faibles concentrations, certains matériaux modifiés auraient des capacités d'adsorption supérieures à celles des charbons actifs.

Compte tenu de la variabilité importante des données disponibles de CMA à ce stade, et de la rareté des données pour le paramètre b, il n'est pas possible de déterminer un matériau adsorbant alternatif au charbon actif potentiellement utilisable en filtration à écoulement lent. Il est nécessaire de comparer quelques matériaux à l'aide d'un même protocole expérimental, faisant appel à des analyses chimiques réalisées par les mêmes laboratoires. Compte-tenu de la disponibilité des matériaux, une argile expansée et une zéolite en plus du charbon actif seraient trois matériaux intéressants à tester.

Les rendements obtenus par une étude pilote portugaise (Dordio *et al.*, 2010) avec de l'argile expansée sur trois substances pharmaceutiques sont très encourageants puisque nettement supérieurs à ceux obtenus par filtration sur gravier, et proches de ceux obtenus avec du charbon actif. Néanmoins, un approfondissement reste nécessaire.

Une publication scientifique est en cours de rédaction (titre provisoire "Are alternative adsorbents able to retain pesticides and pharmaceuticals in tertiary constructed wetlands ? – a preliminary screening of adsorbents", Tahar A., Choubert J.M., Molle P., Coquery M.).

8 Perspectives 2011 / 2012

L'expérience du Cemagref dans le domaine des procédés des petites collectivités associée aux connaissances et méthodes développées spécifiquement pour les micropolluants dans le projet AMPERES permettent de progresser vers une meilleure connaissance de la rétention / dégradation de micropolluants par adsorption. Le travail bibliographique réalisé en 2010 a mis en évidence la nécessité de poursuivre l'étude par des essais expérimentaux sous conditions contrôlées de laboratoire (batch), puis en conditions réelles, pour des matériaux minéraux. Ces matériaux pourront ainsi être comparés du point de vue de leur CMA, de leur affinité (b), et de leur capacité réelle d'adsorption.

Des essais seront menés en laboratoire en 2011 afin de mieux caractériser les coefficients d'adsorption CMA et b de trois matériaux (i) charbon actif Filtrasorb 400 (société Calgon Carbon), (ii) argile expansée Filtralite (société Weber, filiale de Saint Gobain), (iii) zéolite clinoptinolite (société Somez). Les résultats permettront de sélectionner les matériaux à tester en pilote de taille semi-industrielle (au plus proche des conditions réelles), d'ajuster la fréquence d'échantillonnage pour évaluer les capacités d'adsorption et la durée de vie de matériaux adsorbants. Les substances visées seront celles rencontrées dans les sorties de STEP, étudiées dans le projet ARMISTIQ.

Une expérimentation en pilote de taille semi-industrielle démarrera fin 2011 et se poursuivra en 2012, afin de déterminer les capacités d'adsorption en conditions de filtration lente. Elle permettra de dégager des éléments de dimensionnement (en terme de m² nécessaire par équivalent habitant) et d'exploitation. A l'issue de ce travail une publication technique sera rédigée.

Bibliographie

- Bendz D., Paxéus N.A., Ginn T.R., Loge F.J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden (2005) *Journal of Hazardous Materials*, 122(3), pp. 195-204.
- Besse J.-P. (2010) Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce. Thèse de doctorat de l'Université de Metz (UFR SCI.F.A.), spécialité : Toxicologie de l'Environnement. 266 p.
- Carballa M., Omil F., Lema J.M., Liompart M., García-Jares C., Rodríguez I., Gómez M., Ternes T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant (2004) *Water Research*, 38(12), pp. 2918-2926.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment (2005) *Water Research*, 39 (19), pp. 4790-4796.
- Choubert J.M., Martin Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Lagarrigue C., Coquery M., Rendements d'élimination de micropolluants par les filières d'épuration conventionnelles et avancées : apports méthodologiques et résultats du projet AMPERES. *Techniques Sciences et Méthodes Vol 1* (2011), 8 p.
- Dordio, A., Carvalho, A.J.P., Teixeira, D.M., Dias, C.B., Pinto, A.P. Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. and LECA (2010) *Bioresource Technology*, 101 (3), pp. 886-892.
- Heberer, T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water (2002) *Journal of Hydrology*, 266, pp. 175-189.
- Høibye L., Clauson-Kaas J., Wenzel H., Larsen H.F., Jacobsen B.N., Dalgaard O. Sustainability assessment of advanced wastewater treatment technologies (2008) *Water Science and Technology* 58(5), pp. 963-969
- Jones, O., Lester, J., & Voulvoulis, N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water ? (2005) *Trends Biotechnology*, 23, pp. 163-167.
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman M.T., Zaugg S.D., Baber L.B., Buxton H.T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater compounds in U.S. streams, 1999-2000 (2002) *Environmental Science and Technology*, 36, pp. 1202-1211.
- Lishman L., Smyth S.A., Safarin K., Kleywegt S., Toito J., Peart T., Lee B., Servos M., Beland M., Seto P. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada (2006) *Science of The Total Environment*, 367(2-3), pp. 544-558.
- Matamoros, V., García, J., Bayona, J.M. Behavior of selected pharmaceuticals in subsurface flow constructed wetlands: A pilot-scale study (2005) *Environmental Science and Technology*, 39 (14), pp. 5449-5454.
- Matamoros, V., Bayona, J.M. Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands (2006) *Environmental Science and Technology*, 40 (18), pp. 5811-5816.
- Matamoros, V., Arias, C., Brix, H., Bayona, J.M. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from urban wastewater in a pilot vertical flow constructed wetland and a sand filter (2007) *Environmental Science and Technology*, 41 (23), pp. 8171-8177.
- Martin Ruel S., Esperanza M., Choubert J.M., Valor I., Budzinski H., Coquery M. On site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants (2010) *Water Science and Technology* (62) 12, pp. 2070-2972.
- Pal A., Gi K., Lin A., Reinhard M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects (2010) *Science of the Total Environment* 408, pp. 6062-6069.
- Palmer P.M., Wilson L.R., O'Keefe P., Sheridan R., King T., Chen C.-Y. Sources of pharmaceutical pollution in the New York City Watershed (2008) *Science of The Total Environment*, 394(1), pp. 90-102.
- Spongberg A.L., Witter J.D. Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio (2008) *Science of the Total Environment*, 397(1-3), pp. 148-157.

Ternes, T.. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples (2001) *Trends in Analytical Chemistry*, 20, pp. 419-434.

Ternes, T.A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, Teiser, B. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? (2003) *Water Research*, 37, pp. 1976–1982.

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

Vieno N.M., Tuhkanen T., Kronberg L. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry detection (2006) *Journal of Chromatography*, 1134(1-2), pp. 101-111.

Wenzel H., Larsen H.F., Clauson-Kaas J., Høibye L., Jacobsen B.N. Weighting environmental advantages and disadvantages of advanced wastewater treatment of micro pollutants using environmental life cycle assessment (2008) *Water Science and Technology*, 57(1), pp. 27-33.

Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R. Presence of therapeutic drugs in the environment (2000) *Lancet*, 355 (9217), pp. 1789-1790.

Zwiener, C., Frimmel, F.H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water (2000) *Water Research*, 34 (6), pp. 1881-1885.

ANNEXES

Annexe 1 : Rappel sous forme synthétique des résultats du projet AMPERES

Annexe 2 : Propriétés physico-chimiques des substances ayant une valeur de CMA

Annexe 3 : Processus « potentiels » de transformation pour suppléer l'adsorption –
biodégradation, contribution des plantes et photodégradation –

Annexe 4 : Valeurs et sources bibliographiques des données de la base de données
filtrée

Annexe 5 : Estimation de performances d'adsorption

ANNEXE 1

Rappel sous forme synthétique des résultats du projet AMPERES

Elimination de substances prioritaires et émergentes par les stations d'épuration domestiques

10 des 41 substances prioritaires, 17 substances pharmaceutiques parmi 38, et 8 autres substances organiques parmi 24, se retrouvent dans les eaux traitées à plus de 0,1 µg/L.

Les connaissances disponibles

Les stations d'épuration domestiques (STEP) n'ont pas été conçues pour traiter les substances micropolluantes. Les informations de la littérature concernant leur élimination sont incomplètes et portent principalement sur le procédé boues activées. Peu de données sont disponibles pour les procédés comme la biofiltration, les filtres plantés de roseaux, les bioréacteurs à membranes immergées, les traitements tertiaires, techniques connaissant des développements techniques notables ces dernières années.

De plus, à l'exception des HAP, PCB et de certains métaux, le bilan complet du devenir des substances micropolluantes dans les STEP n'est pas effectué en raison notamment des difficultés analytiques pour leur mesure dans les boues.

Des collaborations indispensables pour des objectifs ambitieux

En collaboration avec l'université de Bordeaux, Suez-Environnement et l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée et Corse, et avec le soutien de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), le Cemagref a réalisé et coordonné le projet de recherche AMPERES¹ ayant pour objectifs de :

(i) Maîtriser des méthodes analytiques pour les substances prioritaires et émergentes dans des matrices complexes (eaux usées / boues) ;

(ii) Quantifier les flux émis et les performances de traitement par les stations d'épuration ;

(iii) Identifier les traitements tertiaires prometteurs ;

(iv) Évaluer le risque associé aux usages ultérieurs de l'eau (milieu aquatique récepteur et production d'eau potable).

¹ AMPERES = Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles (ANR PRECODD 2006-2009).

² Directive du Parlement Européen et du Conseil établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau (2008).



Evaluation des performances d'élimination de substances prioritaires et émergentes par les procédés de traitement des eaux usées et des boues

127 substances recherchées

Des échantillons d'entrée et de sortie de stations d'épuration, ainsi que des échantillons de boues et de retours en tête, ont fait l'objet d'analyses chimiques sur les fractions solides et liquides. Les substances suivantes ont été recherchées :

- 41 substances prioritaires DCE²
- 48 substances chimiques additionnelles comme d'autres métaux, produits de dégradation connus des détergents et pesticides, quelques autres substances d'intérêt récent (ex : triclosan, bisphénol A)
- 38 substances émergentes (33 produits pharmaceutiques et 5 hormones) choisies d'après les données de consommation française, les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques et leur toxicité connue.

21 stations d'épuration étudiées

Les travaux ont permis d'évaluer les performances d'élimination de :

- douze filières secondaires (boues activées aération prolongée, biofiltres, filtres plantés de roseaux, lits bactériens, biodisques, bioréacteurs à membranes immergées, ...)
- six traitements tertiaires (oxydant ou filtrant) ;
- six types de filière boues.

Du matériel de prélèvement spécifique

La méthodologie d'échantillonnage appliquée est basée sur le prélèvement d'échantillons moyens journaliers proportionnels au débit, conservés au froid, combiné à l'utilisation de matériel en verre et en Téflon, et un acheminement des échantillons vers les laboratoires dans un délai inférieur à 24h. Les prélèvements ont été réalisés par temps sec, pendant 2 à 3 jours consécutifs en semaine.

Flacons à destination des laboratoires (par point de prélèvement)



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



Echantillonneur automatique réfrigéré avec tuyau Téflon et flaconnage en verre

Des analyses robustes aux très faibles concentrations

Les développements ont porté sur l'optimisation des méthodes analytiques pour l'analyse des micropolluants ciblés dans des matrices complexes : eaux résiduaires (phase dissoute et matières en suspension) et boues. Les performances des méthodes ont été établies en terme de limite de quantification, rendement d'extraction, répétabilité et reproductibilité.

Des règles de calcul des rendements innovantes

Des procédures de consolidation des rendements calculés ont été établies pour gérer les cas où les concentrations sont inférieures aux limites de quantification (LQ) dans les eaux traitées, et afin de tenir compte, par exemple, des incertitudes plus élevées associées aux concentrations de micropolluants comprises entre 1 et 10 fois la LQ. Ces règles se démarquent de celles utilisées pour les paramètres majeurs.

Contactes scientifiques

Marina COQUERY – marina.coquery@cemagref.fr

Jean-Marc CHOUBERT – jean-marc.choubert@cemagref.fr

Unité de recherche Milieux Aquatiques, Ecologie et Pollutions (MALY)

Cemagref, Centre de Lyon, 3 bis quai Chauveau – CP220, 69336 Lyon cedex

www.cemagref.fr

Elimination par les filières secondaires – Cas des boues activées aération prolongée

50% des substances quantifiées en entrée de station d'épuration sont éliminées à plus de 70%. Certaines sont biodégradées (triclosan, hormones, analgésiques), d'autres sont adsorbées sur les boues (HAP et métaux comme Hg, Ni, Cu, Cr, Zn, Cd, Pb). De nombreuses substances sont éliminées grâce aux deux mécanismes (pentabromodiphényléther, trichlorobenzène, DEHP, alkylphénols, plusieurs pharmaceutiques).

Plusieurs substances ne sont pas affectées par le passage à travers les procédés biologiques (rendement <30%). Ex. : pesticides polaires (glyphosate, diuron), pharmaceutiques (carbamazépine, diclofénac, propranolol, sotalol), acide nonylphénoxyacétique, produit par oxydation biologique des alkylphénols et AMPA (dégradation glyphosate et détergents).

Elimination par les procédés tertiaires

Rendement <20% pour les procédés classiques d'affinage (décantation rapide, filtration sur sable, lagunage de finition) pour la majorité des substances.

Rendement >70% pour les procédés avancés comme l'ozonation, la filtration sur charbon actif et l'osmose inverse, assurant un traitement complémentaire de pesticides et composés pharmaceutiques polaires généralement mal retenus par les procédés biologiques. Quelques substances subsistent à des concentrations d'environ 1 µg/L comme l'AMPA ou l'acide nonylphénoxyacétique. Aucune amélioration de rendement n'a été observée pour les métaux hormis avec l'osmose inverse.

En savoir plus / Projets en cours

<https://projetamperes.cemagref.fr/>

<http://www.aquaref.fr> (groupes techniques échantillonnage / conditionnement).

ARMISTIQ : Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (soutien ONEMA)

ECHIOBIOTEB : Méthodologies innovantes pour l'analyse chimique et biologique des substances des eaux traitées et boues (ANR ECOTECH 2010)

ANNEXE 2

Propriétés physico-chimiques des substances ayant une valeur de CMA

substances phytosanitaires	Famille	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Solubilité (mg/L)	Pression vapeur saturante (Pa)	Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	log Kow (-)	pKa (-)
2,4-dichlorophenoxyacetic acid	pesticide organochloré	C8 H6 Cl2 O3	221	23180	1,9E-05	1,3E-05	-0,8	2,8
2-methyl-4-chlorophenoxy acetic acid (MCPA)	pesticide aryloxyacide	C19 H9 Cl O3	201	293900	4,0E-04	5,5E-05	-0,8	3,7
4-(4-chloro-o-tolylxy)butyric acid (MCPB)	pesticide aryloxyacide	C11 H13 Cl O3	229	48	5,8E-05	2,7E-04	-	6,2
4-chlorophenoxyacetic acid	pesticide dérivé phénol	C8 H7 Cl O3	187	957	4,2E-02	6,4E-03	2,3	3,6
acetochlore	pesticide organochloré	C14 H20 N O2 Cl	270	223	6,0E-03	4,3E-03	3,0	-
alachlore	pesticide amide	C14 H20 Cl N O2	270	187	2,9E-03	8,3E-05	3,5	-
aldicarb	pesticide carbamate	C7 H14 N2 O2 S	190	6000	1,0E-02	-	1,4	-
ametryn	pesticide triazine	C9 H17 N5 S	227	209	3,7E-04	2,4E-04	3,0	4,1
amitrole	pesticide triazole	C2 H4 N4	84	280000	5,9E-05	2,2E-08	-0,9	4,2 ; 10,7
atrazine	pesticide triazine	C8 H14 Cl N5	216	33,5	3,9E-05	1,5E-04	2,7	1,7
bentazone	pesticide benzothiadiazole	C10 H12 N2 O3 S	240	570	1,8E-01	7,2E-05	-0,5	3,3
bromacil	pesticide uracile	C9 H13 O2 N2 Br	261	800	négligeable	-	1,9	-
bromoxynil	pesticide hydroxybenzotrile	C7 H3 Br2 N O	277	90	1,7E-04	5,3E-04	1,0	3,9
captane	pesticide organochloré	C9 H8 Cl3 N O2 S	301	4,9	4,2E-06	3,0E-04	2,6	-
carbendazim	pesticide carbamate	C9 H9 N3 O2	191	29	1,0E-07	2,1E-06	1,5	4,2
carbofuran	pesticide carbamate	C12 H15 N O3	221	700	2,7E-03	2,5E-05	1,5	-
chlornitrofen	pesticide	C12 H6 Cl3 N O3	319	0,764	7,0E-05	1,9E-02	5,0	-
chlorobenzilate	pesticide organochloré	C16 H14 Cl2 O3	325	13	négligeable	-	4,7	-
chlorométhoxyphen	pesticide organochloré	C13 H9 Cl2 N O4	314	0,3	1,9E-03	1,5E-03	1,9	-
chloroprotham	pesticide carbamate	C10 H12 O2 Cl N	214	90	1,0E-03	2,4E-03	3,5	-
chlorothalonil	pesticide organochloré	C8 Cl4 N2	266	0,6	7,6E-05	2,0E-01	3,1	-
chlortoluron	pesticide urée	C10 H13 Cl N2 O	213	74	5,6E-06	-	2,5	-
clofentezine	pesticide tetrazine	C14 H8 Cl2 N4	303	1	1,3E-07	-	3,1	-
cyperméthrine	pesticide pyrethroïde	C22 H19 Cl2 N O3	416	0,009	2,3E-07	2,4E-02	5,3	-
deltaméthrin	pesticide pyrethroïde	C22 H19 Br2 N O3	505	0,0002	1,2E-08	3,1E-02	4,6	-
diazinon	pesticide organophosphoré	C12 H21 N2 O3 P S	304	60	0,0E+00	-	3,1	-
dichlofluanid	pesticide sulfamide	C9 H11 Cl2 F N2 O2 S2	333	1,3	1,5E-05	3,8E-03	3,7	-
dicofol	pesticide organochloré	C14 H9 Cl5 O	370	0,8	5,3E-05	2,4E-02	5,0	-
dinoseb	pesticide dérivé phénol	C10 H12 N2 O5	240	52	7,0E-03	4,6E-07	3,6	4,6
diuron	pesticide urée	C9 H10 Cl2 N2 O	233	38,7	9,2E-06	5,1E-05	2,7	-
fenoxycarbe	pesticide carbamate	C17 H19 N O4	301	6	1,7E-05	1,0E-03	4,8	-
hexachlorobenzène	pesticide organochloré	C6 Cl6	285	0,005	1,0E-03	-	5,5	-
hexythiazox	pesticide carboxamide	C17 H21 Cl N2 O2 S	353	0,5	3,4E-06	1,2E-02	2,7	-
imazalil	pesticide organochloré	C14 H14 Cl2 N2 O	297	184	1,6E-07	1,1E-04	3,7	6,5
imazaquinone	pesticide imidazolone	C17 H17 N3 O3	311	60	2,7E-06	6,7E-05	0,3	3,8
isoproturon	pesticide urée	C12 H18 N2 O	206	67,6	3,3E-06	1,5E-05	2,7	-
Lambda-cyhalothrine	pesticide pyrethroïde	C23 H19 Cl F3 N O3	450	0,005	2,0E-07	2,0E-01	7,0	-
lindane, A-HCH	pesticide organochloré	C6 H6 Cl6	291	7,3	1,2E-03	-	3,7	-
mecoprop (MCPP)	pesticide aryloxyacide	C10 H11 Cl O3	215	620	1,6E-03	1,8E-08	3,1	3,1
methidathion	pesticide organophosphoré	C6 H11 N2 O4 P S3	302	187	4,5E-04	7,2E-04	2,2	-
methoprene	pesticide hormone mimic	C19 H34 O3	310	1,4	3,1E-03	6,9E-01	5,5	-
méthyl parathion	pesticide organophosphoré	C8 H10 NO5 PS	263	37,7	4,7E-04	1,0E-02	2,9	7,2
oxadiazon	pesticide oxadiazole	C15 H18 Cl2 N2 O3	345	1	1,0E-03	3,6E-07	4,8	-
paraquat dichloride	pesticide ammonium quaternaire	C12 H15 Cl2 N2	257	700000	1,0E-04	-	-4,2	-
phoxim	pesticide organophosphoré	C12 H15 N2 O3 P S	298	4,1	2,1E-03	1,5E-01	4,4	-
phthalide	pesticide organochloré	C8 H2 Cl4 O2	272	2,5	3,0E-06	3,2E-04	3,2	-
prometryn	pesticide triazine	C10 H19 N5 S	241	33	2,7E-04	1,3E-03	3,5	4,1
propanil	pesticide amide	C9 H9 Cl2 N O	218	152	1,2E-02	-	3,1	-
propoxur	pesticide carbamate	C11 H15 O3 N	209	2000	1,0E-03	-	1,5	-
propyzamide	pesticide benzamide	C12 H11 Cl2 N O	256	9	5,8E-05	9,8E+00	3,4	-
pyrioxifen	pesticide	C20 H29 N O3	321	0,367	1,4E+01	-	5,4	-
simazine	pesticide triazine	C7 H12 Cl N5	202	6,2	3,0E-06	5,6E-05	2,2	1,6
sulfentrazone	pesticide triazolone	C11 H10 Cl2 F2 N4 O3 S	387	780	1,3E-07	6,4E-08	1,0	6,6
sulfosulfuron	pesticide urée	C16 H18 N6 O7 S2	470	1626,8	3,1E-08	8,2E-07	-0,8	3,5
tetradifon	pesticide organochloré	C12 H6 Cl4 O2 S	356	0,078	1,0E-03	-	4,6	-
thirame	pesticide organosulfuré	C6 H12 N2 S4	240	0,0165	2,3E-03	3,3E-02	1,7	8,2
triadiménil	pesticide triazole	C14 H18 Cl N3 O2	296	95	1,4E-03	2,2E-06	3,2	-
triazophos	pesticide triazine	C12 H16 N3 O3 S	313	39	3,9E-04	4,8E-03	3,3	-
trifluralin	pesticide toluidine	C13 H16 F3 N3 O4	335	0,184	6,1E-03	1,0E+00	5,3	-

substances surlignées en jaune = substances mesurées en sortie de STEP (projet AMEPERES).

substances pharmaceutiques	Famille	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Solubilité (mg/L)	Pression vapeur saturante (Pa)	Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	log Kow (-)	pKa (-)
acide clofibrigue	pharma - hypolipémiant	C10 H11 Cl O3	215	582,75	1,0E-02	2,2E-03	2,7	3,0
acide salicylique	pharma - métabolite	C7 H6 O3	138	2240	1,1E-02	7,3E-09	2,2	3,0
amoxicilline	pharma - antibiotique	C16 H19 N3 O5 S	365	3430	6,3E-15	2,5E-16	0,9	-
aspirine	pharma - analgésique, anti inflammatoire	C9 H8 O4	180	4600	3,4E-03	1,30E-04	1,2	3,5
carbamazépine	pharma - antiepileptique	C15 H12 N2 O	236	17,68	2,3E-05	1,1E-05	2,2	<1 ; 14
chlortetracycline hydrochloride	pharma - antibiotique	C22 H23 Cl N2 O8, xCl-H	515	-	-	-	-	3,3
ciprofloxacine	pharma - antibiotique	C17 H18 F N3 O3	331	30000	2,2E-10	5,2E-14	0,3	6,1 ; 8,7
diclofénac	pharma - analgésique, anti inflammatoire	C14 H11 Cl2 N O2	296	2,3775	5,5E-06	4,8E-07	3,5	4,2
ibuprofène	pharma - analgésique, anti inflammatoire	C13 H18 O2	206	21	2,5E-02	1,5E-02	3,4	4,9
ketoprofen	pharma - analgésique	C16 H14 O3	254	51	5,0E-05	2,2E-06	3,1	4,5
levodopa	pharma - traitement Parkinson	C9 H11 N O4	197	5000	1,7E-08	1,3E-13	-2,4	2,3
naproxen	pharma - analgésique	C14 H14 O3	230	15,95	2,5E-04	3,4E-05	3,4	4,2
oxytetracycline hydrochloride	pharma - antibiotique	C22 H24 N2 O9, Cl-H	497	-	-	-	-	3,3 ; 7,3 ; 9,1
propyphenazone	pharma - analgésique	C14 H18 N2 O	230	3000000	6,9E-04	1,8E-04	1,9	-
sulfaméthizole	pharma - antibiotique	C9 H10 N4 O2 S2	270	1050	2,7E-07	2,6E-09	0,5	-
sulfaméthoxazole	pharma - antibiotique	C10 H11 N3 O3 S	253	610	9,2E-06	6,5E-08	0,9	1,8 ; 5,6
sulfisoxazole	pharma - antibiotique	C11 H13 N3 O3 S	267	300	6,8E-06	1,1E-07	1,0	-
tetracycline hydrochloride	pharma - antibiotique	C22 H24 N2 O8, Cl-H	481	231	4,8E-23	-	-1,3	3,3

substances surlignées en jaune = substances mesurées en sortie de STEP (projet AMEPERES).

ANNEXE 3

Processus « potentiels » de transformation pour suppléer l'adsorption – biodégradation, contribution des plantes et photodégradation –

L'adsorption est un moyen de retenir les substances présentes en phase liquide. L'existence d'un processus de transformation, même lent, permettrait de prolonger la durée pendant laquelle l'adsorption est efficace. Le présent paragraphe a pour objectif de lister les processus pouvant potentiellement suppléer l'adsorption en filtres plantés à écoulement lent.

Biodégradation

Très peu d'études se sont intéressées à la quantification de la pollution organique biodégradée en filtres à écoulement lent. L'ampleur de cette transformation en étage tertiaire est faible car majoritairement réalisée sur l'étage secondaire (biologique) préalable, dans lequel la biomasse est présente en conditions aérobies. Le processus est donc controversé, et les informations sont rares dans la littérature scientifique. Nous savons cependant qu'elle est fortement dépendante de la structure chimique de la substance concernée (Imfeld *et al.*, 2009). A titre d'exemple, des substances possédant des atomes de carbones tertiaires ou quaternaires ou des groupements fonctionnels particuliers, ou des atomes comme le chlore sont très peu biodégradables.

Contribution des plantes

Aucune étude s'intéressant à ce compartiment pour les substances pharmaceutiques ou pesticides n'a été trouvée dans la littérature. On cite pour mémoire ces processus parfois évoqués dans la littérature pour d'autres substances, afin d'assainir les idées véhiculées sur ce sujet et le rôle important trop souvent attribué au compartiment végétal.

Phytoépuration. Certaines plantes sont capables de soutirer des polluants par l'intermédiaire de leur racines et les transférer à l'atmosphère lors de la transpiration, c'est la phytovolatilisation (Hong *et al.*, 2001; Ma et Burken, 2002). Compte-tenu des propriétés physicochimiques des substances étudiées, la volatilisation directe et la phytovolatilisation sont négligeables, mais aucune étude concernant la potentialité de ce processus pour l'élimination de pharmaceutiques ou de pesticides n'a été recensée lors de cette recherche bibliographique.

Phytoassimilation / phytoaccumulation. L'assimilation de polluants par les organismes végétaux est possible dans les racines (Imfeld *et al.*, 2009). On parle de phytoaccumulation lorsque la substance est stockée par le végétal. Cela résulte en une accumulation à l'intérieur des tissus de la plante considérée (Susarla *et al.*, 2002). On remarque que le stockage à long terme de polluants n'est que très rare.

Phytodégradation. Ce terme renvoie à la transformation de substances par les enzymes secrétées par certaines plantes (Susarla *et al.*, 2002 ; Imfeld *et al.*, 2009). *Phragmites australis*, *Typha latifolia* ou *Populus sp* possèdent cette propriété (Bankston *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2004). À titre d'exemple, la plante *Phragmites australis* possède des enzymes capables de dégrader les PCP possédant jusqu'à 3 atomes de chlore, tandis qu'au-delà les substances ne pas dégradés (Chu *et al.*, 2006 a,b).

Photodégradation

Les composés chimiques présents dans l'eau peuvent subir une photolyse directe à la suite de l'interaction avec la lumière du soleil qui traverse la colonne d'eau (Andreozzi *et al.*, 2003). Une photolyse indirecte peut également avoir lieu suite à la synthèse de radicaux libres à la suite d'une absorption de l'énergie lumineuse par les nitrates et les acides humiques lorsque présents dans l'eau (Andreozzi *et al.*, 2003).

Certaines données décrivant le rôle du processus de photodégradation sur les substances pharmaceutiques existent. Nous pouvons citer les études de Matamoros *et al.* (2009) et Pal *et al.*, (2009) qui se sont intéressés à la photodégradation de pharmaceutiques dans une eau de rivière grâce à la lumière naturelle du soleil. Les temps de demie-vie obtenus sont respectivement élevés

pour certaines substances comme la carbamazépine (67 à 2 000 h), l'ibuprofène (324 à 8 000 h) et la 17 α -éthinyloestradiol (36 à 106 h), et beaucoup plus court pour le diclofenac (< 1 h), le kétoprofène (0.04 h), le naproxen (0.6 h) et le propranolol (8 h).

Références

- Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment (2003) *Chemosphere*, 50 (10), pp. 1319-1330.
- Bankston, J.L., Sola, D.L., Komor, A.T., Dwyer, D.F. Degradation of trichloroethylene in wetland microcosms containing broad-leaved cattail and eastern cottonwood (2002) *Water Research*, 36 (6), pp. 1539-1546.
- Chu, W.K., Wong, M.H., Zhang, J. Accumulation, distribution and transformation of DDT and PCBs by *Phragmites australis* and *Oryza sativa* L.: I. Whole plant study (2006a) *Environmental Geochemistry and Health*, 28 (1-2), pp. 159-168.
- Chu, W.K., Wong, M.H., Zhang, J. Accumulation, distribution and transformation of DDT and PCBs by *Phragmites australis* and *Oryza sativa* L.: II. Enzyme study (2006b) *Environmental Geochemistry and Health*, 28 (1-2), pp. 169-181.
- Hong, M.S., Farmayan, W.F., Dortch, I.J., Chiang, C.Y., McMillan, S.K., Schnoor, J.L. Phytoremediation of MTBE from a groundwater plume (2001) *Environmental Science and Technology*, 35 (6), pp. 1231-1239.
- Imfeld, G., Braeckevelt, M., Kusch, P., Richnow, H.H. Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands (2009) *Chemosphere*, 74 (3), pp. 349-362.
- Ma, X., Burken, J.G. VOCs fate and partitioning in vegetation: Use of tree cores in groundwater analysis (2002) *Environmental Science and Technology*, 36 (21), pp. 4663-4668.
- Matamoros, V., Duhec, A., Albaigés, J., Bayona, J.M. Photodegradation of carbamazepine, ibuprofen, ketoprofen and 17 α -éthinyloestradiol in fresh and seawater (2009) *Water, Air, and Soil Pollution*, 196 (1-4), pp. 161-168.
- Pal A., Yew-Hoong Gin K., Yu-Chen Lin A., Reinhard M. (2009) Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment* 408, 6062–6069.
- Susarla, S., Medina, V.F., McCutcheon, S.C. Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination (2002) *Ecological Engineering*, 18 (5), pp. 647-658.
- Wang, X., Dossett, M.P., Gordon, M.P., Strand, S.E. Fate of carbon tetrachloride during phytoremediation with poplar under controlled field conditions (2004) *Environmental Science and Technology*, 38 (21), pp. 5744-5749.

ANNEXE 4

Valeurs et sources bibliographiques des données de la base de données filtrée

Tableau 6 : Valeurs de CMA et sources bibliographiques de la base de données filtrée pour les charbons actifs, les adsorbants minéraux et organiques

Charbons actifs

material	compound targeted	MAC (mg/g)	b (L/mg)	reference
F 400	2,4-D ^a	137.0	0.1840	Kim et al., 2008
	MCPA ^b	108.3	0.0925	
	chlorophenoxyacetic acid ^b	70.9	0.0531	
F 400	lindane ^a	161.0		Sotelo et al., 2002
F 400	lindane ^a	183.0		Sotelo et al., 2002 b
	alachlor ^b	151.0		
S 2225	amtryn ^c	354.6		Ayranci et Hoda, 2005
	aldicarb ^b	421.6		
	dinoseb ^b	301.8		
	diuron ^d	213.1		
	bentazon ^b	151.0	0.5740	
S 2225	propanil ^b	114.0	0.3170	Ayranci et Hoda., 2004
F 300	carbofuran ^b	96.2	0.1290	Salman et Hameed, 2010 b
	2,4-D ^a	181.8	0.1040	
F 300	paraquat dichloride ^b	75.8		Hamadi et al., 2004
AC (used tyres)	paraquat dichloride ^b	33.7		
AC (WD-extra)	2,4-D ^a	70.0		Ignatowicz, 2009
	MCPA ^b	2.0		
	MCPD ^b	0.5		
PAC 313W	lindane ^a	412.0	1.0000	Kouras et al., 1998
darco G-60	bromoxynil ^b	500.0		Yang et al., 2004
	diuron ^d	300.0		
AC (fibres)	atrazine ^c	238.1		Faur et al., 2005
	simazine ^c	370.4		
PAC	carbofuran ^b	190.0		Fernandez-perez et al., 2005
PAC	isoproturon ^d	104.2		Sarkar et al., 2007
AC (date stones)	2,4-D ^a	238.1		Hameed et al., 2009
AC (banana stalk)	carbofuran ^b	156.3	0.2600	Salman et Hameed, 2010
AC (palm oil)	bentazon ^b	32.7		Salman et Hameed,
AC (charcoal)	MCPB ^b	125.8		Hu et al., 1998
	imazalil ^a	208.3		
AC (ns)	atrazine ^c	0.4		El-Sheikh et al., 2008
	propoxur ^b	0.2		
	methidathion ^a	0.5		
AC (ns)	2,4-D ^a	303.3		Gupta et al., 2006
	carbofuran ^b	266.0		
F 400	salicylic acid ^h	351.0	0.000019	Otero et al., 2004
AC (norit row 0.8 SUPRA)	amoxicilin ⁱ	189.6	0.0256	Putra et al., 2009
AC (chemical activation)	ibuprofen ^f	139.2	0.3560	Mestres et al., 2007
AC (strong activation)	ibuprofen ^f	393.4	0.1230	
AC (cork powder)	ibuprofen ^f	145.2	0.2380	Mestres et al., 2009
AC (cork, stronger activation)	ibuprofen ^f	378.1	0.1040	
P (AC from PET)	ibuprofen ^f	266.6	0.4860	
AC (coal)	ibuprofen ^f	430.4	0.1090	
AC (wood)	ibuprofen ^f	291.9	0.1660	
AC (wood, stronger activation)	ibuprofen ^f	149.1	0.0550	
AC (wood)	levodopa ^g	317.0	0.0150	Quesada-penate et al., 2009
AC (coconut shell)	levodopa ^g	285.0	1.1200	
AC (indian tree bark)	levodopa ^g	393.0	0.8800	

Matériaux alternatifs minéraux

material	compound targeted	MAC (mg/g)	b(L/mg)	reference
modified clay	imazaquin ^b	0.6		Polubesova et al., 2005
		16.6		
		8.3		
		3.3		
		1.7		
		4.7		
	sulfosulfuron ^d	5.0		
		2.3		
		1.0		
		0.6		
		0.0		
		0.6		
alachlor ^b	0.6		Ayar et al., 2008	
	0.0			
	0.6			
acetochlor ^a	0.6		Lemic et al., 2006	
	0.6			
chlorotoluron ^d	0.6		Lemic et al., 2006	
	0.7			
bromacil ^b	0.7		Lemic et al., 2006	
	0.7			
bituminous shale	2,4-D ^a	1.9		Ayar et al., 2008
modified natural zeolite	atrazine ^c	0.4		Lemic et al., 2006
	lindane ^a	1.0		
	diazinon ^e	1.3		
modified clay	tetracycline ^h	5.0		Polubesova et al., 2006
	oxytetracycline ^h	5.0		
	chlortetracycline ^h	5.0		
	sulfamethoxazole ^h	5.0		
	sulfizoxazole ^h	5.0		
	sulfamethizole ^h	5.0		
mesoporus silica	carbamazepin ^j	0.2	33.8100	Bui and Choi, 2009
	clofibrac acid ^k	0.1	22.1500	
	diclofenac ^f	0.3	2.6100	
	ibuprofen ^f	0.4	13.3300	
	ketoprofen ^f	0.3	14.6900	
palygorskite	tetracycline ^h	56.0	0.0320	Chang et al., 2009
	tetracycline ^h	99.0	0.0270	
rectorite	tetracycline ^h	140.0		Chang et al., 2009 b
	tetracycline ^h	107.0		
SW y-2 Na-Montmorillonite	tetracycline ^h	355.0		Chang et al., 2009 c
SA z-1 Ca-Montmorillonite	tetracycline ^h	460.0		
rectorite	tetracycline ^h	140.0		
bentonite	amoxicilin ⁱ	47.4	0.0050	Putra et al., 2009
goethite (syn-FeOOH)	ciprofloxacine ⁱ	49.6	0.241	Zhang and Huang 2007
goethite (ald-Fe-OOH)	ciprofloxacine ⁱ	33.1	0.013	Zhang and Huang 2007
goethite	salicylic acid ^h	31.7		Xu et al., 2007
kaolinite	salicylic acid ^h	5.2		
rhodic ferrasol	salicylic acid ^h	17.9		
haplic acrisol	salicylic acid ^h	11.8		

Matériaux alternatifs organiques

material	compound targeted	MAC (mg/g)	b(L/mg)	reference	
rice bran	captan ^a	4.9		Adachi et al., 2001	
		4.4			
		chloromethoxyphen ^a	4.4		
		chloronitrophen ^b	4.7		
		cypemethrin ^b	0.2		
		dichlofluamid ^b	4.9		
		fenoxycarb ^b	2.6		
		phthalide ^a	2.7		
		A-HCH ^b	4.2		
		hexachlorobenzene ^a	4.3		
		hexythiazox ^b	3.5		
	dicofol ^a	4.4			
	methopren ^b	3.9			
	methyl-2-benzimidazole carbamate ^b	1.1			
	oxadiazon ^b	3.9			
	phoxim ^a	3.3			
	propyzamide ^b	2.0			
	pyrazoxyfen ^b	3.9			
	tetradifon ^a	4.6			
	chlorobenzilate ^b	3.9			
	trium ^b	2.7			
clofentezin ^b	4.8				
chorothalonil ^a	4.2				
water melon peel	methyl parathion ^e	6.4		Memon et al., 2008	
chestnut shell	carbofuran ^b	2.4		Memon et al., 2007	
	methyl parathion ^e	5.9			
rice husk	triazofos ^c	0.9	0.0790	Akhtar et al., 2009	
rice bran	triazofos ^c	1.0	0.1500		
XAD-7 (polymeric)	amitrole ^b	5.4	0.0080	Kiriakopoulos et al., 2005	
	prometryn ^c	3.9	0.0260		
	alachlor ^b	7.4	0.1000		
	trifluralin ^b	10.2	0.0910		
	amitrole ^b	4.7	0.0016		
XAD-4 (polymeric)	prometryn ^c	11.3	0.0180	Kiriakopoulos et al., 2005	
	alachlor ^b	7.6	0.0290		
	trifluralin ^b	11.2	0.2600		
carboneous (industrial waste)	2,4-D ^a	212.1	0.0225	Gupta et al., 2006	
	carbofuran ^b	208.3	0.0221		
BF sludge	2,4-D ^a	30.0		Gupta et al., 2006	
	carbofuran ^b	23.0			
	2,4-D ^a	21.0			
BF dust	carbofuran ^b	13.0		Gupta et al., 2006	
	2,4-D ^a	0.0			
BF slag	carbofuran ^b	0.0		Gupta et al., 2006	
	2,4-D ^a	0.0			
chitosan alginate (microgranules shells)	2,4-D ^a	4.3		Ding et al., 2009	
black carbon BP-2000	naproxen ^f	517.0	0.00000037	Cuerda-correa et al., 2010	
	ketoprofen ^f	400.0	0.000001		
	Lambda-cyhalothrin ^b	7.4			
chitosan alginate (microgranules shells)	salicylic acid ^h	3.0		Ding et al., 2009	
chitosan beads	amoxicilin ⁱ	8.7		Adriano et al., 2005	
polymeric resin (lewattit VP OC 1163)	carbamazepin ^j	3.9		Vergeli et Barlas, 2009	
	propyphenazone ^f	3.9			
	sulfamethoxazole ^l	3.9			
sephabeads SP207 (polymeric)	salicylic acid ^h	81.6	0.00000020	Otero et al., 2004	
sephabeads SP206 (polymeric)	salicylic acid ^h	45.2	0.00000001		

Sources bibliographiques (base de données filtrée)

- Adachi, A., Takagi, S., Okano, T. Studies on removal efficiency of rice bran for pesticides (2001) *Journal of Health Science*, 47 (2), pp. 94-98.
- Adriano, W.S., Veredas, V., Santana, C.C., Gonçalves, L.R.B. Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models (2005) *Biochemical Engineering Journal*, 27 (2), pp. 132-137.
- Akhtar, M., Iqbal, S., Bhanger, M.I., Moazzam, M. Utilization of organic by-products for the removal of organophosphorous pesticide from aqueous media (2009) *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2-3), pp. 703-707.
- Akhtar, M., Hasany, S.M., Bhanger, M.I., Iqbal, S. Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions (2007) *Chemosphere*, 66 (10), pp. 1829-1838.
- Al-Qodah, Z., Shawaqfeh, A.T., Lafi, W.K. Adsorption of pesticides from aqueous solutions using oil shale ash (2007) *Desalination*, 208 (1-3), pp. 294-305.
- Ayar, N., Bilgin, B., Atun, G. Kinetics and equilibrium studies of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption on bituminous shale (2008) *Chemical Engineering Journal*, 138 (1-3), pp. 239-248.
- Ayranci, E., Hoda, N. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth (2005) *Chemosphere*, 60 (11), pp. 1600-1607.
- Ayranci, E., Hoda, N. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth (2004) *Chemosphere*, 57 (8), pp. 755-762.
- Bui, T.X., Choi, H. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15 (2009) *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2-3), pp. 602-608.
- Chang, P.-H., Li, Z., Yu, T.-L., Munkhbayer, S., Kuo, T.-H., Hung, Y.-C., Jean, J.-S., Lin, K. H. Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite (2009) *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1-3), pp. 148-155.
- Chang, P.-H., Jean, J.-S., Jiang, W.-T., Li, Z. Mechanism of tetracycline sorption on rectorite (2009) *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339 (1-3), pp. 94-99.
- Chang, P.-H., Li, Z., Jiang, W.-T., Jean, J.-S. Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals (2009) *Applied Clay Science*, 46 (1), pp. 27-36.
- Cuerda-Correa, E.M., Domínguez-Vargas, J.R., Olivares-Marín, F.J., de Heredia, J.B. On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water (2010) *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1-3), pp. 1046-1053.
- Ding, Y., Zhao, Y., Tao, X., Zheng, Y.-Z., Chen, J.-F. Assembled alginate/chitosan micro-shells for removal of organic pollutants (2009) *Polymer*, 50 (13), pp. 2841-2846.
- El-Sheikh, A.H., Sweileh, J.A., Al-Degs, Y.S., Insisi, A.A., Al-Rabady, N. Critical evaluation and comparison of enrichment efficiency of multi-walled carbon nanotubes, C18 silica and activated carbon towards some pesticides from environmental waters (2008) *Talanta*, 74 (5), pp. 1675-1680.
- Faur, C., Métivier-Pignon, H., Le Cloirec, P. Multicomponent adsorption of pesticides onto activated carbon fibers (2005) *Adsorption*, 11 (5-6), pp. 479-490.
- Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., Flores-Céspedes, F., Garrido-Herrera, F.J., Pérez-García, S. Use of bentonite and activated carbon in controlled release formulations of carbofuran (2005) *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (17), pp. 6697-6703.
- Gupta, V.K., Ali, I., Suhas, Saini, V.K. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes (2006) *Journal of Colloid and Interface Science*, 299 (2), pp. 556-563.
- Hamadi, N.K., Swaminathan, S., Chen, X.D. Adsorption of Paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires (2004) *Journal of Hazardous Materials*, 112 (1-2), pp. 133-141.
- Hameed, B.H., Salman, J.M., Ahmad, A.L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones (2009) *Journal of Hazardous Materials*, 163 (1), pp. 121-126.
- Hu, J.-Y., Aizawa, T., Ookubo, Y., Morita, T., Magara, Y. Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon (1998) *Water Research*, 32 (9), pp. 2593-2600.
- Ignatowicz, K. Selection of sorbent for removing pesticides during water treatment (2009) *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1-3), pp. 953-957.

Kim, T.-Y., Park, S.-S., Kim, S.-J., Cho, S.-Y. Separation characteristics of some phenoxy herbicides from aqueous solution (2008) *Adsorption*, 14 (4-5), pp. 611-619.

Kouras, A., Zouboulis, A., Samara, C., Kouimtzis, T. Removal of pesticides from aqueous solutions by combined physicochemical processes – The behaviour of lindane (1998) *Environmental Pollution*, 103 (2-3), pp. 193-202.

Lemić, J., Kovačević, D., Tomašević-Čanović, M., Kovačević, D., Stanić, T., Pfend, R. Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites (2006) *Water Research*, 40 (5), pp. 1079-1085.

Memon, G.Z., Bhangar, M.I., Akhtar, M., Talpur, F.N., Memon, J.R. Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent (2008) *Chemical Engineering Journal*, 138 (1-3), pp. 616-621.

Memon, G.Z., Bhangar, M.I., Akhtar, M. The removal efficiency of chestnut shells for selected pesticides from aqueous solutions (2007) *Journal of Colloid and Interface Science*, 315 (1), pp. 33-40.

Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F., Parra, J.B., Carvalho, A.P., Ania, C.O. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure (2009) *Bioresource Technology*, 100 (5), pp. 1720-1726.

Nowotny, N., Epp, B., Von Sonntag, C., Fahlenkamp, H. Quantification and modeling of the elimination behavior of ecologically problematic wastewater micropollutants by adsorption on powdered and granulated activated carbon (2007) *Environmental Science and Technology*, 41 (6), pp. 2050-2055.

Otero, M., Grande, C.A., Rodrigues, A.E. Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal (2004) *Reactive and Functional Polymers*, 60 (1-3), pp. 203-213.

Polubesova, T., Nir, S., Zadaka, D., Rabinovitz, O., Serban, C., Groisman, L., Rubin, B. Water purification from organic pollutants by optimized micelle-clay systems (2005) *Environmental Science and Technology*, 39 (7), pp. 2343-2348.

Polubesova, T., Zadaka, D., Groisman, L., Nir, S. Water remediation by micelle-clay system: Case study for tetracycline and sulfonamide antibiotics (2006) *Water Research*, 40 (12), pp. 2369-2374.

Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics (2009) *Water Research*, 43 (9), pp. 2419-2430.

Salman, J.M., Hameed, B.H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon (2010) *Desalination*, 256 (1-3), pp. 129-135.

Salman, J.M., Hameed, B.H. Removal of insecticide carbofuran from aqueous solutions by banana stalks activated carbon (2010) *Journal of Hazardous Materials*, 176 (1-3), pp. 814-819.

Salman, J.M., Hameed, B.H. Effect of preparation conditions of oil palm fronds activated carbon on adsorption of bentazon from aqueous solutions (2010) *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1-3), pp. 133-137.

Sarkar, B., Venkateswralu, N., Rao, R.N., Bhattacharjee, C., Kale, V. Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation-adsorption-nanofiltration approach (2007) *Desalination*, 212 (1-3), pp. 129-140.

Sotelo, J.L., Ovejero, G., Delgado, J.A., Martínez, I. Adsorption of lindane from water onto GAC: Effect of carbon loading on kinetic behaviour (2002) *Chemical Engineering Journal*, 87 (1), pp. 111-120.

Sotelo, J.L., Ovejero, G., Delgado, J.A., Martínez, I. Comparison of adsorption equilibrium and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC (2002) *Water Research*, 36 (3), pp. 599-608.

Vergili, I., Barlas, H. Removal of selected pharmaceutical compounds from water by an organic polymer resin (2009) *Journal of Scientific and Industrial Research*, 68 (5), pp. 417-425.

Wang, S., Peng, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment (2010) *Chemical Engineering Journal*, 156 (1), pp. 11-24.

Xu, R.K., Xiao, S.C., Zhang, H., Jiang, J., Ji, G.L. Adsorption of phthalic acid and salicylic acid by two variable charge soils as influenced by sulphate and phosphate (2007) *European Journal of Soil Science*, 58 (1), pp. 335-342.

Yang, Y., Chun, Y., Shang, G., Huang, M. pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon (2004) *Langmuir*, 20 (16), pp. 6736-6741.

Zhang, H., Huang, C.-H. Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite (2007) *Chemosphere*, 66 (8), pp. 1502-1512.

ANNEXE 5

Estimation de performances d'adsorption

Une étude préliminaire de dimensionnement a été réalisée à partir des données recueillies dans la base de données, et en prenant en compte la capacité d'adsorption effective (Q_e) calculée avec l'isotherme de Langmuir aux concentrations environnementales.

Les calculs ont été réalisés dans 3 cas différents. Tout d'abord, le cas optimiste dans lequel le massif filtrant recevrait un effluent ne contenant qu'une seule molécule ($1 \mu\text{g/L}$) et pas de matière organique. Dans un deuxième temps, nous avons établi une hypothèse pessimiste incluant un effluent contenant un panel de 10 substances identiques ($1 \mu\text{g/L}$) et 10 % de matière organique (ce qui implique que seulement 90 % de la masse totale de matériau sera alors dédié à l'adsorption de substances visées initialement). Enfin, une hypothèse « médiane » a été prise en compte avec l'entrée de 5 substances ($1 \mu\text{g/L}$) et de 10 % de matière organique.

Hypothèses :

- données CMA et b mesurées en batch sont transposables à la réalité ;
- flux constant \rightarrow concentration entrante = concentration à l'équilibre (C_e) ;
- existence d'une « capacité d'adsorption effective » (Q_e) calculée avec l'isotherme de Langmuir, avec b et Q_{max} (CMA) possibilité de calculer Q_e et donc la durée de vie théorique d'un matériau ;
- nombres de μ polluants fixes ;
- quantité de matière organique fixe ;
- pas de compétition entre les substances.

Les calculs ont été menés en se basant sur une capacité effective d'adsorption issue de l'équation de Langmuir (Q_e).

Tableau 7 : Prévisions des masses adsorbées et durées de vie pour différents scénarios et quatre matériaux (1 charbon actif, et 3 adsorbants alternatifs)

	pour 100 EH, 30 m² d'adsorbants, après 2 ans d'utilisation			
	C.A.	M.Alt._1	M.Alt._2	M.Alt._3
surface filtre =	0,3	0,3	0,3	0,3
profondeur =	0,6	0,6	0,6	0,6
volume =	0,18	0,18	0,18	0,18
densité adsorbant =	500	1000	1000	1000
masse adsorbant =	90	180	180	180
CMAmaxi =	200	50	50	10
b=	0,3	0,02	0,3	0,3
CMAeff =	6,00E-02	1,00E-03	1,50E-02	3,00E-03
Volume eau =	150	150	150	150
concentration polluant (sortie secondaire) =	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06
Flux journalier de polluant =	1,50E-04	1,50E-04	1,50E-04	1,50E-04
durée période =	2,0	2,0	2,0	2,0
Flux de polluant sur la période =	1,10E-01	1,10E-01	1,10E-01	1,10E-01
masse max adsorbée (saturation) =	5,40E+00	1,80E-01	2,70E+00	5,40E-01
% masse adsorbant utilisée :				
1 substance (1 µg/L)	2%	61%	4%	20%
10% de MO+5 substances (1 µg/L)	11%	338%	23%	113%
10% de MO+10 substances (1 µg/L)	23%	676%	45%	225%
masse max adsorbée (saturation) =	5,40E+00	1,80E-01	2,70E+00	5,40E-01
durée de vie théorique =	35989	1200	17995	3599
1 substance (1 µg/L)	99	3	49	10
10% de MO+5 substances (1 µg/L)	18,8	0,6	9,4	1,9
10% de MO+10 substances (1 µg/L)	9,0	0,30	4,48	0,90
masse max adsorbée (saturation) =	18000	9000	9000	1800
durée de vie théorique =	1,20E+08	6,00E+07	6,00E+07	1,20E+07
1 substance (1 µg/L)	328767	164384	164384	32877
10% de MO+5 substances (1 µg/L)	29888	14944	14944	2989
10% de MO+10 substances (1 µg/L)	5978	2989	2989	598

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

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