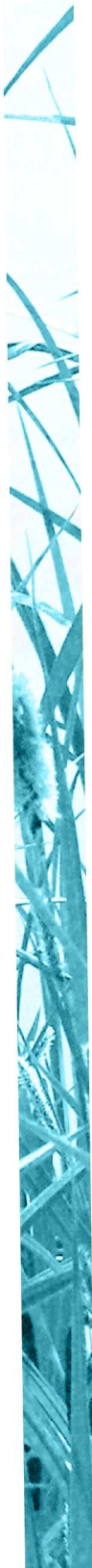


**Partenariat 2010 – Domaine Ecotechnologies et pollutions**  
*Action 28-5 « Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (ARMISTIQ) »*



# Etat de l'art sur les procédés avancés intensifs pour la réduction de micropolluants dans les eaux usées traitées

## ARMISTIQ – Action A

*Rapport bibliographique*

Sophie Besnault et Samuel Martin  
CIRSEE, Suez Environnement

Janvier 2011

## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce document correspond à l'action 28-5 « Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (ARMISTIQ) », domaine Ecotechnologies et pollutions.

Il s'agit du Livrable A1 : Etat de l'art sur les procédés avancés intensifs pour la réduction de micropolluants dans les eaux usées traitées.

Ces travaux sont réalisés 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

---

*Sophie Besnault*  
[Sophie.Besnault@suez-env.com](mailto:Sophie.Besnault@suez-env.com)  
CIRSEE, Suez Environnement

*Samuel Martin*  
[Samuel.Martin@suez-env.com](mailto:Samuel.Martin@suez-env.com)  
CIRSEE, Suez Environnement

*Avec la participation de :*

*Marina Coquery (coordination du projet), Directrice de recherche, [marina.coquery@cemagref.fr](mailto:marina.coquery@cemagref.fr)  
Cemagref, centre de Lyon*

*Jean-Marc Choubert, Ingénieur de l'agriculture et environnement, [jean-marc.choubert@cemagref.fr](mailto:jean-marc.choubert@cemagref.fr)  
Cemagref, centre de Lyon*

## Les correspondants

---

Onema : Stéphane Garnaud, Direction de l'Action Scientifique et Technique, [stephane.garnaud@onema.fr](mailto:stephane.garnaud@onema.fr)

Cemagref : Marina Coquery, Cemagref, [marina.coquery@cemagref.fr](mailto:marina.coquery@cemagref.fr)

Référence du document : S. Besnault et S. Martin. (2011). Etat de l'art sur les procédés avancés intensifs pour la réduction de micropolluants dans les eaux usées traitées, Rapport bibliographique. 54p.

<b>Droits d'usage :</b>	Accès libre
<b>Couverture géographique :</b>	International
<b>Niveau géographique :</b>	National
<b>Niveau de lecture :</b>	Professionnels, experts, chercheurs
<b>Nature de la ressource :</b>	Document final



**Etat de l'art sur les procédés avancés intensifs pour la réduction de micropolluants  
dans les eaux usées traitées**

**Rapport bibliographique**

*Sophie Besnault et Samuel Martin*

SOMMAIRE

<b>A.</b>	<b>Enjeux et problématique, législation sur les micropolluants dans les eaux traitées</b>	<b>10</b>
<b>B.</b>	<b>Occurrence des micropolluants en sortie de traitement secondaire.....</b>	<b>12</b>
1.	<b>HAPs.....</b>	<b>15</b>
2.	<b>Métaux.....</b>	<b>15</b>
3.	<b>Bêtabloquants .....</b>	<b>16</b>
4.	<b>Autres médicaments, antibiotiques, produits de contraste .....</b>	<b>16</b>
5.	<b>Alkylphénols .....</b>	<b>16</b>
6.	<b>Herbicides, pesticides .....</b>	<b>17</b>
<b>C.</b>	<b>Choix des substances analysées dans le projet ARMISTIQ.....</b>	<b>18</b>
<b>D.</b>	<b>Efficacité des traitements tertiaires sur les micropolluants .....</b>	<b>19</b>
1.	<b>Procédés membranaires.....</b>	<b>19</b>
1.	<b>Microfiltration, ultrafiltration .....</b>	<b>19</b>
2.	<b>Nanofiltration .....</b>	<b>20</b>
3.	<b>Osmose inverse .....</b>	<b>21</b>
2.	<b>Procédés d'adsorption sur charbon actif .....</b>	<b>23</b>
1.	<b>Charbon actif en grain.....</b>	<b>24</b>
2.	<b>Charbon actif en poudre.....</b>	<b>24</b>
3.	<b>Ozonation .....</b>	<b>26</b>
4.	<b>Irradiation UV .....</b>	<b>28</b>
5.	<b>Procédés d'oxydation avancée.....</b>	<b>31</b>
<b>E.</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>34</b>
<b>F.</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>35</b>
<b>G.</b>	<b>Annexe 1 : Rappels théoriques sur les traitements avancés.....</b>	<b>43</b>
1.	<b>Procédés membranaires.....</b>	<b>43</b>
2.	<b>Procédés d'adsorption sur charbon actif .....</b>	<b>43</b>
3.	<b>Ozonation .....</b>	<b>44</b>
4.	<b>Irradiation UV .....</b>	<b>45</b>
5.	<b>Procédés d'oxydation avancée.....</b>	<b>46</b>
<b>H.</b>	<b>Annexe 2 : Traitement des micropolluants par ozonation simple ou couplée .....</b>	<b>49</b>
<b>I.</b>	<b>Annexe 3 : Conditions opératoires et rendements pour quelques POA.....</b>	<b>51</b>

## TABLE DES ILLUSTRATIONS : TABLEAUX

<b>Tableau 1 : Concentrations en micropolluants dans les eaux traitées (sortie de STEP avec traitement secondaire).....</b>	<b>15</b>
<b>Tableau 2 : Molécules analysées dans le cadre du projet ARMISTIQ par familles de composés.....</b>	<b>18</b>
<b>Tableau 3 : Tableau de synthèse pour les procédés membranaires .....</b>	<b>23</b>
<b>Tableau 4 : Tableau de synthèse pour les procédés d'adsorption sur charbon actif.....</b>	<b>25</b>
<b>Tableau 5 : Résultats sur l'efficacité de la photolyse directe des micropolluants.....</b>	<b>30</b>
<b>Tableau 6 : Tableau de synthèse comparant ozonation et irradiation UV .....</b>	<b>31</b>
<b>Tableau 7 : Elimination de certains perturbateurs endocriniens par des POA.....</b>	<b>33</b>
<b>Tableau 8 : Paramètres de dimensionnement des procédés membranaires .....</b>	<b>43</b>

## TABLE DES ILLUSTRATIONS : FIGURES

<b>Figure 1 : Pourcentage d'élimination de molécules pharmaceutiquement actives par ozonation à l'échelle réelle (Nakada et al., 2007).....</b>	<b>27</b>
<b>Figure 2 : Classification des procédés d'oxydation avancée (Poyatos et al., 2010) .....</b>	<b>32</b>
<b>Figure 3 : Mécanisme de la photocatalyse en phase hétérogène .....</b>	<b>48</b>

**Etat de l'art sur les procédés avancés intensifs pour la réduction de micropolluants  
dans les eaux usées traitées**

**Rapport bibliographique**

*Sophie Besnault et Samuel Martin*

## Résumé

Depuis plusieurs dizaines d'années, des études scientifiques ont démontré la présence de micropolluants dans les rejets d'eaux usées. Les procédés conventionnels de traitement des eaux usées, bien que n'ayant pas été conçus initialement pour cela, réalisent une élimination non négligeable des micropolluants. Néanmoins, certaines substances peuvent être qualifiées de « réfractaires » au(x) traitement(s) car partiellement ou pas du tout dégradées (par exemple certains pesticides et médicaments hydrophiles). Ainsi, un certain nombre de micropolluants (environ 15 % des substances prioritaires) est encore présent dans les rejets en sortie de stations conventionnelles de traitement des eaux usées à des concentrations significatives ( $> 0,1 \mu\text{g/L}$ ).

Des traitements complémentaires sont donc envisageables pour ces substances réfractaires ainsi que pour ramener les niveaux de concentrations des micropolluants à des valeurs compatibles avec le bon état du milieu récepteur. Les procédés les plus efficaces actuellement afin d'éliminer ces substances réfractaires des eaux traitées sont des technologies avancées semblables à celles utilisées pour la production d'eau potable : ozonation ou rayonnement UV, adsorption sur charbon actif, filtration par membranes (en particulier osmose inverse). L'application de traitements extensifs, moins gourmands en énergie et en investissement, est aussi une alternative à considérer mais ne fait pas l'objet de ce rapport.

Les procédés membranaires, notamment la nanofiltration et l'osmose inverse, semblent efficaces face aux micropolluants. Les pesticides, antibiotiques, bisphénol A peuvent être éliminés à plus de 90 % par osmose inverse. Cependant, c'est aussi la technologie la plus coûteuse et le devenir du concentrât doit être maîtrisé pour que le procédé soit viable. Le tableau ci-dessous récapitule les rendements d'élimination retrouvés dans la littérature pour les procédés membranaires.

HAPs	Rendement d'élimination		
	MF-UF U	NF U	OI U
Métaux	Faiblement éliminés (35 à 100%, Choubert et al, 2011); 94% ion Cu II (Lin & Wan, 1998)	> 99% (Cu, Wu et al, 1998)	> 70% (Choubert et al, 2011)
Bêtabloquants	< 50% (métoprolol, Acero et al, 2010)	80 % (métoprolol, Acero et al, 2010)	> 70% (excepté oxprénolol, Soulier et al, 2011)
Alkylphenols	60 à 80% (Choubert et al, 2011)	90% (nonylphénol, Ynagali-Quintanilla et al, 2009); > 70% (nonylphénol, Wintgens et al, 2004)	> 98% (nonylphénol, tert-octylphénol, Drewes et al, 2005)
Médicaments	< 5% sauf diazépam (89%) (Snyder et al, 2007); < 50% (sulfaméthoxazole, Acero et al, 2010)	80 % (sulfaméthoxazole, diclofénac, Acero et al, 2010); bien éliminés (Poséidon, 2004); < 50% (sulfaméthoxazole, Hajibabania et al, 2011); > 40% (ibuprofène, Yoon et al, 2007); > 65% (diclofénac, Rohricht et al, 2010)	> 90% (diclofénac, Wintgens et al, 2003, Kimura et al, 2003); > 80 % (antibiotiques, Soulier et al, 2011)
Herbicides, pesticides	< 50% (atrazine, isoproturon; Acero et al, 2010)	80% (atrazine, isoproturon, Acero et al, 2010); 50 à 100% (atrazine, simazine, Nghiem, 2005)	> 90% (Bonne et al, 2000)

U : Non référencé

L'ozonation est une solution efficace pour de nombreuses molécules (hormones, antibiotiques, bêtabloquants éliminés à plus de 70 %) mais ni les métaux ni les alkylphénols ne sont éliminés. L'ozonation est la solution la moins coûteuse mais le devenir et la toxicité des sous-produits restent à établir. L'utilisation d'un filtre à sable après l'ozone ou les procédés d'oxydation avancée (POAs), couplant ozone et UV et/ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, permettrait de limiter la production de sous-produits. Les POAs sont en outre encore plus efficaces que l'ozone mais les paramètres d'exploitation pour une installation à taille réelle ne sont pas encore totalement maîtrisés. L'irradiation UV est globalement moins efficace que l'ozonation, les résultats obtenus avec ce procédé sont néanmoins très variables selon les conditions opératoires. En particulier, des doses 10 à 100 fois supérieures à celles utilisées actuellement pour la désinfection sont nécessaires. L'irradiation UV peut être optimisée grâce à l'ajout de réactifs comme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui en font un procédé d'oxydation avancée. Le tableau ci-dessous compare les rendements d'élimination obtenus avec ozonation et irradiation UV.

HAPs	Rendement d'élimination	
	Ozonation U	UV Résultats variables selon dose d'UV
Métaux	< 30% (Chapman, 2003, Pomies, 2008); peu efficace (Martin-Ruel et al, 2011)	< 30% (Rosenfeld & Linden, 2004; Shemer et al, 2006)
Bêtabloquants	> 70% (Chapman, 2003, Pomies, 2008); > 88% (Soulier et al, 2011)	0 à 50% (Piram et al, 2008); 0% (propranolol, Dantas et al, 2010)
Alkylphenols	< 70% (Nakada et al, 2007; Schaar et al, 2010); peu efficace (Martin-Ruel et al, 2011)	< 40% (Neamtu & Frimmel, 2006); < 50% (Drewes et al, 2005; WERF, 2006)
Médicaments	>90% (antibiotiques, hypolipémiants, Soulier et al, 2011); > 70% (anti-dépresseurs, Soulier et al, 2011); en partie éliminés (analgésiques, anti-inflammatoires); < 30% (produits de contraste, Chapman, 2003, Pomies, 2008)	< 30% (carbamazépine, Drewes et al, 2005; WERF, 2006); 48% (sulfaméthoxazole, Ryan et al, 2011); 18% (triméthoprim, Ryan et al, 2011)
Herbicides, pesticides	< 30% (atrazine, diuron, Chapman, 2003, Pomies, 2008)	Faiblement éliminés (atrazine, Poséidon, 2004); efficace (Kowalska et al, 2004)

U : Non référencé

Enfin, le charbon actif est une alternative efficace et relativement peu coûteuse pour l'élimination des micropolluants (pesticides, hormones, composés pharmaceutiques autres que les produits de contrastes et composés odorants sont tous éliminés à plus de 90 %) mais des retours d'expérience en terme de fiabilité et de durée de vie des matériaux d'adsorption font défaut.

Le tableau ci-dessous présente les rendements d'élimination obtenus par familles de molécules avec du charbon actif en grain et du charbon actif en poudre.

	Rendement d'élimination	
	CAG	CAP
HAPs	U	U
Métaux	Peu efficace sauf Cr, Fe, Zn, Pb (>70%) (Martin-Ruel et al, 2011)	U
Bêtabloquants	> 90% (Martin-Ruel et al, 2011)	> 80% (Margot et al, 2011)
Alkylphenols	> 70% (4-NP1EC, Martin-Ruel et al, 2011); < 30% (NP, Martin-Ruel et al, 2011)	Très efficace (Punyapalukul et al, 2006; Westerhoff et al, 2005)
Médicaments	> 90% (autres que produits de contraste, Bonne et al, 2000; WERF, 2006 ; EU-Project POSEIDON, 2004; Westerhoff et al., 2005; Soulier et al, 2011)	> 90% (diclofénac, Wintgens et al, 2003, Kimura et al, 2003; Margot et al, 2011)
Herbicides, pesticides	> 90% (Bonne et al, 2000; WERF, 2006 ; EU-Project POSEIDON, 2004; Westerhoff et al., 2005; Martin-Ruel et al, 2011)	Bien retenus (Bonne et al, 2000) ; 90% (isoproturon, Margot et al, 2011)

U : Non référencé

### Mots clés (thématique et géographique)

Micropolluants, traitements tertiaires, ozone, charbon actif, UV.

## Abstract

Since several dozen years, scientific studies demonstrated the presence of micropollutants in treated wastewater. Conventional wastewater treatments, although not initially designed for this purpose, allow a significant reduction of micropollutants in water. Nevertheless, some substances called "refractory" because they are partially or not at all degraded, remain in water, such as pesticides and some hydrophilic drugs. As a consequence, some micropollutants (about 15% of the priority substances) are still found in the outlet of conventional wastewater treatment plants with significant concentrations ( $> 0.1 \mu\text{g/L}$ ).

Complementary treatments can be used to treat these refractory substances and to reduce micropollutants concentrations levels to values compatible with a good state of the receiving environment. The most efficient processes nowadays to eliminate refractory substances from treated wastewater are advanced technologies similar to the ones used for drinking water production: ozonation or UV light, adsorption on activated carbon, filtration by membranes (in particular reverse osmosis). The use of extensive treatments, less energy and cost demanding, is also an option to be considered but is not this object of this report.

Membrane processes, in particular nanofiltration and reverse osmosis, seem efficient for micropollutants removal. Pesticides, antibiotics or bisphenol A can be eliminated with a ratio over than 90% with reverse osmosis. However, it is also the more expensive technology and the future of concentrates must be controlled to have a sustainable process. The table below sums up the elimination yields found in literature for membrane processes.

	Removal efficiency		
	Microfiltration-Ultrafiltration	Nanofiltration	Reverse Osmosis
PAHs	U	U	U
Metals	Poorly eliminated (35 à 100%, Choubert et al, 2011); 94% ion Cu II (Lin & Wan, 1998)	$> 99\%$ (Cu, Wu et al, 1998)	$> 70\%$ (Choubert et al, 2011)
Betablockers	$< 50\%$ (metoprolol, Acero et al, 2010)	80 % (metoprolol, Acero et al, 2010)	$> 70\%$ (except oxprenolol, Soulier et al, 2011)
Alkylphenols	60 à 80% (Choubert et al, 2011)	90% (nonylphenol, Ynagali-Quintanilla et al, 2009); $> 70\%$ (nonylphenol, Wintgens et al, 2004)	$> 98\%$ (nonylphenol, tert-octylphenol, Drewes et al, 2005)
Drugs	$< 5\%$ except diazepam (89%) (Snyder et al, 2007); $< 50\%$ (sulfamethoxazole, Acero et al, 2010)	80 % (sulfamethoxazole, diclofenac, Acero et al, 2010); well eliminated (Poséidon, 2004); $< 50\%$ (sulfamethoxazole, Hajibabania et al, 2011); $> 40\%$ (ibuprofene, Yoon et al, 2007); $> 65\%$ (diclofenac, Rohricht et al, 2010)	$> 90\%$ (diclofenac, Wintgens et al, 2003, Kimura et al, 2003); $> 80\%$ (antibiotics, Soulier et al, 2011)
Herbicides, pesticides	$< 50\%$ (atrazine, isoproturon, Acero et al, 2010)	80% (atrazine, isoproturon, Acero et al, 2010); 50 à 100% (atrazine, simazine, Nghiem, 2005)	$> 90\%$ (Bonne et al, 2000)

U : Unknown

Ozonation is an efficient solution for numerous molecules (hormones, antibiotics, betablockers are eliminated with a ratio over 70%) but neither metals, neither alkylphenols, are eliminated. Ozonation is one of the less costly solutions but the future and the toxicity of by-products remain a question. A sand filter after ozone or advanced oxidation processes (AOPs), coupling ozone, UV and/or  $\text{H}_2\text{O}_2$ , seems to reduce by-products production. AOPs are moreover even more efficient than ozone but operation parameters for a full scale installation are not yet completely controlled. UV irradiation is globally less efficient than ozonation. However, the results obtained with this process vary a lot according to the operation parameters. In particular, doses 10 to 100 times higher than the ones used currently for disinfection are necessary. UV irradiation can be optimised with the addition of reagents such as  $\text{H}_2\text{O}_2$ , transforming this process into an AOP. The table below compares the elimination yields found in literature for ozonation and UV irradiation.



	Removal efficiency	
	Ozonation	UV
PAHs	U	Results vary a lot according to UV dose < 30% (Rosenfeld & Linden, 2004; Shemer et al, 2006)
Metals	< 30% (Chapman, 2003, Pomies, 2008); not much efficient (Martin-Ruel et al, 2011)	U
Betablockers	> 70% (Chapman, 2003, Pomies, 2008); > 88% (Soulie et al, 2011)	0 à 50% % (Piram et al, 2008); 0% (propranolol, Dantas et al, 2010)
Alkylphenols	< 70% (Nakada et al, 2007; Schaar et al, 2010); not much efficient (Martin-Ruel et al, 2011)	< 40% (Neamtu & Frimmel, 2006); < 50% (Drewes et al, 2005; WERF, 2006)
Drugs	>90% (antibiotics, lipid-lowering drugs, Soulier et al, 2011); > 70% (anti-depressing, Soulier et al, 2011); partly eliminated (analgesics, anti-inflammatory drugs); < 30% (contrast media, Chapman, 2003, Pomies, 2008)	< 30% (carbamazepine, Drewes et al, 2005; WERF, 2006); 48% (sulfamethoxazole, Ryan et al, 2011); 18% (trimethoprim, Ryan et al, 2011)
Herbicides, pesticides	< 30% (atrazine, diuron, Chapman, 2003, Pomies, 2008)	Poorly eliminated (atrazine, Poséidon, 2004); efficient (Kowalska et al, 2004)

U : Unknown

Finally, activated carbon is an efficient and relatively inexpensive alternative for micropollutants elimination (pesticides, hormones, pharmaceutical compounds others than contrast media and scented compounds are all eliminated with a ratio over 90%) but returns of experience in terms of reliability and lifetime of adsorption materials are lacking. The table below presents the elimination yields obtained with powder and granular activated carbon.

	Removal efficiency	
	Granular activated carbon	Powder activated carbon
PAHs	U	U
Metals	Not much efficient except for Cr, Fe, Zn, Pb (>70%) (Martin-Ruel et al, 2011)	U
Betablockers	> 90% (Martin-Ruel et al, 2011)	> 80% (Margot et al, 2011)
Alkylphenols	> 70% (4-NP1EC, Martin-Ruel et al, 2011); < 30% (NP, Martin-Ruel et al, 2011)	Very efficient (Punyapalakul et al, 2006; Westerhoff et al, 2005)
Drugs	> 90% (others than contrast media, Bonne et al, 2000; WERF, 2006 ; EU-Project POSEIDON, 2004; Westerhoff et al., 2005; Soulier et al, 2011)	> 90% (diclofenac, Wintgens et al, 2003, Kimura et al, 2003; Margot et al, 2011)
Herbicides, pesticides	> 90% (Bonne et al, 2000; WERF, 2006 ; EU-Project POSEIDON, 2004; Westerhoff et al., 2005; Martin-Ruel et al, 2011)	Well retained (Bonne et al, 2000) ; 90% (isoproturon, Margot et al, 2011)

U : Unknown

## Key words

Micropollutants, tertiary treatments, ozone, activated carbon.

## **A. Enjeux et problématique, législation sur les micropolluants dans les eaux traitées**

Dès les années 70 en Europe, les conventions d'Oslo<sup>1</sup> (1972) et de Paris<sup>2</sup> (1974) sur la protection du milieu marin sont établies par la commission OSPAR (Union de pays européens). Elles définissent les premières substances dangereuses potentielles et avérées et en interdisent leur production ainsi que leur propagation. De 1976 à 1986 paraissent des directives européennes concernant la protection des eaux, les objectifs de qualité et les valeurs limites pour les rejets de certaines substances dangereuses. La Convention de Stockholm<sup>3</sup> (2001) est le premier traité international qui fédère les pays signataires de l'ONU dans la lutte contre 12 produits organiques persistants (POP)<sup>4</sup> reconnus toxiques. Elle démontre leur volonté d'éliminer ces substances, en garantissant la limitation ou l'interdiction de leur production et leur utilisation par les pays ratificateurs.

Avec la Directive Cadre sur l'Eau, les pays de l'Union Européenne se dotent d'un cadre réglementaire commun pour la protection et la gestion des eaux avec obligation de résultats. La Directive Cadre sur l'Eau DCE 2000/60/CE identifie dans un texte d'application 33 substances qu'elle qualifie de « prioritaires ». Ces substances sont des composés chimiques qui furent largement utilisés dans les industries agroalimentaires, textiles, pétrolières, chimique. Leur classement au rang de substance prioritaire fait suite à une dangerosité avérée (pour 13 d'entre elles) ou supposée. Elles appartiennent à différentes familles comme les métaux, les dérivés du pétrole, les pesticides, les solvants et les détergents notamment. Elles sont présentes à l'état de traces dans l'environnement, à des concentrations voisines du ng/L ou du mg/L. Une directive complémentaire (directive fille), publiée en décembre 2008, fixe des limites au niveau de la concentration dans les eaux superficielles, baptisées Normes de Qualité Environnementale (NQE), pour ces 33 substances ainsi que pour 8 autres couvertes par des législations antérieures (Directive 2008/105/CE). Une liste de 41 substances a ainsi été constituée sur laquelle la DCE fixe plusieurs objectifs à atteindre conjointement :

- l'objectif d'atteinte du bon état des masses d'eau (échéance 2015) : des normes de qualité environnementale (NQE) ont été fixées pour l'ensemble des 41 substances et sont à respecter sur toutes les masses d'eau ;
- l'objectif de réduction des flux : parallèlement à l'objectif de bon état, les émissions globales de substances doivent être réduites et même supprimées pour 13 substances dangereuses prioritaires (échéance 2021). Ces objectifs européens ont été traduits dans les SDAGE en objectifs nationaux de réduction.

Par ailleurs, de nouvelles substances qualifiées d'émergentes sont de plus en plus étudiées et mis en avant pour le caractère écotoxique supposée. Il s'agit en grande majorité de résidus médicamenteux de différentes familles thérapeutiques comme les bêtabloquants, les anti-dépresseurs, les anti-inflammatoires ou les hormones. Il est à noter que la liste des substances prioritaires et leurs NQE associées doivent être revues tous les 4 ans, ainsi des substances émergentes peuvent être ajoutées à la liste des substances prioritaires. La directive fille établit une liste de 13 substances candidates comme socle de base à la révision de la liste des substances prioritaires (AMPA, bentazon, bisphénol-A, dicofol, EDTA, cyanure libre, glyphosate, mecoprop, musc xylène, sulfonate de perfluorooctane, quinoxylène, dioxines, PCB).

<sup>1</sup> sur les opérations d'immersion de rejets en mer.

<sup>2</sup> sur la pollution marine d'origine tellurique.

<sup>3</sup> sur les polluants organiques persistants.

<sup>4</sup> les POP sont : aldrine, chlordane, DDT, dieldrine, dioxines, endrine, furannes, heptachlore, HCB, mirex, PCB et toxaphène.

Depuis plusieurs dizaines d'années, des études scientifiques ont démontré la contamination des eaux naturelles, la présence de micropolluants dans les rejets d'eaux usées (Patterson et Kodukala, 1981 ; Rogers, 1996; Pham *et al.*, 1999 ; Karvelas *et al.*, 2003 ; EU-Project POSEIDON, 2004) et l'impact des micropolluants sur le milieu et la faune aquatique (Gimeno *et al.*, 1997). Les procédés conventionnels de traitement des eaux usées, bien que n'ayant pas été conçus initialement pour cela, réalisent une élimination non négligeable des micropolluants essentiellement par adsorption sur les boues (substances hydrophobes), puis une dégradation par voie biologique, ou encore par dégradation directe pour certains composés. Ainsi, dans le cadre du projet ANR AMPERES, pour le procédé boues activées à aération prolongée par exemple, des rendements de dépollution de la phase liquide des effluents de l'ordre de 50 à 85 % pour les HAPs et pour certains métaux, de 75 à 85 % pour les alkylphénols et les diphenylétherbromés (PBDE), de 75 à 95 % pour les hormones oestrogéniques et les analgésiques/anti-inflammatoires, ont été mesurés (Coquery *et al.*, 2011).

Néanmoins, certaines substances peuvent être qualifiées de « réfractaires » au traitement car partiellement ou pas du tout dégradées (par exemple certains pesticides et médicaments hydrophiles). Ainsi, un certain nombre de micropolluants (environ 15 % des substances prioritaires) est encore présent dans les rejets en sortie de stations conventionnelles de traitement des eaux usées à des concentrations significatives (> 0,1 µg/L) (Coquery *et al.*, 2011).

Des traitements complémentaires pourraient être envisagés pour les substances réfractaires (polaires non biodégradables) pour ramener les niveaux de concentrations des micropolluants à des valeurs compatibles avec le bon état du milieu récepteur, notamment via le respect des normes de qualité environnementales. Les procédés les plus efficaces actuellement afin d'éliminer ces substances réfractaires des eaux traitées sont des technologies avancées semblables à celles utilisées pour la production d'eau potable : ozonation ou rayonnement UV, adsorption sur charbon actif, filtration par membranes (en particulier osmose inverse). La plupart des résultats disponibles viennent d'études en laboratoire sur des eaux de surface. Néanmoins, l'efficacité de ces procédés pour l'élimination de différentes classes de micro-polluants trouvées dans les effluents rejetés par les STEPs municipales a été démontrée (Huber *et al.*, 2005 ; Pereira *et al.*, 2007a). L'application de traitements extensifs, moins gourmands en énergie et en investissement, est aussi une alternative à considérer mais ne fait pas l'objet de ce rapport.

## **B. Occurrence des micropolluants en sortie de traitement secondaire**

De nombreuses substances sont retrouvées dans les eaux de STEP après un traitement secondaire. Il convient de resituer dans un premier temps les traitements tertiaires par rapport aux concentrations que l'on peut retrouver dans les filières biologiques conventionnelles.

Les concentrations en micropolluants dans les eaux traitées des STEP dépendent de l'usage de la molécule et de sa fin de vie, de ses propriétés physico-chimiques ainsi que de l'efficacité des procédés mis en œuvre dans la STEP. C'est pourquoi les concentrations en micropolluants peuvent varier fortement d'un pays et d'une étude à l'autre. De nombreuses études dans un grand nombre de pays se sont penchées sur l'occurrence des micropolluants dans les eaux traitées par les STEPs (Batt *et al*, 2008 ; Fatone *et al*, 2011 ; Vanderford *et al*, 2006 ; Yu *et al*, 2006 ; Coquery *et al*, 2011). Le tableau 1 rassemble les concentrations minimales, maximales et moyennes retrouvées dans les eaux traitées dans une large sélection de publications.

Famille	Molécule	Référence	Concentration min dans les eaux traitées (sortie de STEP avec traitement secondaire)	Concentration max dans les eaux traitées (sortie de STEP avec traitement secondaire)	Concentration moyenne dans les eaux traitées (sortie de STEP avec traitement secondaire)
			µg/L	µg/L	µg/L
HAPs	fluoranthène	Fatone et al, 2011			0,017
		Martin-Ruel et al, 2010			0,09
	benzo(b)fluoranthène	Fatone et al, 2011			< 0,005
		Martin-Ruel et al, 2010			0,05
	benzo(a)pyrène	Fatone et al, 2011			< 0,005
		Martin-Ruel et al, 2010			< LoQ
	Benzo(a)anthracène	Fatone et al, 2011			0,013
		Chrysène	Fatone et al, 2011		
	benzo(k)fluoranthène	Fatone et al, 2011			< 0,005
		Martin-Ruel et al, 2010			0,05
	benzo(g,h,i)perylene	Fatone et al, 2011			< 0,005
		Martin-Ruel et al, 2010			< LoQ
	naphtalène	Fatone et al, 2011			0,056
		Martin-Ruel et al, 2010			0,16
	acenaphtène	Fatone et al, 2011			< 0,005
	fluorène	Fatone et al, 2011			0,019
Fatone et al, 2011				< 0,005	
anthracène	Martin-Ruel et al, 2010			< LoQ	
	Fatone et al, 2011			0,058	
phenanthrène	Fatone et al, 2011			0,017	
	Fatone et al, 2011			< 0,005	
indeno(1,2,3-cd)pyrène	Fatone et al, 2011			< 0,005	
	Martin-Ruel et al, 2010			< LoQ	
Acénaphthylène	Fatone et al, 2011			< 0,005	
Dibenzo(a,h)anthracène	Fatone et al, 2011			< 0,005	
Métaux	Cd	Coquery et al (2011)	0,01	0,1	
	Ti	Coquery et al (2011)	10	100	
	Pb	Coquery et al (2011)	0,1	1	
	Cr	Coquery et al (2011)	1	10	
	Cu	Coquery et al (2011)	1	10	
	Ni	Coquery et al (2011)	1	10	
	Zn	Coquery et al (2011)	10	100	
	As	Coquery et al (2011)	1	10	
	B	Coquery et al (2011)	100	1000	
U	Coquery et al (2011)	0,1	1		

Bétabloquants	Aténolol	Kasprzyk-Hordern et al., 2009			2,123
		Radjenovic et al., 2009			0,78*10 <sup>-3</sup>
		Batt et al, 2008	0,12	0,96	
		Vanderford et al, 2006			0,879
		Petrovic et al, 2006	0,05	1,2	
	Métoprolol	Lavén et al, 2009	1,1		
		Batt et al, 2008	0,15	0,65	
		Kasprzyk-Hordern et al., 2009			0,041
		Radjenovic et al., 2009			0,029*10 <sup>-3</sup>
	Propranolol	Lavén et al, 2009			0,8
		Roberts et al, 2006	0,357	0,414	0,39
		Lavén et al, 2009			0,09
		Petrovic et al, 2006	0,1	0,52	
		Batt et al, 2008	0,032	0,077	
Sotalol	Kasprzyk-Hordern et al., 2009			0,264	
	Radjenovic et al., 2009			0,12*10 <sup>-3</sup>	
	Radjenovic et al., 2009			0,4*10 <sup>-3</sup>	
Antibiotiques, produits de contraste, médicaments	Sulfamethazine	Bartlet-Hunt et al, 2009	0,0044	0,0056	
	Sulfadiméthoxine	Bartlet-Hunt et al, 2010	0,0407	0,0939	
	Sulfaméthoxazole	Petrovic et al, 2006	0,15	0,8	
		Vanderford et al, 2006			0,005
		Batt et al, 2008	0,098	2,2	
		Gagné et al, 2006	< LoQ	0,099	0,049
		Martin-Ruel et al, 2010			0,31
		Kasprzyk-Hordern et al., 2009			0,019
		Radjenovic et al., 2009			0,024*10 <sup>-3</sup>
	Triméthoprim	Roberts et al, 2006	0,388	0,414	0,403
		Petrovic et al, 2006	0,005	0,23	
		Batt et al, 2008	0,038	0,14	
		Vanderford et al, 2006			< 0,0005
		Gagné et al, 2006	0,06	0,07	0,065
		Kasprzyk-Hordern et al., 2009			0,876
	Oxytétracycline	Radjenovic et al., 2009			0,122*10 <sup>-3</sup>
		Gagné et al, 2006	< LoQ	0,44	0,22
	Erythromycine	Roberts et al, 2006	0,153	0,258	0,2
		Petrovic et al, 2006	0,1	0,28	
		Kasprzyk-Hordern et al., 2009			0,696
	Roxithromycine	Radjenovic et al., 2009			0,53*10 <sup>-3</sup>
		Martin-Ruel et al, 2010			0,05
	Carbamazépine	Tixier et al, 2003		0,95	
		Lavén et al, 2009			0,41
		Santos et al, 2005			0,48
		Petrovic et al, 2006	0,1	0,6	
		Vanderford et al, 2006			0,187
		Batt et al, 2008	0,007	0,8	
		Gagné et al, 2006	0,033	0,137	0,085
		Kasprzyk-Hordern et al., 2009			0,826
	Ibuprofène	Radjenovic et al., 2009			> 0,0014
		Roberts et al, 2006	8,771	15,778	12,834
		Tixier et al, 2003		1,3	
		Lavén et al, 2009			0,38
		Santos et al, 2005			0,65
		Petrovic et al, 2006	0,15	1,05	
		Yu et al, 2006			0,25
		Batt et al, 2008	< LoQ	0,088	
		Gagné et al, 2006	0,381	1,191	0,786
		Kasprzyk-Hordern et al., 2009			0,143
Diclofénac	Radjenovic et al., 2009			0,0002	
	Roberts et al, 2006	0,12	0,499	0,342	
	Petrovic et al, 2006	0,05	0,5		
	Kasprzyk-Hordern et al., 2009			0,179	
Diazepam	Radjenovic et al., 2009			0,00103	
	Vanderford et al, 2006			0,0037	

Alkylphénols	Nonylphénols	Martin-Ruel et al, 2010			1,3	
		Lagana et al., 2004	1,12	2,235		
		Vethaak et al., 2005	0,55	1,5		
		Bertanza et al., 2011			0,85	
		Ito et al., 2008	0,3	0,4		
	Drewes et al., 2005	0,426	4,926			
	Octylphénols	Martin-Ruel et al, 2010				0,21
		Korner et al., 2000	0,281	0,358		
		Vethaak et al., 2005	< 0,45	1,3		
		Drewes et al., 2005	0,0375	0,18		
	Nonylphenol polyethoxylate (4-NP1EO)	Martin-Ruel et al, 2010				0,47
		Bertanza et al., 2011				0,52
Acides alkylphénol-polyéthoxyphenoxyacétiques (4-NP2EC)	Martin-Ruel et al, 2010				2,2	
Nonylphenol polyethoxylate (4-NP2EO)	Martin-Ruel et al, 2010				0,95	
	Bertanza et al., 2012				0,7	
Herbicides, pesticides	Glyphosate	Martin-Ruel et al, 2010			0,66	
		AMPA	Martin-Ruel et al, 2010		2,5	
	Atrazine	Oller et al, 2001				0,09
		Martin-Ruel et al, 2010				0,02
		Vanderford et al, 2006				0,81*10 <sup>-3</sup>
	Simazine	Oller et al, 2001	0,02	0,2		
		Martin-Ruel et al, 2010				0,05
	Isoproturon	Martin-Ruel et al, 2010				0,01
Diuron	Martin-Ruel et al, 2010				0,22	

LoQ : limite de quantification

Tableau 1 : Concentrations en micropolluants dans les eaux traitées (sortie de STEP avec traitement secondaire)

## 1. HAPs

Les HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) sont des sous-produits d'une combustion incomplète. Ils peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. De manière naturelle, ils sont répandus dans l'environnement et proviennent des feux de forêts et d'activité volcaniques. Ce sont aussi des dérivés du charbon et du pétrole. Cependant, de nos jours, la plupart des HAPs présents dans l'environnement proviennent de l'activité humaine, principalement de la combustion d'énergies fossiles. A cause de leur nature hydrophobe, la plupart des HAPs adhère aux particules du sol et des sédiments. Ils sont par conséquent largement distribués à différents niveaux dans les sols, les sédiments et les boues d'épuration (Mo *et al.*, 2001; Jinries *et al.*, 2000). A l'exception du naphthalène, ils sont très hydrophobes et leur solubilité dans l'eau est faible.

Ainsi les HAPs sont généralement retrouvés en faibles quantités dans les eaux traitées (concentrations inférieures à 60 ng/L) excepté le naphthalène (160 ng/L) (Fatone *et al.*, 2011; Martin-Ruel *et al.*, 2010). Certains ne sont pas détectés (benzo(a)pyrène, benzo(g,h,i)perylène, anthracène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, acénaphthylène, dibenzo(a,h)anthracène).

## 2. Métaux

La contamination des eaux usées par des métaux peut avoir de nombreuses origines, humaines ou naturelles, comme la combustion d'énergie fossile, l'incinération, l'agriculture mais aussi les volcans ou l'érosion.

Le bore, le titane, le chrome, le nickel, le cuivre, le zinc et l'arsenic sont encore présents dans les eaux en sortie de traitement secondaire à plus de 1 µg/L. Le bore est le métal retrouvé en plus grandes concentrations (entre 100 et 1000 µg/L). Le cadmium, le plomb

et l'uranium sont retrouvés dans les eaux usées en concentrations plus faibles (inférieures à 1 µg/L). Une grande partie des métaux est néanmoins retenue sous forme particulaire et transférée dans les boues (Coquery *et al.*, 2011).

### **3. Bêtabloquants**

Les bêtabloquants sont généralement utilisés en médecine humaine contre l'hypertension et l'arythmie (Piram *et al.*, 2008), l'insuffisance cardiaque, la migraine et le glaucome (Soulier *et al.*, 2011).

Ils sont retrouvés dans les eaux traitées à des concentrations allant jusqu'à 2 µg/L pour l'aténolol (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2009). D'autres études montrent que l'aténolol est le bêtabloquant retrouvé dans les concentrations les plus élevées (de l'ordre de 1 µg/L) (Batt *et al.*, 2008 ; Lavén *et al.*, 2009 ; Radjenovic *et al.*, 2009 ; Vanderford *et al.*, 2006 ; Petrovic *et al.*, 2006 ; Roberts *et al.*, 2006). Le métoprolol, le propranolol et le sotalol sont également retrouvés dans les eaux traitées mais à des concentrations inférieures à 1 µg/L.

### **4. Autres médicaments, antibiotiques, produits de contraste**

De nombreux médicaments sont retrouvés dans les eaux traitées de stations d'épuration. Les antibiotiques sont des substances capables de combattre les micro-organismes et plus précisément les bactéries (sulfaméthoxazole, roxithromycine, erythromycine, sulfaméthazine, sulfadiméthoxine, sulfadiazine, triméthoprim, ciprofloxacine, enrofloxacine, danofloxacine, lincomycine, oxytétracycline). Les anti-dépresseurs sont des substances modifiant le psychisme, certains stimulent en agissant sur la fatigue psychique et physique, d'autres calment en diminuant l'angoisse, et d'autres sont des tranquillisants et stimulants à la fois (carbamazépine, diazépam). Les anti-inflammatoires non stéroïdiens sont des substances ayant une action anti-inflammatoire ou/et antipyrétique (combattant la fièvre) ou/et analgésique (combattant la douleur) (ibuprofène, diclofénac). (Soulier *et al.*, 2011).

Les substances pharmaceutiques sont fréquemment retrouvées dans les eaux traitées mais à des concentrations qui restent faibles, inférieures à 0.5 µg/L, excepté pour le sulfaméthoxazole et la carbamazépine (de l'ordre de 1 µg/L) et surtout l'ibuprofène à une dizaine de µg/L (Roberts *et al.*, 2006 ; Soulier *et al.*, 2011 ; Bertlet-Hunt *et al.*, 2009 ; Petrovic *et al.*, 2006 ; Vanderford *et al.*, 2006 ; Batt *et al.*, 2008 ; Gagné *et al.*, 2006 ; Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2009 ; Radjenovic *et al.*, 2009 ; Lavén *et al.*, 2009 ; Santos *et al.*, 2005).

### **5. Alkylphénols**

Les alkylphénols proviennent de l'alkylation des phénols et sont utilisés par exemple dans l'industrie comme additifs dans les carburants ou les lubrifiants. Ils sont lipophiles et persistants et peuvent s'accumuler dans les sédiments et les sols.

Ils sont néanmoins retrouvés dans les eaux traitées à des concentrations pouvant aller jusqu'à quelques µg/L pour les nonylphénols et les acides alkylphénol-polyéthoxyphenoxyacétiques (4-NP2EC) (Martin-Ruel *et al.*, 2010 ; Lagana *et al.*, 2004 ; Vethaak *et al.*, 2005). Les octylphénols ainsi que les nonylphénols polyéthoxylates (4-NP1EO et 4-



NP2EO) sont retrouvés à des concentrations inférieures à 1 µg/L (Martin-Ruel *et al*, 2010 ; Korner *et al*, 2000 ; Vethaak *et al*, 2005 ; Drewes *et al*, 2005 ; Bertanza *et al*, 2011).

## **6. Herbicides, pesticides**

Les pesticides et herbicides sont des substances ou préparations utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables, qu'il s'agisse de plantes, d'animaux, de champignons ou de bactéries. Ainsi, de très nombreuses substances au-delà des produits à usages agricoles ou destinés à l'entretien des jardins sont rassemblées dans cette catégorie.

Ils sont très fréquemment retrouvés dans les eaux usées (Martin-Ruel *et al*, 2010). Les concentrations retrouvées sont assez faibles (inférieures à 50 ng/L) pour l'atrazine, la simazine et l'isoproturon (Martin-Ruel *et al*, 2010 ; Oller *et al*, 2001 ; Vanderford *et al*, 2006). Le glyphosate et le diuron sont retrouvés en concentrations un peu plus élevées (de l'ordre de 500 ng/L) mais l'AMPA, qui est un produit de dégradation du glyphosate, est la substance retrouvée en plus grandes concentrations (plus de 1 µg/L) (Martin-Ruel *et al*, 2010).

## C. Choix des substances analysées dans le projet ARMISTIQ

Les molécules analysées dans les échantillons du projet sont présentées dans le tableau 2. Elles ont été choisies en fonction de leur occurrence dans les eaux traitées de STEPs, de leurs propriétés physico-chimiques, de leur toxicité et de la législation, mais aussi de leur limite de quantification et de la disponibilité d'une méthode analytique fiable.

<b>AKP (6)</b>	4-t-butylphenol, 4-t-OP, 4-NP, 4-NP1EO, 4-NP2EO, 4-NP1EC
<b>HAP (16)</b>	Naphtalène, acénaphtylène, acénaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène
<b>Betabloquants (4)</b>	Aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol
<b>Antibiotiques, produits de contraste, médicaments (24)</b>	Iopamidole, Iomeprole, Iopromide, Sulfamethazine, Sulfadiméthoxine, Sulfaméthoxazole, Sulfadiazine, Triméthoprim, Ciprofloxacine, Enrofloxacine, Danofloxacine, Lincomycine, Tétracycline, Oxytétracycline, Chlortétracycline, Doxycycline, Érythromycine, Roxithromycine, Tylosin, Clindamycine, Carbamazépine, ibuprofène, diclofénac, diazepam
<b>Métaux (10)</b>	Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, U, B
<b>Herbicides, pesticides (6)</b>	Glyphosate, AMPA, Atrazine, Simazine, Diuron, Isoproturon

Tableau 2 : Molécules analysées dans le cadre du projet ARMISTIQ par familles de composés

## D. Efficacité des traitements tertiaires sur les micropolluants

Dans le cas des substances retrouvées en sortie de traitement secondaire, des traitements tertiaires peuvent être appliqués pour obtenir une élimination complémentaire des micropolluants.

Deux types de procédés situés en étage tertiaires sont possibles :

- Les procédés tertiaires d'affinage, dont l'objectif principal est de réduire la concentration en matières en suspension du rejet (ainsi que la DCO, l'azote et le phosphore liés aux particules) ; ils peuvent constituer un dernier étage de traitement avant rejet dans le milieu récepteur ou bien représenter un premier étage d'une filière de traitement tertiaire pour protéger des procédés plus avancés en aval ;
- Les procédés tertiaires avancés, qui conduisent à une désinfection et à une épuration plus poussée des eaux usées ; ils sont situés en fin de filière tertiaire après une ou plusieurs étapes d'affinage.

Seuls les procédés tertiaires avancés sont l'objet de ce rapport. Parmi les procédés tertiaires avancés, on distingue les procédés membranaires (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse), les procédés d'adsorption sur le charbon actif, l'ozonation, l'irradiation par UV et les procédés d'oxydation avancée (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV, Fenton...). Des rappels théoriques sur le fonctionnement des procédés tertiaires avancés sont disponibles dans l'annexe 1.

Remarque : De nombreuses publications traitent de l'efficacité des traitements tertiaires vis-à-vis des micropolluants. Néanmoins, le calcul des rendements d'élimination et les conditions d'expérimentation ne sont pas forcément détaillés. Les rendements d'élimination dépendent également de la concentration en entrée (avec ou sans dopage), qui n'est pas systématiquement mentionnée.

### 1. Procédés membranaires

Les membranes poreuses opposent une résistance au passage des éléments en fonction de leur taille. Les procédés membranaires sont répartis en 4 catégories selon leur seuil de coupure : microfiltration de 1 à 100 µm (MF), ultrafiltration de 1 à 0.1 µm (UF), nanofiltration de 10 à 100 nm (NF) et enfin osmose inverse de 1 à 10 nm (OI).

#### 1. Microfiltration, ultrafiltration

Les membranes de microfiltration ne donnent pas lieu à des études poussées pour leur utilisation propre. En effet, leur utilisation est privilégiée pour protéger des ouvrages plus sensibles comme des lampes UV et des membranes d'osmose inverse. Elles limitent le passage des matières en suspension sans action notable sur les micropolluants dissous dont la taille est inférieure à leur seuil de coupure (rendements inférieurs à 30 % dans la plupart des cas).

Le triclosan, et dans une moindre mesure la fluoxétine et le bisphénol A sont pourtant en partie éliminés (de 30 à 70 %) (Snyder *et al.*, 2007). L'efficacité du traitement repose alors essentiellement sur l'association avec les matières particulaires en suspension (phénomène de sorption) (Gomez *et al.*, 2007).

Les filtres d'ultrafiltration sont plus performants. Utilisés dans le cadre d'effluents secondaires et tertiaires, ils ont des capacités d'élimination plus importantes que les membranes de microfiltration, qui n'en restent pas moins variables selon les

caractéristiques du filtre (taille de pore, caractère hydrophile de la membrane), de l'eau à traiter et des concentrations initiales en polluants.

Les composés stéroïdiens, en raison de leur faible solubilité dans l'eau sont bien éliminés (Snyder *et al.*, 2007). L'ion Cuivre II est éliminé à plus de 94 % par des membranes hydrophiles aussi bien qu'hydrophobes, au cours d'un traitement de la DCO d'une eau industrielle (Lin et Lan, 1998). Les métaux sont néanmoins faiblement éliminés par UF, de 35 à 100%, selon Choubert *et al* (2011). Les composés pharmaceutiques anti-inflammatoires et antibiotiques sont également faiblement éliminés. Pour les 13 substances pharmaceutiques étudiées par Snyder *et al* (2007), le taux d'élimination était inférieur à 5% à l'exception du diazépam retenu à 89%. Les alkylphénols sont retenus à hauteur de 60 à 80% (Choubert *et al*, 2011).

Acero *et al.* (2010) ont comparé l'efficacité de l'UF et de la NF pour traiter 11 micropolluants émergents (dont métoprolol, sulfaméthoxazole, atrazine et isoproturon). Le taux de rétention de l'UF ne dépassait pas 50% pour les 11 micropolluants étudiés (excepté hydroxybiphényl), alors qu'un taux de rétention de plus de 80% a été atteint pour certains micropolluants tels que métoprolol, sulfaméthoxazole, atrazine, diclofénac avec la NF. Environ 25% de l'acétaminophène pouvait être retenu par la NF en raison de son caractère hydrophile ( $\log Kow=0,23$ ).

## 2. Nanofiltration

Utilisée à l'origine dans le cadre du traitement de l'eau potable pour protéger la santé de l'être humain, la nanofiltration (NF) est logiquement analysée d'abord dans cette optique avant de faire l'objet aujourd'hui d'études pour son utilisation dans le traitement des eaux usées, dans un objectif d'élimination des micropolluants. L'efficacité de la NF dépend de plusieurs facteurs, par exemple, les propriétés de la membrane (porosité, charge membranaire...), les caractéristiques des polluants à filtrer (poids moléculaire, taille, charge électrique...) et les caractéristiques physico-chimiques des effluents (pH, présence des substances organiques ou inorganiques...) (Dudziak *et al.*, 2009).

La nanofiltration est un procédé efficace. En effet, avec une eau potable, un rapport d'experts (EU-Project POSEIDON, 2004) conclut ou envisage sur la base de travaux antérieurs que le traitement par nanofiltration élimine plus de 98 % des composés pharmaceutiques (ibuprofène, diclofénac, bezafibrate, etc.), oestrogènes et composés odorants référencés. Ce résultat a été obtenu à partir de différents types de membranes précédées d'une ultrafiltration et avec des concentrations de l'ordre de 1 à 2 µg/l - trois fois la concentration observée dans les conditions réelles - et à un fort taux de conversion (85 %). Hajibabania *et al.* (2011) confirment que la NF peut retenir efficacement l'ibuprofène et le diclofénac. Yangali-Quintanilla *et al.* (2009) confirment que les perturbateurs endocriniens hydrophobes et électriquement neutres (bisphénol A, E2, E3 et nonylphénol) sont éliminés à 90% par NF-90. Une autre équipe de chercheurs conclut que la nanofiltration est efficace (> 99 %) pour traiter le cuivre d'une eau usée (industrie textile) (Wu *et al.*, 1998).

L'état de l'art assemblé par Nghiem (2005) montre de même que les membranes de nanofiltration sont efficaces pour traiter les THM (trihalométhanés, COHV) (> 90 %), ainsi que d'autres composés bromés et chlorés (> 70 %) formés durant une étape de désinfection au chlore ou au dioxyde de chlore. Dans ce cas précis, l'efficacité de la membrane serait liée à sa capacité à retenir la matière organique qui se lie aux sous-produits de désinfection. Le procédé serait aussi très efficace pour supprimer les hormones stéroïdiennes (> 71 %) (Lee *et al.*, 2008), bien que l'analyse soit limitée par

leur faible concentration en entrée, à un niveau proche des limites de quantification. D'après Yoon *et al* (2007), estradiol, ibuprofène et estriol sont retenus à plus de 40 % par des membranes de nanofiltration alors que le taux de rétention de ces substances par ultrafiltration était quasi-nul.

Pour d'autres substances, les résultats sont plus mitigés. Ainsi, la capacité de rétention des pesticides est très variable. Elle dépend beaucoup de la structure et du groupe fonctionnel du pesticide analysé mais aussi fortement de la membrane utilisée. Une large gamme d'abattements (50 – 100 %) est proposée pour l'atrazine et la simazine (Nghiem, 2005). Cette plage de variation s'explique également par la présence en différente proportion de matière organique. Selon , Hajibabania *et al.* (2011) un taux de rétention médiocre (presque 50%) est obtenu pour le sulfaméthoxazole. Wang *et al.* (2010) ont testé l'influence de la force ionique sur l'efficacité de la NF vis-à-vis du diuron. L'efficacité de la NF est améliorée par une augmentation de la force ionique de la solution (23,56% de taux de rétention avec l'ajout de 0,2 mol/L NaCl dans la solution). La nanofiltration à 5 bars a permis un meilleur taux de rétention que celle à 25 bars.

Rohricht *et al.* (2010) ont testé la performance de la NF à l'échelle industrielle. Un module de NF a été installé dans la station d'épuration de Giessen (250 000 EH, Allemagne). Selon eux, la NF n'a pas la capacité de retenir des ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ). Au moins 65 % du diclofénac a pu être éliminé alors que la concentration en carbamazépine est restée similaire avant et après la NF.

Une comparaison de 11 types de membranes montre que le taux d'élimination est supérieur à 70 % dans le cas du nonylphénol, inférieur à 70 % (dont un résultat ~0 %) dans trois cas pour le bisphénol A. La caractéristique hydrophile/hydrophobe de la membrane expliquerait la variabilité pour le nonylphénol, mieux arrêté par une membrane hydrophile. Dans le cas du bisphénol A, le rendement d'élimination qui va de 0 à 95% selon le type de membrane n'aurait aucun lien apparent avec le caractère hydrophile / hydrophobe de cette dernière (Wintgens *et al.*, 2004).

On peut donc conclure que l'efficacité de la nanofiltration est due au rôle de barrière des membranes sur les composés mais qu'elle varie en fonction du type de membrane.

### 3. Osmose inverse

Testée sur des pilotes aussi bien que sur des sites réels, sur des membranes neuves comme usagées, en traitement de l'eau souterraine, d'eaux usées primaires, secondaires ou tertiaires, l'osmose inverse est capable d'éliminer presque tous les composés avec des rendements de 90 à 100 % jusqu'à un niveau très faible de rejet, non détectable (Snyder *et al.*, 2007). Le bisphénol A (> 96 %) (Lee *et al.*, 2008), les antibiotiques (2nd EMCO workshop, 2007 ; Soulier *et al.*, 2011) et la plupart des pesticides (Bonne *et al.*, 2000) sont stoppés par ce procédé. Il semble même que l'osmose inverse arrête les bromates et les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  (> 85 %) si la température est favorable (à cause de son influence sur la solubilité) (Van Der Hoek *et al.*, 1998). La plupart des métaux sont également retenus à plus de 70 % (Choubert *et al.*, 2011), de même que les bêtabloquants, excepté l'oxprénolol (Soulier *et al.*, 2011).

Injectés à hauteur de quelques centaines de ng/L, les polluants résiduels dans le perméat ne dépassent pas la dizaine de ng/L. Malgré ces bons résultats, certaines substances comme l'éthinylestradiol (EE2) ne semblent pas toujours totalement éliminées (Nghiem, 2005). A défaut d'études plus poussées, plusieurs études limitent leurs affirmations sur la rétention des hormones à une valeur supérieure à 71 %. Enfin quelques études montrent que le taux d'abattement n'est supérieur à 90 % dans tous les cas (diuron,

tetrathyléneglycole diméthacrylate) (Bonne *et al.*, 2000 ; Nghiem, 2005 ; Gomez *et al.*, 2007).

Il a été démontré que la performance des membranes est liée à leur porosité et contrôlée par un mécanisme d'exclusion des particules selon leur taille (Kimura *et al.*, 2003, 2nd EMCO workshop, 2007). Le criblage est une première explication possible de l'efficacité de la membrane.

Pourtant, une autre étude montre que la caractéristique hydrophobe ou hydrophile de la membrane importe également dans l'efficacité du traitement. En effet, une étude réalisée à partir d'une membrane d'osmose inverse hydrophobe (TFE-HR 8080 Magnum-Koch Membrane Systems) et de substances dont le poids moléculaire est supérieur au seuil de coupure de la membrane (hormones testostérone et estrone, alkylphénols nonylphénol et tert-octylphénol et bisphénol A), et par ailleurs hydrophobes ( $\log Kow > 3$ ) sont très largement éliminées. Les interactions hydrophobes et la sélection stérique seraient responsables de leur élimination quasi-totale ( $> 98\%$ ) (Drewes *et al.*, 2005).

Une autre étude, menée avec une membrane RO-XLE, chargée négativement montre que celle-ci retient à plus de 90 % les composés chargés négativement ( $pKa < 7$ ) (diclofénac, acide salicylique, etc.) en raison de leur exclusion électrostatique. En revanche, des substances non chargées sont plus ou moins stoppées (30 à 90 %) en fonction de leurs poids moléculaires (Wintgens *et al.*, 2004 ; Kimura *et al.*, 2003). Cela explique la faible rétention du 2-naphtol et du primidone.

Ainsi, le type de membrane utilisé est clairement déterminant dans le traitement que l'on met en œuvre, c'est ce que conclut une comparaison de deux types de membranes (TORAY SU 710L-Hydranautics et Fluid Systems 4821 ULP) (Bonne *et al.*, 2000).

Pour toutes les substances qui passeraient dans le perméat sans que les explications précédentes soient vérifiées, plusieurs autres causes sont possibles comme un court-circuit de la membrane ou une défaillance adhésive du support. L'osmose inverse, utilisée au travers de montages en série (deux ou trois étages), permet une plus grande efficacité dans l'élimination des traces.

Dernière remarque : tout comme la température, la pression et le ratio de conversion, la concentration de la substance en entrée influence les résultats : ils sont meilleurs dans le cas de solutions de l'ordre de quelques  $\mu g/L$  que pour celles contenant quelques  $ng/L$  (Hu *et al.*, 2003 ; Kimura *et al.*, 2003 ; Gomez *et al.*, 2007).

Le tableau 3 permet de comparer les rendements d'élimination par familles de molécules pour les procédés membranaires.

HAPs	Rendement d'élimination		
	MF-UF U	NF U	OI U
Métaux	Faiblement éliminés (35 à 100%, Choubert et al, 2011); 94% ion Cu II (Lin & Wan, 1998)	> 99% (Cu, Wu et al, 1998)	> 70% (Choubert et al, 2011)
Bêtabloquants	< 50% (métoprolol, Acero et al, 2010)	80 % (métoprolol, Acero et al, 2010)	> 70% (excepté oxprénolol, Soulier et al, 2011)
Alkylphenols	60 à 80% (Choubert et al, 2011)	90% (nonylphénol, Ynagali-Quintanilla et al, 2009); > 70% (nonylphénol, Wintgens et al, 2004)	> 98% (nonylphénol, tert-octylphénol, Drewes et al, 2005)
Médicaments	< 5% sauf diazépam (89%) (Snyder et al, 2007); < 50% (sulfaméthoxazole, Acero et al, 2010)	80 % (sulfaméthoxazole, diclofénac, Acero et al, 2010); bien éliminés (Poséidon, 2004); < 50% (sulfaméthoxazole, Hajibabania et al, 2011); > 40% (ibuprofène, Yoon et al, 2007); > 65% (diclofénac, Rohricht et al, 2010)	> 90% (diclofénac, Wintgens et al, 2003, Kimura et al, 2003); > 80 % (antibiotiques, Soulier et al, 2011)
Herbicides, pesticides	< 50% (atrazine, isoproturon; Acero et el, 2010)	80% (atrazine, isoproturon, Acero et al, 2010); 50 à 100% (atrazine, simazine, Nghiem, 2005)	> 90% (Bonne et al, 2000)

Tableau 3 : Tableau de synthèse pour les procédés membranaires

## 2. Procédés d'adsorption sur charbon actif

Le charbon actif est un carbone microporeux possédant une grande surface spécifique. Il a ainsi une grande capacité d'adsorption et peut être le catalyseur de réactions chimiques. En général, il est produit par pyrolyse de matière organique végétale (bois, écorces, coques de noix de coco, noyaux d'olive) ou de matière organique fossiles (houille, tourbe, lignite, résidus pétroliers), puis il est activé soit par des gaz oxydants à haute température, soit à l'aide d'acide phosphorique (Margot *et al*, 2011).

L'adsorption sur charbon actif peut être utilisée comme un traitement tertiaire. Grâce à sa grande surface spécifique, le charbon actif a un fort pouvoir adsorbant. Le charbon actif en poudre (CAP) est généralement préféré car sa capacité d'adsorption et la vitesse d'adsorption sont plus élevées que pour le charbon actif en grain (CAG).

Le mécanisme prédominant d'élimination des micropolluants par le charbon actif est l'adsorption sur des sites actifs du CAG ou CAP. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules se fixent sur la surface du charbon actif grâce à différentes forces (charges électriques, interaction dipôle-dipôle, forces de Van der Waals, liaisons covalentes, liaisons hydrogènes etc.). Les processus d'interaction hydrophobes sur la surface du charbon sont les mécanismes dominants pour l'élimination des micropolluants. (Margot *et al*, 2011)

Plusieurs paramètres peuvent avoir une influence sur le degré d'adsorption des micropolluants (Margot *et al*, 2011).

- Type de charbon actif (taille, surface spécifique, granulométrie...)
- Dosage de charbon actif (Plus il est élevé, plus la quantité de substances adsorbées sera élevée.)
- Temps de contact entre le charbon actif et les effluents à traiter
- Structure moléculaire des micropolluants (les groupes fonctionnels OH, NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, COOH, les molécules de moins de 6 carbones et l'ionisation diminuent l'adsorption ; les groupes fonctionnels NO<sub>2</sub>, NOH, COOR, halogènes, les doubles liaisons, la coplanarité, la symétrie et la délocalisation d'électrons augmentent l'adsorption)

- Poids moléculaires des micropolluants et taille moléculaire
- Solubilité des micropolluants
- Compétition entre les molécules (en cas de mélange)
- Température opératoire

### 1. Charbon actif en grain

Le charbon actif en grain est utilisé comme traitement tertiaire dans des filtres. Selon les résultats obtenus pour de l'eau potable, les pesticides, hormones, composés pharmaceutiques autres que les produits de contrastes et composés odorants sont tous éliminés à plus de 90% (Bonne *et al.*, 2000; WERF, 2006 ; EU-Project POSEIDON, 2004; Westerhoff *et al.*, 2005 ; Martin-Ruel *et al.*, 2011 ; Soulier *et al.*, 2011). Le CAG est peu efficace sur les métaux à l'exception du Cr, Fe, Zn, Pb retenus à plus de 70% (Martin-Ruel *et al.*, 2011).

Les polluants sont adsorbés dans le matériau granulaire au niveau des pores. On peut schématiser leur dépôt comme un front de pollution vertical (dans le cas d'une filtration descendante) et continu, qui comble les espaces encore non occupés du filtre, jusqu'à aboutir à un percement du filtre. Il convient alors de le laver et à terme de le régénérer.

A partir de l'analyse des courbes cinétiques, il semble possible de démontrer l'importance du type de matériaux et du caractère hydrophobe des molécules. Deux filtres à charbon actif granulaire, Hydrodarco (HD 4000) d'une part, et Superdarco (dont la surface spécifique est plus importante) d'autre part, ont été testés avec une eau de surface (Snyder *et al.*, 2007). Fonctionnant dans les mêmes conditions opératoires ( $Q = 7,9\text{m}^3/\text{h}$ , temps contact = 7,6 minutes, etc.), le percement du filtre par 5 % d'un micropolluant est intervenu seulement après le traitement de 2 290  $\text{m}^3$  pour le iopromide et plus de 55 000  $\text{m}^3$  pour la progestérone. Le percement est d'autant plus lent que le coefficient de partage octanol-eau ( $K_{ow}$ ), qui traduit le caractère hydrophobe du composé, est important. Le filtre Superdarco, dont la durée de vie est 3,3 fois plus longue, montre également l'importance du matériau filtrant.

Le CAG est un traitement de pointe dans la mesure où il élimine une grande partie des substances. Grâce à une filtration lente, une activité bactérienne peut transformer en partie les substances et serait même capable de s'adapter à des pollutions déjà rencontrées par le passé (« effet mémoire » semblable à ce qui est observé dans un réacteur biologique) (EAU DE PARIS, 2008).

### 2. Charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre (CAP) est utilisé en tant que réactif de crise qui élimine la pollution grâce à ses seules propriétés d'adsorption. En faible quantité, il est très efficace pour éliminer les hormones, alkylphénols, composés phénolés et bêtabloquants (Punyapalakul et Takizawa, 2006, Westerhoff *et al.*, 2005 ; Margot *et al.*, 2011). Testé sur un plus grand échantillon de micropolluants, le CAP peut, dans certaines conditions d'utilisation, éliminer pratiquement toutes les substances à plus de 90 % (eau de surface) (Snyder *et al.*, 2007). La même conclusion a été obtenue par Schafer *et al.* (2003). Westerhoff *et al.* (2005) ont fait un essai sur l'adsorption du  $17\beta$ -estradiol par CAP. Le résultat montre que 90% de taux d'élimination a été atteint après 4 heures de contact et 1 heure de sédimentation (concentration initiale : 27 ng/L). Bodzek et Dudziak (2006) ont prouvé que l'adsorption, par CAG ou CAP, est plus efficace que la coagulation et même que la coagulation couplée à la nanofiltration au niveau du traitement des perturbateurs endocriniens.



Contrairement au CAG qui est mis en œuvre dans des filtres, le CAP est mis en contact avec l'eau à traiter dans des réacteurs agités. L'efficacité du CAP dépend de la dose et du temps de contact aussi bien que du comportement de la substance et de la présence ou l'absence de matière organique. Cette dernière encombre les pores et réduit l'adsorption. L'adsorption des substances étant le mécanisme prépondérant, l'élimination des molécules est corrélée au coefficient octanol-eau (log Kow) (Yoon *et al.*, 2003).

En revanche, une des difficultés de l'application de cette technologie se situe dans la récupération de ces fines particules qui diffusent partout dans l'eau. Margot *et al* (2011) ont testé un traitement par CAP et UF à la STEP de Vidy. Cette combinaison de procédés a permis d'éliminer à plus de 80% la plupart des micropolluants étudiés avec un dosage de CAP compris entre 10 et 20 mg/L. Cependant, cette filière a posé problème car les membranes d'UF étaient fréquemment colmatées, entraînant un surcoût d'exploitation. Le remplacement de l'UF par un filtre à sable s'est avéré être une alternative convaincante. Le traitement par CAP en poudre ne garantit cependant pas un traitement des micropolluants car les pics de pollution entraînent une baisse d'efficacité du traitement si le dosage du CAP n'est pas régulé très précisément en fonction d'une référence et grâce à une surveillance très fréquente de la qualité de l'eau à traiter.

Que ce soit pour le CAP ou le CAG, le traitement des substances capturées par le charbon actif et la régénération du charbon actif sont des freins à l'utilisation de cette technologie.

Le coût élevé de la fabrication du charbon actif ainsi que la forte consommation d'énergie du procédé de fabrication sont des obstacles vers l'industrialisation malgré l'efficacité de cette technologie. En réaction à l'utilisation de matériaux filtrants toujours plus onéreux à la préparation (pyrolyse et activation des charbons actifs), certains étudient des matériaux peut-être plus rentables, comme la sciure de bois (Agdi *et al.*, 2001).

Des retours d'expérience font également défaut sur la fiabilité (éventuel relargage des micropolluants adsorbés) et la durée de vie des matériaux d'absorption pour l'élimination des micropolluants dans les eaux usées.

Le tableau 4 compare les rendements d'élimination obtenus par familles de molécules pour le CAG et le CAP.

	Rendement d'élimination	
	CAG	CAP
HAPs	U	U
Métaux	Peu efficace sauf Cr, Fe, Zn, Pb (>70%) (Martin-Ruel <i>et al.</i> , 2011)	U
Bêta-bloquants	> 90% (Martin-Ruel <i>et al.</i> , 2011)	> 80% (Margot <i>et al.</i> , 2011)
Alkylphenols	> 70% (4-NP1EC, Martin-Ruel <i>et al.</i> , 2011); < 30% (NP, Martin-Ruel <i>et al.</i> , 2011)	Très efficace (Punyapalaku <i>et al.</i> , 2006; Westerhoff <i>et al.</i> , 2005)
Médicaments	> 90% (autres que produits de contraste, Bonne <i>et al.</i> , 2000; WERF, 2006 ; EU-Project POSEIDON, 2004; Westerhoff <i>et al.</i> , 2005; Soulier <i>et al.</i> , 2011)	> 90% (diclofénac, Wintgens <i>et al.</i> , 2003, Kimura <i>et al.</i> , 2003; Margot <i>et al.</i> , 2011)
Herbicides, pesticides	> 90% (Bonne <i>et al.</i> , 2000; WERF, 2006 ; EU-Project POSEIDON, 2004; Westerhoff <i>et al.</i> , 2005; Martin-Ruel <i>et al.</i> , 2011)	Bien retenus (Bonne <i>et al.</i> , 2000) ; 90% (isoproturon, Margot <i>et al.</i> , 2011)

Tableau 4 : Tableau de synthèse pour les procédés d'adsorption sur charbon actif

### 3. Ozonation

Pour une ozonation à une dose de 5-10 mg O<sub>3</sub>/L et un temps de contact de 5 minutes, le comportement des molécules face à l'ozone est homogène pour une majorité de familles:

- les hormones et les composés pharmaceutiques antibiotiques sont très rapidement éliminés (90 à 100 %),
- les composés pharmaceutiques bêtabloquants et hypolipémiants sont relativement bien éliminés (70 à 90%),
- les composés pharmaceutiques analgésiques et anti-inflammatoires sont en partie éliminés, avec une variation importante suivant les molécules considérées,
- les pesticides comme l'atrazine, le diuron, la dieldrine et le chlorpyrifos, certains produits pharmaceutiques, les métaux et les produits de contraste sont peu éliminés (0 à 30%) (Chapman, 2003; Pomies, 2008; Martin-Ruel et al, 2011),
- les composés bromés (bromoforme, bromates, TOBr) et acides polychloroacétiques sont des sous-produits formés durant la réaction d'ozonation.

Margot *et al* (2011) lors d'une étude pilote à la STEP de Vidy ont montré que 80% des substances organiques étudiées étaient éliminées avec un dosage d'ozone moyen d'environ 5,5 mg/L (équivalent à environ 0,9 gO<sub>3</sub>/g COD).

La réaction de l'ozone avec chacun des composés est caractérisée par une cinétique de réaction. On définit pour chacune des réactivités de l'ozone avec les micropolluants des constantes d'oxydation :

- $k_{O_3}$  (M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) pour une réaction directe de l'ozone sur le micropolluant.  $k_{O_3} > 5 \times 10^4$  M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> indique une bonne efficacité du procédé (EU-Project POSEIDON, 2004).
- $k_{OH^\circ}$  (M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) pour une réaction indirecte de l'ozone avec activation primaire du radical hydroxyle.

Les mécanismes d'action de l'ozone sont rappelés en annexe 1. La dégradation par l'O<sub>3</sub> est très sélective de certains groupes fonctionnels, à l'inverse du groupement hydroxyle qui réagit avec une large gamme de fonctions chimiques (Huber *et al.*, 2005). Les COV, dont les constantes de réaction sont moins élevées que les hormones, sont moins sensibles à l'ozone (Chen *et al.*, 2006). En effet, l'ozone cible les molécules à forte densité électronique, c'est-à-dire contenant des doubles liaisons ou des groupements aromatiques (DEGREMONT, 2005). Nakada *et al.* (2007) ou encore Schaar *et al* (2010) confirment que les composés comprenant une double liaison C=C ou une structure aromatique avec des éléments donneurs d'électrons (par exemple, phénols, alkyls, méthoxy ou amine non protonnée) sont sensibles à l'ozone. L'étude pilote réalisée dans le cadre du projet Neptune à la STEP de Wüeri, à Regensdorf, a même montré qu'une dose d'ozone de 0.47 gO<sub>3</sub>/g COD était suffisante pour éliminer les composés avec des fonctions aromatiques activées, des fonctions amines ou des liaisons doubles comme le sulfaméthoxazole, le diclofénac ou la carbamazépine (Hollender *et al*, 2009). Par contre, les composés avec une fonction amide sont réfractaires à l'ozone. La figure 1 présente les efficacités d'élimination obtenues dans l'étude de Nakada *et al* (2007) pour différents composés pharmaceutiques. L'ozonation est efficace pour la plupart des substances étudiées.

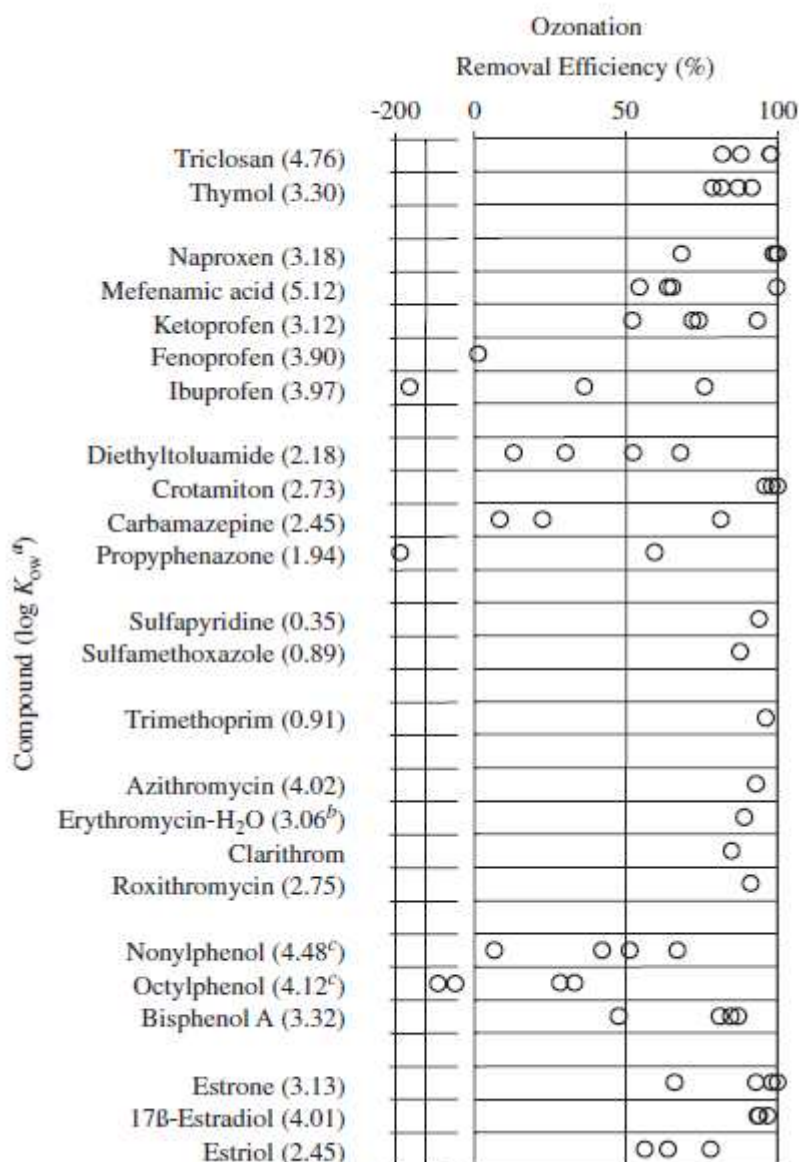


Figure 1 : Pourcentage d'élimination de molécules pharmaceutiquement actives par ozonation à l'échelle réelle (Nakada *et al.*, 2007)

Les quelques constantes de réactions connues expliquent que les composés sulfaméthoxazole, 17-alpha-ethinylestradiol (EE2), roxithromycine, diclofénac, et naproxène sont oxydés très rapidement par l'ozone à l'inverse du iopromide.

En outre, le pH de la solution influence les résultats moyens d'ozonation présentés. Si pour la plupart des pharmaceutiques, la constante de réaction est stable à pH 5-10, certains composés ayant un pKa > 8 (cas des EE2 et roxithromycine) réagissent mieux sous leur forme dé-protonée ou non protonée, c'est-à-dire lorsque (OH<sup>-</sup>) est la forme majoritaire de l'ion hydrogène (pH > 8) (Huber *et al.*, 2003).

Le paracétamol est éliminé à 100 % par une ozonation à pH 2 et 25°C mais seulement minéralisé à 30 %, les produits intermédiaires organiques tels que les acides oxalique, glyoxylique, cétomalonique et formique ont par exemple été formés (Andreozzi *et al.*, 2003). Pour le traitement de l'acide clofibrique et du benzafibrate, la même étude

constate également que les taux d'élimination sont très bons alors que le taux de minéralisation est médiocre (< 30 %) prouvant que de nombreux sous-produits organiques sont formés par l'ozonation. Les sous-produits pouvant être plus toxiques que la molécule mère, le contrôle de la toxicité après ozonation est très important. Cette toxicité peut être réduite en plaçant un filtre à sable après l'ozoneur (Oehlmann *et al.*, 2009).

L'ozone réagit non seulement avec les micropolluants, mais aussi la matière organique, le nitrite et d'autres composés inorganiques. En plus de l'augmentation de la consommation d'ozone, cela engendre un risque de formation des sous-produits indésirables comme des nitrosamines ou du bromate. Supposée depuis plusieurs années, la formation de sous-produits bromés est aujourd'hui avérée. La formation de sous-produits bromés est conditionnée par la présence de bromate  $\text{BrO}^-$  ou d'ion bromure  $\text{HOBr}^-$ , et il n'y a pas de réaction quantitative pour une dose d'ozone inférieure à 1 mg  $\text{O}_3/\text{mg DCO}$  (Kim *et al.*, 2007). La formation de composés bromés dépend également de la turbidité et de la température. Par conséquent, pour un traitement efficace, il est préférable d'avoir de faibles concentrations en COD et en nitrite.

Le pouvoir oxydant spécifique peut être amélioré en le couplant à d'autres procédés. Ainsi, l'ozonation est parfois intégrée à un étage biologique (Ried *et al.*, 2007). Elle améliore la biodégradabilité en oxydant partiellement les composés chimiques et augmente la vitesse de biodégradation de l'étage biologique. L'ozone en excès, réduit sous la forme d'oxygène permet aussi d'alimenter les bactéries du bassin biologique.

Il peut aussi être couplé à d'autres procédés d'oxydation avancée, comme le peroxyde d'hydrogène ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou le traitement ultraviolet ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ). Des essais réalisés sur des eaux naturelles montrent que l'ajout d'une dose de 0.7 mg  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$  à 20 mg  $\text{O}_3.\text{min}/\text{L}$  augmente l'efficacité de l'élimination de l'ibuprofène de l'ordre de 30 à 40 % (Huber *et al.*, 2003). Cela est dû au fait que le radical libre  $\text{OH}^\circ$  est moins spécifique que celui formé par l'ozone : les COV aliphatiques d'une densité électronique faible, sont bien oxydés par les réactions  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ , moins spécifiques (Chen *et al.*, 2006). Cependant, l'utilisation du couple  $\text{O}_3/\text{UV}$  oblige, en raison de l'instabilité du gaz  $\text{O}_3$ , à sa consommation immédiate après production et à avoir à disposition un appareil de transfert dans l'eau adéquat. Son utilisation est plus sensible que celle de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , stockable et transportable pour une capacité d'oxydation identique (Huang et Shu, 1995).

#### **4. Irradiation UV**

Le traitement UV abouti à des résultats très variables (de 0 à 100 %) suivant la dose, le temps d'exposition, le pH, la quantité de matière organique et le recours à des catalyseurs d'oxydation. Par exemple, le nonylphénol est mieux éliminé à pH 8,5 que 5,4 et à une température de 25°C. (Neamtu et Frimmel, 2006)

Très peu d'études ont été réalisées à des doses courantes en traitement des eaux usées (30 à 40mJ/cm<sup>2</sup>) (DEGREMONT, 2005). A cette dose, le traitement est vraisemblablement insuffisant pour avoir une action sur les micropolluants (Pereira *et al.*, 2007 a et b).

Quelques grandes tendances ressortent néanmoins de l'analyse des différents résultats publiés pour une dose de 200 à 2000mJ/cm<sup>2</sup>, sans qu'il soit pour autant possible de les généraliser à toutes les conditions :

- les alkylphénols sont faiblement éliminés (0-40%) (Neamtu et Frimmel, 2006). Dans l'eau naturelle, la présence de matière organique dissoute avec une DCO forte diminue la capacité de dégradation des nonylphénols en comparaison avec une eau pure. Pourtant une autre étude conclut que l'élimination des NP et des OP peut atteindre 50 %, avec des lampes moyenne pression UV (Drewes *et al.*, 2005 ; WERF, 2006),
- on peut classer dans la même catégorie la carbamazépine et le métronidazole (Drewes J. *et al.*, 2005 ; WERF, 2006). Ce dernier, par la suite étudié dans le cadre des procédés d'oxydation avancée (Fenton) est faiblement éliminé (< 12 %) pour des doses allant jusqu'à 600 mJ/cm<sup>2</sup> (exposition de 5 minutes) toujours dans une eau de surface (Shemer *et al.*, 2006),
- les études réalisées sur les PBDE, hormones, bisphénol A (composé phénolé), dibenzofuran (pesticide) et dibenzothiofènes et fluorènes (HAP) aboutissent toutes à la conclusion que ces composés sont faiblement éliminés (0 à 30%), parce qu'ils absorbent une faible fraction de lumière (Rayne *et al.*, 2003 et 2005; Rosenfeldt et Linden, 2004; Shemer *et al.*, 2006). Les résultats sont meilleurs avec une lampe moyenne pression. Dans le cas des PBDE, une photodé bromation des composés a été établie dans des solutions à l'eau pure, puis plus récemment dans des solvants organiques *et al*cools (Rayne *et al.*, 2003). Le 4,4'-dibromodiphényléther (BDE15) est transformé en diphényléther (DE) et diphényléther bromé (BDE3), au cours d'une réaction lente (> 1 heure),
- avec de l'eau de surface et de l'eau synthétique, seuls l'iohexol, le ketoprofène, l'acide chlofibrique d'une part, le ciprofloxacine et le naproxène dans une moindre mesure, sont bien éliminés (90 à 100 % et < 50 % respectivement) (Pereira *et al.*, 2007a),
- à très forte dose ou pour un temps de contact prolongé (hors conditions de traitement usuelles en désinfection), les résultats sont concluants pour certaines hormones (17 $\beta$ -estradiol (Eb2), Estrone (E1)), le diclofénac et le sulfaméthoxazole à une dose de 40000mJ/cm<sup>2</sup>. Ils le sont moins pour l'atrazine et l'éthinylestradiol (EE2) (EU-Project POSEIDON, 2004),
- au contraire de tous les autres résultats, Kowalska *et al.* (2004) affirment que le traitement UV est efficace pour traiter les pesticides (aldrine, dichlorvos, simazine, chlorfenvinphos, DDD, DDE et DDMU) pour un temps d'irradiation de 40 minutes sans pour autant donner de précisions sur la dose apportée. Il ne le serait pas en revanche pour le metronidazole, dont le rendement d'élimination ne dépasse pas 30 %.

Tous les cas démontrent que les lampes moyenne pression sont plus efficaces que les lampes basse pression en raison d'un potentiel de dégradation plus important (par exemple, Pereira *et al.*, 2007b).

Le tableau 5 résume les résultats concernant la photolyse de quelques micropolluants (bêtabloquants, alkylphénols, médicaments).

Substance	C <sub>0</sub>	Type d'effluent	UV	Résultat	Référence
Aténolol	10 µg/L	ES	Lampe mercure à haute pression (254nm, 125W)	0% de taux d'élimination après 50 heures	Piram <i>et al.</i> , 2008
Aténolol		EST		0% de taux d'élimination après 50 heures	
Métoprolol		ES		0% de taux d'élimination après 50 heures	
Métoprolol		EST		50% de taux d'élimination après 26 heures	
Sotalol		ES		0% de taux d'élimination après 50 heures	
Sotalol		EST		50% de taux d'élimination après 6 heures	
Propranolol		ES		50% de taux d'élimination après 8 heures	
Propranolol		EST		50% de taux d'élimination après 3,3 heures	
Nonylphénol	2,55*10 <sup>-5</sup> mol/L	ES	Simulateur UV solaire (290-400nm)	40% de taux d'élimination après 10 heures (25°C, pH=5,4)	Neamtu <i>et al.</i> , 2006
Nonylphénol	2,55*10 <sup>-5</sup> mol/L	ES	Simulateur UV solaire (290-400nm)	10% de taux d'élimination après 10 heures (10°C, pH=5,4)	
Nonylphénol	2,55*10 <sup>-5</sup> mol/L	ES	Simulateur UV solaire (290-400nm)	25% de taux d'élimination après 10 heures (10°C, pH=8,5)	
Propranolol	100 mg/L	ES	Lampe mercure UV-C (254nm, 30W)	0% de taux d'élimination	Dantas <i>et al.</i> , 2010
Sulfaméthoxazole	1 µmol/L	ES	Lampe UV (765W/m <sup>2</sup> )	48% de taux d'élimination	Ryan <i>et al.</i> , 2011
Triméthoprim	1 µmol/L	ES	Lampe UV (765W/m <sup>2</sup> )	18% de taux d'élimination	

(ES=Effluent simulé, EST=Effluent de la STEP)

Tableau 5 : Résultats sur l'efficacité de la photolyse directe des micropolluants

L'efficacité de l'irradiation UV peut être nettement augmentée par un ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce procédé devenant alors un procédé d'oxydation avancée. Par exemple, face à 6 substances pharmaceutiques (aténolol, carbamazépine, dilantine, méprobamate, primidone et triméthoprim), Rosario-Ortiz Fernando *et al* (2010) ont montré que UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> était systématiquement plus efficace que l'irradiation aux rayons UV seule.

Le tableau 6 permet de comparer les rendements éliminations obtenus par familles de molécules grâce à l'ozonation et à l'irradiation UV.

	Rendement d'élimination	
	Ozonation	UV
HAPs	U	Résultats variables selon dose d'UV < 30% (Rosenfeld & Linden, 2004; Shemer et al, 2006)
Métaux	< 30% (Chapman, 2003, Pomies, 2008); peu efficace (Martin-Ruel et al, 2011)	U
Bêta-bloquants	> 70% (Chapman, 2003, Pomies, 2008); > 88% (Soulie et al, 2011)	0 à 50% (Piram et al, 2008); 0% (propranolol, Dantas et al, 2010)
Alkylphenols	< 70% (Nakada et al, 2007; Schaar et al, 2010); peu efficace (Martin-Ruel et al, 2011)	< 40% (Neamtu & Frimmel, 2006); < 50% (Drewes et al, 2005; WERF, 2006)
Médicaments	>90% (antibiotiques, hypolipémiants, Soulie et al, 2011); > 70% (anti-dépresseurs, Soulie et al, 2011); en partie éliminés (analgésiques, anti-inflammatoires); < 30% (produits de contraste, Chapman, 2003, Pomies, 2008)	< 30% (carbamazépine, Drewes et al, 2005; WERF, 2006); 48% (sulfaméthoxazole, Ryan et al, 2011); 18% (triméthoprim, Ryan et al, 2011)
Herbicides, pesticides	< 30% (atrazine, diuron, Chapman, 2003, Pomies, 2008)	Faiblement éliminés (atrazine, Poséidon, 2004); efficace (Kowalska et al, 2004)

Tableau 6 : Tableau de synthèse comparant ozonation et irradiation UV

Remarque : les considérations techniques concernant la mise en œuvre des irradiations UV sont exposées en annexe 1.

## 5. Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont un groupe de technologies qui visent à traiter les effluents par des réactions d'oxydation de type radicalaire. Le principe de la plupart des technologies classées comme des POA est de créer des radicaux libres destinés à la dégradation des polluants. Il existe de très nombreux procédés d'oxydation avancée comme le montre la figure 2 qui classe les POA en différentes catégories. Certains ne peuvent pas être utilisés couramment pour le traitement des eaux à cause d'une grande consommation d'énergie ou de conditions opératoires contraignantes (oxydation électrochimique, oxydation à l'air humide...).

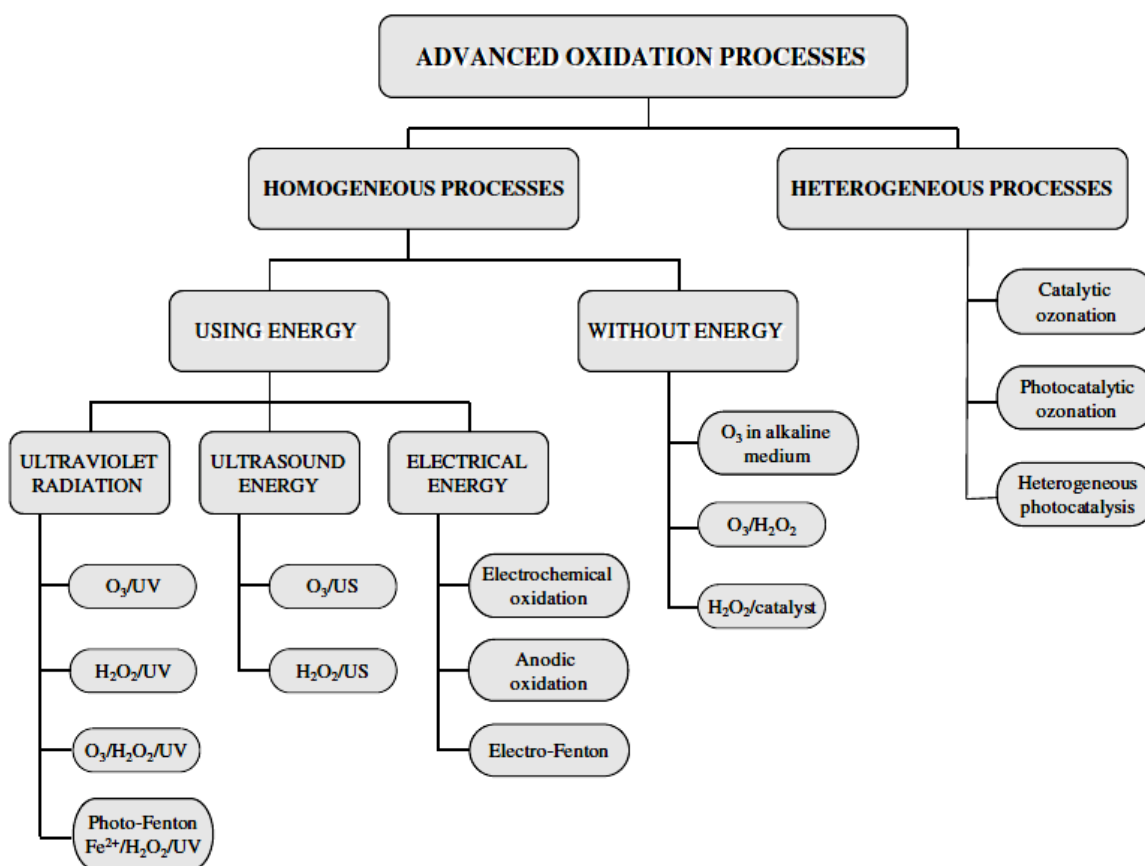


Figure 2 : Classification des procédés d'oxydation avancée (Poyatos et al., 2010)

Quelques éléments techniques concernant ces procédés sont rassemblés en annexe 1.

L'ozone est sélectif de certaines molécules, au contraire du radical  $\text{OH}^\bullet$  formé indirectement par  $\text{O}_3$  ou par UV et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Le couplage avec ces autres techniques de formation du radical libre permet d'atteindre des constantes de réaction plus grandes. Il semble que le couple  $\text{O}_3/\text{UV}$  soit un procédé plus contraignant que l'utilisation du peroxyde d'hydrogène et moins économique. On lui préfère donc généralement le couple UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$ . L'annexe 3 rassemble dans un tableau les rendements et les conditions opératoires pour UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_3/\text{UV}$ .

De très nombreux POA sont efficaces sur les hormones et les perturbateurs endocriniens comme le montre le tableau 7 (rendements d'élimination toujours supérieurs à 90 %).

Le procédé UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  nécessite un dosage précis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  : suffisant pour absorber les rayons UV, mais sans excès qui pourrait gêner la dégradation du radical. Ce procédé est courant pour oxyder les contaminants réfractaires. Par exemple, une dose de 10 mg/L en complément des UV élimine 90 à 100% du naproxène et une dose de 15 mg/L, 90 à 100% de l'éthinylestradiol (Pereira et al., 2007a ; Rosenfeldt et Linden, 2004). Face à 6 substances pharmaceutiques (aténolol, carbamazépine, dilantine, méprobamate, primidone et triméthopime), Rosario-Ortiz et al (2010) ont montré que UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  était systématiquement plus efficace que l'irradiation aux rayons UV seule (voir annexe 3).



Molécule	Oxydant	Conditions opératoires	Conclusion générale	Référence
Diazinon	UV/TiO <sub>2</sub> (1 g/L)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (20 mg/L)	pH = 7	99% de taux d'élimination après 160 min	Doong <i>et al.</i> , 1997
Bisphénol A	Fenton/UV	T = 25°C; c = 10 mg/L	plus de 90% de taux d'élimination après 90 min; plus de 90% de BPA est minéralisé après réaction	Katsumata <i>et al.</i> , 2004
Bisphénol A, E2, EE2	UV; UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (15 mg/L)	pH = 6,8	20% de taux d'élimination seulement par ultraviolet; 90% de taux d'élimination par UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Rosenfeldt et Linden, 2004
Bisphénol A	UV/TiO <sub>2</sub> (2 g/L)	pH = 10; c = 20 mg/L	99% de taux d'élimination après 1 heure	Chiang <i>et al.</i> , 2004
E2	UV/TiO <sub>2</sub> (1 g/L)	pH = 5,5; c = 0,82 mg/L	98% de taux d'élimination après 3.5 heures	Coleman <i>et al.</i> , 2005
Bisphénol A	Electrolyse (10 mA/cm <sup>2</sup> )	Electrode Ti/BDD et Ti/Sb-SnO <sub>2</sub>	100% de taux d'élimination	Cui <i>et al.</i> , 2009

Tableau 7 : Elimination de certains perturbateurs endocriniens par des POA

Un mélange H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/acide humique élimine 90 à 100% de la carbamazépine après moins de 2 minutes (Vogna *et al.*, 2004).

L'électrodialyse n'est vraisemblablement pas efficace pour éliminer les pesticides (< 30 %). Cela peut être dû au faible potentiel électrique installé. Inversement, les procédés Fenton et photo-Fenton seraient très efficaces pour traiter les micropolluants (Shemer *et al.*, 2006). De plus, contrairement à l'ozonation, les procédés électro-Fenton ou photo-Fenton permettent de minéraliser les substances médicamenteuses (Sires *et al.*, 2007). Par exemple, l'ibuprofène est minéralisé à 90 % par photoélectro-Fenton (Skoumal *et al.*, 2009). La trifluraline (herbicide) traitée par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton et photo-Fenton est minéralisée respectivement à 5, 85 et 85 % (Figueiredo *et al.*, 2006). Ce POA permettrait ainsi d'éviter les problèmes de sous-produits toxiques rencontrés avec l'ozone. Le procédé photo-Fenton permet également de rendre certaines substances plus biodégradables : alachlore, atrazine, chlorfenvinphos, diuron et isoproturon sont ainsi plus biodégradables selon le test Zahn-Wallens d'après une étude de Lapertot *et al.* (2006).

Le procédé d'oxydation TiO<sub>2</sub>-UV fait appel à un catalyseur de réaction : l'oxyde de titane. Lorsqu'il est irradié, il se charge de photons et revient à un état stable en formant un radical libre. Testé dans des conditions extrêmes, c'est-à-dire avec une forte dose (500 mg/l à 1 g/l) de TiO<sub>2</sub> et durant un temps supérieur à 30 minutes, il a prouvé son efficacité (90 à 100%) à éliminer l'estradiol, l'atrazine, le bisphénol A, le diuron et le diazinon (AURIOL A. *et al.*, 2006; HEQUET V. *et al.*, 2001; MALATO *et al.*, 2003).

Le dioxyde de chlore, agent très oxydant, utilisé à l'origine pour ses capacités de désinfection bactérienne, est en voie de disparition du fait de la création de sous-produits chlorés (chlorophénols, etc.) toxiques. Un rapport d'étude établit pourtant que durant la chloration, les composés phénoliques sont réduits de 30 % et les hormones stéroïdiennes de 64 % (WERF, 2006).

## E. Conclusions

Depuis plusieurs dizaines d'années, des études scientifiques ont démontré la présence de micropolluants dans les rejets d'eaux usées traitées. Les procédés conventionnels de traitement des eaux usées, bien que n'ayant pas été conçus initialement pour cela, réalisent une élimination non négligeable des micropolluants. Néanmoins, certaines substances peuvent être qualifiées de « réfractaires » au traitement car partiellement ou pas du tout dégradées (par exemple certains pesticides et médicaments hydrophiles). Ainsi, un certain nombre de micropolluants (environ 15 % des substances prioritaires) est encore présent dans les rejets en sortie de stations conventionnelles de traitement des eaux usées à des concentrations significatives ( $> 0,1 \mu\text{g/L}$ ).

Des traitements complémentaires pourraient être envisagés pour ces substances réfractaires ainsi que pour ramener les niveaux de concentrations des micropolluants à des valeurs compatibles avec le bon état du milieu récepteur, notamment vis-à-vis du respect des normes de qualité environnementale. Les procédés les plus efficaces actuellement afin d'éliminer ces substances réfractaires des eaux traitées sont des technologies avancées semblables à celles utilisées pour la production d'eau potable : ozonation ou rayonnement UV, adsorption sur charbon actif, filtration par membranes (en particulier osmose inverse).

Les procédés membranaires, notamment la nanofiltration et l'osmose inverse, semblent efficaces face aux micropolluants. Les pesticides, antibiotiques, bisphénol A peuvent être éliminés à plus de 90% par osmose inverse. Cependant, c'est aussi la technologie la plus coûteuse et le devenir du concentrât doit être maîtrisé pour que le procédé soit viable.

L'ozonation est une solution efficace pour de nombreuses molécules (hormones, antibiotiques, bêtabloquants éliminés à plus de 70%), mais ni les métaux ni les alkylphénols ne sont éliminés. L'ozonation est la solution la moins coûteuse mais le devenir et la toxicité des sous-produits sont à établir. L'utilisation d'un filtre à sable après l'ozone ou de procédés d'oxydation avancée (POAs), couplant ozone et UV et/ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  permettrait de limiter la production de sous-produits. Les POA sont, en outre, encore plus efficaces que l'ozone mais les paramètres d'exploitation pour une installation à taille réelle ne sont pas encore totalement maîtrisés. L'irradiation UV est globalement moins efficace que l'ozonation, les résultats obtenus avec ce procédé sont néanmoins très variables selon les conditions opératoires. En particulier, des doses 10 à 100 fois supérieures à celles utilisées actuellement pour la désinfection sont nécessaires. L'irradiation UV peut être optimisée grâce à l'ajout de réactifs comme  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui en font un procédé d'oxydation avancée.

Enfin, le charbon actif est une alternative efficace et relativement peu coûteuse pour l'élimination des micropolluants (pesticides, hormones, composés pharmaceutiques autres que les produits de contrastes et composés odorants sont tous éliminés à plus de 90%), mais des retours d'expériences en terme de fiabilité et de durée de vie des matériaux d'adsorption font défaut.

## F. Bibliographie

- 2nd EMCO workshop. Emerging Contaminants in wastewaters- monitoring tools and treatment technologies. FP6 project EMCO, CSIC, TMF, 26-27 avril 2007. Belgrade, Serbia. p. 69-91
- ACERO J.L., BENITEZ F.J., TEYA F., LEAL A.I. Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineering Journal*, 2010. 163: 264-272.
- AGDI K., BEN ABDERRAZIK N., AZMANI A. Elimination de l'atrazine des eaux usées par adsorption sur la sciure du bois. *Cahiers de l'association scientifique européenne pour l'eau et la santé*, vol. 6, 1, 2001. p.21-27.
- AURIOL A., FILALI-MEKASSI Y., RAJESHWAR D. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*, 2006. 41: 525-539.
- BARTELT-HUNT S., SNOW D.D., DAMON T., SHOCKLEY J., HOAGLAND K. The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska. *Environmental Pollution*, 2009. 157(3): 786-791.
- BARTELT-HUNT S., SNOW D.D., DAMON-POWELL T. Occurrence of steroid hormones and antibiotics in groundwater impacted by livestock waste control facilities. *World Environmental and Water Resources Congress 2010*.
- BATT A.L., KOSTICH M.S., LAZORCHAK J.M. Analysis of ecologically relevant pharmaceuticals in wastewater and surface water using selective solid-phase extraction and UPLC-MS/MS. *Analytical Chemistry*, 2008. 80(13): 5021-5030.
- BERTANZA G., PEDRAZZANI R., GRANDE M.D., PAPA M., ZAMBARDA V., MONTANI C., STEIMBERG N., MAZZOLENI G. Effect of biological and chemical oxidation on the removal of estrogenic compounds (NP and BPA) from wastewater: An Integrated assessment procedures. *Water Research*, 2011. Article in press.
- BLEDZKA D., GRYGLIK D., OLAK M., GEBICKI J.L., MILLER J.S. Degradation of n-butylparaben and 4-tert-octylphenol in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. *Radiation Physics and Chemistry*, 2010. 79, 409-416.
- BODZEK M., M. DUDZIAK. Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. *Desalination*, 2006. 198: 24-32.
- BONNE P.A.C., BEERENDONK E.F., VAN DER HOEK J.P. Retention of herbicides in relation to aging of RO membranes. *Desalination*, vol. 132, 2000. p. 189-193
- CHAPMAN H. Removal of endocrine disruptors by tertiary treatments and constructed wetlands in subtropical Australia. *Water Science and Technology*, vol. 47, n°9, 2003. p. 151-156
- CHEN P.J., ROSENFELDT E.J., KULLMAN S.W., HINTON D.E., LINDEN K.G. Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. *Science of the Total Environment*, 2007. 376, 18-26.
- CHEN W., SHARPLESS C., LINDEN K. Treatment of volatile organic chemicals on the EPA (Environmental Protection Agency) contaminant candidate list using ozonation and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation Process. *Environ. Sci. Technol.*, vol.40. n°8, 2006. p. 2734-2739
- CHIANG K., LIM T.M., TSEN L., LEE C.C. Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO<sub>2</sub> and platinumized TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 2004. 261(2): 225-237.
- CHOUBERT J.-M., MARTIN-RUEL S., BUDZINSKI H., MIEGE C., ESPERANZA M., SOULIER C, LAGARRIGUE C., COQUERY M. Evaluer les rendements des stations d'épuration. Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filière conventionnelles et avancées. *TSM n°1/2*, Janvier/Février 2011, pp 44 -62

- CHU W., CHAN K.H., GRAHAM N.J.D. Enhancement of ozone oxidation and its associated processes in the presence of surfactant: Degradation of atrazine. *Chemosphere*, 2006. 64: 931-936.
- COLEMAN H.M., CHIANG K., AMAL R. Effects of Ag and Pt on photocatalytic degradation of endocrine disrupting chemicals in water. *Chemical Engineering*, 2005: 113(1): 65-72.
- COQUERY M., POMIES M., MARTIN-RUEL S., BUDZINSKI H., MIEGE C., ESPERANZA M., SOULIER C., CHOUBERT J.-M. Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux, TSM n°1/2, Janvier/Février 2011, pp 25-43
- CUI Y.H., LI X.Y., CHEN G.H. Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. *Water Research*, 2009. 43(7): 1968-1976.
- DANTAS R.F., ROSSITER O., TEIXEIRA A.K.R., SIMOES A.S.M., SILVA V.L.D. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 2010. 158: 143-147.
- DEGREMONT, Mémento technique de l'eau, 10ème édition- Lavoisier, Cachan et Paris, 2005. nb de pages tome 1 et 2. 1751p.
- Directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, JO n°L237, 22/12/2000, p 1 à 73
- DOONG R., CHANG W.H. Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997. 107(1-3): 239-244.
- DREWES J., HEMMING J., LADENBURGER S. et al. Endocrine disrupting activity changes in water reclamation systems. WEFTEC -Water Environment Federation, 2005. p. 3196-3212
- DREWES J.E., HEMMING J., LADENBURGER S.J., SCHAAUER J., SONZOGNI W. An assessment of endocrine disrupting activity changes during wastewater treatment through the use of bioassays and chemical measurements. *Environmental Science and Resources*, 2005. 77:12-23.
- DUDZIAK M., BODZEK M. Selected factors affecting the elimination of hormones from water using nanofiltration. *Desalination*, 2009. 240: 236-243.
- EAU DE PARIS, Traitement de potabilisation des eaux de surface – adsorption sur charbon actif. [en ligne] EAU DE PARIS [visité le 29/12/2010] <[http :step.ipgp.jussieu.fr/images/0/08/ADSORPTION\\_SUR\\_CHARBON\\_ACTIF.pdf](http://step.ipgp.jussieu.fr/images/0/08/ADSORPTION_SUR_CHARBON_ACTIF.pdf)>
- ESPLUGAS S., BILA D.M., KRAUSE L.G.T., DEZOTTI M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. 149, 631-642.
- EU-Project POSEIDON, Detailed report related to the overall project duration : 1er janvier 2001 - 30 juin 2004. 2004. 58 pages
- FATONE F., FABIO S.D., BIKZIBEKKA D., CECCHI F. Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs). *Water Research*, 2011. 45: 93-103.
- FIGUEIREDO MARTINS AYRTON, DANIELLE MARRANQUIEL HENRIQUES, MARCELO LUIS WILDE, TIBIRICA GONCALVES VASCONCELOS. Advanced Oxidation Processes in the Treatment of Trifluraline, Effluent. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 2006. 41:245–252
- GAGNE F., BLAISE C., ANDRE C. Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006. 64(3): 329-336.

- GIMENO S., KOMEN H., VANDERBOSCH P. Disruption of sexual differentiation in genetic male common carp (*Cyprinus carpio*) exposed to an alkylphenol during different life stages. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, 1997. p. 2884-2890
- GOMEZ M., GARRALON G., PLAZA F. Rejection of endocrine disrupting compounds (bisphenol A, bisphenol F and triethyleneglycol dimethacrylate) by membrane technologies. *Desalination*, vol. 212, 2007. p. 79-91
- GUNNARSSON L., ADOLFSSON-ERICI M., BJORLENIUS B., RUTGERSSON C., FORLIN L., LARSSON D.G.J. Comparison of six different sewage treatment processes-Reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish. *Science of the Total Environment*, 2009. 407: 5235-5242.
- HAJIBABANIA S. VERLIEFDE A., MCDONALD J.A., KHAN S.J., LE-CLECH P. Fate of trace organic compounds during treatment by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 2011. Article in press
- HEQUET V., GONZALEZ C., LE CLOIREC P. Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach. *Water Research.*, vol 35, n°18, 2001. p. 4 253-4260
- HERNANDEZ-LEAL L., TEMMINK H., ZEEMAN G., BUISMAN C.J.N. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Research*, 2011. Article in press.
- HOLLENDER J, ZIMMERMANN SG, KOEPKE S, KRAUSS M, MCARDELL CS, ORT C, SINGER H, VON GUNTEN U, SIEGRIST H (2009). Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43 (20), pp 7862–7869.
- HU J.Y., YUAN T., SHAN J. Assessing treatability of bisphenol A in water using microfiltration/reverse osmosis membrane system. Center for research, Division of Environmental Science and Engineering, Faculty of Engineering, National University of Singapore. 2003. 8 p.
- HUANG C.R., SHU H.Y. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Journal of hazardous materials*, vol.41, 1995. p. 47-64
- HUANG YAO-HUI, YI-FONG HUANG, PO-SHUN CHANG, CHUH-YUNG CHEN. Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. 154:655–662
- HUBER M., CANONICA S., PARK G.Y. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Water Science and Technology*, vol. 37, 2003. p. 1016-1024
- HUBER M., GÖBEL A., JOSS A. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents : a pilot study. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, 2005. p. 4290-4299
- IODACHE I., WILSON S., LUNDANES E., NECULAI A.. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 142: 559–563
- ITO M. Occurrence and fate of estrogen and androgen in municipal wastewater treatment by combination of chemical analysis and bioassay. Master essay, 2008. Osaka City University.
- JINRIES A., HUSSAIN H., LINTELMANN J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater, sediments, sludges and plants in Karak Province, Jordan, *Water Air Soil Pollut.* 121, 2000. 217–228
- KARVELAS M., KATSOYIANNIS A., SAMARA C. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere*, vol. 53, 2003. p. 1201-1210
- KASPRZYK-HORDERN B., DINSDALE R.M., GUWY A.J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 2009. 43: 363-380.

- KATSUMATA H., KAWABE S., KANECO S., SUZUKI T., OHTA K. Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004. 162(2-3): 297-305.
- KIM H.-S., YAMADA H., TSUNO H. The removal of estrogenic activity and control of brominated by-products during ozonation of secondary effluents. *Water Research*. vol.41, 2007. p. 1441-1446
- KIM I., YAMASHITA N., TANAKA H. Performance of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 166, 1134-1140.
- KIMURA K., AMY G., DREWES J. Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compound) by NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science*, vol. 227, 2003. p. 113-121
- KORNER W. BOLZ U., SUBMUTH W., HILLER G., SCHULLER W., HANF V. Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere*, 2000. 40: 1131-1142.
- KOWALSKA E., JANCZAREK M., HUPKA J. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enhanced degradation of pesticides in wastewater. *Water Science and Technology*, vol 49, n°4, 2004. p. 261-266
- LAGANA A., BACALONI A., LEVA I.D., FABERI A., FAGO G., MARINO A. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. *Analytical Chemistry*, 2004. 501:79-88.
- LAPERTOT MILENA, CESAR PULGARIN, PILAR FERNANDEZ-IBANEZ, MANUEL I. MALDONADO, LEONIDAS PEREZ-ESTRADA, ISABEL OLLER, WOLFGANG GERNJAK, SIXTO MALATO. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Research*, 2006. 40: 1086 –1094
- LAVEN M., ALSBERG T., YU Y., ADOLFSSON-ERICI M., SUN H. Serial mixed-mode cation- and anion-exchange solid-phase extraction for separation of basic, neutral and acidic pharmaceuticals in wastewater and analysis by high-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2009. 1216(1-2): 49-62.
- LEE J., LEE B.C., RA J.S. Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes. *Chemosphere*, vol. 71, n°8, 2008. p. 1-11
- LIN S.H., LAN W.J. Treatment of waste oil/water by ultrafiltration and ion exchange. *Water Research*, vol. 32, n°9, 1998. p. 2680-2688
- MALATO S., J. CAACERES, A.R. FERNAANDEZ-ALBA, L. PIEDRA, M.D. HERNANDO, A. A GU-ERA, J.VIAL. Photocatalytic Treatment of Diuron by Solar Photocatalysis: Evaluation of Main Intermediates and Toxicity. *Environmental Science and Technology*, 2003. 37 :2516-2524
- MANASSERO A., PASSALIA C., NEGRO A.C., CASSANO A.E., ZALAZAR C.S. Glyphosate degradation in water employing the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC process. *Water Research*, 2010. 44, 3875-3882.
- MARGOT J., MAGNET A., THONNEY D., CHEVRE N., DE ALENCASTRO F., ROSSI L. Traitement des micropolluants dans les eaux usées-Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne). Ed. Ville de Lausanne, 2011.
- MARTIN RUEL S., ESPERANZA M., CHOUBERT J.-M., VALOR I., BUDZINSKI H. AND COQUERY M. (2010) On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micro-pollutant, *Water Science & Technology*. 62.12, p 2970-2978
- MARTIN RUEL S., CHOUBERT J.-M, ESPERANZA M., MIEGE C., NAVALON MADRIGAL P., BUDZINSKI H., LE MENACH K., LAZROVA V. AND COQUERY M. On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse application, *Water Science & Technology* (2011, in press)

- MINAMIDATE WATARU, MASAHIRO TOKUMURA, HUSSEIN TAWFEEK ZNAD, YOSHINORI KAWASE. Photodegradation of o-Cresol in Water by the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Process. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2006. 41: 1543–1558
- MO C.H., CAI Q.Y., WU Q.T., WANG B.G., LI T., TIAN K. A study of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in municipal sludge of China, *Acta Sci. Circumst.*, 2001. 21 613–618.
- NAKADA N., HIROYUKI SHINOHARAA, AYAKO MURATAA, KENTARO KIRIA, SATOSHI MANAGAKIA, NOBUYUKI SATOB, HIDESHIGE TAKADA. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant, *Water research* 41, 2007. 4373 – 4382
- NEAMTU M., FRIMMEL F.H. Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. *Science of the Total Environment*, vol.369, 2006. p. 295-305
- NGHIEM L.D. Removal of emerging trace organic contaminants by nanofiltration and reverse osmosis. Thèse de Doctorat: Université de Wollongong, juin 2005. 214 p.
- NING B., GRAHAM N.J.D., ZHANG Y.P. Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone – Part I: Direct reaction. *Chemosphere*, 2007. 68: 1163-1172.
- NING B., GRAHAM N.J.D., ZHANG Y.P. Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone – Part II: Indirect reaction. *Chemosphere*, 2007. 68: 1173-1179.
- OEHLMANN J., MAGDEBURG A., STALTER D., WEIL M., KNACKER T., Ecotoxicological impact assessment of upgrading technologies, Neptune workshop in Koblenz, 2009
- ORMAD M.P., MIGUEL N., CLAVER A., MATESANZ J.M., OVELLEIRO J.L. Pesticides removal in the process of drinking water pollution. *Chemosphere*, 2008. 71: 97-106.
- PATTERSON J.W., KODUKALA P.S. Biodegradation of hazardous organic pollutants. *Chem. Engin. Prog.*, vol. 77, n°4, 1981. p. 48-55
- PEREIRA V.J., LINDEN K.G., WEINBERG H.S. Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Research*, vol. 41, 2007a. p. 4413-4423
- PEREIRA V., WEINBERG H., KINDEN K. et al. UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, n°5, 2007b. p. 1682-1688
- PETROVIC M., GROS M., BARCELO D. Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2006. 1124(1-2): 68-81.
- PHAM T.T., PROULX S., BROCHU C. et al. Composition of PCBs and PAHs in the montreal urban community wastewater and in the surface water of the St. Lawrence river (Canada). *Wat., Air, and Soil Pol.*, vol. 111, n°1-4, 1999. p. 251-270
- PIRAM A., SALVADOR A., VERNE C., HERBRETEAU B., FAURE R. Photolysis of  $\beta$ -blockers in environmental waters. *Chemosphere*, 2008. 73: 1265-1271.
- POMIES M. Processus et performances des procédés d'épuration conventionnels vis-à-vis des polluants métalliques. Rapport de stage, CEMAGREF, juin 2008. 46p.
- POYATOS J. M., M. M. MUÑO, M. C. ALMECIJA, J. C. TORRES, E. HONTORIA, F. OSORIO. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water Air Soil Pollution*, 2010. 205:187–204.

- PUNYAPALAKUL P., TAKIZAWA S. Adsorption and recovery of alkylphenol polyethoxylates from synthetic wastewater using hexagonal mesoporous silicate. *Water Science and Technology*, vol. 53, n°6, 2006. p. 137-143
- RADJENOVIC J., PETROVIC M., BARCELO D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*, 2009. 43: 831-841.
- RAYNE S., IKONOMOU M., WHALE M., Aerobic microbial and photochemical degradation of 4,4'-dibromodiphenyl ether. *Water Research*, vol. 37, 2003. p. 551-560
- RAYNE S., IKONOMOU M., WHALE M., Polybrominated diphenyl ethers in an advanced wastewater treatment plant. Part 1: Concentrations, patterns, and influence of treatment processes. *Journ. Environ. Eng. Sci.*, vol. 4, 2005. p. 353-367
- RIED A., MIELCKE J., SCHAEFER S. SIEVERS M. An overview of the integration of ozone systems in biological treatment steps. *Water Science and Technology*, 2007. 55(12): 253-258.
- ROBERTS P.H., THOMAS K.V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of the Total Environment*, 2006. 356(1-3): 143-153.
- ROHRICHT M., KRISAM J., WEISE U., KRAUS U.R., DURING R.A. Elimination of pharmaceuticals from wastewater by submerged nanofiltration plate modules. *Desalination*, 2010. 250: 1025-1026.
- ROGERS H.R., Sources, behaviour, fate of organic contaminants during sewage treatment. *Sci. Tot. Env.*, vol. 185, 1996. p. 3-26
- ROSAL R., RODRIGUEZ A., PERDIGON-MELON J.A., MEZCUA M., HERNANDO M.D., LETON P., GARCIA-CALVO E., AGUERA A., FERNANDEZ-ALBA A.R. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a biotreated municipal wastewater. *Water Research*, 2008. 42, 3719-3728.
- ROSARIO-ORTIZ FERNANDO L., ERIC C. WERT, SHANE A. SNYDER. Evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Research*, 2010. 44:1440-1448
- ROSENFELDT E.J., LINDEN K.G. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.* vol. 38, n°20, 2004. p. 5476-5483
- RYAN C.C., TAN D.T., ARNOLD W.A. Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent. *Water Research*, 2011. 45: 1280-1286.
- SANTOS J.L., APARICIO I., ALONSO E., CALLEJON M. Simultaneous determination of pharmaceutically active compounds in wastewater samples by solid phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array and fluorescence detectors. *Analytica Chimica Acta*, 2005. 550(1-2): 116-122.
- SCHAAR H. MANFRED C., GANS O., KREUZINGER N. Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step, *Environmental Pollution* 158, 2010. 1399-1404
- SCHAFER A.I., NGHIEM L.D., WAITE T.D. Removal of the natural hormone estrone from solution using nanofiltration and reverse osmosis. *Environmental Science and Technology*, 2003. 37: 182-188.
- SHEMER H., KUNUKCU Y.K., LINDEN K.G. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*, vol. 63, 2006. p.269-276
- SIRES IGNASI, CONCHITA ARIAS, PERE LLUIS CABOT, FRANCESC CENTELLAS, JOSE ANTONIO GARRIDO, ROSA MARIA RODRIGUEZ, ENRIC BRILLAS. Degradation of clofibrac acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Chemosphere*, 2007. 66: 1660-1669



- SKOUMAL MARCEL, ROSA MARÍA RODRÍGUEZ, PERE LLUÍS CABOT, FRANCESC CENTELLAS, JOSÉ ANTONIO GARRIDO, CONCHITA ARIAS, ENRIC BRILLAS. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes. *Electrochimica Acta*, 2009. 54: 2077–2085
- SNYDER S.A., ADHAM S., REDDING A. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, vol. 202, 2007. p. 156-181
- SOULIER C., GABET V., LARDY S., LE MENACH K., PARDON P., ESPERANZA M., MIEGE C., CHOUBERT J.-M., MARTIN S., BRUCHET A., COQUERY M., BUDZINSKI H. Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en stations d'épuration. *TSM n°1/2*, Janvier/Février 2011, pp 63-79, 2011
- SURI R.P.S., NAYAK M., DEVAIAH U., HELMIG E. Ultrasound assisted destruction of estrogen hormones in aqueous solution : Effect of power density, power intensity and reactor configuration. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 146(3): 472-478.
- TIXIER C., SINGER H.P., OELLERS S., MULLER S.R. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environmental Science and Technology*, 2003. 15(37): 1061-1068.
- VANDERFORD B.J., SNYDER S.A. Analysis of pharmaceuticals in water by isotope dilution liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 2006. 40(23): 7312-7320.
- VETHAAK A.D., LAHR J., SCHRAP S.M., BELFROID A.C., RIJS G.B.J., GERRITSEN A., BOER J., BULDER A.S., GRINWIS G.C.M., KUIPER R.V., LEGLER J., MURK T.A.J., PEIJNENBURG W., VERHAAR H.J.M., VOOGT P. An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands. *Chemosphere*, 2005. 59: 511-524.
- VOGNA D., MAROTTA R., ANDREOZZI R. Kinetic and chemical assessment of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere*, vol. 54, 2004. p. 497-505
- VOGNA D., MAROTTA R., NAPOLITANO A., ANDREOZZI R., ISCHIA M. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone. *Water Research*, 2004. 38: 414-422.
- WANG Y.F., SHU L., JEGATHEESAN V., GAO B. Removal and adsorption of diuron through nanofiltration membrane: The effects of ionic environment and operating pressures. *Separation and Purification Technology*, 2010. 74:236-241.
- WERF- WATER ENVIRONMENT RESEARCH- FOUNDATION Removal of Endocrine Disrupting Compounds In Water Reclamation Processes. Final Report. IWA Publishing, 2006. 184 p.
- WESTERHOFF P., Y. YOON, S. SNYDER, E. WERT. Fate of endocrine-disrupter, pharmaceuticals and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment process. *Environmental Science and Technology*, 2005. 39: 6649-6663.
- WINTGENS T., GALLENKEMPER M., MELIN T. Removal of endocrine disrupting compounds with membrane processes in wastewater treatment and reuse. *Water Science and Technology*, vol. 50, n°5, 2004. p. 1-8
- WU J., EITEMAN M.A., LAW S.E. Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive-dye wastewater. *Journ. Environ. Eng.*, vol. 124, 1998. p. 272-277
- YANGALI-QUINTANILLA V., A. SADMANI, M. MCCONVILLE, M. KENNEDY, G. AMY. Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes. *Water Research*, 2009. 43: 2349-2362
- YU J.T., BOUWER E.J., COELHAN M. Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agricultural Water Management*, 2006. 86(1-2): 72-80.

YUAN F., HU C., HU X., QU J.H., YANG M. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research*, 2009. 43, 1766-1774.

YONAR T., G.K. YONAR, K. KESTIOGLU AND N. AZBAR. Decolorisation of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Color Technology*, 2005. 121:258-264

YOON Y., WESTERHOFF P., SNYDER S.A. HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 $\beta$ -estradiol, and 17 $\alpha$ -ethynyl estradiol on powdered activated carbon. *Water Research*, vol. 37, 2003. p.3530-3537

YOON Y., WESTERHOFF P., SNYDER S.A., WERT E.C.. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration. *Desalination*, 2007. 202:16-23.

ZHOU H., SMITH D.W. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*, vol. 28, 2001. p. 49-66

## G. Annexe 1 : Rappels théoriques sur les traitements avancés

### 1. Procédés membranaires

Une membrane s'apparente à une cloison mince (0,05mm à 0,2mm) non étanche qui a la propriété d'opposer une résistance sélective au transfert des différents constituants. Suivant les cas, les matières retenues sont particulaires ou dissoutes, voire des solvants (cas de l'électrodialyse).

Les paramètres présentés ci-dessous sont tous susceptible d'influer sur l'efficacité du traitement. Ils regroupent des paramètres propres à la membrane mais aussi à son cadre d'utilisation et à l'eau qui y transite :

- les caractéristiques des membranes : structure minérale ou organique, architecture (plaques, tubules, spires, fibres creuses), seuil de coupure, dimensions, autant d'informations qui varient d'un modèle à l'autre et suivant le fabricant.
- la qualité de l'eau : elle regroupe l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de l'eau (T°C, pH, salinité, turbidité, DBO5, DCO, MES).
- les paramètres d'utilisation des membranes : pression d'usage, localisation par rapport aux autres ouvrages de traitement, vitesse de filtration, fréquence des rétrolavages (ZHOU H. et SMITH D.W., 2001). La fraction du débit qui traverse la membrane est appelée taux de conversion (%), très variable suivant la qualité de l'eau. Il est défini par :  $Y = Q_{perméat} / Q_{entrée}$

Dans le cas des filtres tangentiels (osmose inverse, nanofiltration), une partie de la fraction rétentat de l'eau est recirculée afin d'augmenter la pression dans le système. L'autre fraction, appelée refus, est éliminée.

Paramètres d'utilisation	MF	UF	NF	OI
<b>Pression d'usage</b>	<b>0,1 - 1</b>	<b>0,1 - 1</b>	<b>5 - 10</b>	<b>12 - 20</b>
<b>Ouvrage en amont</b>	<b>traitement biologique</b>		<b>préfiltre (MF/UF)</b>	
<b>Vitesse de filtration (l/h.m<sup>2</sup>)</b>	<b>15 - 60</b>	<b>15 - 60</b>	<b>15 - 20</b>	<b>15 - 20</b>
<b>Taux de conversion Y (%)</b>	<b>90 - 99 %</b>	<b>90 - 99 %</b>	<b>20 - 50%</b>	<b>20 - 50%</b>

Tableau 8 : Paramètres de dimensionnement des procédés membranaires

Les membranes de micro et ultrafiltration sont également utilisées de manière plus courante afin de retenir les boues et intensifier l'élimination de matières organiques dans le cadre d'un bioréacteur à membranes en étage secondaire.

### 2. Procédés d'adsorption sur charbon actif

Le charbon actif en poudre (CAP) est utilisé en tant que traitement de pointe pour sa capacité d'adsorption des molécules dissoutes. Le charbon actif en poudre (particules de 10 à 50 µm) est introduit en continu dans l'eau à une dose de 10 à 25mg/m<sup>3</sup> et se trouve inséré dans les floccs. Il est amassé ensuite dans un décanteur avant d'être récupéré avec les boues.

Le charbon actif en grain (CAG) est utilisé en tant que traitement tertiaire de pointe car la porosité du charbon lui permet de retenir les composés organiques dissous, mais aussi certains micropolluants. Il est placé dans un filtre après d'autres systèmes ayant éliminé les MES. De plus, les charbons actifs à longue durée de vie semblent le support de développement d'une flore bactérienne responsable de la biodégradation des composés retenus.

Conséquence directe de la rétention des composés, l'obstruction progressive du filtre provoque l'augmentation des pertes de charge, l'augmentation de la pression d'alimentation et/ou la baisse du débit filtré. On dit que le filtre est colmaté lorsque la perte de charge maximale prévue lors de la construction est atteinte. Le lavage permet de revenir à l'état initial, le lit de charbon actif étant mis en expansion par un débit d'eau traitée et/ou un débit d'air. Ensuite on rince avec un débit d'eau seul qui permet d'évacuer le floc. Le volume considéré est de l'ordre de 1 à 4% du volume total.

Des paramètres d'utilisation (pression, vitesse de filtration) sont contrôlés régulièrement afin de déterminer le déclenchement du prochain lavage. Généralement, la vitesse de filtration d'un filtre à charbon actif est de l'ordre de  $5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ . Si la vitesse de filtration est trop élevée, le risque de lessivage des matières retenues est accru.

Les caractéristiques de dimensionnement des filtres se rapportent aux caractéristiques des matériaux filtrants qui les composent:

- granulométrie (de l'ordre de 1 à 2 mm en assainissement),
- forme des grains dans le cas du sable,
- densité des matériaux de 0,2 à 0,55g/cm<sup>3</sup> et surface spécifique de 600 à 1500m<sup>2</sup>/g, dans le cas du CAG.

Le filtre est d'autant plus efficace que le diamètre des grains est plus faible (seuil de criblage plus faible) et que le temps de séjour des particules dans le filtre sera long (vitesse lente ou hauteur de filtre grande). Cependant, un diamètre des grains faible augmente le risque de colmatage du filtre.

### **3. Ozonation**

L'ozone est un oxydant puissant et donc chimiquement instable dans les mélanges gazeux et liquides. En solution aqueuse, la vitesse d'autodestruction de l'ozone dépend du pH, de la nature et de la concentration de sels dissous. Elle est très favorisée par la présence d'OH<sup>-</sup> en solution. Il y a deux types de réactions :

- directes, avec la molécule d'ozone (très sélective),
- indirectes, du fait de l'action d'espèces secondaires comme les radicaux libres HO<sup>°</sup> formés par la décomposition de l'ozone au contact de l'eau.

De plus, contrairement au chlore ou au dioxyde de chlore, l'ozone n'entraîne aucune formation d'haloformes. Il a une action efficace et rapide mais peu d'action rémanente. Son utilisation entraîne cependant la formation de sous-produits (dont les composés bromés).

La concentration d'ozone injectée varie de 2 à 20 mg/l d'eau à traiter, en fonction du polluant et de sa concentration. Le temps de contact de l'ozone est une grandeur très variable, de 30 secondes à 40 minutes. On préfère à ces deux paramètres la définition de concentration totale reçue (CT):

$$\text{CT (mg*min/l)} = \text{dose (mg/l)} * \text{temps d'exposition (min).}$$

Elle est au minimum de 100 mg\*min/l pour une désinfection.

La température et le pH sont des paramètres qui influent sur la solubilité (concentration de l'ozone sous forme dissoute, à saturation) et la décomposition (oxydation) de l'ozone résiduel (DEGREMONT, 2005).

#### **4. Irradiation UV**

Un appareil de traitement UV se compose d'une ou plusieurs lampes placées dans des gaines de quartz pour être isolées thermiquement de l'eau. Ces lampes peuvent être assemblées dans un tube cylindrique (appareil de type fermé) ou dans un canal (appareil de type ouvert). Dans les deux cas l'eau circule, au voisinage des lampes, en couches minces afin d'augmenter l'absorbance par l'eau des rayons UV.

Les rayons UV sont produits par des lampes à vapeur de mercure qui émettent à la longueur d'onde de 254 nm (monochromatiques) pour les lampes basse pression (BP), très proche de la longueur d'onde de 257 nm à haut pouvoir germicide, entre 200 et 400nm (polychromatiques) pour les lampes moyenne pression (MP). Les lampes MP fonctionnent à des puissances UV-C plus élevées, d'environ 100 à 1000 W UV-C, mais avec des rendements énergétiques inférieurs de l'ordre de 8 à 10%, tandis que les lampes BP d'une puissance plus faible (10 à 300 W UV-C) ont un rendement de conversion énergétique de 30%. Les durées de vie des lampes varient de 8000 à 13000 heures pour les BP et de 1000 à 6000 heures pour les lampes de type MP.

La désinfection ne s'accompagne de la formation d'aucun sous-produit de réaction avec les matières organiques de l'eau. En revanche, le traitement par les UV n'a pas d'effet rémanent.

La loi de Beer-Lambert détermine le calcul de la dose d'exposition, mais une définition plus opérationnelle est appliquée dans le cas du traitement UV :

Dose UV (mJ/cm<sup>2</sup> ou Ws/cm<sup>2</sup>) = Intensité (W/ cm<sup>2</sup>) \* Temps de séjour hydraulique (s)

La dose est donc une fonction de l'intensité reçue et du temps d'exposition (autrement appelé temps de séjour hydraulique) appliqués à une surface de référence. Les doses les plus couramment appliquées en désinfection des eaux usées sont de l'ordre de 30 à 40 mJ/cm<sup>2</sup>.

La qualité de l'eau, sa température, son pH et sa composition physico-chimique expliquent de plus l'encrassement des gaines et une moindre efficacité de photo-oxydation (réduction de la transmittance).

En termes de dimensionnement de l'ouvrage, d'autres paramètres sont importants (dimensions de la cuve, le type de lampe, etc.) Ces derniers ont une incidence directe sur la dose et le temps de contact (DEGREMONT, 2005).

Les rayons UV sont de l'énergie lumineuse invisible dont la longueur d'onde est comprise entre 100 et 400nm. Les radiations UV provoquent des perturbations dans la structure chimique des molécules (modification des liaisons atomiques et électroniques). Suivant la quantité d'énergie UV reçue (dose), la substance sera inactivée, dans le cas des hormones ayant un pouvoir endocrinien par exemple, ou détruite.

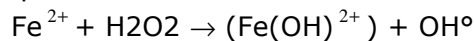
La dose nécessaire pour modifier une structure moléculaire varie selon les liaisons atomiques de celle-ci, c'est à dire que la quantité d'énergie à apporter est plus importante si l'on veut provoquer une rupture d'une liaison hydrogène que dans le cas d'une liaison électrostatique.

## 5. Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancés font appel à l'injection d'une solution oxydante dans l'eau et/ou à l'action des rayons ultraviolets pour former des radicaux OH°. Leur emploi est prôné en raison d'un rendement opératoire meilleur et d'une maintenance plus aisée (ZHOU H., SMITH D.W, 2001). Pour ces dispositifs, les paramètres d'études sont la dose et le temps de contact. Il existe une très large variété de procédés avancés, comme le montre la figure 1. Quelques-uns sont détaillés ci-dessous.

### Le procédé Fenton

La technologie de Fenton classique est la plus connue des POAs. La réaction de Fenton engage l'ion Fe<sup>2+</sup> et un atome de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), à un pH de l'ordre de 3-4. A ce pH, la forme (Fe(OH)<sup>2+</sup>) qui est en équilibre avec l'eau contrôle la formation en quantité de radicaux libres OH° suivant la réaction :



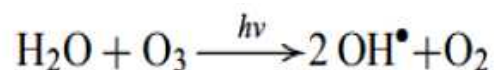
Le radical libre réagit ensuite avec les composés hydrogénés, en leur enlevant l'atome d'hydrogène qu'il remplace par un radical peroxyde ROO° (en présence d'oxygène). Pour information sur la dose à introduire, un cas d'étude décrit ultérieurement est réalisé à partir d'une concentration de 1mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l et 0,2 à 1 mg Fe<sup>2+</sup> /L (SHEMER H. *et al.*, 2006).

### Autres Fenton

En plus du procédé de Fenton classique, les technologies telles que Photo-Fenton, Electro-Fenton et Sono-Fenton ont été conçues pour accélérer la décomposition du peroxyde d'hydrogène et favoriser la formation du radical hydroxyle. Sono-Fenton semble plus efficace que Fenton classique, à la fois grâce à l'effet physique (meilleur mélange de la solution aqueuse et l'effondrement des bulles) et à l'effet chimique des ultrasons (formation par sonolyse du radical hydroxyle) (IORDACHE *et al.*, 2007). Dans le cas du procédé photo-Fenton, les rayons ultraviolets sont utilisés pour favoriser la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Pour l'électro-Fenton, le catalyseur Fe<sup>2+</sup> est produit par voie électrochimique. Le peroxyde d'hydrogène peut également être produit par électrochimie ou être ajouté dans le système. Ces deux technologies dérivatives permettent la production d'une plus grande quantité du radical hydroxyle et sont donc plus efficaces que le procédé Fenton classique (Huang *et al.*, 2008).

### Ozone/Ultraviolet (O<sub>3</sub>/UV)

Le couplage de l'ozone avec ultraviolet permet la libération de radicaux libres HO° dans le système. La longueur d'onde pour déclencher la décomposition de l'ozone est de 253,7nm.

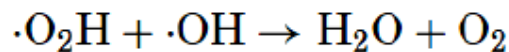
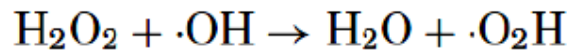
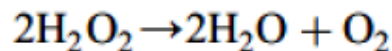


Trois mécanismes peuvent intervenir dans cette technologie couplée : photolyse, oxydation directe et oxydation indirecte. Quelques groupes fonctionnels organiques sont susceptibles d'être décomposés directement par UV, et certains polluants peuvent être dégradés directement par l'ozone. Pour l'oxydation indirecte, les intermédiaires oxydants produits peuvent modifier les polluants. Les trois mécanismes associés rendent cette

technologie plus efficace que les technologies simples telles que l'ozonation ou la photolyse.

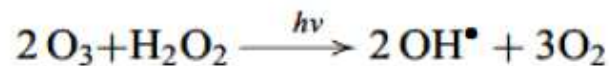
### **Peroxyde d'hydrogène/Ultraviolet (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)**

Les rayons ultraviolets peuvent décomposer du peroxyde d'hydrogène et ensuite permettre la libération du radical hydroxyle. La technologie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV a l'avantage d'être simple à appliquer et de minéraliser complètement les polluants organiques. Il existe un dosage optimal pour le peroxyde d'hydrogène, en effet un excès peut provoquer l'auto-décomposition du peroxyde d'hydrogène selon la première réaction ci-dessous, ainsi que la capture du radical hydroxyle selon les deuxième et troisième réactions suivantes (Minamidate *et al.*, 2006).



### **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV**

Cette technologie permet de combiner les avantages des deux technologies précédentes et est donc plus efficace. La décomposition des deux oxydants par UV permet de libérer un grand nombre de radicaux libres. Le mécanisme est présenté dans la formule suivante.



L'efficacité de cette technologie est indiscutable, mais le coût opératoire est un facteur qu'il faut toujours prendre en compte. YONAR T. *et al.* (2005) ont confirmé que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV était la technologie la plus performante pour l'élimination de la DCO mais aussi la plus coûteuse parmi les 4 technologies étudiées (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV).

### **Photocatalyse en phase hétérogène**

La photocatalyse en phase hétérogène est basée sur la formation des paires «électron-trou» sur un catalyseur, en général un semi-conducteur (par exemple TiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, CdS, ZnS). Soumis à une certaine longueur d'onde (254nm, 356nm ou même le rayonnement du soleil), le catalyseur peut être photo-excité *et alors* former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs, autrement dit, les paires «électron-trou». Si les photons absorbés par le catalyseur possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), les paires «électron-trou» se créent.

Après la création des paires «électron-trou», il y a deux possibilités : Soit un processus de recombinaison va se dérouler, ce qui entraîne la disparition des paires «électron-trou» pour libérer de la chaleur ou de la lumière ; le catalyseur se remet à l'état normal après la recombinaison. Ou bien les paires «électron-trou» vont réagir avec les composés absorbés à la surface du catalyseur par l'oxydation directe ou indirecte. L'application de la photocatalyse en phase hétérogène est basée sur la deuxième possibilité. Les polluants peuvent soit être oxydés directement à la surface du catalyseur photo-excité soit être oxydés indirectement par les intermédiaires produits dans les paires «électron-trou», par exemple le radical hydroxyle.

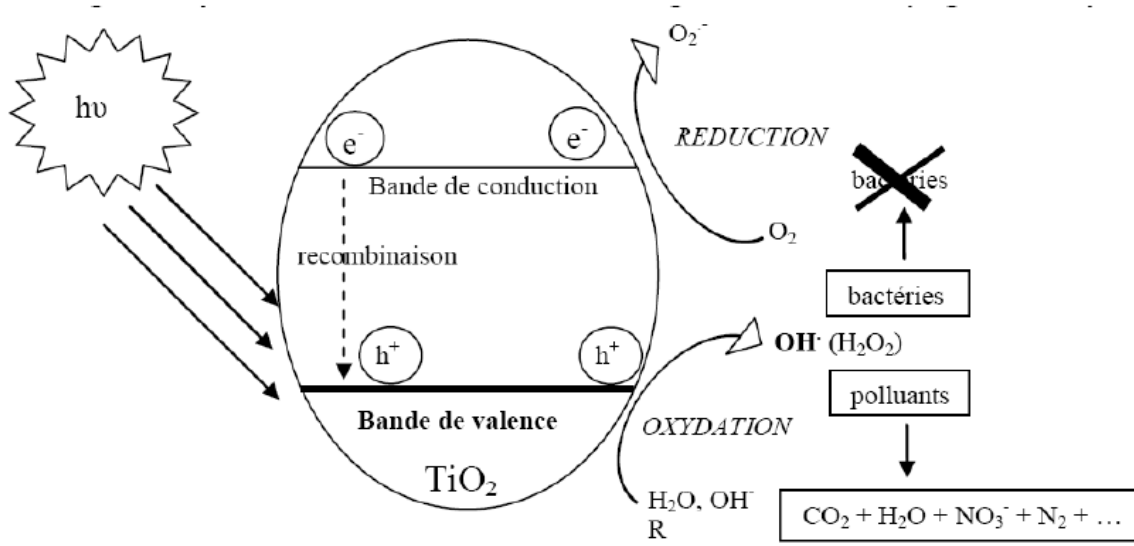


Figure 3 : Mécanisme de la photocatalyse en phase hétérogène



## H. Annexe 2 : Traitement des micropolluants par ozonation simple ou couplée

- (1) EST = Effluent de la STEP  
 (2) ES = Effluent simulé  
 (3) C<sub>0</sub> = Concentration initiale  
 (4) LdD = Limite de détection  
 (5) NRS = Non renseigné

Substance	C <sub>0</sub>	Traitement	Type d'effluent	Dosage	Taux d'abattement	Référence
Nonylphénol	500 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	15 mg/L	>79% après 15 min	Hernandez <i>et al.</i> , 2011
Nonylphénol	3200 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	15 g/L	82% après 30 min	Gunnarsson <i>et al.</i> , 2009
Octylphénol	24 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	15 g/L	97% après 30 min	
Octylphénol	5,3 µmol/L	O <sub>3</sub>	ES	34 µmol/L	>99% après 6 min	
Octylphénol	3 µmol/L	O <sub>3</sub>	ES	17 µmol/L	>99% après 6 min	Ning <i>et al.</i> , 2007
Nonylphénol	0,14-0,3 µg/L	O <sub>3</sub>	ES	8 mg/L	60% après 30 min 90% après 80 min	Bertanza <i>et al.</i> , 2011
NP1EO	<0,2 µg/L	O <sub>3</sub>	ES	8 mg/L	< LdD	
NP2EO	<0,2 µg/L	O <sub>3</sub>	ES	8 mg/L	< LdD	
Nonylphénol	0,14-0,3 µg/L	O <sub>3</sub>	ES	11 mg/L	>90% après 30 min	
NP1EO	<0,2 µg/L	O <sub>3</sub>	ES	11 mg/L	< LdD	
NP2EO	<0,2 µg/L	O <sub>3</sub>	ES	11 mg/L	< LdD	
Atrazine	0,01 mmol/L	O <sub>3</sub>	ES	110 µmol/L	100% après 120 min	Chu <i>et al.</i> , 2006
Octylphénol	<LdD	O <sub>3</sub>	EST	7,5 mg/L	<LdD	Schaar <i>et al.</i> , 2010
Nonylphénol	210 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	7,5 mg/L	50%	
NP1EO	<LdD	O <sub>3</sub>	EST	7,5 mg/L	<LdD	
NP2EO	49 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	7,5 mg/L	-61%	
Carbamazépine	99 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	7,5 mg/L	>99,9%	
Diclofénac	2300 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	7,5 mg/L	>99%	
Diazépam	7 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	7,5 mg/L	>71%	
Erythromycine	170 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	7,5 mg/L	73%	
Ibuprofène	<LdD	O <sub>3</sub>	EST	7,5 mg/L	<LdD	
Roxithromycine	160 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	7,5 mg/L	94%	
Sulfaméthoxazole	140 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	7,5 mg/L	>93%	
Triméthoprim	320 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	7,5 mg/L	>97%	
Diuron	Non détecté	O <sub>3</sub>	EST	7,5 mg/L		
Octylphénol	38 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	5 mg/L	47%	
Nonylphénol	65 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	5 mg/L	52%	
NP1EO	96 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	5 mg/L	38%	
NP2EO	120 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	5 mg/L	63%	
Carbamazépine	500 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	5 mg/L	99,6%	
Diclofénac	970 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	5 mg/L	98%	
Diazépam	6,8 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	5 mg/L	62%	
Erythromycine	170 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	5 mg/L	88%	
Ibuprofène	31 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	5 mg/L	35%	
Roxithromycine	27 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	5 mg/L	63%	
Sulfaméthoxazole	73 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	5 mg/L	86%	
Triméthoprim	240 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	5 mg/L	96%	
Octylphénol	30 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,6 mg/L	<LdD	
Nonylphénol	93 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,6 mg/L	39%	
NP1EO	<60 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,6 mg/L	NRS	
NP2EO	<40 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,6 mg/L	NRS	
Carbamazépine	900 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,6 mg/L	99%	
Diclofénac	2000 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,6 mg/L	99,5%	
Diazépam	7,1 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,6 mg/L	54%	
Erythromycine	210 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,6 mg/L	>95%	
Ibuprofène	<20 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,6 mg/L	<LdD	

Roxithromycine	<20 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,6 mg/L	<LdD	
Sulfaméthoxazole	100 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,6 mg/L	>90%	
Triméthoprimine	150 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,6 mg/L	>93%	
Diuron	49 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,6 mg/L	79%	
Ibuprofène	0,01-7 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	3 ng/L	-156%-75,7%	
Carbamazépine	0,5-12 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	3 ng/L	8,25-81%	
Sulfaméthoxazole	0,006 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	3 ng/L	87,4%	
Triméthoprimine	0,009 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	3 ng/L	69,6%	Nakada <i>et al.</i> , 2007
Roxithromycine	0,0006 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	3 ng/L	90,9%	
Nonylphénol	2-14 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	3 ng/L	6,44-66,7%	
Octylphénol	0,3-1 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	3 ng/L	-64,9-32,9%	
Atrazine	551 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,3 mg/L	50%	
Diuron	500 ng/L	O <sub>3</sub>	EST	4,3 mg/L	75%	
Isoproturon	NRS	O <sub>3</sub>	EST	4,3 mg/L	70%	
Simazine	NRS	O <sub>3</sub>	EST	4,3 mg/L	65%	Ormad <i>et al.</i> , 2008
Aténolol	849 ng/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	EST	O <sub>3</sub> =0,2 mmol/L; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =30% w/v	>99% après 5 min	
Carbamazépine	65 ng/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	EST		>99% après 5 min	
Ciprofloxacine	741 ng/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	EST		90% après 5 min 94% après 10 min	
Diclofénac	369 ng/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	EST		>99% après 5 min	
Erythromycine	126 ng/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	EST		20% après 5/10/15/20 min	Rosal <i>et al.</i> , 2008
Métoprolol	18 ng/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	EST		<10% après 5/10/15/20 min	
Sotalol	13 ng/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	EST		<10% après 5/10/15/20 min	

## I. Annexe 3 : Conditions opératoires et rendements pour quelques POA

Substance étudiée	Concentration initiale	Méthode de traitement	Conditions opérationnelles	Taux d'abattement	Référence
Carbamazépine	20 µmol/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV	Type d'effluent=Eau distillée+CBZ; Lampe UV à basse pression (254nm); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =5 mmol/L; pH=5	100% après 4 minutes	Vogna <i>et al.</i> , 2004
Diclofénac	0,001 mol/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV	Type d'effluent=Eau distillée+DCF ; Température=25°C; Lampe mercure UV (17W, 254nm); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,005 mol/L; pH=7	100% après 90 minutes 39% de taux de minéralisation après 90 minutes	Vogna <i>et al.</i> , 2004
Ibuprofène	5 µmol/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV	Type d'effluent=Eau distillée+IBU; pH=7; Lampe UV (254nm, 11W); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0 mmol/L	0%	Yuan <i>et al.</i> , 2009
			Type d'effluent=Eau distillée+IBU; pH=7; Lampe UV (254nm, 11W); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,29 mmol/L	Environ 30%	
			Type d'effluent=Eau distillée+IBU; pH=7; Lampe UV (254nm, 11W); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1 mmol/L	Environ 40%	
Meprobamate	NRS	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV	Type d'effluent=Effluent issu du traitement tertiaire; Température=18°C; UV fluence=300, 500, 700 mJ/cm <sup>2</sup> ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0, 2, 5, 10, 15, 20 mg/L	0-73%	Rosario-Ortiz <i>et al.</i> , 2010
Carbamazépine	NRS			10-95%	
Dilantin	NRS			10-93%	
Atenolol	NRS			10-92%	
Primidone	NRS			10-89%	
Triméthoprim	NRS			0-92%	
Glyphosate	0,3 mmol/L ou 50 mg/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV	Type d'effluent=Eau distillée+Glyphosate; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =2.2 mmol/L; pH initial=3,5; Température=25°C; Lampe UV (40W)	40% après 300 minutes	Manassero <i>et al.</i> , 2010
	0,3 mmol/L ou 50 mg/L		Type d'effluent=Eau distillée+Glyphosate; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =2.2 mmol/L; pH initial=7; Température=25°C; Lampe UV (40W)	Environ 50% après 300 minutes	

	0,3 mmol/L ou 50 mg/L		Type d'effluent=Eau distillée+Glyphosate; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =2.2 mmol/L; pH initial=10; Température=25°C; Lampe UV (40W)	60% après 300 minutes	
	0,3 mmol/L ou 50 mg/L		Type d'effluent=Eau distillée+Glyphosate; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =2.35 mmol/L; pH initial=7; Température=25°C; Lampe UV (40W)	29% de taux de minéralisation après 300 minutes	
NP	Quelques µg/L ou ng/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV	Type d'effluent=Eau distillée+NP; Quatre lampes mercure à basse pression (15W,257,3 nm); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =10 ppm.	L'activité oestrogénique in vivo ou in vitro a été réduite après le traitement.	Chen <i>et al.</i> , 2007
4-t-OP	3*10 <sup>-5</sup> mol/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV	Type d'effluent=Eau distillée+4-t-OP; Température=22°C; Dix lampes mercure (254nm); Intensité=1*10 <sup>-5</sup> einstein/dm <sup>2</sup> /s; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,0001-0,1 mol/L;	0,01 mol/L est la concentration optimale en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pour 4-t-OP; Un pH de 6-7 est la valeur optimale pour 4-t-OP.	Bledzka <i>et al.</i> , 2010
NP	2,55*10 <sup>-5</sup> mol/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV	Type d'effluent=Eau distillée+NP; pH=5,4; Température=10°C; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0 mmol/L; Lampe Xe (290-400nm)	10% après 10 minutes	Neamtu <i>et al.</i> , 2006
			Type d'effluent=Eau distillée+NP; pH=5,4; Température=10°C; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =10 mmol/L; Lampe Xe (290-400nm)	18% après 10 minutes	
			Type d'effluent=Eau distillée+NP; pH=5,4; Température=10°C; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =20 mmol/L; Lampe Xe (290-400nm)	20% après 10 minutes	
			Type d'effluent=Eau distillée+NP; pH=5,4; Température=10°C; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =50 mmol/L; Lampe Xe (290-400nm)	40% après 10 minutes	
41 médicaments (CBZ, Atenolol, Metoprolol, SMZ, Thrimethoprim etc.)	4 - 1395 ng/L	Filtre à sable+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV	Type d'effluent=Effluent de la STEP; Trois lampes mercure UV (65W, 1,025 mW/cm <sup>2</sup> ); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =7,8 mg/L	>90% pour 39 médicaments sauf (Caféine et Norfloxaciné)	Kim <i>et al.</i> , 2009

Atenolol	849 ng/L	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	Type d'effluent=Effluent de la STEP; pH=8,09-8,23; O <sub>3</sub> =0,2 mmol/L; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =30% w/v; Température=25°C	>99% après 5 minutes	Rosal <i>et al.</i> , 2008
Carbamazépine	65 ng/L			>99% après 5 minutes	
Ciprofloxacine	741 ng/L			90% après 5 minutes 94% après 10 minutes	
Diclofénac	369 ng/L			>99% après 5 minutes	
Erythromycine	126 ng/L			20% après 5/10/15/20 minutes	
Metoprolol	18 ng/L			<10% après 5/10/15/20 minutes	
Sotalol	13 ng/L			<10% après 5/10/15/20 minutes	
Atrazine	NRS	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub>	Type d'effluent=Eau souterraine; pH=7,8; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> =3,7 g/g; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =8,8 mg/L	80%	Esplugas <i>et al.</i> , 2007

Onema  
Hall C – Le Nadar  
5 square Félix Nadar  
94300 Vincennes  
01 45 14 36 00  
[www.onema.fr](http://www.onema.fr)

*Cemagref*  
*Parc de Tourvoie*  
BP 44,  
92163 Antony cedex  
01 40 96 61 21  
[www.cemagref.fr](http://www.cemagref.fr)