

Calage et validation d'un modèle dynamique pour décrire l'élimination des micropolluants par le procédé boues activées

ARMISTIQ – Action C

Rapport final

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

Février 2014

Avec les partenaires :



Contexte de programmation et de réalisation

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

Ce document vise à présenter les résultats de l'action C du projet ARMISTIQ sur la mise au point d'un outil de modélisation du comportement des micropolluants dans le procédé à boues activées à partir des résultats d'une étude expérimentale menée sur site réel et sur pilote.

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

Les auteurs

Maxime Pomiès, doctorant, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne

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

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

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

Mar Esperanza, Ingénieur de recherche, CIRSEE, Suez Environnement

Naïke Noyon, Ingénieur de recherche, CIRSEE, Suez Environnement

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

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

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

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

Les correspondants

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

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

Référence du document : M. Pomiès, J.-M. Choubert, H. Budzinski, K. Le Menach, M. Esperanza, N. Noyon, C. Miège, C. Crétollier, L. Dherret, M. Coquery (2014). Calage et validation d'un modèle dynamique pour décrire l'élimination des micropolluants par le procédé boues activées. Irstea-Onema, 69 p.

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

RESUME

Les procédés biologiques d'épuration comme les boues activées en aération prolongée sont conçus pour éliminer les macropolluants (pollution carbonée et azotée, dissoute et particulaire). Ils éliminent aussi une grande part des micropolluants présents dans les eaux usées, mais pour certains l'élimination est très variable.

L'action C du projet ARMISTIQ a élaboré un modèle dynamique décrivant l'élimination des micropolluants au sein du procédé boues activées et montre une optimisation possible de l'élimination pour certains micropolluants dans les installations d'épuration existantes.

Les mécanismes de sorption et de biodégradation ont été spécifiquement étudiés. La démarche expérimentale reposait sur le suivi des performances d'une station de traitement des eaux usées (STEU) domestiques (2900 EH, réseau séparatif) et sur des expérimentations à l'échelle pilote. Cinq familles de substances aux propriétés physico-chimiques différentes ont été étudiées : 11 métaux, 14 médicaments, 19 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), 5 alkylphénols (AKP) et 4 pesticides.

Le suivi sur une année des eaux usées brutes de la STEU montre que les concentrations en métaux, relativement stables, peuvent atteindre plusieurs centaines de $\mu\text{g/L}$, alors que les concentrations des micropolluants organiques, ont une variabilité plus importante et restent inférieures à $10 \mu\text{g/L}$ (sauf pour l'ibuprofène et le paracétamol). Trente-deux des 53 micropolluants recherchés sont éliminés de la file eau de la STEU à plus de 70 % ; l'élimination s'effectue uniquement par biodégradation pour 8 d'entre eux. Les rendements d'élimination sont relativement peu influencés par les conditions de fonctionnement de la STEU que nous avons étudié (température, concentration en matières en suspension, et durée de présence d'oxygène dans le bassin d'aération). Cependant, pour 7 micropolluants les rendements d'élimination augmentent avec les concentrations dans les eaux usées brutes (métoprolol, bisoprolol, propranolol, amitriptyline, diclofénac, acénaphthylène, nonylphénol di-éthoxylate).

Les essais à l'échelle pilote ont été menés en conditions contrôlées utilisant des réacteurs fermés avec dopage de boues en micropolluants. Ces essais visaient à déterminer les coefficients de partition (notés K_d) et les constantes cinétiques de biodégradation (notées k_{biol}). Nous avons ainsi calculé des valeurs de K_d pour 22 micropolluants et des valeurs de k_{biol} pour 13 micropolluants. La biodégradation est réalisée en condition aérobie et par cométabolisme lors de la biodégradation de la pollution carbonée et azotée simultanément.

Un modèle dynamique, calé à partir des données obtenues aux deux échelles d'étude, est proposé. Ce modèle simule les concentrations en micropolluants dans les eaux usées traitées et les boues, et ce en fonction des concentrations de l'eau usée brute et des conditions de fonctionnement de la STEU (température, concentration en matières en suspension, durée de présence d'oxygène). Cet outil permet de prédire qu'une réduction supplémentaire des concentrations dans les eaux usées traitées est envisageable pour une douzaine de substances pharmaceutiques (acébutolol, amitriptyline, aténolol, bêtaxolol, bisoprolol, bromazépam, diclofénac, ibuprofène, métoprolol, paracétamol, propranolol, sulfaméthoxazole) principalement via l'augmentation de la concentration en boues, de la durée de présence d'oxygène ou de la température du bassin d'aération.

MOTS CLES

Traitement des eaux usées domestiques, boues activées en aération prolongée, micropolluants, sorption, biodégradation, modélisation, conditions de fonctionnement

TITLE

Calibration and validation of a dynamic model predicting the removal of micropollutants through activated sludge wastewater treatment plants

ABSTRACT

Activated sludge process operated at low loading-rate (extended aeration) is usually designed to remove macropollutants (carbon and nitrogen, particular and dissolved forms). They significantly remove several micropollutants from wastewater. But, for some of them, the removal efficiency is variable.

The action C of ARMISTIQ project has provided a dynamic model describing the removal of micropollutants through activated sludge process. It has shown that existing wastewater treatment plants could be optimized for the removal of some micropollutants.

We have investigated the sorption and biodegradation pathways of micropollutants occurring in biological sludge. The experimental design involved sampling at a domestic wastewater treatment plant (WWTP) (2900 PE, separate sewer) and pilot-scale experiments. Five families of micropollutants, with various physicochemical properties, were studied: 11 metals, 14 pharmaceuticals, 19 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 5 alkylphenols (AKPs) and 4 pesticides.

The measurement of the concentrations of metals in raw wastewaters has shown that the concentrations were relatively stable and reached several $\mu\text{g/L}$. The concentrations of organic micropollutants were more variable, and remained below 10 $\mu\text{g/L}$, except for ibuprofene and paracetamol. 32 micropollutants were removed by the plant with a removal rate of at least 70 %. The removal was performed by biodegradation only for 8 micropollutants. The removal efficiencies were slightly influenced by the operating conditions of the WWTP (temperature, suspended solids and aerobic time in the bioreactor). Nonetheless, for 7 micropollutants the removal efficiency increased while the concentrations in raw wastewaters increased (metoprolol, bisoprolol, propranolol, amitriptyline, diclofenac, acenaphtylene, nonylphenol di-éthoxylate).

The pilot-scale experiments allowed measuring partition coefficients (K_d) and biodegradation kinetics constants (k_{biol}) under controlled conditions, in reactors filled with sludge and spiked with micropollutants. We have measured K_d for 22 micropollutants and biodegradation kinetics constants for 13 micropollutants. Biodegradation is carried out under aerobic condition and by cometabolism through the biological conversion of carbon and nitrogen substrates.

A dynamic model was proposed. It was calibrated with the data collected at the full-scale plant and the pilot-scale experiment. This model simulates the concentrations of micropollutants in the effluent and in the sludge of the WWTP, taking into account the concentrations in the influent and the applied operating conditions (temperature, suspended solids, aerobic time). This numerical tool predicts a supplementary reduction of micropollutants in the effluent for several pharmaceuticals, mainly via the increase of sludge concentration and the aerobic time in the bioreactor. Higher concentration in suspended solids, aerobic time and temperature in the bioreactor could increase the removal of 12 micropollutants (acebutolol, amitriptyline, atenolol, betaxolol, bisoprolol, bromazepam, diclofenac, ibuprofene, metoprolol, paracetamol, propranolol, sulfamethoxazole).

KEY WORDS

Domestic wastewater treatment; low-loaded activated sludge process; micropollutants; sorption; biodegradation; modelling; operating conditions.

SYNTHESE POUR L'ACTION OPERATIONNELLE

Contexte du projet ARMISTIQ

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

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

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

Objectifs du projet

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

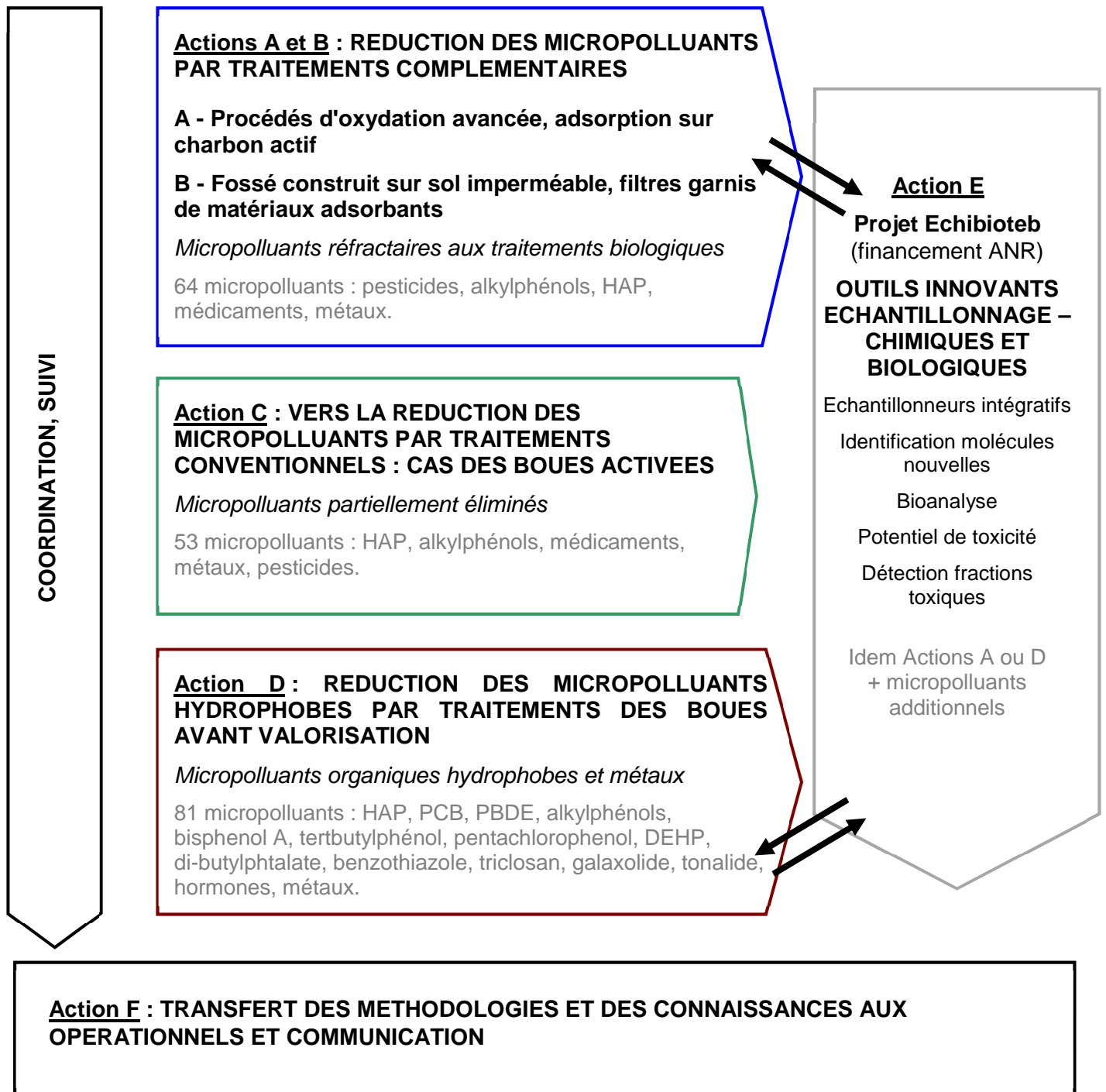
L'objectif finalisé consiste à disposer des éléments technico-économiques qui permettraient d'intensifier la réduction des rejets de micropolluants et de limiter les investissements publics.

Réalisation et suivi du projet

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

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

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



L'action C du projet ARMISTIQ a évalué les possibilités d'intensifier l'élimination de certains micropolluants par le procédé à boues activées en aération prolongée, procédé le plus répandu en France pour traiter le carbone et l'azote des eaux usées domestiques. L'action a déterminé les contributions des processus de sorption et de biodégradation dans l'élimination des micropolluants, ainsi que les paramètres associés à ces processus en vue de leur modélisation. Différentes simulations ont permis d'identifier des pistes d'optimisation pour l'élimination de micropolluants.

Méthodologies

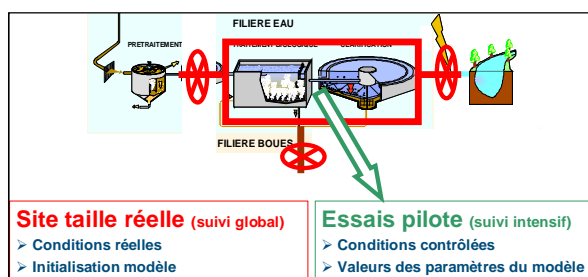
Démarche

Le travail de recherche réalisé dans l'action C a d'abord consisté à étudier des micropolluants à l'échelle d'une station de traitement des eaux usées domestiques vraie grandeur, de type boues activées en aération prolongée (2900 équivalents-habitants), puis à proposer un modèle permettant de simuler le comportement des micropolluants. Très utilisée par les chercheurs et les ingénieurs dans le monde entier pour simuler le comportement de la demande chimique en oxygène (DCO) et de l'azote ammoniacal (NH_4) dans le procédé à boues activées, la modélisation dynamique permet d'explorer différents scénarii de fonctionnement et de déterminer la meilleure stratégie à adopter.

La démarche s'est appuyée sur deux volets expérimentaux :

- Les concentrations et rendements d'élimination ont été déterminés au cours de 8 campagnes de prélèvements entre février 2011 et février 2012. Différentes conditions de fonctionnement de la STEU (concentration en matières en suspension, durée de présence d'oxygène et température dans le bassin d'aération) ont été testées pour disposer des données nécessaires à la modélisation ;
- Le comportement des micropolluants a été étudié à l'aide d'un pilote placé en conditions contrôlées. Il s'agissait de mesurer la sorption et de comprendre le rôle de la présence des paramètres majeurs (présence ou absence de carbone biodégradable et/ou d'azote) sur les vitesses de biodégradation des micropolluants. Cette approche a permis de mieux simuler le comportement des micropolluants en lien avec l'élimination de la DCO et de l'azote.

Étude et Compréhension



Optimisation

STEU



Pilote



Analyses chimiques



Modélisation

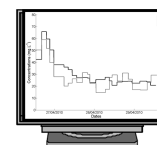


Schéma de la démarche associant mesures en STEU, en pilote, et modélisation dynamique

Analyses chimiques

Cinquante-trois micropolluants (dont certains sont des substances prioritaires) ont été recherchés : 11 métaux, 14 substances pharmaceutiques (bêtabloquants, antibiotiques, anti-inflammatoires), 19 HAP, 5 alkylphénols, 4 pesticides. Ces micropolluants ont été choisis à partir des données existantes, notamment des fréquences de quantification et niveaux de concentrations élevés dans les eaux usées et des valeurs de rendements très variables pour les 6 STEU boues activées étudiées dans le projet AMPERES. Des protocoles d'analyses robustes aux très faibles concentrations ont été mis en œuvre pour l'analyse des micropolluants dans les eaux et les boues par trois laboratoires reconnus pour leur expérience (LAMA d'Irstea Lyon, laboratoire EPOC-LPTC de l'Université Bordeaux 1, laboratoire d'analyse PAE du CIRSEE Suez Environnement). Pour les eaux, les analyses étaient menées séparément sur la phase dissoute et les matières en suspension (MES). Les performances des méthodes d'analyses ont été établies en termes de limite de quantification (quelques nanogrammes par litre), rendement d'extraction, répétabilité, reproductibilité, et précautions vis-à-vis des effets matrice (ex. : étalons internes, dopages en concentration connue).

Echantillonnage

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

Lors du conditionnement sur site, l'homogénéisation des échantillons moyens était assurée par un système de mélange mécanique continu conçu pour éviter la contamination (pale d'agitation en téflon). Lorsque cette étape est mal réalisée, elle engendre de fortes différences de concentration en MES dans les flacons destinés aux laboratoires induisant un biais lors de l'analyse de composés adsorbés sur les MES.

Flacons à destination des laboratoires (par point de prélèvement)



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



Echantillonneur automatique réfrigéré avec tuyau Téflon et flacon en verre

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

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

Des échantillons moyens journaliers ont été prélevés sur la STEU pour étudier les modifications inter-journalières de concentrations dans les eaux usées brutes et traitées. Des échantillons moyens 6 heures ont été prélevés pour étudier les variations intra-journalières, en vue de la modélisation dynamique.

Traitement des données

Les campagnes de mesure à l'échelle de la STEU ont permis de calculer les rendements d'élimination des micropolluants de la file 'eau' (notés R_w) et de la filière globale 'eau + boues' (notés R_T). Lors du calcul de rendements, des règles innovantes ont été utilisées consistant à prendre en compte l'incertitude associée aux résultats d'analyses. Le calcul des rendements d'élimination n'a pas été effectué lorsque les concentrations mesurées en micropolluants étaient inférieures ou proches des limites de quantification (LQ) car l'incertitude de mesure est alors trop élevée pour donner une valeur fiable du rendement.

Un bilan matière sur le procédé à boues activées (files eau et boues) a été réalisé de manière à déterminer le mécanisme moteur de l'élimination (sorption et/ou biodégradation) pour chaque micropolluant.

Modélisation

Suite à l'état de l'art sur les modèles applicables aux micropolluants en STEU réalisé par Pomiès et al. (2010, 2013), le modèle ASM1-MIP a été élaboré pour prédire le comportement des micropolluants étudiés dans le procédé à boues activées en aération prolongée. Pour chaque micropolluant, deux variables ont été utilisées : la concentration en micropolluant en phase dissoute (S_{mp}) et celle en phase

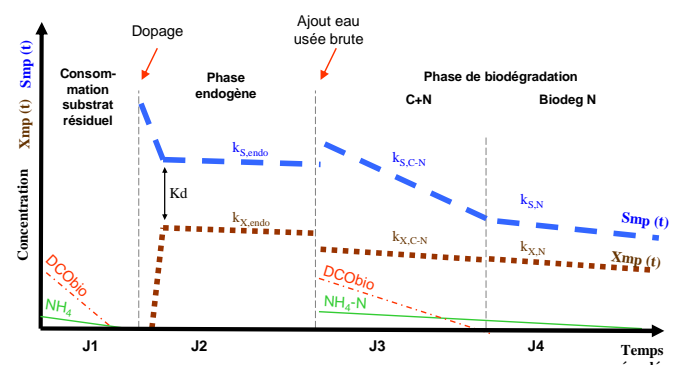
particulaire (X_{mp}). Ce modèle inclut des équations décrivant la sorption et la biodégradation des micropolluants pour différentes conditions d'oxydoréduction de la boue :

- La sorption des micropolluants dans les boues est décrite par l'état d'équilibre le coefficient de partition (K_d) défini comme le rapport entre X_{mp} et S_{mp} calculé au bout de 30 minutes après dopage ;
- La biodégradation est décrite par deux équations du pseudo premier ordre impliquant deux constantes de vitesse (dite cinétiques) : l'une pour la concentration dissoute ($k_{S,\dots}$), l'autre pour la concentration particulaire ($k_{X,\dots}$). Chacune implique 3 constantes cinétiques selon la présence ou l'absence de substrat carboné ou azoté afin de décrire les principales conditions rencontrées au sein d'un bassin d'aération. Des fonctions interrupteurs relient la vitesse de biodégradation en micropolluants aux concentrations des paramètres classiques (DCO , O_2 , NH_4^+ , NO_3^-) ;
- la volatilisation a été négligée pour les micropolluants étudiés.

Les paramètres du modèle ont été déterminés à l'aide de tests en pilote réalisés dans deux réacteurs de 200 L contenant des boues activées issues du bassin d'aération de la STEU étudiée, dopée en micropolluants. Le coefficient de sorption (K_d) est mesuré après dopage de la boue en micropolluants à une concentration d'une dizaine de $\mu\text{g/L}$ (J1).

Les paramètres cinétiques de biodégradation sont déterminés à partir de l'évolution des concentrations dans différentes conditions (J2 à J4).

Quatre campagnes ont été menées avec des concentrations initiales en boues de 3,9 à 7,7 g/L, et une température de 6 à 23°C.



Évolution des concentrations en micropolluants dans les phases dissoute (S_{mp}) et particulaire (X_{mp}) (pilote, 4 jours).

Principaux résultats

Concentrations et variabilité

Quarante-sept micropolluants ont été quantifiés au moins 3 fois dans les eaux usées brutes et traitées, et 50 micropolluants dans les boues. D'autres micropolluants ont été quantifiés moins de 3 fois : dans les eaux usées brutes et traitées (sélénium, benzo(a)pyrène, pérylène, indéno(c,d)pyrène, dibenzo(a,h+a,c)anthracène, benzo(g,h,i)pérylène), et dans les boues (bêtaxolol, métoprolol, NP1EC).

Dans les eaux usées brutes, les micropolluants présents aux plus fortes concentrations (dissous + particulaire) sont les métaux (plusieurs centaines de $\mu\text{g/L}$ pour l'aluminium et le fer, suivi du bore et du zinc avec environ 150 $\mu\text{g/L}$ en moyenne). Parmi les composés organiques, nous avons quantifié uniquement le paracétamol et l'ibuprofène à des concentrations moyennes supérieures à 10 $\mu\text{g/L}$. L'acétobutolol, l'aténolol, le diclofénac, le nonylphénol, les NP1EO et NP2EO, et le NP1EC ont été quantifiés à des concentrations proches de 1 $\mu\text{g/L}$. Toutes les autres substances organiques (médicaments, HAP, AKP) avaient une concentration moyenne inférieure à 0,5 $\mu\text{g/L}$. Les concentrations sont très variables (coefficient de variation $CV > 30\%$) pour la plupart des micropolluants. Seules les variations des concentrations de certains métaux (bore, titane, chrome, cuivre, zinc) restent faibles ($CV < 30\%$). Pour l'ibuprofène et le diclofénac, les concentrations mesurées en été étaient plus élevées qu'en hiver (facteur 1,5).

Nous avons observé que pour 5 micropolluants (bore, ibuprofène, phénanthrène, anthracène, fluorène), les concentrations étaient relativement constantes au cours de la journée (à l'incertitude près). Des modifications jour/nuit ont été observées pour quelques métaux (ex. cadmium, aluminium, zinc, plomb) et pour plusieurs micropolluants organiques (ex. propranolol, aténolol, bisoprolol, amitriptyline, diclofénac, nonylphénol, octylphénol, NP1EO et NP2EO).

Dans les eaux usées traitées, les micropolluants retrouvés aux plus fortes concentrations (phase dissoute) sont les métaux avec le bore (environ 100 µg/L) suivi du zinc (24 µg/L), le NP1EC (environ 1 µg/L), le diclofénac et la roxithromycine (environ 0,5 µg/L). L'élimination par le procédé à boues activées est effective et les variations des concentrations sont généralement faibles (CV < 30%) en raison de l'effet tampon du bassin d'aération.

Dans les boues, on retrouve des métaux (de 1 µg/g en moyenne pour le cadmium à plusieurs centaines de µg/g pour le titane, le cuivre, le zinc, le fer et l'aluminium), des AKP (notamment NP1EO et NP2EO, environ 1 µg/g), des médicaments (propranolol, diclofénac, fluoxétine, roxithromycine, environ 100 ng/g) et des HAP (phénanthrène, pyrène, environ 100 ng/g). Les teneurs en micropolluants dans les boues ont peu varié au cours des 8 campagnes et sont peu influencées par les conditions de fonctionnement de la STEU.

Au cours de l'étude, les rendements d'élimination étaient relativement constants pour la majorité des micropolluants étudiés (CV < 10 %) ; néanmoins les rendements sont plus variables pour 11 micropolluants (titane, chrome, bisoprolol, métoprolol, propranolol, amitriptyline, diclofénac, bromazépam, fluoxétine, acénaphthylène et NP2EO). Cela implique que les performances d'élimination ont été peu influencées par les variations des concentrations dans les eaux usées brutes et les modifications des conditions de fonctionnement de la STEU (température, concentration en MES et temps de présence d'oxygène dans le bassin d'aération).

Efficacités de traitement

Nous avons déterminé les gammes de rendement d'élimination des micropolluants de la phase eau, et les principaux processus impliqués. Ces résultats sont synthétisés dans le tableau présenté ci-après.

Les métaux (sauf le bore) et HAP comportant au moins 4 cycles aromatiques (sauf fluoranthène et 2,1 benzonaphthothiophène) sont éliminés par transfert dans les boues ; ces substances sont déjà adsorbées aux MES dans les eaux usées brutes. Le paracétamol, l'acétobutolol, l'ibuprofène, l'aténolol, le bromazépam, le dibenzothiophène, le fluorène et le NP2EO sont principalement biodégradés. L'amitriptyline, la fluoxétine, le 2,1 benzonaphthothiophène, le fluoranthène, le phénanthrène, l'anthracène, l'acénaphthène, le dibenzo(a,h+a,c)anthracène, le nonylphénol, l'octylphénol et le NP1EO sont concernés à la fois par sorption et par la biodégradation. Le NP1EC, le bore et le diclofénac sont retrouvés dans les eaux usées traitées à plus de 70 % du flux d'entrée.

Gamme de rendements d'élimination R_w indiqués par code couleur

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

Processus responsable de l'élimination :

- : processus d'élimination majoritaire ;
- (●) : processus d'élimination existant (mais minoritaire)

Gamme de rendement d'élimination R_w		Adsorption (= transfert dans les boues)	Biodégradation (= disparition de la molécule mère)	Production (= produit de l'oxydation biologique)
Métaux (11)	Al, Fe, Cu, Cd, Pb	●		
	Ti, Cr, Ni, Zn	●		
	B	●		
Composés pharmaceutiques (14)	ACE ^a , ATE, BET, IBP, PARA		●	
	AMITR, FLX	●	●	
	BZP		●	
	BIS, MET, SMX, DCL, ROX ^a		●	
	PROP	●	●	
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (19)	BaA, Chrys +Triph, BbF+BkF+BjF, BeP	●		
	2,1 BNT, Fluo ^a	●	●	
	Pyr	●		
	Phe ^a , An ^a , Acé, DacA + DahA	●	●	
	DBT, Fluorène ^a		●	
	Acy	●		
Alkylphénols (5)	4-t-OP, NP1EO	●	●	
	4-NP	(●)	●	
	NP2EO	●	●	
	NP1EC			●
Pesticides (4)	SIM ^b , ATR ^b , DIU ^b , ISO ^b	(●)	(●)	

^a : substances susceptible de se volatiliser en plus de la biodégradation

^b : information rapportée du projet AMPERES (non déterminé dans ARMISTIQ car moins de 3 valeurs)
 R_w non calculable pour : Se (métal), BET (pharmaceutiques), BaP, PER, N, IP, BP (HAP).

Paramètres de sorption et de biodégradation

Les mécanismes de sorption et de biodégradation ont été étudiés finement pour comprendre, simuler et optimiser l'élimination des micropolluants dans le procédé à boues activées en aération prolongée.

Les pesticides et les composés pharmaceutiques ont un potentiel de sorption faible ($K_d < 1$ L/gMES) à l'exception de l'amitriptyline et de la fluoxétine. Les HAP et AKP étudiés ont un potentiel de sorption très élevé ($K_d > 10$ L/gMES). Nous avons montré que les valeurs de K_d sont indépendantes de l'état d'oxydation de la boue (aérobie ou anoxie), de la concentration en MES et de la température dans le bassin d'aération.

Quatre substances pharmaceutiques sont très biodégradables (paracétamol, ibuprofène, acébutolol et aténolol) et sont caractérisées par des constantes cinétiques élevées (> 2 L/gMES/jour). Quatre autres substances sont biodégradées de manière partielle (bisoprolol, métoprolol, sulfaméthoxazole,

nonylphénol) avec des constantes cinétiques voisines de 1 L/gMES/jour. Enfin, deux substances sont faiblement biodégradées et ont une constante cinétique < 1 L/gMES/jour (bromazépam, diclofénac). Nous n'avons pas pu déterminer les paramètres de biodégradation pour les autres substances dopées en raison des très faibles variations de concentrations observées dans les réacteurs fermés.

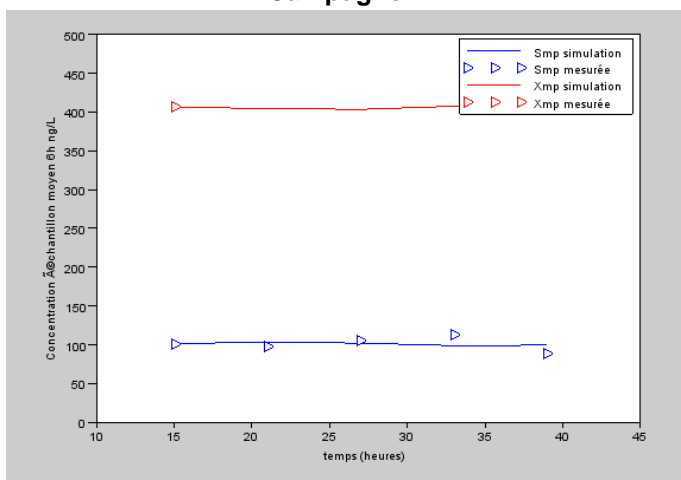
Nous avons démontré que la phase dissoute (S_{mp}) est en priorité biodégradée par les bactéries (i.e. la sorption est un frein à la biodégradation). La biodégradation est essentiellement réalisée en aérobie et en présence simultanée de carbone biodégradable et d'azote ammoniacal. En condition endogène, la biodégradation est très faible, suggérant que la dégradation sans croissance de biomasse (cométabolisme) est prépondérante sur la biodégradation directe.

L'augmentation de la température dans le bassin d'aération favorise la biodégradation uniquement pour le métoprolol, l'ibuprofène, le diclofénac et le bromazépam, avec des constantes cinétiques multipliées par un facteur 2 à 3 pour une augmentation de 6 à 13°C.

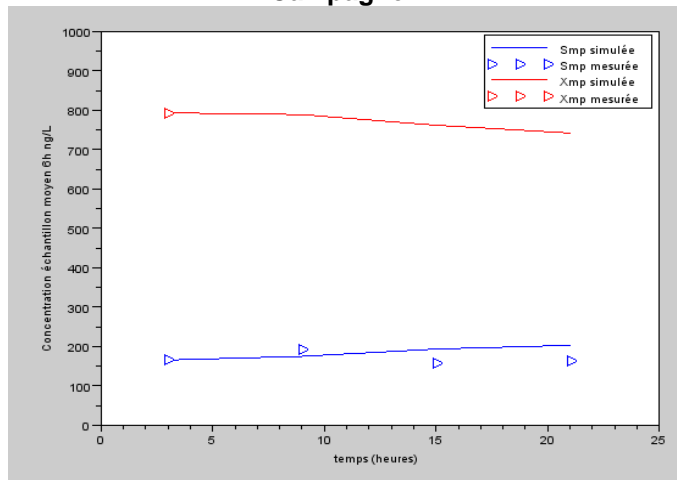
Simulations

Les variations de concentrations des micropolluants dans les eaux usées traitées (S_{mp}) ont été simulées avec succès par le modèle, à partir des concentrations mesurées en entrée de la STEU, pour un grand nombre de micropolluants (ex. du propranolol dans les graphiques suivants).

Campagne 1



Campagne 2



Evolution des concentrations en propranolol dans le bassin d'aération lors des campagnes de mesure. Valeurs simulées en trait continu, et valeurs mesurées sous forme de triangle ; phase dissoute S_{mp} en bleu et phase particulaire X_{mp} en rouge (boues du bassin d'aération)

L'application du modèle a permis d'évaluer la marge d'optimisation pour l'élimination des micropolluants à l'aide du procédé boues activées en aération prolongée.

- Pour améliorer l'élimination des micropolluants il est nécessaire de viser une concentration faible en MES et en azote ammoniacal dans l'eau traitée. Pour les installations disposant d'ammonium dans le rejet, une durée de présence d'oxygène plus importante permettrait d'atteindre 5 à 8 unités de rendements pour les micropolluants bien éliminés (R_w compris entre 70 et 90%), et 10 à 15 unités de rendements pour les micropolluants partiellement éliminés (R_w de 30 à 70%) ;
- Pour les installations ayant déjà une faible concentration en ammonium dans l'eau traitée, la marge d'optimisation est réduite et ne concerne que quelques micropolluants adsorbables ou biodégradables. L'augmentation de la température entraînerait une augmentation du rendement d'élimination de quelques pourcents seulement pour quelques micropolluants (ibuprofène, paracétamol, métoprolol, diclofénac). L'augmentation de la concentration en MES dans le bassin d'aération (de 3,6 à 7,7 g/L) conduirait à une faible augmentation du rendement d'élimination (de 93 à 95% pour l'ibuprofène et de 77 à 83% pour le métoprolol). L'aération, au-delà de la durée nécessaire au traitement du carbone et de l'ammonium, conduirait à une très faible augmentation du rendement d'élimination.

Perspectives

Les perspectives de ce travail concernent la prise en compte de la dynamique de sorption et de désorption pour à terme pouvoir utiliser le modèle aux conditions dynamiques (ex. temps de pluie). La précision des valeurs de vitesses de biodégradation des micropolluants peut être améliorée en augmentant le nombre de données par phase (endogène, avec carbone et/ou azote ammoniacal). L'utilisation des techniques d'investigation telles que l'analyse des produits de dégradation, et/ou le marquage isotopique, permettrait de préciser les voies métaboliques impliquées dans la biodégradation.

La caractérisation des concentrations dans les eaux usées brutes reste à documenter plus finement, notamment en lien avec leurs origines (strictement domestiques et donc selon les usages des particuliers et leurs rythmes de vie en temps sec), ou par temps de pluie ou mixtes en fonction des types d'industriels ou artisans raccordés).

La validation et le développement du modèle passe par une application de la démarche développée dans le cadre de ce travail à d'autres configurations et procédés (notamment en bioréacteur à membranes, ou boues activées fonctionnant par nitrification/dénitrification simultanée). A terme, un modèle global du comportement des micropolluants applicable à différents procédés secondaires et tertiaires (ex. oxydation chimique) permettrait d'intégrer toutes ces connaissances.

SOMMAIRE

1. Contexte et objectifs	16
2. Principaux mécanismes et équations associées	16
2.1. Sorption	17
2.2. Biodégradation.....	17
3. Démarche expérimentale pour décrire l'élimination de micropolluants.....	19
3.1. STEU étudiée	20
3.2. Campagnes de mesures sur la STEU.....	21
3.2.1. Stratégie d'échantillonnage.....	21
3.2.2. Liste des paramètres analysés	21
3.3. Mesures réalisées en pilote	22
3.3.1. Démarche expérimentale	22
3.3.2. Description des différentes phases	23
3.4. Méthodologies et outils de prélèvements	24
3.4.1. Chaîne de prélèvement/conditionnement.....	24
3.4.2. Méthodes d'analyses chimiques	26
3.4.3. Traitement des données	28
4. Variabilité des concentrations et élimination des micropolluants (STEU).....	29
4.1. Evolution des concentrations dans les eaux usées et les boues	30
4.1.1. Concentrations dans les eaux usées et les boues au cours d'une période d'un an	30
4.1.2. Variabilité intra-journalière des concentrations et flux de micropolluants.....	33
4.2. Evolution des rendements d'élimination.....	33
5. Détermination des paramètres de sorption et de biodégradation (pilote).....	36
5.1. Détermination des coefficients de partition (Kd).....	36
5.2. Détermination des constantes cinétiques de biodégradation.....	38
6. Modélisation dynamique.....	41
6.1. Démarche de calage.....	41
6.1.1. Régime stationnaire (initialisation)	41
6.1.2. Régime dynamique	42
6.1.3. Critère d'appréciation de la qualité d'une simulation.....	42
6.2. Simulation des concentrations en micropolluants en sortie de STEU.....	43
6.3. Paramétrage obtenu après calage.....	45
6.4. Simulations prédictives	48
6.4.1. Influence de la température	49
6.4.2. Influence de la concentration en MES du bassin d'aération.....	49
6.4.3. Influence de la durée de présence d'oxygène.....	50
7. Conclusion et perspectives	51
8. Glossaire.....	55

9. Sigles & Abréviations	56
10. Bibliographie	60
11. Table des illustrations	62
11.1. Figures.....	62
11.2. Tableaux.....	63
12. ANNEXE 1 : Méthodes d'analyse et limites de quantification des micropolluants étudiés	64
13. ANNEXE 2 : Règles de calcul des rendements	66
14. Remerciements	68

1. Contexte et objectifs

Bien que les procédés d'épuration ne soient pas conçus pour cet objectif, de nombreux micropolluants sont éliminés de l'eau à plus de 70% par les traitements biologiques secondaires (Choubert *et al.*, 2011 ; Soulier *et al.*, 2011). Malgré cela, certaines substances (dont certaines substances prioritaires et des pharmaceutiques) sont quantifiées dans les eaux traitées à des concentrations significatives ($> 1 \mu\text{g/L}$), soit à cause de concentrations élevées dans les eaux usées brutes, soit à cause d'une élimination faible due à leurs propriétés physico-chimiques (ex. substances hydrophiles et peu adsorbables, substances faiblement biodégradables).

L'objectif général de l'action C du projet ARMISTIQ est d'intensifier l'élimination des micropolluants au sein des procédés secondaires. Cet objectif technique nécessite d'améliorer la compréhension des processus de sorption et de biodégradation, et des vitesses associées, ceci pour les différentes conditions rencontrées en réacteur de station d'épuration des eaux usées (STEU).

Cette étude porte sur la filière de traitement à cultures libres la plus répandue en France, à savoir le procédé à boues activées en aération prolongée assurant l'élimination des pollutions carbonée et azotée par voie biologique. L'originalité de l'approche proposée est qu'elle couple des mesures à la fois sur une STEU vraie grandeur et en pilote en conditions contrôlées. Le but de cette double approche est de comprendre l'influence des conditions locales (présence et type de substrat biodégradable) et celles des conditions de fonctionnement de la STEU (température, concentration en matières en suspension, et durée de présence d'oxygène dans le bassin d'aération) sur l'élimination des micropolluants ciblés.

Les 53 substances ciblées ont été choisies selon les conclusions du projet AMPERES (Choubert *et al.*, 2011; Soulier *et al.*, 2011) (Tableau 3). L'intensification de l'élimination est possible pour celles qui sont partiellement éliminées, c'est-à-dire biodégradées et/ou transférées dans les boues. Il s'agit notamment de substances pharmaceutiques (bêtabloquants, antibiotiques, anti-inflammatoires), et de certaines substances prioritaires telles que des alkylphénols (AKP), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des métaux.

La première étape du travail a consisté à recenser et expliciter les mécanismes d'élimination auxquels peuvent être soumis les micropolluants ciblés : sorption et dégradation. Une recherche approfondie dans la littérature scientifique a permis de faire le bilan des modèles déjà présents dans la littérature ainsi que des protocoles expérimentaux utilisés pour déterminer les paramètres de modélisation. Ce travail a fait l'objet du livrable ARMISTIQ C1 (Pomiès *et al.*, 2010) et d'un article scientifique (Pomiès *et al.*, 2013).

A partir de cet état de l'art, un modèle dynamique paramétrable a été établi. Le modèle choisi permet de combler les lacunes de modélisation mises en évidence par la recherche bibliographique, tout en conservant un formalisme simple. Les équations ainsi que la stratégie expérimentale innovante mise en place pour évaluer les valeurs des paramètres (notamment les coefficients de partition et les constantes cinétiques de biodégradation) sont présentées dans la première partie de ce document. Ensuite, nous présentons les résultats des campagnes de mesures menées à l'échelle de la STEU et en pilote. Enfin, nous discutons des résultats de simulation ainsi que des capacités du modèle à prédire les concentrations en micropolluants dans les eaux usées traitées et les boues.

2. Principaux mécanismes et équations associées

Le modèle proposé, nommé "ASM1-MIP", prédit le comportement des micropolluants dans le procédé à boues activées. Il a été élaboré à partir du modèle Activated Sludge Model N°1 ASM1 (Henze *et al.*, 1987). Très largement utilisé par les chercheurs et les praticiens (Hauduc *et al.*, 2009), ce modèle simule la conversion biologique de la demande chimique en oxygène (DCO) et de l'azote ammoniacal (NH_4^+) à partir de la prédiction de la vitesse des processus de croissance et décès de biomasses hétérotrophe et autotrophe en aérobie et en anoxie. Ce modèle tient compte de l'impact de la température sur l'oxygène à saturation et sur les cinétiques biologiques (lois d'Arrhenius). L'hydraulique est simulée par un réacteur parfaitement mélangé et la décantation avec un modèle point (réacteur de volume nul, séparation des particules considéré parfaite) non réactif (pas de réactions au sein du clarificateur).

Afin d'inclure la prédiction de l'élimination des micropolluants, nous avons ajouté au sein d'ASM1 des processus qui décrivent les mécanismes de sorption et de biodégradation de micropolluants. Nous avons négligé la volatilisation compte-tenu de la très faible volatilité des molécules sélectionnées.

Deux variables ont été utilisées : la concentration en micropolluant en phase dissoute (S_{mp}) et la concentration en micropolluant en phase particulaire (X_{mp}). Nous avons établi le choix d'équations à partir des conclusions de l'analyse critique des modèles existants dans la littérature (Pomiès et al., 2013). Les deux paragraphes suivants décrivent les équations choisies pour modéliser la sorption et la biodégradation et synthétisent les différents processus de biodégradation.

2.1. Sorption

Pour la sorption, nous avons retenu le coefficient de partition, qui décrit le rapport entre la concentration en micropolluants en phase dissoute (notée S_{mp}) et en phase particulaire (notée X_{mp}). Nous supposons dans nos expérimentations que ce coefficient est obtenu à l'état d'équilibre. En effet, cet équilibre s'établit rapidement après un dopage (Wang et Grady, 1995).

$$K_d = \frac{X_{mp}}{S_{mp}} \frac{MES}{MES}$$

avec K_d : coefficient de partition (L/gMES) ;
 X_{mp} : concentration en micropolluant dans la phase particulaire ($\mu\text{g/L}$) ;
 S_{mp} : concentration en micropolluant dans la phase dissoute ($\mu\text{g/L}$) ;
MES : concentration en matières en suspension (gMES/L).

Des valeurs du coefficient de partition K_d sont disponibles dans la littérature pour certains micropolluants. Cependant les valeurs diffèrent suivant les références bibliographiques, essentiellement à cause des protocoles de mesure réalisés dans des conditions différentes selon les auteurs. De plus, pour de nombreux micropolluants, il n'y a pas de valeurs disponibles. Pour évaluer ce paramètre pour les micropolluants étudiés nous avons élaboré et appliqué une stratégie expérimentale présentée dans le paragraphe 3.

2.2. Biodégradation

La biodégradation est décrite par deux équations du pseudo premier ordre (Schwarzenbach et al., 2003; Joss et al., 2005) (Tableau 1) impliquant deux constantes de vitesse (dite cinétiques) : l'une pour la concentration dissoute (k_S, \dots), l'autre pour la concentration particulaire (k_X, \dots). De plus, afin de décrire les principales conditions rencontrées au sein d'un bassin d'aération, nous considérons trois valeurs pour les constantes cinétiques selon la présence ou l'absence de substrat carboné ou azoté :

- la première en l'absence de substrat facilement biodégradable (état endogène des boues biologiques) notées $k_{S,endo}$ et $k_{X,endo}$;
- la seconde en présence de substrats biodégradables carboné (C) et azoté (N) (notées $k_{S,C-N}$ et $k_{X,C-N}$) ;
- la troisième en présence de substrat azoté seul (notées $k_{S,N}$ et $k_{S,N}$).

Etant donné que l'apport en oxygène est séquencée en boues activées aération prolongée (en général de 8 à 14 heures par jour), les vitesses de biodégradation sont différenciées selon la présence ou l'absence d'oxygène en utilisant des constantes cinétiques différentes. Les constantes précédemment citées sont donc différenciées en condition aérobie en mentionnant l'indice Ox ($k_{S,endo,Ox}$, $k_{X,endo,Ox}$; $k_{S,C-N,Ox}$, $k_{X,C-N,Ox}$; $k_{S,N,Ox}$, $k_{X,N,Ox}$) et en anoxie en mentionnant l'indice Ax ($k_{S,enco,Ax}$, $k_{X,endo,Ax}$; $k_{S,C-N,Ax}$ et $k_{X,C-N,Ax}$; $k_{S,N,Ax}$, $k_{X,N,Ax}$).

Nous avons choisi de différencier la biodégradation en présence de substrats carboné et azoté d'une part, et en présence de substrat azoté seul d'autre part. Ces deux conditions permettent de mieux décrire le processus de cométabolisme entrant en jeu. Le cométabolisme traduit la biodégradation d'un micropolluant sans que ce micropolluant soit lui-même une source de carbone et d'azote pour la biomasse. Il y a donc nécessairement présence d'un co-substrat pour permettre la croissance bactérienne. La biodégradation du micropolluant provient de la capacité de certaines enzymes, produites par les bactéries, à dégrader plusieurs substrats. Le formalisme de Criddle (1993), habituellement utilisé, différencie la biodégradation en conditions endogènes et en présence d'un co-substrat facilement dégradables carboné. Le formalisme que nous avons choisi, plus simple que le

formalisme de Criddle (1993), permet de différencier le processus de cométabolisme associé à une action des bactéries hétérotrophes et autotrophes (présence de substrat C et N) ou à une action des bactéries autotrophes seules (présence substrat N seulement).

Les processus associés aux macropolluants et aux micropolluants sont donc traduits par 12 équations qui sont présentées dans le Tableau 1. La démarche expérimentale proposée vise notamment à déterminer pour chaque micropolluant le(s) processus prépondérant(s) ; la matrice des processus associée à chaque micropolluant pourra ainsi être simplifiée.

Tableau 1 : Représentation matricielle du modèle choisi pour représenter la biodégradation des micropolluants en STEU

Conditions de biodégradation		S_{mp}	X_{mp}	Vitesse de biodégradation ($g/m^3/j$)
Aérobie	Présence de substrat biodégradable	-1		$k_{S,C-N,Ox} \times S_{mp} \times MES \times \left(\frac{S_O}{S_O + K_{O_2,OHO}} \right) \times \left(\frac{S_B}{S_B + K_1} \right)$
	Présence de substrat N seulement	-1		$k_{S,N,Ox} \times S_{mp} \times MES \times \left(\frac{S_O}{S_O + K_{O_2,OHO}} \right) \times \left(\frac{S_{NHx}}{S_{NHx} + K_{NHx,ANO}} \right) \times \left(\frac{K_1}{S_B + K_1} \right)$
	Absence de substrat biodégradable	-1		$k_{S,endo,Ox} \times S_{mp} \times MES \times \left(\frac{S_O}{S_O + K_{O_2,OHO}} \right) \times \left(\frac{K_1}{S_B + K_1} \right) \times \left(\frac{K_2}{S_{NHx,ANO} + K_2} \right)$
Anoxie	Présence de substrat biodégradable	-1		$k_{S,C-N,Ax} \times S_{mp} \times MES \times \left(\frac{S_{NOx}}{S_{NOx} + K_{NOx,OHO}} \right) \times \left(\frac{S_B}{S_B + K_1} \right) \times \left(\frac{K_{O_2,OHO}}{S_O + K_{O_2,OHO}} \right)$
	Présence de substrat N seulement	-1		$k_{S,N,Ax} \times S_{mp} \times MES \times \left(\frac{S_{NOx}}{S_{NOx} + K_{NOx,OHO}} \right) \times \left(\frac{S_{NHx}}{S_{NHx} + K_{NHx,ANO}} \right) \times \left(\frac{K_{O_2,OHO}}{S_O + K_{O_2,OHO}} \right) \times \left(\frac{K_1}{S_B + K_1} \right)$
	Absence de substrat biodégradable	-1		$k_{S,endo,Ax} \times S_{mp} \times MES \times \left(\frac{S_{NOx}}{S_{NOx} + K_{NOx,OHO}} \right) \times \left(\frac{K_{O_2,OHO}}{K_{O_2,OHO} + S_O} \right) \times \left(\frac{K_1}{K_1 + S_B} \right) \times \left(\frac{K_2}{K_2 + S_{NHx}} \right)$
Aérobie	Présence de substrat biodégradable		-1	$k_{X,C-N,Ox} \times X_{mp} \times MES \times \left(\frac{S_O}{S_O + K_{O_2,OHO}} \right) \times \left(\frac{S_B}{S_B + K_1} \right)$
	Présence de substrat N seulement		-1	$k_{X,N,Ox} \times X_{mp} \times MES \times \left(\frac{S_O}{S_O + K_{O_2,OHO}} \right) \times \left(\frac{S_{NHx}}{S_{NHx} + K_{NHx,ANO}} \right) \times \left(\frac{K_1}{S_B + K_1} \right)$
	Absence de substrat biodégradable		-1	$k_{X,endo,Ox} \times X_{mp} \times MES \times \left(\frac{S_O}{S_O + K_{O_2,OHO}} \right) \times \left(\frac{K_1}{S_B + K_1} \right) \times \left(\frac{K_2}{S_{NHx} + K_2} \right)$
Anoxie	Présence de substrat biodégradable		-1	$k_{X,C-N,Ax} \times X_{mp} \times MES \times \left(\frac{S_{NOx}}{S_{NOx} + K_{NOx,OHO}} \right) \times \left(\frac{S_B}{S_B + K_1} \right) \times \left(\frac{K_{O_2,OHO}}{S_O + K_{O_2,OHO}} \right)$
	Présence de substrat N seulement		-1	$k_{X,N,Ax} \times X_{mp} \times MES \times \left(\frac{S_{NOx}}{S_{NOx} + K_{NOx,OHO}} \right) \times \left(\frac{S_{NHx}}{S_{NHx} + K_{NHx,ANO}} \right) \times \left(\frac{K_{O_2,OHO}}{S_O + K_{O_2,OHO}} \right) \times \left(\frac{K_1}{S_B + K_1} \right)$
	Absence de substrat biodégradable		-1	$k_{X,endo,Ax} \times X_{mp} \times MES \times \left(\frac{S_{NOx}}{S_{NOx} + K_{NOx,OHO}} \right) \times \left(\frac{K_{O_2,OHO}}{K_{O_2,OHO} + S_O} \right) \times \left(\frac{K_1}{K_1 + S_B} \right) \times \left(\frac{K_2}{K_2 + S_{NHx}} \right)$

Avec S_o : concentration en oxygène dissous ; $K_{O_2,OHO}$: constante de demi-saturation en oxygène pour la biomasse hétérotrophe ; S_{NHx} : concentration en ammonium ; $K_{NHx,ANO}$: constante de demi-saturation en ammonium pour la biomasse autotrophe ; S_{NOx} : concentration en nitrates et nitrites ; $K_{NOx,OHO}$: Constante de demi-saturation en nitrates et nitrites pour la biomasse hétérotrophe ; S_B : concentration en DCO soluble biodégradable ; K_1 , K_2 : Constantes de demi-saturation pour la biomasse hétérotrophe.

Dans la littérature, peu de valeurs de constantes cinétiques sont disponibles. Les valeurs de $k_{S,C-N}$ disponibles concernent notamment des composés pharmaceutiques. Cependant, les protocoles de mesure ne sont pas homogènes et conduisent à des gammes étendues de valeurs publiées. Peu de valeurs sont disponibles dans la littérature pour les conditions endogènes (aérobie ou anoxie), en présence d'azote seulement dans la phase dissoute, et également de façon générale dans la phase particulaire ($k_{S,endo}$, $k_{X,endo}$, $k_{X,C-N}$, $k_{S,N}$ et $k_{X,N}$). Ces constantes sont pourtant essentielles, dans la mesure où elles décrivent la biodégradation des micropolluants pour chaque condition se déroulant au sein d'un procédé à boues activées en aération prolongée. Pour évaluer ces paramètres, nous avons donc élaboré et appliqué une stratégie expérimentale spécifique, que nous exposons dans le paragraphe 3.

3. Démarche expérimentale pour décrire l'élimination de micropolluants

Une démarche expérimentale originale a été mise en place pour décrire précisément les performances d'élimination des micropolluants d'un procédé à boues activées en aération prolongée. Pour cela, nous avons étudié l'élimination des micropolluants à deux échelles : l'échelle taille réelle (STEU) et l'échelle pilote (Figure 1). De plus, un suivi approfondi des concentrations en macropolluants, ainsi que des conditions de fonctionnement de la STEU, a été mené en sus des analyses des micropolluants. Nous avons travaillé sur la même installation à boues activées en aération prolongée au cours de la période février 2011 - février 2012.

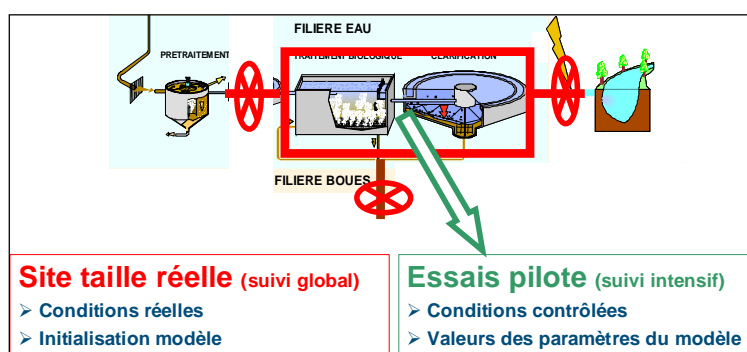


Figure 1 : Représentation schématique des différents types de campagnes de mesures

Les campagnes de mesure à l'échelle de la STEU ont permis de réaliser des bilans matières et de calculer les rendements d'élimination des micropolluants de la file eau (R_W) et de la filière globale (eau + boues) (R_T). Au total, nous avons réalisé 8 bilans matières. Au cours de la période d'étude, les conditions de fonctionnement de la STEU ont varié (température et concentration en matières en suspensions [MES], durée de présence d'oxygène dans le bassin d'aération) (Tableau 2).

Nos résultats ont permis d'évaluer l'influence des variations des conditions de fonctionnement de la STEU sur l'élimination des micropolluants. De plus, ces campagnes ont permis d'évaluer la variation temporelle des concentrations et des flux de micropolluants dans les eaux usées brutes. Nous avons étudié les variations intra-journalières et les variations saisonnières.

Tableau 2 : Dates et conditions moyennes de fonctionnement lors des 8 campagnes de mesures

Code campagne	Date	Température bassin aération (°C)	MES bassin d'aération (g/L)	Durée présence d'oxygène (h/j)	STEU		Pilote
					Ech. moyen 24h	Ech. moyen 6h	
ACA1-S1	08-févr-11	9	6,8	6,8	X		
ACA1-P1	21/22-mars-11	12	5,1	8,0	X	X	X
ACA1-S2	17-mai-11	18	5,9	6,5	X		
ACA1-P2	27-juin-11	23	7,7	7,3	X	X	X
ACA1-S3	17-oct-11	17	3,6	11,1	X		
ACA1-P3	21-nov-11	13	4,1	10,8	X	X	X
ACA1-S4	10-janv-12	11	4,7	10,6	X		
ACA1-P4	13/14-févr-12	6	4,2	na	X	X	X

na : donnée non mesurée ; X : prélèvement effectué

L'objectif des mesures en pilote était de discriminer les mécanismes impliqués dans l'élimination des micropolluants ciblés (biodégradation, adsorption) et de quantifier les vitesses d'élimination associées (constantes cinétiques). Nous avons réalisé ces mesures à 4 reprises, en réacteurs fermés (sans apport d'eau en continu) dans des conditions contrôlées associées à chaque campagne (température, concentration en MES).

3.1. STEU étudiée

La STEU choisie (site Dw) est une installation d'une capacité nominale de 2900 EH constituée d'une étape de prétraitement, d'un bassin biologique aéré par intermittence par une brosse, et d'un décanteur secondaire. Elle est située en périphérie de l'agglomération lyonnaise. Le traitement du carbone et de l'azote est réalisé par un procédé à boues activées aération prolongée (Figure 2). Son bon fonctionnement vis-à-vis de l'élimination des paramètres majeurs a été vérifié au préalable. Le réseau est court (2,5 km) et séparatif (pas de dilution observée lors des temps de pluie). La disposition des ouvrages garantit la faisabilité de l'échantillonnage (accès aux points de prélèvements, faisabilité de la mesure des débits). Enfin, les concentrations en micropolluants dans les eaux usées brutes qu'elle reçoit sont comprises dans la gamme des concentrations mesurées dans le cadre du projet AMPERES (Coquery et al., 2011 ; Soulier et al., 2011).



Figure 2 : Photographie de la STEU étudiée (site Dw)

Les prélèvements effectués sur la STEU ont montré que le procédé fonctionnait à un temps de séjour des boues proche de 50 jours et un temps de séjour hydraulique de 4 jours. La concentration en MES dans le bioréacteur a varié entre 3,9 et 7,7 g/L selon les campagnes. La charge massique était en moyenne de $C_m = 0,024 \pm 0.013$ kg DBO₅ / kg MVS / j et la charge volumique en azote de $C_v(N) = 30 \pm 12$ gNTK/m³/j (n=8) ; ce qui correspond à la gamme de l'aération prolongée pour le procédé à boues activées ($C_m < 0,1$ kg DBO₅ / kgMVS / j).

3.2. Campagnes de mesures sur la STEU

3.2.1. Stratégie d'échantillonnage

Lors des campagnes de mesure sur la STEU, nous avons collecté deux types d'échantillons (Cf. Tableau 2) : (i) des échantillons moyens 24 h pour réaliser des bilans matière sur 24h et (ii) des échantillons moyens 6 h pour étudier la variabilité des concentrations et des flux de micropolluants dans les eaux usées brutes au cours de la journée.

3.2.1.1. Echantillons moyens 24 h

Lors des 8 campagnes, les eaux usées brutes et traitées ont été prélevées de façon à reconstituer des échantillons moyens 24 h proportionnels au débit. La boue du bassin d'aération a été prélevée sous la forme d'un échantillon ponctuel pendant une période d'aération (15 min après mise en marche de l'aérateur). Tous les prélèvements et toutes les mesures ont été effectués à l'aide du matériel d'Irstea. Le débit des eaux usées traitées était mesuré à l'aide d'un débitmètre bulle à bulle ISCO connu pour être plus fiable que les débitmètres à ultrasons utilisés pour l'autosurveillance. Le débit d'entrée était mesuré de manière indirecte : un capteur de hauteur placé en amont du dégrilleur détectait les démarrages de la pompe de relevage des eaux usées brutes.

3.2.1.2. Echantillons moyens 6 h

Lors de 4 de ces campagnes de mesure, les eaux usées brutes et traitées ont été prélevées sous forme de 4 échantillons moyens 6 h consécutifs constitués proportionnellement au débit. L'objectif initial était de prélever les eaux usées de minuit à minuit, ce qui a été réalisé pour ACA1-P2 et P3. Pour ACA1-P1 les prélèvements ont été effectués de 12h à 0h et de 9h à 21h le lendemain ; et pour ACA1-P4, de 12h à 12h (midi à midi). Pour ces deux campagnes, des bouchages inopinés ou le gel des tuyaux de prélèvements nous ont contraints à décaler les horaires des prélèvements.

3.2.2. Liste des paramètres analysés

Les micropolluants ont été analysés dans les fractions dissoute et particulaire des eaux usées brutes, la fraction dissoute des eaux usées traitées et la fraction particulaire de la boue. Les informations sur le choix des micropolluants, ainsi que sur les méthodes de pré-traitement des échantillons et d'analyse (macropolluants et micropolluants) sont présentées au paragraphe 3.4.2. Ces travaux ont également fait l'objet de la détermination des paramètres majeurs suivants :

- Pour les échantillons d'eaux usées brutes et d'eaux usées traitées :

MES (matières en suspension), MVS (matières volatiles en suspension), DCO (demande chimique en oxygène), DCO_{filtrée} (demande chimique en oxygène après filtration), DBO₅ (demande biologique en oxygène), NTK (azote organique), NH₄ (azote ammoniacal), NO₃ (nitrates), NO₂ (nitrites), COD (carbone organique dissous), COT (carbone organique total), P_{tot} (phosphore total), PO₄ (orthophosphates) ;

- Pour les échantillons de boues (boues bassin et boues recirculées) : MES, MVS, P_{tot}.

Le bilan complet de la STEU sur le phosphore est un moyen d'évaluer l'âge des boues. L'analyse de la DCO, DCO_{filtrée}, DCO_{coagulée/filtrée} et DBO₅ est nécessaire à la détermination du fractionnement de la matière organique dans les eaux usées brutes. Cela donne accès aux variables impliquées dans les équations du modèle ASM1 (Activated sludge model). Afin de caractériser le fonctionnement du clarificateur, nous avons aussi mesuré la concentration en MES des boues recirculées (correspondant au fond du clarificateur) et la hauteur du voile de boues. Pour les eaux usées brutes, nous avons mesuré la DBO_{ultime} par le système de pressostats (Oxytop WTW), avec ajout d'allylthiourée (Gillot et Choubert, 2010).

La concentration en oxygène et la température dans le bassin d'aération ont été mesurées et enregistrées tout au long des campagnes de mesures (pas de temps de mesure : 1 min). Les données de concentration en oxygène dans le bassin apportent en effet une information supplémentaire par rapport aux horaires de fonctionnement de l'aération (fonctionnement basé sur horloge à plots) : la durée de présence effective d'oxygène dans l'eau peut être différente de la durée de fonctionnement de l'aération, notamment en fonction de la température du bassin et de la concentration en MES.

3.3. Mesures réalisées en pilote

L'objectif des mesures à l'échelle pilote est d'étudier les mécanismes d'élimination (sorption et biodégradation) dans des conditions contrôlées. Nous avons établi le protocole que nous présentons ici afin de déterminer les valeurs des paramètres du modèle : coefficient de partition (K_d) et constantes cinétiques de biodégradation. Nous avons mené 4 essais de ce type (ACA1-P1, ACA1-P2, ACA1-P3 et ACA1-P4). Nous avons suivi le même protocole lors des essais ACA1-P2, ACA1-P3 et ACA1-P4. Le premier essai ACA1-P1 a été légèrement différent (la durée des phases de biodégradation était plus courte que pour les autres essais).

3.3.1. Démarche expérimentale

Deux réacteurs fermés parfaitement agités de 200 L (en polyéthylène, Figure 3) contenant des boues activées issues du bassin d'aération de la STEU étudiée ont été mis en œuvre. Lors des 4 campagnes, la boue avait des caractéristiques différentes : concentration initiale en MES de 3,9 à 7,7 g/L, température de 6 à 23°C (Cf. Tab. 2).



Figure 3 : Photographie des deux réacteurs fermés (à gauche le réacteur aérobie agité et aéré ; à droite le réacteur anoxie agité et non aéré)

Après un dopage en micropolluants, nous avons suivi dans ces réacteurs l'évolution des concentrations en micropolluants en phases dissoute et particulaire pendant 4 jours lors des 3 phases préalablement définies (Figure 4) caractérisées par des conditions de substrat différentes : (i) absence de substrat biodégradable ; (ii) présence simultanée de substrat carboné et azoté, (iii) présence de substrat azoté seul (NH_4 ou NO_3).

Dans chaque réacteur, la boue a été prélevée à 8 reprises au cours de l'essai à l'aide d'un robinet situé à 30 cm au-dessus du fond des réacteurs. Sur ces 8 prélèvements, nous avons analysé les micropolluants dans la phase dissoute, et sur 3 à 5 d'entre eux (le nombre a évolué au fur et à mesure des campagnes), nous avons analysé les micropolluants dans la phase particulaire. Pour obtenir la phase dissoute, la boue a été filtrée à l'aide d'un module membranaire de filtration frontale à fibres creuses Polymem (polysulfone, porosité de 0,1 μm).

Tout au long des essais, nous avons mis en place un suivi régulier des concentrations en macropolluants :

- DCO_{filtrée}, NTK, NH₄, NO₃, NO₂, COD dans les échantillons filtrés (phase dissoute) ;
- MES, MVS dans les échantillons de boues.

De plus, chaque réacteur était équipé d'une électrode Rédox (Pt4805-DPA-SC-S8/120, marque Mettler Toledo) indiquant l'état d'oxydation de la boue du réacteur, et indiquer sur le terrain si la DCO, l'ammonium ou les nitrates étaient présents dans le réacteur. Ces informations étaient confirmées ultérieurement après analyses par le laboratoire.

3.3.2. Description des différentes phases

3.3.2.1. Phase préliminaire : élimination du substrat résiduel (Jour 1)

Nous avons prélevé et transvasé dans chaque réacteur 180 L de boues du bassin d'aération à l'aide d'une pompe vide cave (Pedrollo, 10 m³/h). Pour éliminer l'éventuel substrat carboné et azoté (DCO, NH₄, NO₃) encore présent dans l'eau interstitielle, et se placer dans des conditions endogènes, les boues ont été aérées par intermittence (0h30 d'aération, 1h30 de non aération) durant 18 h. A la fin de cette période, les concentrations dissoutes en DCO et NH₄ ont été analysées pour confirmer que ces substrats avaient disparu.

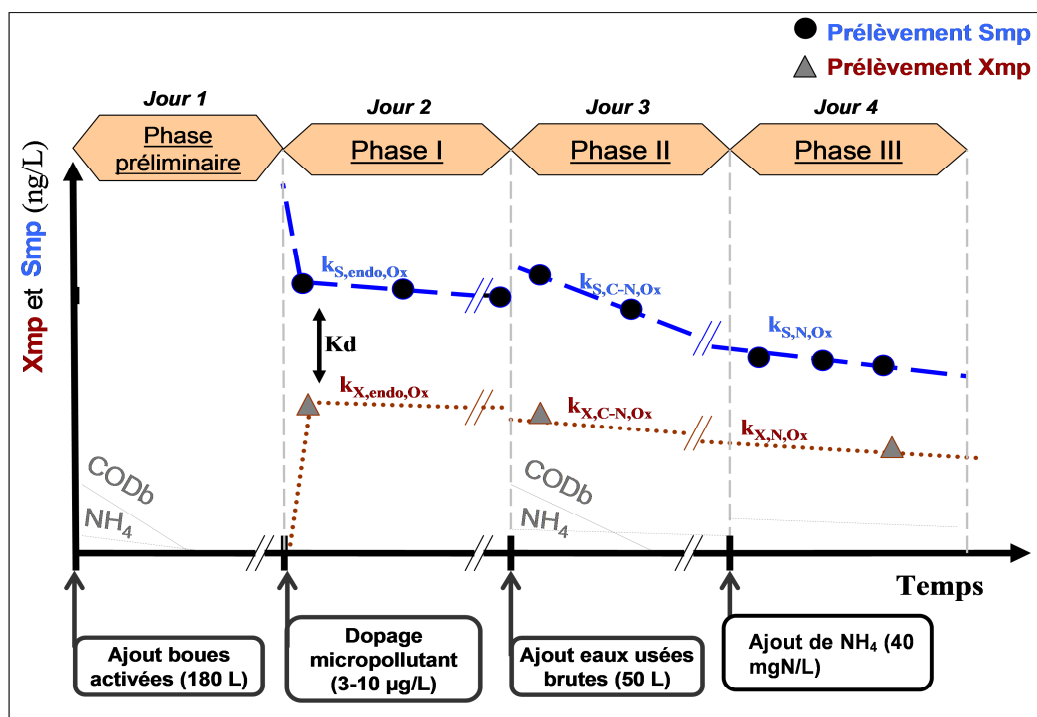


Figure 4 : Déroulement type d'une expérimentation en réacteur fermé (cas du réacteur aérobique)

3.3.2.2. Phase I : période endogène (Jour 2)

A partir du début de la phase I, le réacteur aérobique était constamment aéré par un diffuseur de fines bulles situé au fond du réacteur. Les concentrations en oxygène dissous étaient de 7 à 8 mg O₂/L. Le réacteur anoxie était alimenté avec de l'azote gazeux afin d'initier les conditions anoxie.

Au début de la phase I, les deux réacteurs ont été dopés en micropolluants. L'utilisation d'un dopage en micropolluants permettait d'appliquer des conditions non limitantes vis-à-vis de la biodégradation. Travailler à une concentration suffisante permettait d'observer le phénomène s'il se produisait. Le

niveau de dopage correspond à celui des eaux usées brutes (déterminé à partir des résultats du projet AMPERES et d'un niveau choisi supérieur à 10 fois la limite de quantification [LQ] afin de limiter les erreurs dues à l'incertitude analytique) (Coquery et al., 2011; Soulier et al., 2011).

Sur les 53 micropolluants étudiés, nous avons dopé avec 23 micropolluants dans les réacteurs fermés. Une concentration de 10 µg/L était visée pour chaque molécule dans le cas des composés pharmaceutiques et des pesticides ainsi que pour 2 alkylphénols (le 4-NP et le 4-OP). Les concentrations visées pour les 3 HAP ciblés (naphtalène, le phénanthrène et le pyrène) étaient de 3 µg/L. Les métaux n'ont pas été dopés à cause de leur concentration déjà relativement élevées, de l'ordre du µg/L. De plus, les métaux ne sont pas biodégradables. Cependant, nous les avons mesurés dans tous les échantillons afin de vérifier que leurs concentrations n'étaient pas modifiées. Parmi les alkylphénols, nous avons dopé seulement 4-NP et 4-OP afin de pouvoir établir des bilans matières corrects (sans ajouter leurs composés de la même famille NP1EO, NP2EO et NP1EC). Les autres composés de la famille des HAP n'ont pas été dopés pour cause de sécurité liée à leur manipulation (composés classés cancérigènes / mutagènes / toxiques).

La phase I vise à déterminer les paramètres $k_{S,endo,Ox}$ et $k_{X,endo,Ox}$ en aérobie, et $k_{S,enco,Ax}$ et $k_{X,endo,Ax}$ en anoxie.

3.3.2.3. Phase II et III : périodes de biodégradation du carbone et de l'azote (Jours 3 et 4)

En début de phase II, nous avons ajouté 50 L d'eaux usées brutes à chaque réacteur contenant encore 150 L de boues (après les prélèvements de la phase I), soit une dilution au 1/4. Cet ajout d'eaux usées brutes avait pour objectif d'apporter du substrat biodégradable (DCO de 700 mg/L et NH_4 de 60 mg/L), l'apport en micropolluant étant négligeable devant le résiduel présent dans les réacteurs fermés. Nous avons utilisé une matrice réelle de même nature qu'un substrat qui entre dans un bassin d'aération et non une eau synthétique. Après l'ajout des eaux usées brutes, la biodégradation des micropolluants se déroulait en même temps que celle de la DCO et de l'azote (cométabolisme C-N). Il s'agit de la phase II vise à déterminer les paramètres $k_{S,C-N,Ox}$ et $k_{X,C-N,Ox}$ en aérobie, et $k_{S,C-N,Ax}$ et $k_{X,C-N,Ax}$ en anoxie.

Lorsque la DCO biodégradable (S_B+XC_B) a été éliminée, le suivi du réacteur s'est poursuivi (phase III) ; l'objectif étant de mesurer une éventuelle biodégradation de micropolluants concomitante à la dégradation du NH_4^+ seulement (réacteur aérobie) ou de NO_3 seulement (réacteur anoxie). Afin de ne pas être limitant en substrat azoté, nous avons ajouté du NH_4 (40 mg NH_4 /L sous forme de NH_4Cl) dans le réacteur aérobie et du NO_3 (30 mgN- NO_3 /L sous forme de $NaNO_3$) dans le réacteur anoxie. Les valeurs de $k_{S,N,Ox}$ et $k_{X,N,Ox}$ ont été déterminées en aérobie, et $k_{S,N,Ax}$ et $k_{X,N,Ax}$ ont été déterminées en anoxie.

3.4. Méthodologies et outils de prélèvements

3.4.1. Chaîne de prélèvement/conditionnement

La chaîne de prélèvement a été particulièrement réfléchi de façon à se prémunir des contaminations possibles des échantillons en adaptant le matériel déjà acquis lors du projet AMPERES pour les campagnes à l'échelle de la STEU (Choubert et al., 2009). Quelques photos du matériel employé sont indiquées Figure 5, avec du tuyau en téflon, des flacons verre, et glacières réfrigérées pour l'envoi d'échantillons aux laboratoires.

Pour les prélèvements en réacteur fermé, des ajustements ont été réalisés pour adapter la méthodologie.

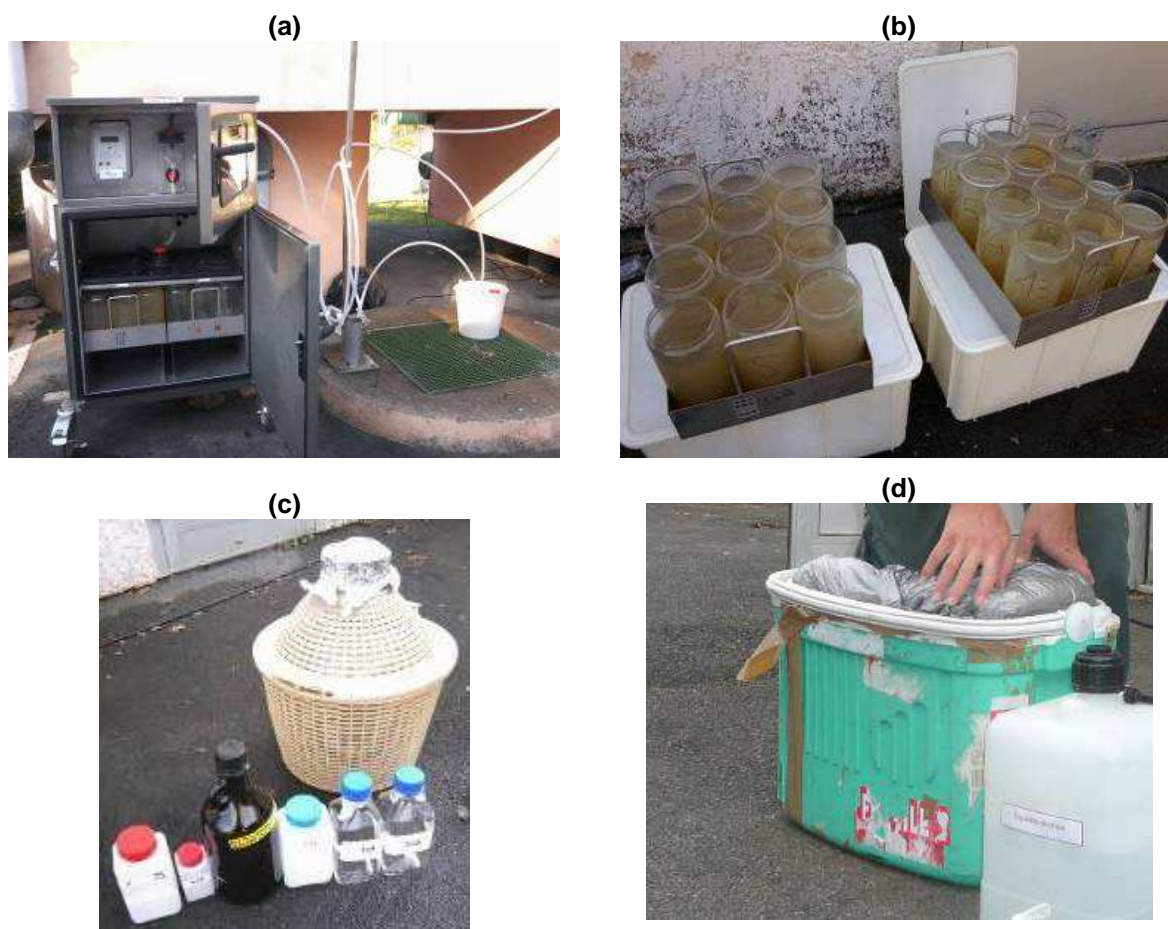


Figure 5 : Photos des éléments de la chaîne de prélèvement/conditionnement des échantillons lors des campagnes à l'échelle STEU : (a) tuyauterie téflon et préleveur réfrigéré; (b) 24 flacons verre de 2 L pour échantillons horaires ; (c) bonbonne de 34 L en verre avec l'échantillon moyen reconstitué et flacons pour les laboratoires ; (d) glacière en phase de préparation pour l'envoi des échantillons vers un des laboratoires.

La chaîne de prélèvement des échantillons d'eaux usées sur la STEU comprend 2 préleveurs automatiques réfrigérés (Bülher 5010; chaque appareil est dédié au point de prélèvement entrée/sortie) équipés de tuyaux en téflon et de 24 flacons en verre. Les échantillons d'eaux ont été collectés de manière à constituer 24 échantillons horaires issus de 10 prélèvements individuels de 180 mL prélevés toutes les 6 min. Les échantillons moyens 24 h (ou 6 h) étaient ensuite reconstitués manuellement proportionnellement au débit dans des bonbonnes de 34 L en verre. Les échantillons moyens sont ensuite homogénéisés mécaniquement, puis répartis, à l'aide d'une pompe péristaltique (Masterflex, 2 L/min), dans des flacons propres fournis par chaque laboratoire d'analyse. Au total, 5 L d'eaux usées par échantillon étaient nécessaires pour l'ensemble des analyses. Les échantillons étaient ensuite mis dans des glacières ($T = 4 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$) pour envoi immédiat aux laboratoires qui les recevaient sous 24h.

Tout le matériel utilisé était préalablement nettoyé à l'aide d'une procédure utilisant du détergent alcalin, du neutralisant (eau acidifiée), de l'acétone ultrapure, puis un rinçage abondant avec de l'échantillon. Cette procédure suit les recommandations AQUAREF (Eymery *et al.*, 2012). Nous avons vérifié que les chaînes de prélèvement/conditionnement ne modifiaient pas les concentrations en micropolluants dans les échantillons (deux blancs de prélèvements ont été réalisés).

Nous avons prélevé les échantillons de boues du bassin d'aération à l'aide de flacons en verre (2 L) et d'une bonbonne en verre de 34 L. Les boues ont été placées sous agitation mécanique puis réparties dans 3 flacons en plastique de 2 L avant envoi au laboratoire Irstea. Au total, 6 L de boues par échantillon étaient nécessaires pour l'ensemble des laboratoires d'analyse. Les échantillons ont été centrifugés dès réception (centrifugeuse JOUAN GR 422, durant 20 min à 3000 rpm) au laboratoire

Irstea. Le centrifugat a ensuite été congelé, lyophilisé (VirTis), puis broyé avec un broyeur à billes en agate (RETSCH PM100, 6 min, 450 rpm). Les échantillons (poudres) obtenus ont été envoyés aux autres laboratoires d'analyse. Cette méthode est avantageuse car elle a permis de mutualiser les efforts lors de l'étape de préparation de l'échantillon et surtout de fournir des échantillons de boues homogènes et identiques à chaque laboratoire.

Lors des essais en pilote, pour chaque prélèvement, nous avons prélevé 10 L de boues pour la mesure de la phase dissoute et 6 L de boues pour la mesure de la phase particulaire dans une bonbonne en verre de 34 L. Les prélèvements de 10 L étaient ensuite filtrés immédiatement à l'aide de modules de filtration membranaire Polymem. La filtration n'était pas réalisée au sein du réacteur de manière à ne pas concentrer la boue. Les filtrats étaient envoyés en glacières aux laboratoires d'analyse sous 24 h, comme les échantillons d'eaux usées brutes et traitées. Les prélèvements de 6 L de boues étaient acheminés au laboratoire Irstea comme pour les échantillons de boues du bassin d'aération.

Concernant les cuves utilisées pour les réacteurs fermés, une procédure de nettoyage spécifique a été établie : lavage au détergent et neutralisant, puis à l'eau déminéralisée. Avant chaque utilisation, les cuves ont été rincées plusieurs fois et laissées en contact plusieurs heures avec la boue activée. Avant les campagnes de mesure, des « blancs de cuves » ont montré que les parois des réacteurs ne contaminaient pas en micropolluants les eaux ou les boues en contact avec elles.

3.4.2. Méthodes d'analyses chimiques

3.4.2.1. Macropolluants

Les macropolluants (MES, MVS, DCO, DBO₅, NK, NH₄, NO₃, NO₂, COD, COT, P_{tot}, PO₄) ont été analysés au laboratoire de chimie des milieux aquatiques (LAMA) d'Irstea Lyon selon des protocoles normalisés (APHA, 2012). Les échantillons d'eaux usées et de boues ont été analysés dès réception au laboratoire. Dans le cas de l'analyse des macropolluants, les échantillons de boues n'ont pas été lyophilisés et broyés. Ils ont été analysés dans les 24 h suivant le prélèvement et la centrifugation.

3.4.2.2. Micropolluants

Au total 11 métaux et 42 substances organiques ont été analysés. Le choix des micropolluants a été établi à partir des données d'élimination connues : gamme intermédiaire de rendements (entre 30 et 70%), valeurs de rendements étendues (forte variabilité), fréquence de quantification élevée (dans eau brute et eau traitée). Nous avons ajouté des substances très peu éliminées (propranolol, diclofénac, bore) ou au contraire très bien éliminées (acébutolol, paracétamol, ibuprofène).

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

Après prélèvement sur site, les échantillons d'eaux usées brutes et traitées ainsi que les filtrats issus du pilote parviennent aux laboratoires sous 24 h (en glacière). Les échantillons de boues sont envoyés aux 3 laboratoires d'analyse après centrifugation, congélation, lyophilisation et broyage au laboratoire d'Irstea Lyon (sauf pour l'analyse des macropolluants).

A la réception, les échantillons d'eaux usées sont filtrés. Pour les substances organiques, une filtration sur filtre de type GF/F (0,7 µm, en fibre de verre) a été appliquée avant analyse ; les échantillons filtrés ont été extraits rapidement (<12 h) ou congelés. Pour les métaux, des filtres de type PVDF (0,45 µm) ont été utilisés. Les échantillons filtrés sont conservés après acidification (acide nitrique ultra-pure).

L'analyse du filtrat permet de quantifier la concentration en micropolluants dans la phase dissoute (exprimée en ng/L, sauf pour les métaux en µg/L). L'analyse des particules sur les filtres permet de quantifier la concentration en micropolluants dans la phase particulaire en suspension (exprimée en ng/g, sauf métaux en µg/g). Les échantillons de boues broyés et lyophilisés permettent de quantifier la

concentration en micropolluants dans la boue (exprimée en ng/g de matière sèche MS, sauf métaux en µg/g MS).

Le Tableau 3 présente les méthodes d'analyses employées et les critères de performances associés pour l'analyse des micropolluants dans les eaux usées et dans les boues. Les LQ de chaque substance sont disponibles dans le tableau 16 (paragraphe 12).

Tableau 3 : Méthodes d'analyse des micropolluants et limites de quantification (LQ) associées

Familles de substances	Substances	Préparation		Techniques analytiques	LQ		
		Dissous	Particulaire et boues		dissous ng/L (µg/L métaux)	particulaire ng/gMS (µg/gMES métaux)	boues ng/gMS (µg/gMS métaux)
Métaux (11)	B, Al, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Pb	-	Min.MO	ICP-MS	0,01 à 1,0	0,067 à 6,7	0,033 à 6,7
Médicaments - Bêtabloquants (6)	acébutolol, aténolol, bêtaxolol, bisoprolol, métoprolol, propranolol	SPE	ASE	HPLC-MS/MS	1,0 à 2,5	2,0 à 5,0	1,5 à 5,0
Autres médicaments (6)	amitryptiline, ibuprofène, paracétamol, diclofénac, bromazépam, fluoxétine	SPE	EMO	HPLC-MS/MS	1 à 5	0,5 à 2	1 à 10
Médicaments - Antibiotiques (2)	sulfaméthoxazole, roxythromicine	SPE	ASE/SPE	HPLC-MS/MS	5 à 25	4 à 8	1 à 5
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) (19)	naphthalène, dibenzothiophène, phénanthrène, anthracène, acénaphthylène, acénaphène, fluorène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène + triphénylène, 2,1 benzo-naphthothiophène, benzo(b+j+k)fluoranthène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, pérylène, indeno(c-d)pyrène, dibenzo(a,h + a,c)anthracène, benzo(ghi)pérylène	SPME	EMO	GC-MS	0,1 à 1,5	0,1 à 1,5	1
Alkylphénols (AKP) (5)	4-nonylphénol, 4-ter octylphénol	SPME	EMO	GC-MS	10	10	100
	4-nonylphénol monoéthoxylate, 4-nonylphénol diéthoxylate, acide 4-nonylphénoxyacétique	SPE	EMO	LC-MS/MS			
Pesticides (4)	atrazine, simazine, diuron, isoproturon	SPE	ASE/SPE	HPLC-MS/MS	5	4	1

ASE : extraction accélérée par solvant ; SPE : Extraction sur phase solide ; SPME : micro-extraction sur phase solide ; Min.MO : minéralisation sous champ de micro-ondes ; EMO : Extraction sous champ de micro-ondes ; HPLC-MS/MS : chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem ; GC-MS : chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ; ICP-MS : spectromètre de masse couplé à un plasma inductif.

- Extraction et analyse de la phase dissoute

Les métaux sont analysés directement par spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS).

Pour les substances organiques, avant analyse, les échantillons subissent une étape d'extraction spécifique à chaque famille. Pour les composés pharmaceutiques et les AKP (NP1EO, NP2EO et NP1EC), une étape préalable d'extraction sur phase solide (SPE) est nécessaire avant analyse par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS). Les HAP et les autres AKP (4-NP, 4-t-OP) sont extraits par micro-extraction sur phase solide (SPME) et analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Une méthode unique multi-résidus est mise en œuvre pour les antibiotiques et pesticides.

- Extraction et analyse de la phase particulaire

Les métaux sont minéralisés à l'acide sous champs micro-ondes avant analyse par ICP-MS.

Les médicaments (hors bêtabloquants et antibiotiques), les HAP et les AKP sont extraits dans un solvant sous champs micro-ondes. Les bêtabloquants, les antibiotiques et les pesticides sont extraits par ASE (extraction par solvant pressurisé). L'analyse chromatographique est similaire à celle dans la phase dissoute.

- Contrôles qualité

Pour se prémunir des effets matrices et des biais analytiques, des indicateurs de performances ont été mis en place (traceurs internes de méthodes ou dopages et suivi des rendements de méthodes, analyse de matrices certifiées, quand elles existent).

Pour les métaux, le contrôle qualité est assuré par l'analyse d'étalons de contrôle (préparés avec des solutions mères indépendantes) et de matériaux de référence certifiés (TM 27-3, eau de lac, National Water Research Institute, Environment Canada ; BCR 144, Boue de STEU) ; de plus, Irstea participe régulièrement aux essais inter-laboratoires AGLAE pour la mesure des métaux dans les eaux résiduaires et dans les boues.

3.4.3. Traitement des données

- Règle de calcul des rendements

Nous avons appliqué les règles détaillées en annexe (paragraphe 13) consistant à prendre en compte l'incertitude associée aux résultats d'analyses. Le calcul des rendements d'élimination n'a pas été effectué lorsque les concentrations mesurées en micropolluants étaient inférieures ou proches des limites de quantification (LQ) car l'incertitude de mesure est alors trop élevée pour donner une valeur fiable du rendement. A dire d'expert, l'incertitude admise sur les résultats des analyses réalisées dans cette étude, incluant toutes les étapes de production des données de concentrations (c'est-à-dire le prélèvement, le prétraitement et l'analyse), est considérée inférieure à 30% pour les concentrations supérieures à 10xLQ, et comprise entre 50 et 100% pour les concentrations comprises entre LQ et 10xLQ.

- Détermination du mécanisme moteur de l'élimination d'un micropolluant

Un bilan matière sur le procédé à boues activées (files eau et boues) a été réalisé pour calculer les rendements totaux, noté R_T (détails explicité au paragraphe 13). La comparaison de R_T avec R_W permet de déterminer le mécanisme moteur de l'élimination (sorption et/ou biodégradation) pour chaque micropolluant (on suppose la volatilisation négligeable) :

- Si $R_W = R_T$, le mécanisme d'élimination du micropolluant qui est prépondérant est la biodégradation uniquement ;
- Si $R_T < R_W$, la sorption et la biodégradation expliquent le devenir du micropolluant ;
- Si $R_T = 0$, la sorption est le mécanisme d'élimination prépondérant du micropolluant.

- Détermination des constantes d'adsorption

Trente minutes après dopage, l'équilibre de sorption est considéré atteint. Nous avons déterminé le coefficient de partition (K_d), pour chaque campagne et pour chaque réacteur (aérobie et en anoxie), en calculant le ratio de la concentration en micropolluants en phase particulaire (X_{mp}) et de la concentration en phase dissoute (S_{mp}).

- Détermination des constantes cinétiques de biodégradation

Les pentes de l'évolution des concentrations S_{mp} et X_{mp} au cours de chaque phase (préliminaire, I, II), les concentration en MES et les concentration en micropolluants (S_{mp} et X_{mp}) en début de phase ont permis de déterminer les constantes cinétiques de biodégradation en aérobie ($k_{S,endo,Ox}$, $k_{X,endo,Ox}$; $k_{S,C-N,Ox}$, $k_{X,C-N,Ox}$; $k_{S,N,Ox}$, $k_{X,N,Ox}$) et en anoxie ($k_{S,enco,Ax}$, $k_{X,enco,Ax}$; $k_{S,C-N,Ax}$ et $k_{X,C-N,Ax}$; $k_{S,N,Ax}$, $k_{X,N,Ax}$). Les valeurs ont été calculées seulement lorsque les variations de concentrations étaient supérieures à l'incertitude de mesure.

4. Variabilité des concentrations et élimination des micropolluants (STEU)

La première partie des résultats concerne l'étude du procédé à boues activées en aération prolongée sur une STEU réelle. L'objectif est de caractériser les concentrations et les performances d'élimination de micropolluants au cours du temps et en fonction des conditions de fonctionnement d'une STEU (Cf. Tab. 2). Ces performances d'élimination sont par la suite examinées à l'aide du modèle (Cf. paragr. 6).

La réalisation de 8 campagnes de mesures a permis d'une part, de caractériser l'évolution temporelle (variabilité) des concentrations en micropolluants dans des échantillons moyens 24 heures d'eaux usées brutes. De plus, nous avons mené des campagnes pour évaluer la variation des concentrations en micropolluants au cours d'une journée, en analysant les concentrations d'échantillons moyens 6 heures consécutifs. 4 campagnes de ce type ont été menées mais seulement 2 sont exploitées (campagne ACA1-P1 : les échantillons n'ont pas représenté 24 heures consécutives ; campagne ACA1-P3 : l'évolution des débits au cours de la journée n'est pas représentative d'une évolution habituelle). Ces données sont nécessaires pour répondre à l'objectif de construction d'un modèle dynamique.

D'autre part, ce suivi sur STEU réelle a permis d'appréhender l'évolution des performances d'élimination en fonction des variations des concentrations dans les eaux usées brutes et des conditions de fonctionnement. Cette étude intègre un bilan complet du procédé à boues activées (files eau et boues) ce qui permet de déterminer, pour chaque micropolluant, le mécanisme moteur de l'élimination (sorption et/ou biodégradation). Dans la littérature, seule la file eau est étudiée le plus souvent (Miège et al., 2009), notamment en raison des difficultés d'analyse des micropolluants organiques dans les boues. Ainsi, seules quelques études ont déterminé le rendement global (R_T) du procédé comme par exemple les études de Carballa *et al.* (2007) sur les composés pharmaceutiques et de Estrada-Ariaga et Mijaylova (2011) sur les hormones. De plus, l'influence des conditions de fonctionnement n'a été étudiée, le plus souvent, qu'au travers d'une comparaison des performances de plusieurs STEU aux configurations différentes.

Notre étude a porté sur l'influence des conditions de fonctionnement de la STEU que sont la température, la concentration en MES et la durée de présence d'oxygène dans le bassin d'aération.

Les résultats concernant l'influence de la durée de présence d'oxygène dans le bassin n'ont pas pu être exploitées car cette variable n'a pas pu être dissociée des variations des deux autres conditions de fonctionnement étudiées (température et concentration en MES). Les autres conditions, telles que le pH et le temps de séjour hydraulique (HRT), ont peu varié durant nos campagnes. Concernant le temps de séjour des boues (SRT), sa valeur a été estimée entre 48 et 69 jours selon les campagnes, mais l'incertitude élevée associée au calcul de ce paramètre n'a pas permis de l'inclure dans l'étude sur l'influence des conditions de fonctionnement.

4.1. Evolution des concentrations dans les eaux usées et les boues

Sur les 53 micropolluants étudiés, 47 micropolluants ont été quantifiés au moins 3 fois dans les eaux usées brutes et traitées, et 50 micropolluants dans les boues. D'autres micropolluants ont été quantifiés moins de 3 fois : dans les eaux usées brutes et traitées (sélénium, benzo(a)pyrène, pérylène, indéno(c,d)pyrène, dibenzo(a,h+a,c)antracène) et dans les boues (bétaxolol, métoprolol, NP1EC).

Nous avons donc obtenu un grand nombre de données pour la majorité des micropolluants recherchés, ce qui permet de calculer les rendements pour de nombreuses substances et de réaliser une exploitation robuste des résultats. Les niveaux de concentrations quantifiés dans les eaux usées brutes, les eaux usées traitées et les boues sont en accord avec les gammes de concentrations mesurées lors du projet AMPERES pour les procédés réalisant un traitement du carbone et de l'azote (toutes technologies et tailles confondues) (Coquery *et al.* 2011 ; Soulier *et al.* 2011).

4.1.1. Concentrations dans les eaux usées et les boues au cours d'une période d'un an

Le Tableau 4 synthétise les résultats de concentrations en micropolluants dans les eaux usées brutes, eaux usées traitées et les boues (moyenne et CV), ainsi que les rendements d'élimination (moyenne +/- ET calculés pour la file eau (R_w) et pour la filière globale (eau + boues) (R_T).

Dans les eaux usées brutes, les micropolluants présents aux plus fortes concentrations sont les métaux (plusieurs dizaines à centaines de $\mu\text{g/L}$ pour bore, titane, cuivre, zinc, fer, aluminium). Parmi les composés pharmaceutiques, nous avons quantifié uniquement le paracétamol et l'ibuprofène à des concentrations supérieures à $10 \mu\text{g/L}$. L'acébutolol, l'aténolol, le diclofénac, le nonylphénol, les NP1EO et NP2EO, et le NP1EC ont été quantifiés à des concentrations proches de $1 \mu\text{g/L}$. Tous les autres composés pharmaceutiques, les HAP et les AKP ont une concentration moyenne proche ou inférieure à $0,5 \mu\text{g/L}$.

Les concentrations dans les eaux usées brutes pour les 8 campagnes de mesure sont variables (coefficient de variation $CV > 30\%$) pour l'acébutolol, l'aténolol, le métoprolol, le propranolol, le naphthalène, le pyrène (campagne ACA1-P1), l'acébutolol, le métoprolol, le propranolol, la fluoxétine, l'octylphénol, la sulfaméthoxazole, la simazine, l'atrazine, l'isoproturon (campagne ACA1-P2), le naphthalène, le pyrène, l'octylphénol, la sulfaméthoxazole, la simazine, l'atrazine, la roxithromycine, l'isoproturon (campagne ACA1-P3) et le propranolol, l'amitriptyline, le diclofénac, le bromazépam et le naphthalène. Seules les variations de concentrations de certains métaux (bore, titane, chrome et zinc) restent faible ($CV < 30\%$). Pour la majorité des micropolluants organiques, les concentrations n'ont pas évolué suivant une tendance particulière (par exemple, aucune augmentation lors de 3 campagnes consécutives). Pour l'ibuprofène et le diclofénac, les concentrations mesurées lors de la période estivale étaient plus élevées qu'en hiver (facteur 1,5).

Dans les eaux usées traitées, les concentrations quantifiées sont inférieures aux concentrations dans les eaux usées brutes, sauf pour le NP1EC produits par dégradation des alkylphénols polyéthoxylés STEU. Les micropolluants retrouvés aux plus fortes concentrations sont le bore (environ $100 \mu\text{g/L}$), le titane, le zinc, l'aluminium et le fer (environ 10 à $20 \mu\text{g/L}$), le NP1EC (environ $1 \mu\text{g/L}$), puis le diclofénac et la roxithromycine (environ $0,5 \mu\text{g/L}$). Les CV sont proches de ceux calculés pour les concentrations dans les eaux usées brutes mais s'appliquent à des concentrations bien plus faibles. Ceci implique que l'élimination par le procédé à boues activées est effective et tend à lisser les variations observées à l'entrée du système de traitement.

Dans les boues, les micropolluants qui ont tendance à se sorber sont retrouvés aux plus fortes teneurs. Il s'agit de métaux présents à de fortes concentrations dans les eaux usées brutes (notamment aluminium et fer, environ 5 mg/g ; ainsi que titane, cuivre et zinc avec environ 300 à $600 \mu\text{g/g}$ en moyenne), d'alkylphénols (notamment NP1EO et NP2EO, environ $1 \mu\text{g/g}$), de médicaments (propranolol, diclofénac, fluoxétine, roxithromycine, environ 100 ng/g) et d'HAP (phénanthrène, pyrène, environ 100 ng/g). Les teneurs en micropolluants dans les boues ont peu varié au cours des 8 campagnes ; elles sont donc probablement peu influencées par les variations des conditions de fonctionnement de la STEU.

Tableau 4 : Concentrations totales dans les eaux usées brutes, les eaux usées traitées, les boues, et rendements d'élimination (R_w et R_T) des 53 micropolluants étudiés pour le procédé à boues activées

Valeurs de rendement (R_w et R_T) également indiquées par code couleur : inférieures à 30% en rouge (■) ; comprises entre 30 et 70% en orange (■) ; comprises entre 70 et 90% en vert (■) ; supérieures à 90% en bleu (■) ; non calculables (-)

Substance	Famille	Eaux usées brutes			Eaux usées traitées			Boues			Rendement R _w			Rendement R _T		
		Conc. totale (S _{mp} + X _{mp})			Concentration dissoute (S _{mp})			Conc. particulaire (X _{mp})			Moyenne			Moyenne		
		Moyenne	CV	n	Moyenne	CV	n	Moyenne	CV	n	Moyenne	ET	n	Moyenne	ET	n
(ng/L, métaux µg/L)		(%)		(ng/L, métaux µg/L)		(%)	(ng/g, métaux µg/g)		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		
B		154	33	8	105	33	8	55,4	14	8	31	6	8	23	7	8
Al		1205	65	8	10,9	40	8	6372	15	8	94	5	8	-61	74	6
Ti		55,3	30	8	11,0	101	8	317	24	8	77	17	7	-70	69	5
Cr	Métaux	3,91	32	8	0,73	151	8	15,8	9	8	82	15	8	-19	21	6
Fe		736	53	8	19,4	30	8	4105	13	8	93	5	8	-65	64	6
Ni		6,67	43	8	1,30	25	8	14,2	5	8	77	7	8	14	29	7
Cu		99	23	8	5,97	75	8	437	6	8	91	4	8	-27	25	6
Zn		147	26	8	23,7	23	8	601	10	8	80	5	8	-30	29	6
Se*		1,58	-	1	0,294	-	1	3,59	11	8	-	-	0	-	-	0
Cd		0,432	71	8	0,035	38	6	1,15	67	8	92	3	4	11	75	4
Pb	4,97	49	8	0,218	33	8	21,6	10	8	92	5	8	-30	50	6	
ACE		904	32	8	11,7	63	8	7,2	42	8	99	1	8	98	1	8
ATE		1603	11	8	109	68	8	6,3	58	5	93	4	8	93	4	8
BET*		12,2	102	5	1,0	-	1	1,5	0	2	97	-	1	96	-	1
BIS		202	33	8	63,2	51	8	5,9	51	8	67	18	8	67	18	8
MET		72,3	114	8	25,2	81	8	4,0	0	2	66	17	5	65	16	5
PROP	Médicaments	285	37	8	134	28	8	191	66	8	49	16	8	32	17	8
AMITR		35,0	61	8	13,9	150	6	44,8	37	8	80	11	4	44	27	4
IBP		11179	38	8	251	85	8	19,6	37	6	98	1	8	98	1	8
PARA		292093	52	8	64,0	73	3	35,6	42	7	100	0	8	100	0	8
DCF		1004	44	8	627	30	8	99,8	23	8	34	12	8	33	13	8
BZP		32,1	87	7	7,5	85	7	12,3	62	8	77	11	4	69	12	4
FLX		79,2	74	8	16,5	41	7	102	38	8	72	17	7	30	31	7
SMX		359	114	6	121	91	4	28	89	7	50	78	3	52	75	3
ROX*		405	51	3	525	80	5	108	70	7	0	-	1	0	-	1

Substance	Famille	Eaux usées brutes			Eaux usées traitées			Boues			Rendement R _w			Rendement R _T		
		Conc. totale (S _{mp} + X _{mp})			Concentration dissoute (S _{mp})			Conc. particulaire (X _{mp})			Moyenne	ET	n	Moyenne	ET	n
		Moyenne	CV	n	Moyenne	CV	n	Moyenne	CV	n						
(ng/L, métaux µg/L)	(%)		(ng/L, métaux µg/L)	(%)		(ng/g, métaux µg/g)	(%)		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)			
N*		42,2	90	5	4,4	37	3	8	77	7	77	-	1	60	-	1
DBT		3,7	52	8	0,5	42	7	13	214	8	85	6	7	76	11	5
Phe		28,8	47	8	3,4	23	8	132	199	8	86	5	7	58	16	5
An		2,3	51	8	0,4	47	8	7	143	8	82	6	7	48	14	6
Acy		2,4	36	6	1,0	32	5	3	34	8	62	11	5	28	8	5
Acé		5,4	44	7	0,8	33	7	5	76	8	82	5	7	63	18	5
Fluorène		7,5	41	8	1,3	24	8	4	67	8	80	9	7	72	12	6
Fluo		15,6	41	8	0,9	21	8	69	92	8	91	6	7	25	18	6
Pyr	HAP	17,5	48	8	1,5	17	8	119	115	8	88	8	7	1	23	5
BaA		6,0	39	7	0,1	29	5	24	46	8	97	2	6	20	14	5
Chrys +Triph		8,2	35	7	0,2	38	7	30	35	8	96	2	5	16	18	5
2,1 BNT		1,5	61	7	0,1	32	5	5	38	8	92	3	5	38	19	4
BbF+BkF+BjF		13,2	42	6	0,4	43	6	56	40	8	94	4	5	18	25	3
BeP		4,5	18	4	0,1	19	4	22	40	8	94	2	5	-19	12	3
BaP*		-	-	0	0,3	-	1	22	46	8	-	-	0	-	-	0
PER*		-	-	0	-	-	0	10	38	8	-	-	0	-	-	0
IP*		5,8	17	2	0,4	-	1	23	48	8	86	2	2	-16	4	2
DacA + DahA*		4,0	78	2	0,3	-	1	4	55	8	83	2	2	60	5	2
BP*		5,2	11	2	0,4	-	1	20	40	8	85	8	2	-2	26	2
4-t-OP		530	70	7	49	95	8	424	137	6	92	4	6	70	20	5
4-NP		1724	44	8	139	42	8	646	35	7	89	11	7	76	13	7
NP1EO	AKP	1920	68	8	38	49	5	921	42	7	96	4	7	78	15	6
NP2EO		1064	58	8	76	110	7	1059	69	7	83	23	7	82	10	4
NP1EC		1118	76	8	1685	97	8	-	-	0	-110	214	7	-110	214	7
ATR*		160	112	6	331	212	6	40	162	6	72	-	1	72	-	1
SIM*	Pesticide	105	131	5	58	158	4	50	108	6	-	-	0	-	-	0
DIU*		279	128	6	99	81	6	34	112	6	69	35	2	67	37	2
ISO*		100	42	3	55	34	3	14	146	5	58	-	1	59	-	1

« - » : jamais quantifié ou non calculable ; « * » : micropolluants pour lesquels les résultats sont moins robustes (nombre de données de concentrations quantifiées ou de rendements calculés < 3) ; « CV » : Coefficient de variation (ou écart type relatif, RSD) ; « n » : nombre de valeurs quantifiées. « ET » : écart type

4.1.2. Variabilité intra-journalière des concentrations et flux de micropolluants

Il a été difficile de dégager des conclusions fiables sur la variabilité des concentrations de chaque substance en entrée de STEU, principalement en raison du jeu de données somme toute limité que nous avons généré. Nous avons observé que les concentrations étaient relativement constantes au cours de la journée, à l'incertitude près, pour certaines substances comme le bore, l'ibuprofène, le phénanthrène, l'antracène, le fluorène, à l'image de la concentration en azote ammoniacal. Des modifications jour/nuit ont été identifiées pour quelques métaux (ex. cadmium, aluminium, zinc, plomb) mais également pour plusieurs substances organiques (ex. propranolol, aténolol, bisoprolol, amitriptyline, diclofénac, nonylphénol, octylphénol, NP1EO et NP2EO) à l'image du débit horaire, de la demande chimique en oxygène (DCO) ou des matières en suspension (MES).

Compte-tenu des tendances observées sur les concentrations, nous nous sommes focalisés sur la variabilité intra-journalière des flux reçus par la STEU afin d'assurer d'une description suffisamment détaillée des valeurs à fournir au modèle. La Figure 6 présente les variations horaires des flux en bore et en ibuprofène lors des campagnes ACA1-P2 et ACA1-P4 (eaux usées brutes). Les pics de flux en micropolluants ont été simultanés aux pics de débits et aux pics de flux en macropolluants (8 h, 12 h, 21 h). Cependant, l'heure à laquelle la concentration maximale est survenue a différé d'une campagne à l'autre. Par exemple, le flux horaire le plus important pour l'ibuprofène a eu lieu à 8 h (450 mg/h) pour ACA1-P2 et à 12 h pour ACA1-P4 (125 mg/h).

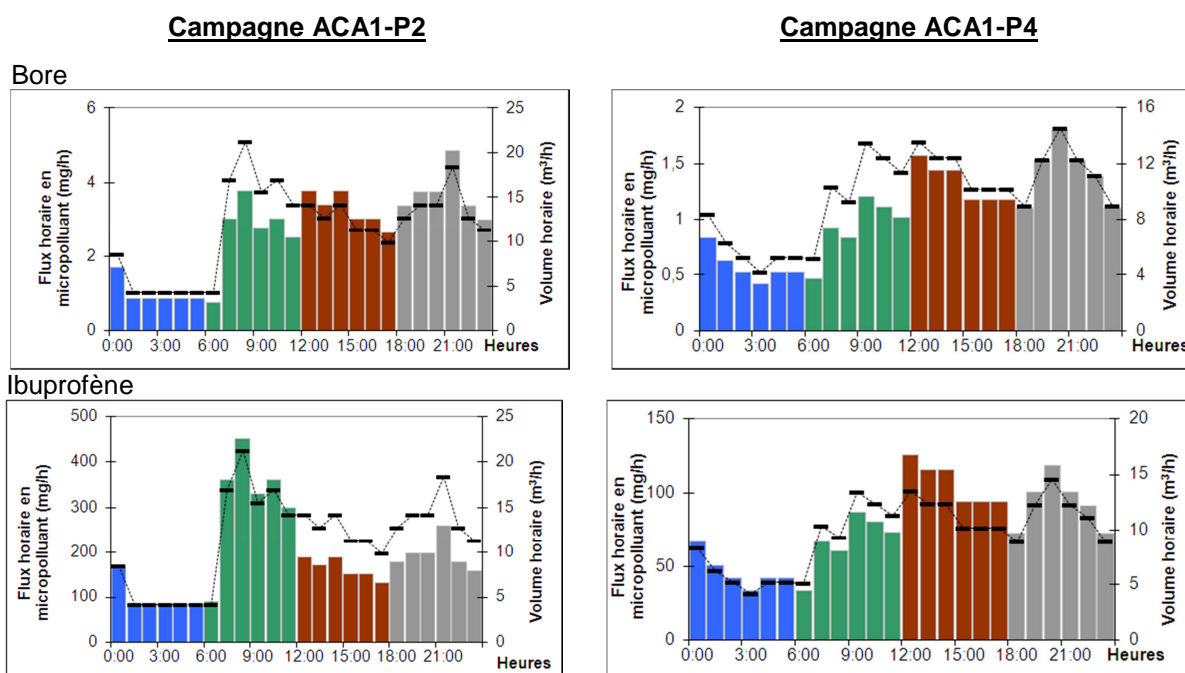


Figure 6 : Variations intra-journalières des flux de micropolluants dans les eaux usées brutes lors des campagnes ACA1-P2 et ACA1-P4 pour le bore et pour l'ibuprofène. Les couleurs représentent les 4 échantillons moyens 6h (bleu : 00h-06h, vert : 06h-12h, rouge : 12h-18h, gris : 18h-21h). Les barres noires correspondent aux débits horaires.

4.2. Evolution des rendements d'élimination

Les rendements d'élimination R_w (file eau) et R_T (file eau+boue) ont été calculés selon la méthode présentée dans le document TSM n°1/2 (2011), et détaillée au paragraphe 13.

32 micropolluants (sur les 53 étudiés) sont bien éliminés par la filière eau ($R_w > 70\%$). Parmi eux, 8 sont éliminés par biodégradation uniquement ($R_w = R_T$). Les performances d'élimination sont

généralement en accord avec les valeurs de rendements les plus élevées pour les STEU évaluées lors du projet AMPERES (36 micropolluants étudiés en commun).

Au cours de l'étude, les rendements d'élimination R_w étaient peu variables pour la majorité des micropolluants étudiés ($ET < 10\%$). Cela implique que les performances d'élimination ont été peu influencées par les variations des concentrations dans les eaux usées brutes et les modifications des conditions de fonctionnement (température, concentration en MES dans le bassin d'aération). Dans la littérature, l'influence des conditions de fonctionnement a été mise en évidence par plusieurs études, notamment l'influence de l'âge des boues (Carucci *et al.*, 2006; Suarez *et al.*, 2010), du temps de séjour hydraulique (Maurer *et al.*, 2007) et de la température (Vieno *et al.*, 2005). Mais d'autres études ont conclu à une influence très faible (Joss *et al.*, 2005; Sipma *et al.*, 2010). Ces études concernent essentiellement des composés pharmaceutiques. Dans notre cas, les rendements varient de plus de 10 unités de rendements pour 11 micropolluants : titane, chrome, bisoprolol, métoprolol, propranolol, amitriptyline, diclofénac, bromazépam, fluoxétine, acénaphtylène et NP2EO. Nous avons montré que lorsque la concentration dans les eaux usées brutes augmente, le rendement R_w augmente pour métoprolol, bisoprolol, propranolol, amitriptyline, diclofénac, acénaphtylène et NP2EO (la Figure 7 présente quelques exemples). L'étude de l'influence des conditions de fonctionnement a mis en évidence une influence de la température sur l'élimination du diclofénac et une influence de la concentration en MES dans le bassin d'aération sur l'élimination du propranolol (Cf. Figure 7). Il semble que l'amplitude des variations des conditions de fonctionnement de la STEU ne soit pas suffisante pour expliquer les variations des rendements d'élimination dues aux conditions de fonctionnement. Une étude plus poussée est présentée à l'aide de la modélisation (Cf. paragraphe 6.4).

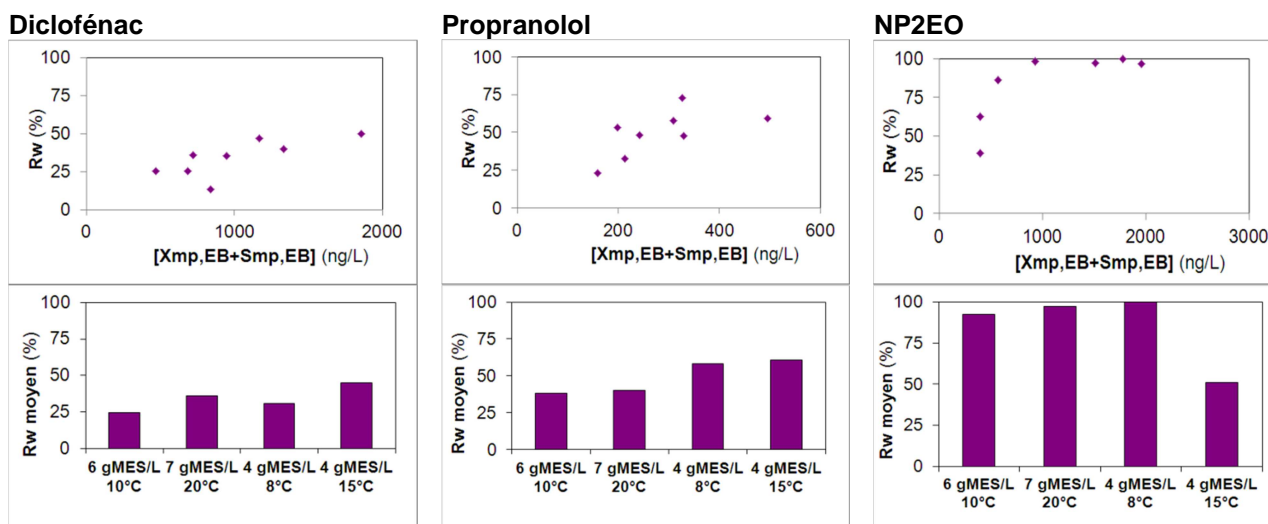
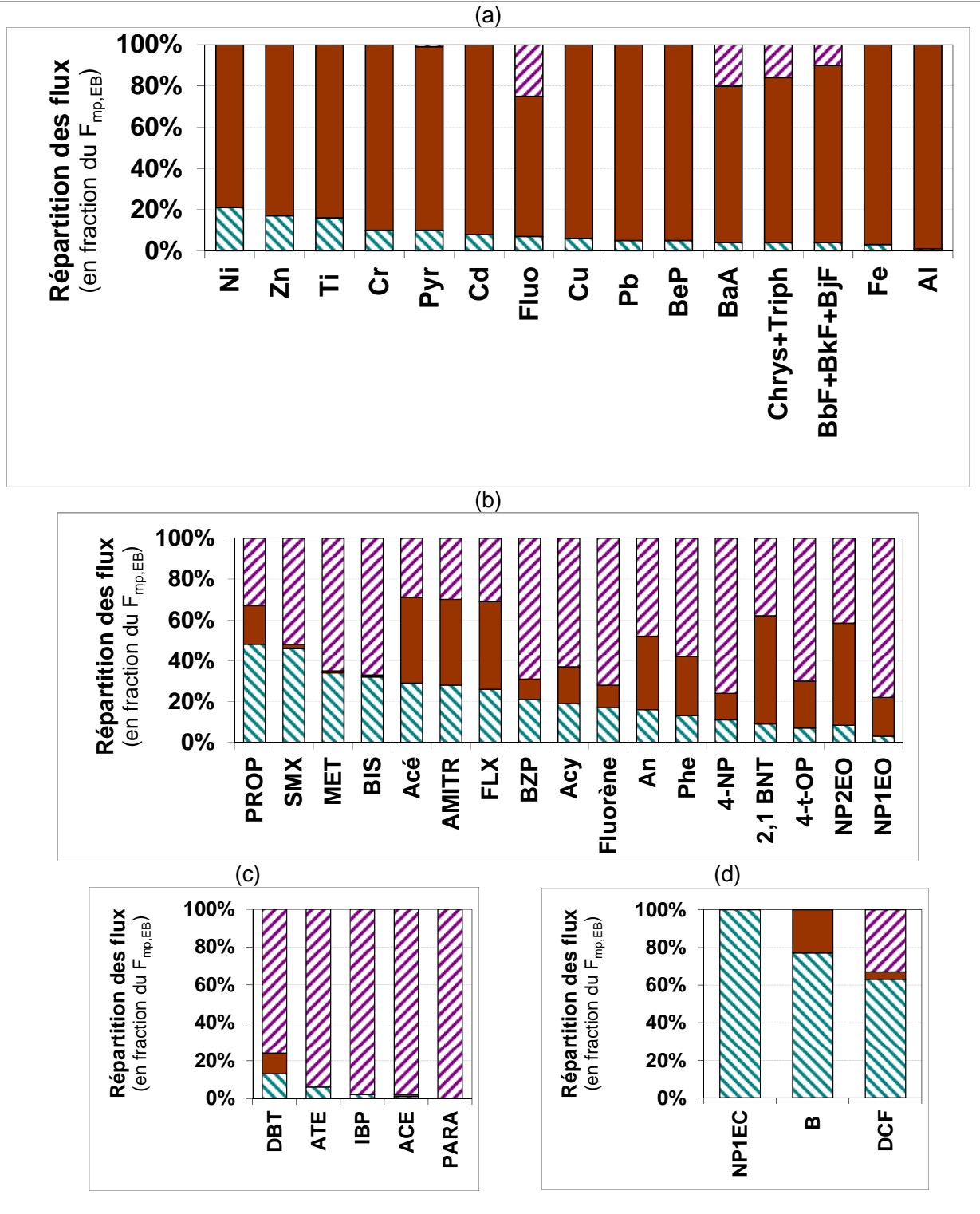


Figure 7 : Relation entre les concentrations totales dans les eaux usées brutes ($X_{mp,EB}+S_{mp,EB}$), les conditions de fonctionnement de la STEU et les rendements d'élimination R_w pour (a) le diclofénac, (b) le propranolol et (c) le NP2EO (MES : concentration en matières en suspension dans le réacteur biologique)

La comparaison de R_w et R_T permet de connaître la contribution de la biodégradation et de la sorption dans l'élimination globale. En effet, R_T traduit l'élimination par biodégradation et R_w intègre l'élimination de l'eau par sorption sur les boues et par biodégradation (Choubert *et al.*, 2011). Ces valeurs des rendements permettent ainsi de connaître le devenir des micropolluants au sein du procédé à boues activées. La Figure 8 représente les flux de micropolluants dans les eaux usées traitées (noté $F_{mp,ET}$) et dans les boues extraites ($F_{mp,B}$), exprimés tous deux par rapport au flux de micropolluants entrant, i.e. dans les eaux usées brutes (noté $F_{mp,EB}$). Les valeurs affichées sont des moyennes calculées sur les 8 campagnes. La différence $F_{mp,EB} - (F_{mp,ET} + F_{mp,B})$ est attribuée à la biodégradation.



Légende : ▨ F_{mp,ET} ■ F_{mp,B} ▨ F_{mp,EB} - (F_{mp,ET} - F_{mp,B})

Figure 8 : Devenir du flux de micropolluants entrant (eaux usées brutes F_{mp,EB}) au sein du procédé à boues activées, entre l'émission par les eaux usées traitées (F_{mp,ET}), le transfert vers les boues (F_{mp,B}) et la proportion estimée biodégradée (F_{mp,EB} - F_{mp,ET} - F_{mp,B})

Nous avons établi 4 groupes de micropolluants selon leur comportement dans le procédé :

- Partie (a) de la Figure 8 ($R_W > 70\%$ et $R_T < 30\%$) : les métaux (sauf bore) et les HAP comportant au moins 4 cycles aromatiques (sauf fluoranthène et 2,1 benzonaphthothiophène) sont transférés dans les boues à plus de 60 % ;
- Partie (b) de la Figure 8 (R_T compris entre 30 et 70 %) : 17 micropolluants sont partiellement éliminés des eaux usées, comme par exemple sulfaméthoxazole, métoprolol, bisoprolol, bromazépam, fluorène, nonylphénol, octylphénol, NP1EO pour lesquels l'élimination est essentiellement due à la biodégradation. En revanche, la sorption et la biodégradation participent à l'élimination de propranolol, acénaphène, amitriptyline, fluoxétine, acénaphthylène, anthracène, naphthalène, dibenzo(a,h+a,c)anthracène, NP2EO, phénanthrène, 2,1 benzonaphthothiophène ;
- Partie (c) de la Figure 8 (R_W et $R_T > 70\%$) : paracétamol, acébutolol, ibuprofène, aténolol et dibenzothiophène sont éliminés des eaux usées par biodégradation.
- Partie (d) de la Figure 8 ($R_W < 30\%$) : NP1EC, bore, diclofénac sont retrouvés dans les eaux usées traitées à plus de 70 % du flux d'entrée ;

Pour les HAP de faible poids moléculaire et de faible potentiel de sorption, il est possible que l'élimination que l'on assimile ici à la biodégradation soit due à de la volatilisation (ex. dibenzothiophène, naphthalène). Les données dont nous disposons ne permettent pas de répondre à cette question et aucune donnée sur le dibenzothiophène n'a été trouvée dans la littérature.

En conclusion, le suivi au cours d'une année du procédé à boues activées en aération prolongée installé sur la STEU a permis de décrire la variabilité temporelle (sur 1 an) et intra-journalière des concentrations en micropolluants (eau usées brutes, traitées, boues) et de consolider la détermination des rendements d'élimination de ces micropolluants grâce à la réalisation de 8 bilans matières. Ces données sont indispensables au calage du modèle par la suite. De plus, nous avons approfondi la connaissance des mécanismes d'élimination impliqués (sorption, biodégradation) pour les micropolluants étudiés.

5. Détermination des paramètres de sorption et de biodégradation (pilote)

Dans cette partie, nous abordons l'étude des mécanismes d'élimination des micropolluants à l'échelle pilote. L'objectif est de déterminer, dans des conditions contrôlées, les constantes réactionnelles associées aux processus de sorption (coefficient de partition, K_d) et de biodégradation (constantes cinétiques de biodégradation). Ces valeurs permettront l'initialisation du modèle. Quatre campagnes de mesures en pilote (réacteurs fermés avec dopage en micropolluants) ont été mises en œuvre dans différentes conditions (rédox, température, concentration en MES, Tableau 2). Lors de chaque campagne, les concentrations de chacun des 23 micropolluants ciblés ont été mesurées dans les phases dissoute et particulaire, plusieurs fois par jour (évolution au cours du temps, Cf. paragraphe 3.3 et Figure 4).

5.1. Détermination des coefficients de partition (K_d)

Au cours des 4 campagnes, nous avons calculé les coefficients de partition K_d (en aérobie et en anoxie) pour 22 micropolluants. Le Tableau 5 présente les valeurs moyennes et les CV (pour l'ensemble des valeurs mesurées en aérobie et anoxie). Les valeurs en italique correspondent aux micropolluants pour lesquels le nombre de K_d calculés est inférieur à 3.

Ces résultats montrent que les pesticides et les composés pharmaceutiques ont un faible K_d ($K_d < 1$ L/gMES) donc un potentiel de sorption faible, à l'exception de l'amitriptyline et de la fluoxétine ; ces micropolluants ont un $\log K_{ow} < 3,5$. En revanche, les HAP et AKP étudiés ont un potentiel de sorption plus élevé, avec des valeurs de K_d supérieures à 10 L/gMES ; ces micropolluants ont un $\log K_{ow} > 4$ en cohérence avec les résultats observés.

Les valeurs de Kd déterminées au cours de ces essais sont relativement variables pour un micropolluant donné (CV moyen 50 % ; de 5 à 72%, à l'exception de l'ibuprofène CV 160%). Une grande variabilité dans les valeurs de Kd est également retrouvée dans la littérature (Pomiès *et al.*, 2013). La variabilité observée peut être attribuée aux modifications des conditions de fonctionnement de la STEU comme la température ou la concentration en MES du bassin d'aération.

Tableau 5 : Coefficients de partition (Kd) déterminés pour les micropolluants ciblés lors des 4 campagnes en pilote (en conditions aérobies et anoxiques)

	Log Kow	Kd (L/gMES) mesuré			Kd (L/gMES) littérature
		Moyenne	CV (%)	n	
ACE	1,42	0,04	10	4	-
ATE	0,57	0,002	29	4	0,0002 ^(a) - 0,064 ^(b)
BET	3,27	0,11	72	4	-
BIS	1,84	0,03	64	4	0,04 ^(c)
MET	1,88	0,03	39	4	0,065 ^(c) - 1,09 ^(d)
PROP	3,48	0,43	69	4	-
AMITR	4,95	32	18	2	0,74 ^(e) - 5,7 ^(f)
IBP	3,97	0,17	160	6	0,006 ^(g) - 0,45 ^(h)
PARA	0,46	-	-	0	0,0004 ⁽ⁱ⁾ - 0,03 ^(f)
DCF	4,51	0,28	40	6	0,0007 ^(a) - 0,15 ^(e)
BZP	1,93	0,19	47	6	-
FLX	4,05	89	5	2	0,005 ^(j) - 1,2 ^(e)
SMX	0,89	0,02	21	7	0,011 ^(k) - 0,27 ^(e)
ROX	2,75	0,13	47	8	0,051 ^(k) - 0,16 ^(l)
N	3,30	5,6	83	2	2,2 ^(m)
Phe	4,46	331	62	7	0,21 ⁽ⁿ⁾
Pyr	4,88	606	31	7	3,2 ⁽ⁿ⁾ - 9,7 ^(m)
4-t-OP	4,12	119	58	6	0,7-1,4 ^(d)
4-NP	4,48	23	50	6	15 ^(m)
ATR	2,61	0,02	43	8	0,03-0,01 ^(f)
SIM	2,18	0,03	82	6	-
DIU	2,68	0,15	60	8	-
ISO	2,50	0,03	30	8	-

^(a)Jones *et al.* (2005), ^(b)Radjenovics *et al.* (2009), ^(c)Wick *et al.* (2009), ^(d)Xue *et al.* (2010), ^(e)Hyland *et al.* (2012), ^(f)Stevens-Garmon *et al.* (2011), ^(g)Abegglen *et al.* (2009), ^(h)Jones *et al.* (2002), ⁽ⁱ⁾Joss *et al.* (2006), ^(j)Munoz *et al.* (2009), ^(k)Fernandez-Fontaina *et al.* (2012), ^(l)Joss *et al.* (2005), ^(m)Dionisi *et al.* (2006), ⁽ⁿ⁾Barret *et al.* (2010)

Des données de Kd ont été trouvées dans la littérature pour 16 micropolluants (aucune valeur n'a été trouvée pour acébutolol, bêtaxolol, propranolol, bromazépam, simazine, diuron, isoproturon). Pour la moitié des micropolluants les valeurs moyennes déterminées dans ce travail sont similaires aux valeurs publiées dans la littérature. Nous observons des différences importantes avec les valeurs moyennes pour 5 micropolluants (amitriptyline, fluoxétine, phénanthrène, pyrène, octylphénol), et des différences de moindre importance pour 3 micropolluants (nonylphénol, diclofénac, naphthalène). Compte-tenu de ces différences, nous suggérons de mesurer Kd pour évaluer la capacité d'adsorption de la boue que l'on étudie.

Les valeurs moyennes de Kd mesurées en conditions aérobies et en conditions anoxiques sont similaires pour la majorité des micropolluants (différence <30%). L'absence d'écart entre les Kd mesurés en aérobies et en anoxies peut provenir du fait que les boues ont été placées dans les conditions aérobies et anoxies au moment du dosage, c'est-à-dire seulement 30 minutes avant la mesure du Kd qui a lieu en début d'expérimentation (phase I, Cf. Fig 4). Les caractéristiques des boues n'ont donc pas eu le temps de changer.

La campagne ACA1-P2 est celle qui présente la température la plus élevée ($T = 23\text{ °C}$) et la concentration en MES la plus forte ($MES = 7,7\text{ g/L}$) (Cf. Tab. 2). Pour cet essai, les résultats concernant la sorption ne sont pas différents de ceux obtenus lors des autres essais. Ainsi, avec les données dont nous disposons, nous n'avons pas mis en évidence de relation entre la valeur de K_d et la température ou la concentration en MES du bassin d'aération.

5.2. Détermination des constantes cinétiques de biodégradation

Le Tableau 6 présente les gammes de constantes cinétiques de biodégradation qui ont été déterminées suite aux essais en réacteur fermé (pilote) pour les micropolluants ciblés. Ces valeurs ont été calculées seulement lorsque les variations de concentrations étaient supérieures à l'incertitude de mesure.

De manière générale, nous avons caractérisé la biodégradation d'une part, en phase dissoute, pour 11 micropolluants en aérobie et 7 micropolluants en anoxie ; et d'autre part, en phase particulaire, pour 8 micropolluants en aérobie et 8 micropolluants en anoxie. En revanche, nous n'avons pas pu déterminer les constantes cinétiques de biodégradation pour 12 micropolluants : le paracétamol, l'ibuprofène, l'acétobutolol, l'aténolol, le bêtaxolol, le bisoprolol, le métoprolol, le phénanthrène, le nonylphénol, le sulfaméthoxazole, le bromazépam et diclofénac.

- les valeurs de constantes sont plus élevées pour la biodégradation des micropolluants dissous (des constantes supérieures à 2 L/gMES/j ont été mesurées pour l'acétobutolol, l'aténolol, l'ibuprofène et le paracétamol) que pour les micropolluants particulaires (toutes les constantes mesurées sont inférieures à $0,9\text{ L/gMES/j}$). Cela implique que la phase biodisponible est la phase dissoute ;
- les micropolluants présentant les valeurs de constantes cinétiques les plus élevées (paracétamol, ibuprofène, acétobutolol, aténolol) sont ceux dont la biodégradation est la plus forte à l'échelle de la STEU. De même, ceux pour lesquels nous n'avons pas pu observer de biodégradation (car l'évolution des concentrations n'est pas différentiable de l'incertitude de mesure) sont ceux qui sont peu biodégradés à l'échelle de la STEU ($R_T < 30\%$) sauf pour l'octylphénol et l'atrazine ;
- en phase dissoute, les constantes cinétiques semblent être plus élevées en aérobie qu'en anoxie pour l'acétobutolol, l'aténolol, le bêtaxolol, l'ibuprofène, le bisoprolol, le métoprolol, le diclofénac et le bromazépam. Il en résulte qu'après 50 heures d'essai en réacteur fermé que les concentrations dissoute S_{mp} et particulaire X_{mp} sont supérieures dans le réacteur anoxie par rapport à celles dans le réacteur aérobie ;
- les constantes mesurées en condition endogène ($k_{S,endo,Ox}$ et $k_{S,endo,Ax}$) semblent être inférieures aux constantes mesurées dans les autres conditions de substrats : la biodégradation directe, en condition endogène, ne serait donc pas le mécanisme de biodégradation prépondérant ;
- la présence simultanée d'un substrat carboné et azoté facilite la biodégradation du paracétamol, l'ibuprofène, l'acétobutolol, l'aténolol, le bêtaxolol et le métoprolol ($k_{S,C-N,Ox}$ est supérieure aux autres constantes) ;
- la biodégradation du sulfaméthoxazole, du bromazépam et du diclofénac reste similaire en présence de substrat carboné et azoté ou en présence de substrat azoté seul ($k_{S,C-N,Ox}$ et $k_{S,N,Ox}$ similaires) ;
- La biodégradation de bisoprolol est similaire dans les 3 conditions de substrat étudiées.

Tableau 6 : Constantes cinétiques de biodégradation obtenues en réacteur fermé dans les phases dissoute et particulaire en fonction du substrat biodégradable présent et des conditions d'oxydo-réduction

	Constantes cinétiques de biodégradation pour S_{mp} (L/gMES/j)						Constantes cinétiques de biodégradation pour X_{mp} (L/gMES/j)					
	AEROBIE			ANOXIE			AEROBIE			ANOXIE		
	$k_{S,endo,Ox}$	$k_{S,C-N,Ox}$	$k_{S,N,Ox}$	$k_{S,endo,Ax}$	$k_{S,C-N,Ax}$	$k_{S,N,Ax}$	$k_{X,endo,Ox}$	$k_{X,C-N,Ox}$	$k_{X,N,Ox}$	$k_{X,endo,Ax}$	$k_{X,C-N,Ax}$	$k_{X,N,Ax}$
ACE	0,32 - 0,67	0,91 - 2,06	0,71 - 1,02	0,12 - 0,34	0,59 - 1,22	0,89	0,13	-	0,87	0,13 - 0,25	-	0,27
ATE	0,71 - 1,29	0,27 - 2,16	0,90 - 1,24	0,45 - 0,59	0,63 - 1,28	0,60 - 0,66	0,09	-	0,49 - 0,77	0,08	-	0,90
BET	0,49 - 0,63	0,67 - 1,94	1,01	-	0,66	-	0,13	-	0,72 - 0,76	0,06	-	-
BIS	0,35 - 1,12	1,25 - 1,82	1,2	-	-	-	0,13	-	0,64	0,08	-	-
MET	0,38 - 0,53	0,43 - 1,70	0,38	-	-	-	0,13	-	0,55 - 0,76	0,08	-	-
IBP	0,83 - 1,35	1,53 - 2,64	1,01 - 1,50	0,36	0,94	0,43	-	-	-	-	0,55 - 0,76	-
PARA	1,35	1,28 - 2,99	1,49	1,25	1,34 - 2,71	1,01	-	-	-	-	-	-
DCF	-	0,18 - 0,48	0,32	-	-	-	-	-	-	0,05	-	-
BZP	0,16	0,31 - 0,83	0,25 - 0,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SMX	-	0,81	0,73 - 1,02	-	1,01	-	-	-	-	-	-	-
ROX	-	-	-	-	-	-	0,12	-	-	0,06	-	-
Phe	-	-	-	-	-	-	0,41 - 0,45	-	0,28 - 0,62	-	-	-
4-NP	0,53	-	0,56	-	1,05	-	-	-	0,67	-	-	-

Pas de valeurs calculées pour PROP, AMITR, FLX, N, Pyr, 4-t-OP, ATR, SIM, DIU, ISO

Pour déterminer l'influence de la température sur les constantes cinétiques de biodégradation, nous avons observé les modifications de $k_{S,C-N,Ox}$ (mesurée dans la phase II du pilote aérobique) au cours des 3 campagnes ACA1-P2 à ACA1-P4). En effet $k_{S,C-N,Ox}$ correspond à la phase la plus favorable à la biodégradation (Cf. Fig. 4 et parag. 3.3). Nous avons calculé deux ratios : (a) le ratio $k_{S,C-N,Ox}$ (ACA1-P3) / $k_{S,C-N,Ox}$ (ACA1-P4) reflète l'influence de la température seule (abaissement de 13°C à 6°C, à une concentration en MES similaire dans le bioréacteur de 4,1 et 4,2 g/L) ; (b) le ratio $k_{S,C-N,Ox}$ (ACA1-P2) / $k_{S,C-N,Ox}$ (ACA1-P4) reflète l'influence combinée de l'augmentation de température et de la concentration en MES dans le bassin d'aération (T = 23°C et MES = 7,7 g/L pour ACA1-P2 ; et T = 6°C et MES = 4,2 g/L pour ACA1-P4). Les valeurs de constantes et les ratios (a) et (b) sont présentés dans le Tableau 7 pour les 9 micropolluants biodégradables (i.e. R_W et R_T similaires comme mentionné Tableau 4) : acébutolol, aténolol, bêtaxolol, bisoprolol, métoprolol, ibuprofène, paracétamol, diclofénac, bromazépam)

Tableau 7 : Modification de la valeur prise par la constante cinétique de biodégradation $k_{S,C-N,Ox}$ pour 9 micropolluants biodégradables au cours des 3 campagnes ACA1-P2 à P4

	$k_{S,C-N,Ox}$			Ratio (a) ACA1-P3 / ACA1-P4	Ratio (b) ACA1-P2 / ACA1-P4
	ACA1-P2 (T = 23°C, MES = 7,7 g/L)	ACA1-P3 (T = 13°C, MES = 4,1 g/L)	ACA1-P4 (T = 6°C, MES = 4,2 g/L)		
ACE	2,06	1,21	0,91	1,3	2,3
ATE	2,16	< 0,17	0,27	-	8,0
BET	1,94	na	0,95	-	2,0
BIS	1,82	1,25	Na	-	-
MET	1,70	0,43	< 0,16	2,7	11
IBP	2,13	1,53	0,39	3,9	5,5
PARA	2,15	na	1,28	-	1,7
DCF	< 0,10	0,48	0,18	2,7	-
BZP	0,31	0,82	0,44	1,9	-

- : influence < 30% ou non calculable car manque une valeur de constante $k_{S,C-N,Ox}$

< : valeur exacte de constante non déterminée. Nous indiquons la valeur de la constante correspondant à une variation de concentration d'environ 10 % au cours de la phase II en aérobique qui permet de comparer les valeurs obtenues.

na : valeur de constante non déterminée à cause d'une donnée de concentration manquante.

(a) : Facteur d'accroissement de $k_{S,C-N,Ox}$ lors de la modification de la température de 6 à 13°C

(b) : Facteur d'accroissement de $k_{S,C-N,Ox}$ lors de la modification combinée de la température (de 6 à 23°C) et de l'augmentation de la concentration en boue du bioréacteur de 4,2 à 7,7 g/L

* : Le protocole appliqué en ACA1-P1 était différent de celui des 3 autres essais c'est pourquoi ces résultats n'ont pas été intégrés dans cette réflexion

Par interprétation du ratio (a), on observe que les constantes cinétiques de biodégradation $k_{S,C-N,Ox}$ de 5 micropolluants organiques ont pris des valeurs plus importantes à 13°C par rapport aux valeurs mesurées à 6°C : acébutolol (x 1,3), métoprolol (x 2,7), ibuprofène (x 3,9), diclofénac (x 2,7) et bromazépam (x 1,9). Nous avons déduit que l'augmentation de température favorisait l'activité des biomasses hétérotrophes et autotrophes pour ces micropolluants, ce qui expliquerait pourquoi des rendements d'élimination élevés ont été rapportés par Castiglioni *et al.* (2006) et Vieno *et al.* (2005) pour l'aténolol, l'ibuprofène, le sulfaméthoxazole et le diclofénac). Le ratio (b) montre que lorsque la température augmente de 6°C à 23°C en association avec une augmentation de la concentration en MES dans le bassin d'aération de 4,2 à 7,7 g/L, les constantes cinétiques de biodégradation $k_{S,C-N,Ox}$ prenaient des valeurs plus élevées pour 6 micropolluants organiques : acébutolol (x 2,3), aténolol (x 8), bêtaxolol (x 2), métoprolol (x 11), ibuprofène (x 5,5) et paracétamol (x 1,7). Nous n'avons pas pu conclure sur bisoprolol, diclofénac et bromazépam.

Nous n'avons malheureusement pas de couple de campagnes présentant des températures similaires mais des concentrations différentes en MES dans le bioréacteur ce qui aurait permis de déterminer pour quels micropolluants l'hypothèse d'équation d'ordre 1 est vérifiée.

A l'aide de la modélisation dynamique, et de l'évolution du paramétrage présenté ci-dessus, nous étudierons l'influence de la modification de différentes conditions de fonctionnement sur les rendements d'élimination (Cf. paragraphe 6.4).

6. Modélisation dynamique

La modélisation de l'élimination des micropolluants dans le procédé à boues activées s'appuie sur les données présentées dans les deux parties précédentes. Les valeurs des paramètres obtenues à l'aide des mesures en réacteur fermé (pilote) sont utilisées comme point de départ pour simuler l'élimination des micropolluants dans le procédé. Ensuite, un ajustement de la valeur des paramètres (calage) par essai-erreur est effectué afin que le modèle prédise le plus correctement possible les concentrations dans les eaux traitées de la STEU.

Dans cette partie, nous présentons tout d'abord la démarche de calage adoptée. Ensuite, nous évaluons les capacités du modèle à simuler les niveaux et les variations de concentrations dans les eaux usées traitées et les boues à l'échelle de la STEU. Puis les résultats sont discutés, en abordant en particulier la comparaison des valeurs de paramètres calées et celles mesurées en réacteurs fermés. Enfin, des simulations prédictives sont menées afin d'évaluer la capacité du modèle à prédire l'influence des conditions de fonctionnement de la STEU, en vue d'identifier quelques points d'amélioration de la réduction des micropolluants par le procédé à boues activées.

6.1. Démarche de calage

Le modèle a été codé dans le langage de programmation libre Scilab (version 5.3.3) développé par l'INRIA (stage de Khaled Brimo, 2012). La démarche appliquée a été spécialement développée pour simuler les micropolluants.

Deux scénarii de fonctionnement de la STEU ont été simulés en régime pseudo-permanent (stationnaire) et en régime dynamique, ce travail s'appuyant sur chaque couple de campagnes (ACA1-Si ; ACA1-Pi, avec $i = 1$ à 4).

6.1.1. Régime stationnaire (initialisation)

Le régime stationnaire consiste à simuler l'évolution des concentrations en macropolluants dans le bassin d'aération jusqu'à ce que les valeurs soient stabilisées (i.e. la simulation est réalisée pendant une période égale à 3 fois l'âge de boue).

Les résultats obtenus fournissent des valeurs pour les variables que l'on ne sait pas mesurer dans le bassin d'aération (par exemple les concentrations en biomasse (X_{OHO} et X_{ANO}), ou bien la concentration en DCO particulaire inerte ($X_{U,E}$). Ces valeurs sont ensuite utilisées lors des simulations dynamiques, et servent de conditions initiales.

6.1.2. Régime dynamique

La simulation en régime dynamique permet de caractériser le comportement du procédé à boues activées en réponse à des variations de concentrations en macropolluants et en micropolluants dans les eaux usées brutes et des conditions de fonctionnement.

Les 4 campagnes ACA1-Pi (i=1 à 4) ont été simulées. La simulation est réalisée sur la période de temps des campagnes de mesure, soit 24 h (sauf pour ACA1-P1 : 2 périodes de 12 h de mesure et période intermédiaire déterminée par interpolation).

Les 2 étapes de calage ont été les suivantes :

- calage de la concentration et de la durée de présence d'oxygène dans le bassin en agissant sur le coefficient de transfert en oxygène ($k_{L,a}$) et le temps de fonctionnement de l'aérateur ;
- calage de la concentration en MES dans le bassin et des concentrations en NH_4 et NO_x dans les eaux usées traitées en agissant sur le taux de croissance des bactéries hétérotrophes ($\mu_{HO,Max}$) et des bactéries autotrophes ($\mu_{ANO,Max}$).

Une fois les paramètres régissant le devenir des macropolluants calés, la modélisation concernant le devenir des micropolluants est réalisée. Les concentrations en micropolluants mesurées dans les eaux usées brutes (échantillons moyens 6 h), les eaux usées traitées (échantillons moyens 6 h) et les boues (échantillon ponctuel) des campagnes ACA1-Pi sont utilisées. Les valeurs des constantes cinétiques de biodégradation sont celles issues des campagnes en pilote.

L'objectif du calage est de reproduire les concentrations et leurs variations dans les eaux usées traitées et les boues. Pour cela, nous agissons sur les valeurs des constantes cinétiques de biodégradation. La comparaison des paramètres mesurés en réacteurs fermés et des paramètres après calage va permettre de définir si (i) la méthodologie développée en réacteurs fermés est adaptée à l'étude de la sorption et de la biodégradation ; et si (ii) les paramètres mesurés sont directement extrapolables à l'échelle de la STEU.

6.1.3. Critère d'appréciation de la qualité d'une simulation

Le calage est effectué de manière visuelle afin de minimiser les écarts entre valeurs simulées et valeurs mesurées. Puis, la précision des simulations est évaluée par le calcul de deux critères : la moyenne de la somme des valeurs absolues des écarts entre mesure et simulation (MAE) et la moyenne de la valeur absolue des écarts relatifs entre mesure et simulation (MARE). Lors du calage, les coefficients fournissant les plus faibles valeurs de MAE et MARE sont recherchés. Ils sont obtenus après différentes tentatives (essai-erreur).

Tableau 8 : Critères d'appréciation de la qualité des résultats de simulation utilisés pour le calage du modèle

Critère	Calcul	Signification
MAE (ng/L)	$\frac{1}{n} \times \sum_i C_{i,exp} - C_{i,sim} $	Ecart moyen absolu
MARE (%)	$\frac{1}{n} \times \sum_i \frac{ C_{i,exp} - C_{i,sim} }{C_{i,exp}}$	Ecart moyen relatif

Avec n : nombre de mesures

$C_{i,exp}$: concentration mesurée en micropolluant (S_{mp} ou X_{mp})

$C_{i,sim}$: concentration simulée en micropolluant (S_{mp} ou X_{mp})

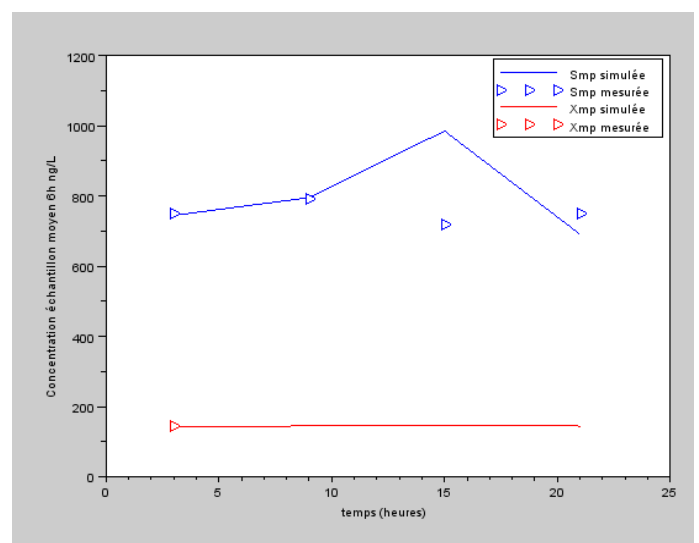
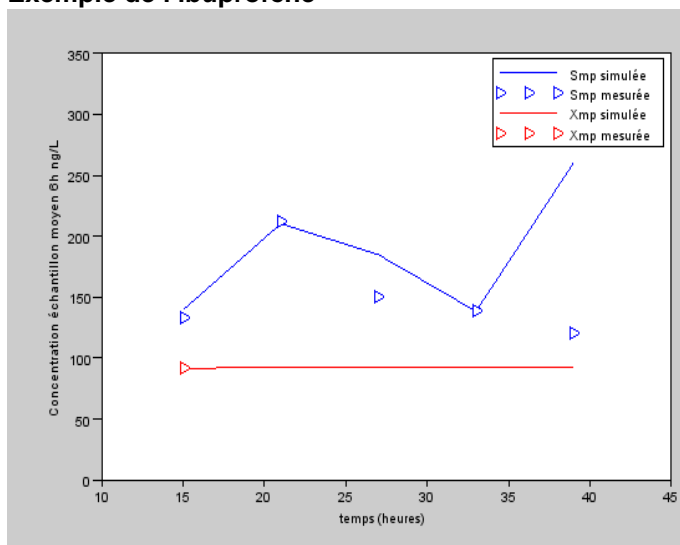
6.2. Simulation des concentrations en micropolluants en sortie de STEU

La Figure 9 présente quelques exemples de résultats de simulation (trait plein sur les graphiques) des concentrations en micropolluants en phase dissoute dans les eaux usées traitées (S_{mp} , en bleu) et dans les boues (X_{mp} , en rouge). Les concentrations sont présentées en ng/L afin de rassembler S_{mp} et X_{mp} sur les mêmes graphiques. Les données expérimentales (triangles sur les graphiques) sont également incluses. Nous avons représenté ici quelques exemples de résultats, choisis pour leurs comportements différents : l'ibuprofène (biodégradé), le diclofénac (peu éliminé) et le propranolol (partiellement éliminé). Les résultats de simulation pour les autres micropolluants sont présentés dans la thèse de Pomiès (2013).

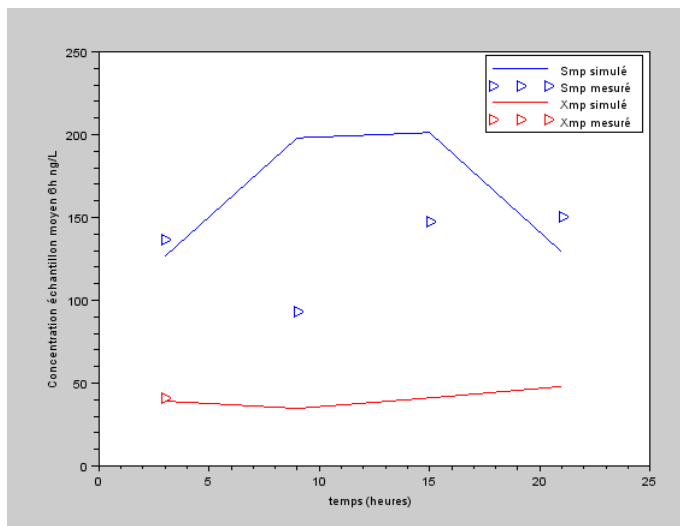
ACA1-P1

ACA1-P2

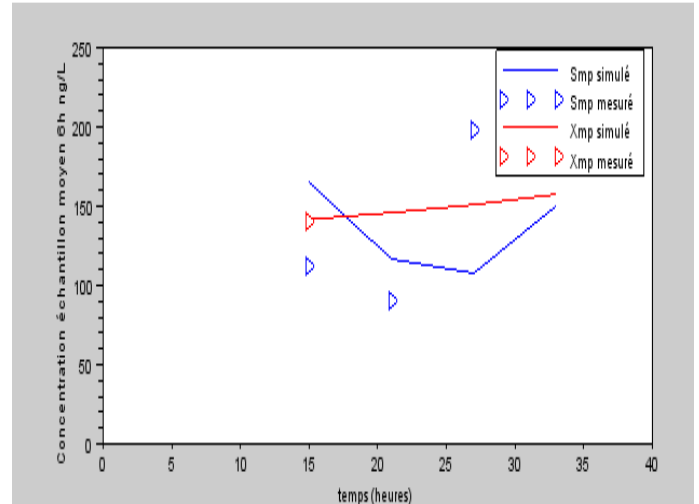
Exemple de l'ibuprofène



ACA1-P3



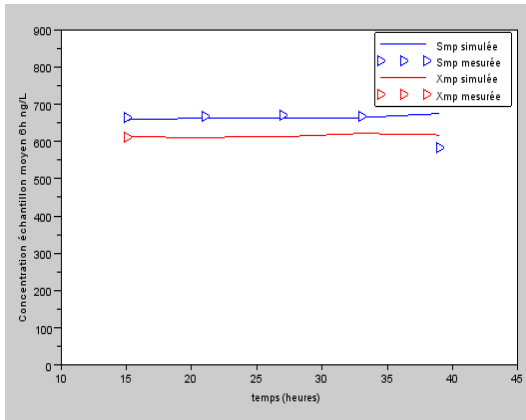
ACA1-P4



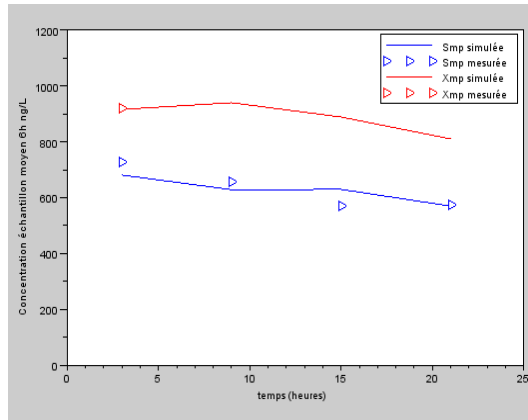
Exemple du diclofénac

Exemple du propranolol

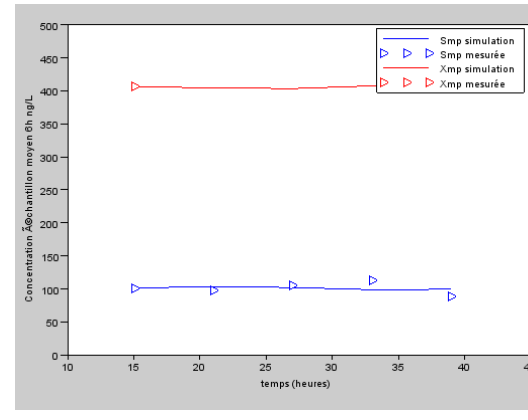
ACA1-P3



ACA1-P4



ACA1-P3



ACA1-P4

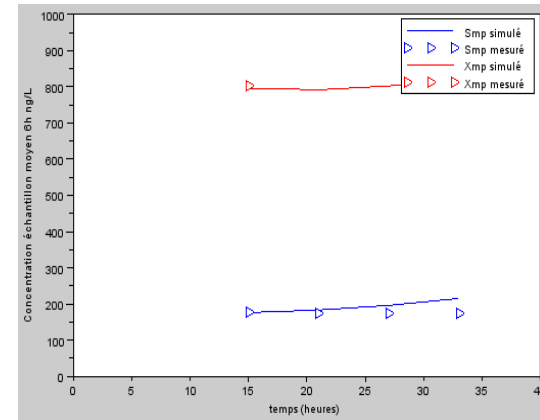
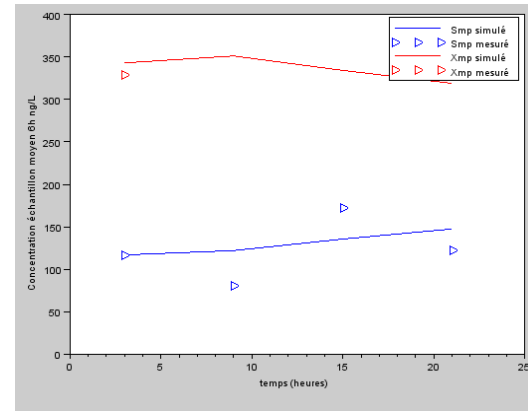
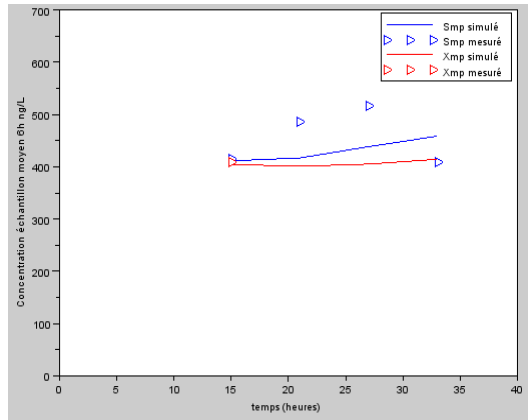
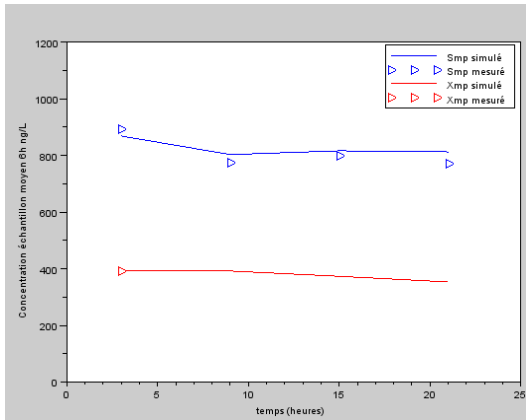
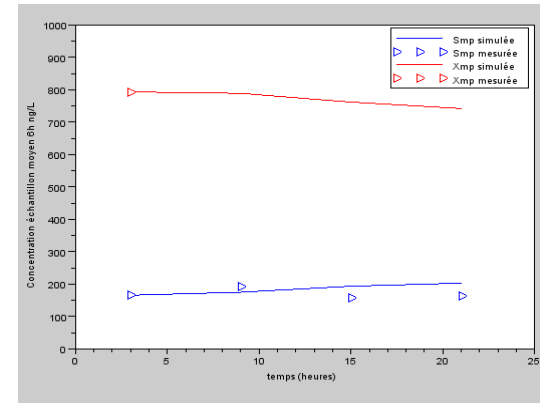


Figure 9 : Evolution des concentrations en micropolluants dissoutes S_{mp} et particulaires X_{mp} expérimentales (concentrations mesurées) et après calage (concentrations simulées) lors des 4 campagnes de mesures à l'échelle de la STEU (ACA1-P1 à P4)

Nous avons examiné de manière plus quantitative la capacité du modèle à simuler l'évolution des concentrations en micropolluants des eaux usées traitées de la STEU en interprétant les valeurs moyennes, minimales et maximales des critères qualité MAE et MARE. Les résultats sont présentés dans le Tableau 9 pour S_{mp} et le Tableau 10 pour X_{mp} . Ces tableaux présentent également les valeurs du paramétrage obtenu, et sont présentés dans le paragraphe ci-après.

Concernant les critères qualité des simulations, on remarque que le modèle reproduit correctement l'évolution des concentrations dissoutes S_{mp} dans les eaux traitées pour la majorité des 23 micropolluants testés (par exemple, le diclofénac et le propranolol, Figure 9), avec des valeurs moyennes de MARE faibles (< 50 %). Ce constat concerne plusieurs micropolluants dont les concentrations sont soumises à de fortes variations intra-journalières dans les eaux usées brutes (Cf. Tableau 4). C'est le cas, par exemple, pour l'acétobutolol, l'aténolol, le métoprolol, le propranolol, le naphtalène, le pyrène (campagne ACA1-P1), l'acétobutolol, le métoprolol, le propranolol, la fluoxétine, l'octylphénol, la sulfaméthoxazole, la simazine, l'atrazine, l'isoproturon (campagne ACA1-P2), le naphtalène, le pyrène, l'octylphénol, la sulfaméthoxazole, la simazine, l'atrazine, la roxythromysine, l'isoproturon (campagne ACA1-P3) et le propranolol, l'amitriptyline, le diclofénac, le bromazépam, le naphtalène (campagne ACA1-P4).

Le modèle ne reproduit pas correctement l'évolution des concentrations dissoutes S_{mp} dans les eaux traitées pour six micropolluants, qui présentent des valeurs moyennes de MARE supérieures à 50 % : paracétamol (805 %), octylphénol (55 %), atrazine (268 %), simazine (374 %), diuron (102 %) et isoproturon (325 %) ; Le MARE de l'ibuprofène atteint 84 % en valeur maximale. Cependant, ces micropolluants sont retrouvés à de faibles concentrations S_{mp} dans les eaux usées traitées et les valeurs de MARE se rapportent donc à des valeurs de MAE faibles (< 50 ng/L). La valeur du MARE peut être élevée aussi du fait de la variation de la concentration dans les eaux usées traitées au cours d'une journée (plus de 20 %) par exemple pour l'atrazine, la simazine, le diuron, l'isoproturon et pour l'ibuprofène (en ACA1-P1, ACA1-P3 et ACA1-P4 ; Figure 9). Afin d'obtenir une meilleure qualité de simulation, des prélèvements d'échantillons moyens des eaux usées brutes représentant une période plus courte seraient préférables pour quantifier les apports en micropolluants en entrée de STEU. En revanche, pour les eaux usées traitées, les échantillons moyens 6 h sont suffisants pour simuler l'évolution des concentrations dans la mesure où elles sont peu variables (< 20 %).

6.3. Paramétrage obtenu après calage

Le Tableau 9 et le Tableau 10 présentent respectivement l'étendue des valeurs obtenues après calage du modèle pour les 6 constantes cinétiques de biodégradation ($k_{S,endo,Ox}$, $k_{S,C-N,Ox}$, $k_{S,N,Ox}$, $k_{S,endo,Ax}$, $k_{S,C-N,Ax}$, $k_{S,N,Ax}$) influençant la phase dissoute (S_{mp}) et pour les 6 constantes cinétiques de biodégradation ($k_{X,endo,Ox}$, $k_{X,C-N,Ox}$, $k_{X,N,Ox}$, $k_{X,endo,Ax}$, $k_{X,C-N,Ax}$, $k_{X,N,Ax}$) influençant la phase particulaire (X_{mp}). Les valeurs ont été obtenues à partir des calages sur chacune des 4 campagnes ACA1-P1 à ACA1-P4. Les valeurs obtenues ont été comparées aux valeurs déterminées en réacteurs fermés présentées Tableau 6. Un fond orange indique que la valeur calée est supérieure d'au moins 30% à la valeur mesurée ; un fond bleuté indique que la valeur calée est inférieure d'au moins de 30% à la valeur mesurée.

Tableau 9 : Constantes cinétiques de biodégradation pour les micropolluants en phase dissoute (S_{mp}) obtenues par calage (conditions aérobie et anoxie) et critères d'appréciation de la qualité des simulations après calage

	Constantes cinétiques de biodégradation pour S_{mp} (L/gMES/j)						Qualité des simulations			
	AEROBIE			ANOXIE			MAE (ng/L)		MARE (%)	
	$k_{S,endo,Ox}$	$k_{S,C-N,Ox}$	$k_{S,N,Ox}$	$k_{S,endo,Ax}$	$k_{S,C-N,Ax}$	$k_{S,N,Ax}$	Moy	min-max	Moy	min-max
ACE	0,32 - 0,67	0 - 15	0,71 - 1,02	0,12 - 0,34	1,5 - 20	0 - 0,89	2,1	0,9 - 3,0	27	7 - 48
ATE	0,71 - 1,29	0,50 - 8,8	0,9 - 1,24	0,45 - 0,59	0,10 - 1,28	0,60 - 0,66	14	6 - 19	19	9 - 27
BET	0,49 - 0,63	0,22 - 2,0	0 - 2,0	0	0 - 0,30	0 - 0,05	0,5	0,1 - 0,8	43	7 - 107
BIS	0,1 - 0,53	0,05 - 1,25	0	0 - 1,11	0 - 1,15	0	4,3	1,6 - 7	11	1,6 - 32
MET	0 - 0,53	0 - 1,11	0 - 0,38	0 - 0,33	0 - 0,35	0 - 0,36	2,2	0,4 - 7	5	2,6 - 9
PROP	0 - 0,07	0 - 0,10	0 - 0,17	0	0 - 0,10	0 - 0,11	17,2	7 - 22	11	6 - 18
AMITR	0	0	0	0	0	0	1,8	0,8 - 3,3	18	6 - 27
IBP	0,83 - 1,35	2,64 - 30	0 - 1,50	0 - 0,36	0,94 - 15	0 - 0,43	55	36 - 84	29	11 - 42
PARA	0 - 1,35	$10^4 - 9.10^5$	0 - 1,49	0 - 1,25	$10^4 - 8.1.10^5$	1,01	11	1,1 - 27	805	58 - 1300
DCF	0	0 - 0,60	0 - 0,31	0	0 - 0,3	0	33	22 - 49	5,6	3,4 - 10
BZP	0	0 - 0,82	0 - 0,79	0	0	0	3,5	1,1 - 5	36	5 - 62
FLX	0	0	0	0	0	0	5	1,1 - 13	24	5 - 42
SMX	0	0 - 0,81	0 - 1,02	0	0 - 1,01	0	55	15 - 126	47	25 - 61
ROX	0	0	0	0	0	0	83	-	31	-
N	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
Phe	0	0	0	0	0 - 0,5	0 - 0,6	0,8	0,02 - 1,5	27	7 - 52
Pyr	0	0 - 0,34	0	0	0 - 0,25	0	0,3	0,1 - 0,4	19	5 - 30
4-t-OP	0	0,20 - 0,50	0	0	0,2 - 0,5	0	15	5 - 24	55	10 - 157
4-NP	0 - 0,53	0,20 - 0,80	0,20 - 0,80	0	0 - 1,05	0 - 0,8	25	11 - 62	23	10 - 58
ATR	0	0	0	0	0	0	47	11 - 88	268	25 - 710
SIM	0	0	0	0	0	0	33	7 - 71	374	44 - 999
DIU	0	0	0	0	0	0	65	419 - 93	102	0,1 - 5,8
ISO	0	0	0	0	0	0	41	4 - 75	325	49 - 695

Les valeurs de constantes supérieures aux valeurs mesurées en pilote apparaissent sur fond orangé ; les valeurs inférieures apparaissent sur fond bleu.

Tableau 10 : Constantes cinétiques de biodégradation en phase particulaire (X_{mp}) obtenues par calage (conditions aérobie et anoxie) et critères d'appréciation de la qualité des simulations après calage

	Constantes cinétiques de biodégradation pour X_{mp} (L/gMES/j)						Qualité des simulations			
	AEROBIE			ANOXIE			MAE (ng/L)		MARE (%)	
	$k_{X,endo,Ox}$	$k_{X,C-N,Ox}$	$k_{X,N,Ox}$	$k_{X,endo,Ax}$	$k_{X,C-N,Ax}$	$k_{X,N,Ax}$	Moy.	min-max	Moy.	min-max
ACE	0 - 0,13	0,01 - 0,5	0 - 0,01	0 - 0,25	0 - 0,01	0 - 0,01	1,1	0,5 - 1,7	4,4	1,2 - 7
ATE	0 - 0,1	0,01 - 0,1	0 - 0,10	0 - 0,08	0 - 0,01	0 - 0,90	1,2	0,3 - 2	14	4 - 32
BET	0 - 0,13	0,01	0,07 - 0,20	0 - 0,06	0,001	0 - 0,10	0,1	0,01 - 0,3	1,5	1,4 - 2
BIS	0 - 0,17	0,03 - 0,1	0 - 0,2	0 - 0,06	0,01 - 0,1	0	0,5	0,2 - 1,0	1,4	1,0 - 2
MET	0 - 0,13	0 - 0,05	0 - 0,76	0 - 0,08	0	0	1,8	0,01 - 7	3,2	0,8 - 6
PROP	0 - 0,06	0,01 - 0,05	0 - 0,05	0	0 - 0,05	0 - 0,06	6,3	1,7 - 9	1,9	0,4 - 4
AMITR	0 - 0,07	0 - 0,02	0,02	0	0	0	5,5	2,9 - 12	2,4	1,4 - 4,8
IBP	0	0,05 - 2	0 - 0,1	0 - 0,03	0 - 0,1	0	3,6	0,3 - 9	4,1	0,3 - 9
PARA	0	0 - 0,18	0	0	0	0	7,5	0,7 - 26	4,1	0,6 - 12
DCF	0	0	0	0	0	0	16	2,2 - 41	2,4	0,3 - 4,5
BZP	0	0	0	0	0	0	1,3	0,6 - 1,9	3,2	1,2 - 6,7
FLX	0	0 - 0,01	0 - 0,01	0	0	0	11	4,6 - 20	1,9	1 - 4
SMX	0	0	0	0	0	0	6	0,7 - 15	4,1	1,2 - 9
ROX	0 - 0,12	0	0	0 - 0,06	0	0	23	-	3,2	-
N	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
Phe	0 - 0,45	0 - 0,01	0 - 0,01	0	0	0	8,6	1,5 - 22	1,5	0,5 - 3
Pyr	0	0 - 0,02	0 - 0,02	0	0 - 0,01	0	12	3 - 26	2	1,1 - 3
4-t-OP	0 - 0,06	0	0	0 - 0,31	0	0	108	25 - 163	3,2	2 - 4
4-NP	0	0	0	0	0	0	112	33 - 223	2,3	1 - 4
ATR	0	0	0	0	0	0	5,2	0,1 - 14	8,4	1,2 - 18
SIM	0	0	0	0	0	0	3,8	0,1 - 10	7,7	1,2 - 20
DIU	0	0	0	0	0	0	3,3	0,1 - 5,8	3,5	1,0 - 6,5
ISO	0	0	0	0	0	0	4,7	0,1 - 1,6	0,3	1,3 - 10

Les valeurs de constantes supérieures aux valeurs mesurées en pilote apparaissent sur fond orangé ; les valeurs inférieures apparaissent sur fond bleu.

Les valeurs modifiées lors du calage sont des valeurs de $k_{S,C-N,Ox}$, $k_{S,C-N,Ax}$ et $k_{X,C-N,Ox}$. Ces constantes sont les plus sensibles dans la configuration de la STEU étudiée. Pour certains micropolluants, nous avons modifié les valeurs de $k_{S,N,Ox}$ et de $k_{S,N,Ax}$ afin de simuler correctement les concentrations dans les eaux usées traitées de la STEU.

Les valeurs calées sont supérieures à celles obtenues en réacteur fermé dans la plupart des cas où elles ont été modifiées. Cela concerne notamment les constantes cinétiques de biodégradation associées à la phase dissoute : hormis pour la constante $k_{S,C-N,Ox}$ associée au métoprolol, les valeurs des constantes ont été augmentées afin de simuler correctement les concentrations dans les eaux usées traitées. Cela signifie que les mesures en réacteur fermé sous-estiment l'intensité de la biodégradation du micropolluant dissous en STEU. Les constantes après calage sont proches de celles de la littérature. Ainsi, pour l'ibuprofène, la valeur calée de $k_{S,C-N,Ox}$ (2,64 - 30 L/gMES/j) s'approche des valeurs de Joss *et al.* (2006) (21 - 35 L/gMES/j) et de Suarez *et al.* (2010). Pour le paracétamol, en revanche, la valeur calée de $k_{S,C-N,Ox}$ est très élevée (> 10 000 L/gMES/j), bien plus élevée que celle présentée par Joss *et al.* (2006) (58 - 80 L/gMES/j). La valeur nécessaire pour caler S_{mp} montre qu'il est difficile de simuler un micropolluant à la fois très présent dans les eaux usées brutes ($S_{mp,EB}$) et très peu présent dans les eaux usées traitées (S_{mp}).

En revanche, en phase particulaire, peu de constantes ont été modifiées. Nous avons diminué la valeur des constantes dans les cas suivants, pour lesquels il semble que les mesures en réacteur fermé surestiment l'intensité de la biodégradation de la phase particulaire : $k_{X,C-N,Ox}$ pour le bisoprolol, $k_{X,N,Ox}$ pour l'acébutolol, l'aténolol, le bêtaxolol, le bisoprolol, le phénanthrène, l'octylphénol et $k_{X,N,Ax}$ pour l'acébutolol.

Pour l'acébutolol, l'ibuprofène et le paracétamol, les constantes $k_{X,C-N,Ox}$ n'ont pas pu être déterminées en réacteurs fermés. Lors de la modélisation, une valeur doit être appliquée afin que le processus de biodégradation du micropolluant en phase particulaire soit simulé. L'expression de ce processus est nécessaire pour simuler une concentration particulaire constante (et égale à la mesure expérimentale dans le bassin d'aération) et pour compenser la sorption qui s'établit sur la biomasse (minime).

6.4. Simulations prédictives

La variabilité observée sur les rendements d'élimination R_w (Cf. paragraphe 4.2) suggère que la modification des conditions de fonctionnement pourrait modifier les valeurs des rendements d'élimination, ainsi que les concentrations de certains micropolluants dans le rejet. Nous n'avons malheureusement pas pu déterminer précisément leurs influences lors du suivi expérimental de la STEU au cours d'une année, en raison de la variabilité des concentrations en entrée et de la difficulté à faire varier une condition de fonctionnement à la fois sur une vraie STEU.

Nous avons donc réalisé des simulations prédictives avec le modèle calé afin d'évaluer l'influence des modifications des conditions de fonctionnement de l'installation et en déduire des points d'optimisation du procédé boues activées. Rappelons que les mesures expérimentales n'ont pas permis de mettre en évidence l'influence de la durée de présence d'oxygène : la modélisation est donc un moyen pour en évaluer l'influence. Nous avons donc évalué l'influence de la température du bassin à boues activées, la concentration en boue du bassin et la durée de présence d'oxygène du bassin.

Nous avons simulé les concentrations de plusieurs micropolluants dans les eaux traitées dans 4 situations, comme le détaille les scénarii présentés ci-dessous :

Scénario	Conditions de simulations	Objectifs
A	Idem campagne ACA1-P2 (pour le bassin d'aération 23°C ; 7,7 g MES/L et 7,3 h/j de présence d'oxygène)	Disposer d'une situation de référence
B	Constante cinétique de biodégradation plus faible que scénario A selon modification présentées au 5.2	Evaluer l'influence d'un abaissement de température de 7 °C sur R_w
C	Débit d'extraction des boues plus faible que scénario A imposant une concentration en MES dans le bioréacteur de 3,6 g/L	Evaluer l'influence sur R_w d'une concentration en boue plus faible dans le bioréacteur
D	Durée de présence d'oxygène de 8,4 h/j et conditions du scénario A pour les autres conditions	Evaluer l'influence de l'augmentation de la durée de présence d'oxygène sur R_w

Les concentrations moyennes 24 h obtenues pour les 4 scénarii sont données dans le Tableau 11 pour 3 micropolluants choisis pour leurs comportements différents : l'ibuprofène (biodégradé), le diclofénac (peu éliminé) et le propranolol (partiellement éliminé).

Tableau 11 : Concentrations moyenne 24 h en phase dissoute S_{mp} (ng/L) simulées dans les eaux usées traitées pour les scénarii A à D et concentration mesurée en entrée

	Entrée	Concentration en sortie			
		scénario A	scénario B	scénario C	scénario D
IBP	16667	807	1300	1230	745
MET	94,1	16,0	23,3	21,3	14,8
FLX	33,9	16,3	-	16,3	16,3

6.4.1. Influence de la température

Pour les micropolluants dont la biodégradation est influencée par la température (ibuprofène, métoprolol, Cf. 5.2.), une diminution de température de 23°C (scénario A) à 16°C (scénario B), soit un écart de 7°C, entraînerait des concentrations plus élevées dans les eaux usées traitées : 1300 ng/L contre 807 ng/L pour la concentration moyenne sur 24 h de l'ibuprofène ; 23,3 contre 16,0 pour le métoprolol (Tableau 11). Il en résulte une diminution du rendement d'élimination R_w de 95 à 92% pour l'ibuprofène, et de 83 à 75% pour le métoprolol.

La Figure 10 présente l'évolution des concentrations dans les phases dissoute et particulaire pour l'ibuprofène et le métoprolol, micropolluants pour lesquels l'influence de la température a été mise en évidence en pilote (Cf. 5.2.) sur la constante de biodégradation $k_{S,C-N,Ox}$ pour l'ibuprofène et le métoprolol. Pour ces deux substances, les concentrations dissoutes S_{mp} dans les eaux usées traitées sont supérieures avec le scénario B, c'est-à-dire à température plus faible. En revanche, les concentrations en phase particulaire X_{mp} ne sont pas modifiées.

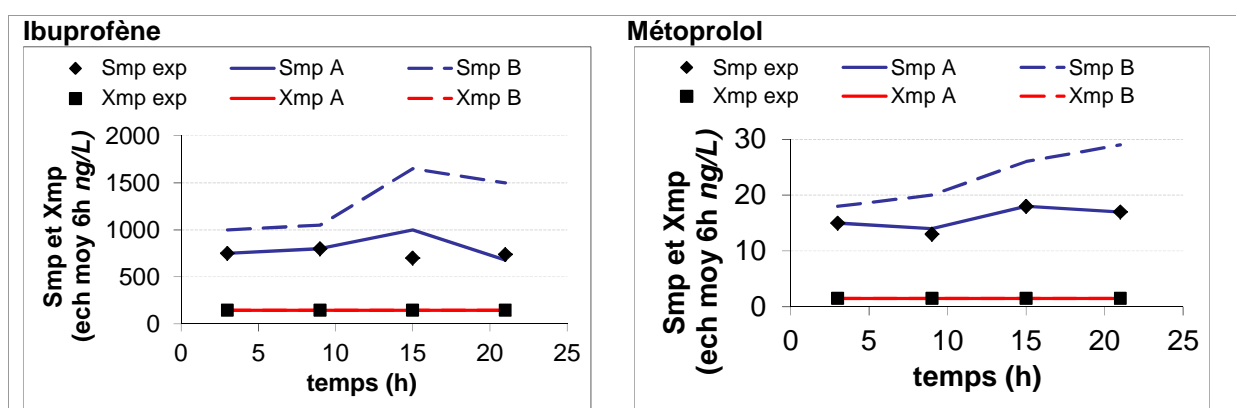


Figure 10 : Evolution des concentrations dissoute (S_{mp}) et particulaire (X_{mp}) en ibuprofène et en métoprolol dans les eaux usées traitées avec deux paramétrages différents : (A) scénario de référence et (B) scénario avec paramétrage correspondant à une température de 16°C (7°C plus faible)

6.4.2. Influence de la concentration en MES du bassin d'aération

La diminution de la concentration en MES dans le bassin d'aération, de 7,7 g/L (scénario A) à 3,6 g/L (scénario C) conduirait à des concentrations plus élevées dans les eaux usées traitées : 1230 ng/L contre 807 ng/L pour la concentration moyenne sur 24 h de l'ibuprofène et 21,3 ng/L contre 15,8 ng/L pour la concentration moyenne sur 24 h du métoprolol (Tableau 11) ; soit une faible diminution de rendement d'élimination (R_w) de 95 à 93% pour l'ibuprofène, et de 83 à 77% pour le métoprolol. La diminution de la concentration en MES impliquerait donc une diminution de la concentration en biomasses X_{OHO} et X_{ANO} impliquées dans le processus de biodégradation par cométabolisme de ces micropolluants. La biodégradation serait donc plus faible à une concentration en MES moindre. Rappelons que nous n'avions pas pu faire ces observations à l'échelle de la STEU en raison de la modification de plusieurs conditions de fonctionnement en simultanée. Ainsi, nous mettons en évidence le rôle de la concentration en MES sur la biodégradation avec ces données de simulation. En revanche, le modèle ne permet pas de tester l'influence de la concentration en MES sur la sorption. Pour la fluoxétine qui est peu biodégradable, aucune différence de concentration n'est observée d'après les résultats de simulation.

La Figure 11 présente l'évolution des concentrations dans les phases dissoute et particulaire pour l'ibuprofène et le métoprolol pour lesquels l'influence de la concentration en MES a été mise en évidence en pilote (Cf. 5.2.). Les résultats concernant la fluoxétine, micropolluant sorbé sur les boues, sont aussi présentés.

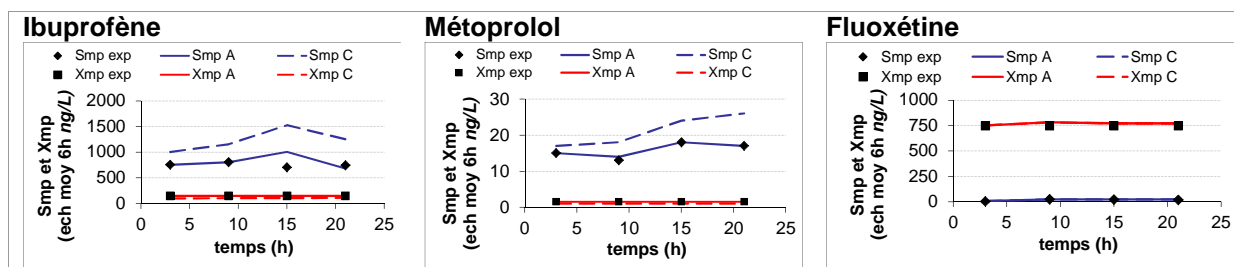


Figure 11: Evolution des concentrations dissoute (S_{mp}) et particulaire (X_{mp}) en ibuprofène, métoprolol et fluoxétine avec deux scénarii différents : (A) scénario de référence et (C) scénario avec une concentration en MES environ 2 fois moindre (MES = 3,6 g/L)

Ainsi, une augmentation de la concentration en MES (de 3,6 à 7,7 g/L) permettrait une réduction de S_{mp} d'environ 30 % des concentrations dans les eaux usées traitées pour les micropolluants fortement biodégradés (aténolol, acébutolol, ibuprofène, paracétamol, bêtaxolol). Pour le métoprolol qui est moins biodégradable, la réduction de S_{mp} prédite est proche de 20 %. En revanche, d'après les résultats de simulation, il n'y a pas de réduction des concentrations à attendre pour les autres substances non biodégradables et sorbables.

6.4.3. Influence de la durée de présence d'oxygène

Nous avons étudié l'influence de la durée de présence d'oxygène en comparant les résultats de la campagne ACA1-P2 (scénario A, durée de présence d'oxygène de 7,3 h/j) à ceux du scénario D (durée de présence d'oxygène de 8,4 h/j). Le modèle permet de prendre en compte l'influence du potentiel rédox imposé par la présence d'oxygène, ou non, sur la biodégradation des micropolluants. La Figure 12 présente les résultats de cette étude pour l'ibuprofène et le métoprolol pour lesquels une différence entre biodégradation en aérobie et en anoxie a été mise en évidence en pilote (Cf. 5.2.). Les résultats concernant la fluoxétine, micropolluant très présent dans les boues, sont aussi présentés.

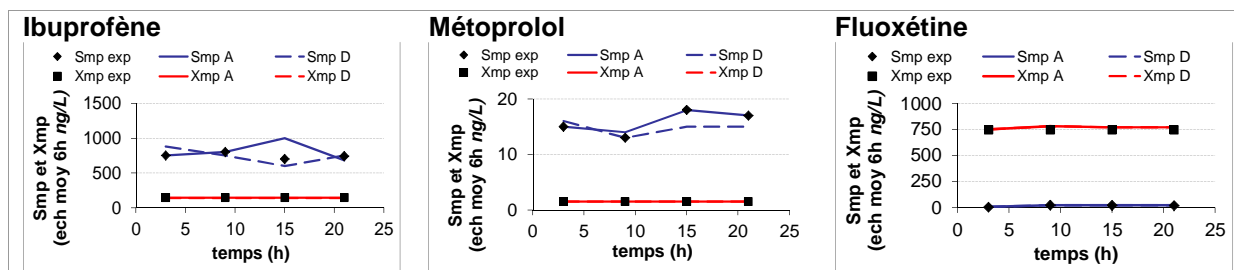


Figure 12: Evolution des concentrations dissoute S_{mp} et particulaire X_{mp} en ibuprofène, métoprolol et fluoxétine avec deux scénarii différents : (A) scénario de référence et (D) scénario avec une durée de présence d'oxygène de 8,4 h/j (supérieure de 15 %).

L'augmentation de 15 % de la durée de présence d'oxygène a très faiblement modifié les résultats de simulation de S_{mp} dans les eaux usées traitées : pour l'ibuprofène 807 et 745 ng/L ont été obtenus pour les scénarii A et D ; pour le métoprolol 16,0 à 14,8 ng/L ont été obtenus (Tableau 11) ; Ces faibles modifications de concentration n'ont que très peu d'impact sur l'évolution des rendements d'élimination qui ont au plus augmenté d'une unité de rendement (95 à 96% pour l'ibuprofène, et 83 à 84% pour le métoprolol). La concentration en fluoxétine n'est pas modifiée d'après les résultats de simulation.

Les résultats de simulations ont été obtenus dans des conditions où l'azote ammoniacal était faible en sortie. Une influence un peu plus importante est possible si l'eau traitée contenait une concentration en azote ammoniacal un peu plus élevée. Pour les micropolluants bien éliminés (R_w compris entre 70 et 90%), une augmentation de rendement d'au maximum 5 à 8 unités de rendements serait envisageable (ex. bromazépam, amitriptyline) induisant une diminution de concentration dans l'eau traitée d'au plus 20%. Pour les micropolluants partiellement éliminés (R_w compris entre 30 et 70%), une augmentation de rendement d'au maximum de 10 à 15 unités serait envisageable (ex. métoprolol, bisoprolol, propranolol, diclofénac, sulfaméthoxazole) induisant une diminution de concentration dans l'eau traitée d'au plus 10 %.

7. Conclusion et perspectives

Les mécanismes de sorption et de biodégradation ont été étudiés finement pour comprendre, simuler et optimiser l'élimination des micropolluants dans le procédé à boues activées en aération prolongée.

L'étude a porté sur 53 micropolluants aux propriétés physico-chimiques différentes : 11 métaux, 14 composés pharmaceutiques, 19 hydrocarbures aromatiques polycycliques, 5 alkylphénols et 4 pesticides. Nous avons étudié leur élimination par sorption et biodégradation à deux échelles d'observations : une STEU réelle et un pilote (réacteur fermé). Afin de réaliser des bilans matières complets, nous avons suivi, pendant un an, les concentrations en micropolluants dans la phase dissoute (eaux usées brutes et traitées) et dans la phase particulaire (eaux usées brutes et boues). Au cours de ce travail, nous avons mis en place une démarche adaptée à l'étude des micropolluants (méthodologies et matériels de prélèvement préalablement testés, méthodes analytiques performantes, méthodes de calcul des rendements spécifiques /prédéfinies) afin de garantir l'acquisition de données fiables et des conclusions robustes.

La réalisation de 8 campagnes de mesures a permis de caractériser l'évolution temporelle (variabilité) des concentrations en micropolluants dans les eaux usées au cours de l'année, et d'évaluer leur variation au cours d'une journée. Les concentrations dans les eaux usées brutes pour les 8 campagnes de mesure étaient variables (coefficient de variation $CV > 30\%$) pour l'acébutolol, l'aténolol, le métoprolol, le propranolol, le naphthalène, le pyrène (campagne ACA1-P1), l'acébutolol, le métoprolol, le propranolol, la fluoxétine, l'octylphénol, la sulfaméthoxazole, la simazine, l'atrazine, l'isoproturon (campagne ACA1-P2), le naphthalène, le pyrène, l'octylphénol, la sulfaméthoxazole, la simazine, l'atrazine, la roxithromycine, l'isoproturon (campagne ACA1-P3) et le propranolol, l'amitriptyline, le diclofénac, le bromazépam et le naphthalène (campagne ACA1-P4). Seules les variations de concentrations de certains métaux (bore, titane, chrome, cuivre et zinc) restent faibles ($CV < 30\%$). Pour la majorité des micropolluants organiques, les concentrations n'ont pas évolué suivant une tendance particulière ; à l'exception de l'ibuprofène et du diclofénac, pour lesquels les concentrations mesurées en été étaient plus élevées qu'en hiver (facteur 1,5). De manière générale, l'élimination par le procédé à boues activées a lissé les variations des concentrations en micropolluants observées dans les eaux usées traitées. Les teneurs en micropolluants dans les boues ont peu varié au cours des 8 campagnes, et sont donc peu influencées par les variations de conditions de fonctionnement de la STEU.

Nous avons établi 4 groupes de micropolluants selon leur comportement dans le procédé :

- (a) les métaux (sauf B) et les HAP comportant au moins 4 cycles aromatiques (sauf fluoranthène et 2,1 benzonaphthothiophène) sont transférés dans les boues à plus de 60 % ;
- (b) les substances paracétamol, l'acébutolol, l'ibuprofène, l'aténolol et le dibenzothiophène sont bien éliminées des eaux usées par biodégradation (R_w et $R_T > 70\%$).
- (c) 17 micropolluants organiques sont partiellement éliminés des eaux usées (R_w moyen entre 30 et 70 %). Pour la sulfaméthoxazole, le métoprolol, le bisoprolol, le bromazépam, le fluorène, le nonylphénol, l'octylphénol et le NP1EO, l'élimination est essentiellement due à la biodégradation. En revanche, la sorption et la biodégradation participent à l'élimination du propranolol, l'acénaphène, l'amitriptyline, la fluoxétine, l'acénaphylène, l'antracène, le NP2EO, le phénanthène et le 2,1 benzonaphthothiophène ;
- (d) plus de 70 % des flux d'entrée de NP1EC, de bore, de diclofénac ont été retrouvés dans les eaux traitées ;

Tableau 12 : Récapitulatif des rendements d'élimination (R_w) des micropolluants de la phase eau, et processus impliqués

Rendements R_w indiqués par code couleur :

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

Processus responsable de l'élimination :

- : processus majoritaire ;
- (●) : processus existant (mais minoritaire)

Gamme de rendement d'élimination R_w		Adsorption (= transfert dans les boues)	Biodégradation (= disparition de la molécule mère)	Production (= produit de l'oxydation biologique)
Métaux (11)	Al, Fe, Cu, Cd, Pb	●		
	Ti, Cr, Ni, Zn	●		
	B	●		
Composés pharmaceutiques (14)	ACE ^a , ATE, BET, IBP, PARA		●	
	AMITR, FLX	●	●	
	BZP		●	
	BIS, MET, SMX, DCL, ROX ^a		●	
	PROP	●	●	
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (19)	BaA, Chrys +Triph, BbF+BkF+BjF, BeP	●		
	2,1 BNT, Fluo ^a	●	●	
	Pyr	●		
	Phe ^a , An ^a , Acé, DacA + DahA	●	●	
	DBT, Fluorène ^a		●	
	Acy	●		
Alkylphénols (5)	4-t-OP, NP1EO	●	●	
	4-NP	(●)	●	
	NP2EO	●	●	
	NP1EC			●
Pesticides (4)	SIM ^b , ATR ^b , DIU ^b , ISO ^b	(●)	(●)	

^a : substances susceptible de se volatiliser en plus de la biodégradation

^b : information extraite du projet AMPERES (non déterminé dans ARMISTIQ car moins de 3 valeurs)

R_w non calculable pour : Se (métal), BET (pharmaceutiques), BaP, PER, N, IP, BP (HAP).

Cette étude avait également pour objectif de construire et caler un modèle dynamique incluant les mécanismes d'élimination des micropolluants au sein du procédé à boues activées. Le modèle ASM1-MIP a été construit à partir des équations d'ASM1 pour les paramètres majeurs, et d'équations dédiées pour les micropolluants, cinétique d'ordre 1 pour les phases dissoute et particulaire. Nous avons calé les paramètres à partir des données produites à l'échelle de la STEU et à l'échelle pilote. Le paramétrage est donc spécifique aux conditions de fonctionnement de la STEU que nous avons étudiée. Ces conditions définissent le domaine d'applicabilité et de validité du modèle. Nous avons adapté la modélisation à un procédé à boues activées en aération prolongée (traitement du carbone et de l'azote, fonctionnant avec un séquençage de l'aération, durée de présence d'oxygène entre 6 et 11 h/j). La température a évolué de 6 à 23°C et la concentration en MES dans le bassin d'aération de 4,1 à 7,7 g/L. Le SRT estimé était proche de 50 jours et le HRT proche de 4 jours. Rappelons que la STEU étudiée fonctionnait en dessous de sa capacité nominale (2900 EH).

Les résultats de modélisation ont montré que les concentrations en micropolluants en phase dissoute (S_{mp}) dans les eaux usées traitées et les concentrations en phase particulaire (X_{mp}) dans les boues étaient généralement bien simulées. Pour quelques substances, en revanche, les variations intra-journalières des concentrations de sortie (S_{mp}) étaient mal simulées. Pour certaines substances cela peut s'expliquer du fait des très faibles niveaux de concentrations mesurées. Pour plusieurs substances, il semble nécessaire d'augmenter le nombre de données utilisées en entrée de la STEU (fréquence de prélèvement plus élevée que toutes les 6h) pour améliorer les prédictions du modèle.

Enfin, nous avons mis en évidence l'optimisation possible de l'élimination de certains micropolluants organiques grâce à la modélisation :

- une augmentation de la température de 6 à 23°C permettrait d'augmenter la biodégradation de quelques substances (ex. ibuprofène, paracétamol, métoprolol et diclofénac), ce qui réduirait la concentration dans l'eau traitée d'au plus 30 % pour ces micropolluants ;
- une augmentation de la concentration en MES de 3,5 à 7 g/L dans le bassin d'aération permettrait d'accroître l'adsorption sur les boues de quelques substances (ex. acébutolol, aténolol, bêtaxolol, métoprolol, ibuprofène et paracétamol), ce qui réduirait la concentration dans l'eau traitée d'au plus S_{mp} d'au plus 20 % ;
- une augmentation de la durée de présence d'oxygène dans le bassin d'aération de 15 % a un effet très limité sur les rendements d'élimination des boues activées, y compris pour les plus biodégradables (ex. acébutolol, aténolol, bêtaxolol, ibuprofène, bisoprolol, métoprolol, diclofénac et bromazépam) ; une influence un peu plus importante est possible si l'eau traitée contient une concentration en azote ammoniacal non nulle : pour les micropolluants très bien éliminés ($R_w > 90\%$), une augmentation de rendement de 1 à 3 unités est envisageable ; pour ceux qui sont bien éliminés (R_w compris entre 70 et 90%), une augmentation de rendement de 5 à 8 unités est envisageable ; pour les micropolluants partiellement éliminés (R_w compris entre 30 et 70%), une augmentation de rendement de 10 à 15 unités serait envisageable.

Les modifications de fonctionnement de la STEU sont à adapter en fonction des objectifs d'élimination des macropolluants.

Les perspectives de ce travail concernent la prise en compte de la cinétique de sorption et la désorption, pour à terme élargir l'utilisation du modèle aux conditions dynamique (ex. temps de pluie). Préciser la gamme de linéarité de l'équilibre sorption, en construisant des isothermes, permettrait de mieux définir le domaine de validité du modèle. L'étude de l'adsorption des micropolluants sur la phase colloïdale des boues permettrait d'élargir la gamme des micropolluants étudiés, et également utiliser le modèle sur le procédé de type bioréacteur à membranes, dont la contribution de ce compartiment de matière organique est plus important qu'en boues activées.

L'évaluation des valeurs de cinétiques de biodégradation des micropolluants peut être améliorée en augmentant le nombre de données par phase (endogène, avec carbone et/ou azote ammoniacal). L'utilisation de nouvelles techniques d'investigation, par analyse des produits de dégradation, et/ou marquage isotopique, permettrait également de préciser les voies métaboliques impliquées dans la biodégradation.

La caractérisation des concentrations dans les eaux usées brutes reste à documenter plus finement, notamment en lien avec les usages (produits ménagers, produits de beauté, posologie de

médicaments) selon les périodes de l'année (jours de semaine ou de week-end, périodes de vacances scolaires/d'activités) en temps sec, ou par temps de pluie.

Le développement du modèle passe par une application de la démarche développée dans le cadre de ce travail à d'autres configurations et procédés (notamment en bioréacteur à membranes, ou en boues activées fonctionnant sous aération limitée par nitrification/dénitrification simultanée). La modélisation des micropolluants à un âge de boues plus faible pourrait être testée, mais le modèle devrait faire l'objet d'un nouveau calage.

A terme, il serait utile d'aboutir à un modèle global du comportement des micropolluants en STEU applicable à différents procédés secondaires, et l'étendre à des procédés de traitements tertiaires mettant en œuvre d'autres processus comme l'oxydation chimique par l'ozone, ou la photodégradation, par exemple. Cela permettrait d'intégrer toutes ces connaissances dans un outil informatique disponible pour une utilisation opérationnelle.

8. Glossaire

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

Volatilisation : Transfert de micropolluant de l'eau vers l'atmosphère, comme les solvants et les hydrocarbures de faible masse molaire. Elle se produit lors de chute d'eau dans les canalisations ou de l'aération (forcée ou passive) durant le traitement.

Sorption : Transfert de micropolluants de l'eau vers la phase particulaire des boues liquides. Phénomène très rapide par rapport aux autres processus et au temps de séjour dans le procédé de traitement, la sorption dépend de l'hydrophobicité d'une substance, c'est-à-dire de son affinité pour la matière organique.

Biodégradation : Processus qui consiste en la modification d'une substance par un processus bactérien. Il semblerait que les micropolluants soient transformés sans croissance bactérienne, pendant la conversion biologique des paramètres majeurs (carbone, azote). On parle alors de processus de cométabolisme.

Modélisation mathématique : Représentation virtuelle d'un système réel grâce à la résolution (par ordinateur) d'équations décrivant son fonctionnement. Cette représentation se prête à l'étude et à des expérimentations (appelées simulations), en présentant l'avantage de pouvoir multiplier les expériences avec un gain de temps, de moyens et d'efficacité par rapport à l'expérimentation sur le système réel.

9. Sigles & Abréviations

Sigles

AMPERES	Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles (Projet ANR PRECODD 2006-2009)
ARMISTIQ	Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (Projet ONEMA 2010-2013)
ASM1	Activated Sludge Model n°1 (modèle de traitement de la DCO et de l'azote par le procédé boues activées)
DCE	Directive cadre sur l'eau
EH	Equivalent habitant
LQ	Limite de quantification
MEDDE	Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie.
ONEMA	Office national de l'eau et des milieux aquatiques
RPA	Réacteur parfaitement agité
SP	Substance prioritaire
STEU	Station de traitement des eaux usées

Méthodes d'analyses

ASE	Extraction accélérée par solvant
GC-MS	Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
ICP-MS	Spectromètre de masse couplé à un plasma inductif
LC-MS/MS	Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem
SPE	Extraction sur phase solide
Min.MO	Minéralisation sous champ de micro-ondes
SPME	Micro-extraction sur phase solide

Substance ou familles

2,1 BNT	2,1 benzonaphtothiophène	F	Fluor
4-NP	4-nonylphénol	Fe	Fer
4-t-OP	4-ter-octylphénol	Fluo	Fluoranthène
ACE	Acébutolol	Fluoren	Fluorène
Acé	Acénaphène	FLX	Fluoxétine
Acy	Acénaphylène	Hg	Mercure
AKP	Alkylphénols	HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
Al	Aluminium	IBP	Ibuprofène
AMITR	Amitriptyline	IND	Indéno(1,2,3-cd)pyrène
An	Anthracène	IP	Indéno(c,d)pyrène
ATE	Aténolol	ISO	Isoproturon
ATR	Atrazine	MES	Matières en suspension
B	Bore	MVS	Matières volatiles en suspension
BaA	Benzo(a)anthracène	MET	Métoprolol
BaP	Benzo(a)pyrène	N	Naphtalène
BbF+BkF+BjF	Benzo(b+j+k)fluoranthène	NAP	Naproxène
BeP	Benzo(e)pyrène	NH4+	Ammonium
BET	Bétaxolol	Ni	Nickel
BIS	Bisoprolol	NO ₃ ⁻	Nitrates
BP	Benzo(g,h,i)pérylène	NO ₂ ⁻	Nitrites
Br	Brome	NP1EC	Acide nonylphénoxyacétique
BZP	Bromazépam	NP1EO	Nonylphénol monoéthoxylate
CBZ	Carbamazépine	NP2EO	Nonylphénol diéthoxylate
Cd	Cadmium	NTK	Azote kjeldahl
Chrys+Triph	Chrysène + triphénylène	PARA	Paracétamol
C	Carbone	Pb	Plomb
COD	Carbone organique dissous	PCB	Polychlorobiphényles
COT	Carbone organique total	PER	Pérylène
COV	Composé organique volatil	Phe	Phénanthrène
Cr	Chrome	PROP	Propranolol
Cu	Cuivre	P _{tot}	Phosphore total
DacA+DahA	Dibenzo(a,h+a,c)anthracène	Pyr	Pyrène
DBT	Dibenzothiophène	ROX	Roxithromycine
DCF	Diclofénac	Se	Sélénium
DCO	Demande chimique en oxygène	SIM	Simazine
DCO _{filtrée}	Demande chimique en oxygène après filtration	SMX	Sulfaméthoxazole
DBO ₅	Demande biologique en oxygène	SOT	Sotalol
DEHP	Di-2-éthylhexyl phthalate	tBdPH	Tétrabromodiphényléther
DIAZ	Diazépam	tBuP	Tributyl-phosphate
DIU	Diuron	Ti	Titane
		Zn	Zinc

Paramètres ou variables (équations)

CV	Coefficient de variation (ou écart type relatif) équivalent RSD pour « relative standard deviation ») (%)
ET	Ecart-type (équivalent SD pour « standard deviation »)
$f_{diss,BA}$	Fraction dissoute en micropolluants dans le bassin d'aération (%)
$f_{diss,EB}$	Fraction dissoute en micropolluants dans les eaux usées brutes (%)
$F_{mp,EB}$, $F_{mp,ET}$	Flux en micropolluants dans les eaux usées brutes, traitées, le retour en tête et les boues (g)
$F_{mp,RET}$, $F_{mp,B}$	
HRT	Temps de séjour hydraulique
K_1 , K_2	Constantes de demi-saturation pour la biomasse hétérotrophe
K_{biol}	Constante cinétique de biodégradation
$k_{biol,mp}$	Constante cinétique de biodégradation du micropolluant
Kd	Coefficient de partition entre la phase dissoute et la phase particulaire (mesuré en réacteur fermé après dopage) (L/gmatériau)
Kd_{BA}	Coefficient de partition entre la phase dissoute et la phase particulaire dans le bassin d'aération
$K_{NHx,ANO}$	Constante de demi-saturation en ammonium pour la biomasse autotrophe
$K_{NOx,OHO}$	Constante de demi-saturation en nitrates et nitrites pour la biomasse
$K_{O2,OHO}$	Constante de demi-saturation en oxygène pour la biomasse hétérotrophe
Kow	Coefficient de partage octanol-eau
$k_{S,C-N,Ox}$, $k_{S,C-N,Ax}$	Constantes cinétiques de biodégradation du micropolluant dissous en présence de substrat biodégradable (carbone et azote) en conditions aérobie et anoxie
$k_{S,endo,Ox}$, $k_{S,endo,Ax}$	Constantes cinétiques de biodégradation du micropolluant dissous en absence de substrat biodégradable en conditions aérobie et anoxie
$k_{S,N,Ox}$, $k_{S,N,Ax}$	Constantes cinétiques de biodégradation du micropolluant dissous en présence de substrat azoté uniquement en conditions aérobie et anoxie
$k_{X,C-N,Ox}$, $k_{X,C-N,Ax}$	Constantes cinétiques de biodégradation du micropolluant particulaire en présence de substrat biodégradable (carbone et azote) en conditions aérobie et anoxie
$k_{X,endo,Ox}$, $k_{X,endo,Ax}$	Constantes cinétiques de biodégradation du micropolluant particulaire en absence de substrat biodégradable en conditions aérobie et anoxie
$k_{X,N,Ox}$, $k_{X,N,Ax}$	Constantes cinétiques de biodégradation du micropolluant particulaire en présence de substrat azoté uniquement en conditions aérobie et anoxie
MAE	Moyenne de la valeur absolue des écarts entre valeurs mesurées et simulées
MARE	Moyenne de la valeur absolue des écarts relatifs entre valeurs mesurées et simulées
Q_{EB} , Q_{ET} , Q_{RET}	Débit des eaux usées brutes, eaux usées traitées, et retour en tête
Q_{extr}	Débit d'extraction des boues
Q_{MNA5}	Débit mensuel minimal de chaque année civile (pour un cours d'eau) ayant la probabilité 1/5 de ne pas être dépassé une année donnée
r_{biodeg}	Vitesse de biodégradation du micropolluant dissous

R_T	Rendement d'élimination global (filieres eau+boue) (%)
R_W	Rendement d'élimination associée à la filiere eau (%)
S_B	Concentration en DCO soluble biodégradable
S_{mp}	Concentration micropolluant en phase dissoute de manière générale (dans les eaux usées traitées pour le modèle de boues activées)
S_{NH_x}	Concentration en ammonium
S_{NO_x}	Concentration en nitrates et nitrites
S_{O_2}	Concentration en oxygène dissous
SRT	Temps de séjour des boues
T	Température
V	Volume du bassin d'aération
X_{mp}	Concentration en micropolluant en phase particulaire

10. Bibliographie

- APHA (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF).
- Brimo, K. (2012). Développement d'un code numérique aidant à la conception et la simulation de station d'épuration à boues activées. . Lyon Irstea. 68
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M. (2007). Calculation methods to perform mass balances of micropollutants in sewage treatment plants. Application to pharmaceutical and personal care products (PPCPs). *Environmental Science and Technology* 41(3): 884-890.
- Carucci, A., Cappai, G., Piredda, M. (2006). Biodegradability and toxicity of pharmaceuticals in biological wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 41(9): 1831-1842.
- Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., Zuccato, E. (2006). Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environmental Science & Technology* 40(1): 357-363.
- Choubert, J. M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C., Coquery, M. (2011). Evaluer les rendements en stations d'épuration. Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Techniques, Sciences et Méthodes* 1/2: 44-62.
- Choubert, J. M., Martin-Ruel, S., Coquery, M. (2009). Prélèvement et échantillonnage des substances prioritaires et émergentes dans les eaux usées : Les prescriptions techniques du projet de recherche AMPERES. *Techniques Sciences et Méthodes* 4: 88-101.
- Coquery, M., Pomiès, M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Choubert, J.-M. (2011). Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *Techniques, Sciences et Méthodes* 1/2: 25-43.
- Criddle, C. S. (1993). The kinetics of cometabolism. *Biotechnology and Bioengineering* 41: 1048-1056.
- Estrada-Arriaga, E.B., Mijaylova, P. (2011). Calculation methods to perform mass balance of endocrine disrupting compounds in a submerged membrane bioreactor: fate and distribution of estrogens during the biological treatment. *Water Science and Technology* 64(11): 2158-2168.
- Eymery, F., Choubert, J.-M., Lepot, B., Gasperi, J., Lachenal, J., Coquery, M. (2012). Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel, Guide technique SQUAREF. 85
- Gillot, S., Choubert, J. M. (2010). Biodegradable organic matter in domestic wastewaters: comparison of selected fractionation techniques. *Water Science and Technology* 62(3): 630-639.
- Hauduc, H., Gillot, S., Rieger, L., Ohtsuki, T., Shaw, A., Takacs, I., Winkler, S. (2009). Activated sludge modelling in practice: an international survey. *Water Science and Technology* 60(8): 1943-1951.
- Henze, M., Grady, C.P.L., Gujer, W., Marais, G.V.R., Matsuo, T. (1987). A general model for single-sludge wastewater treatment systems. *Water Research* 21(5): 505-515.
- Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., Gobel, A., Mc Ardell, C. S., Ternes, T., Siegrist, H. (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* 39(14): 3139-3152.
- Joss, A., Zabczynski, S., Gobel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., Mc Ardell, C. S., Ternes, T.A., Thomsen, A., Siegrist, H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research* 40(8): 1686-1696.
- Maurer, M., Escher, B. I., Richle, P., Schaffner, C., Alder, A. C. (2007). Elimination of beta-blockers in sewage treatment plants. *Water Research* 41(7): 1614-1622.
- Miège, C., Choubert, J. M., Ribeiro, L., Eusebe, M., Coquery, M. (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants - Conception of a database and first results. *Environmental Pollution* 157(5): 1721-1726.

- Pomiès, M. (2013). Etude et modélisation dynamique de l'élimination de micropolluants prioritaires et émergents au sein du procédé à boues activées, Université Montpellier I.
- Pomiès, M., Choubert, J.M., Coquery, M. (2010). Etat de l'art des processus, des protocoles de quantification des vitesses d'adsorption et de dégradation, des outils de simulations existants pour l'élimination des micropolluants dans les procédés biologiques de traitement des eaux usées. Cemagref/Onema. 36 p.
- Pomiès, M., Choubert, J. M., Wisniewski, C., Coquery, M. (2013). Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: A review. *Science of the Total Environment* 443(0): 733-748.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. (2003). *Environmental organic chemistry*: Wiley Interscience.
- Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclus, H., Ferrero, G., Comas, J., Rodriguez-Roda, I. (2010). Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination* 250(2): 653-659.
- Soulier, C., Gabet, V., Lardy, S., Lemenach, K., Pardon, P., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J. Martin-Ruel, S., Bruchet, A., Coquery, M., Budzinski, H. (2011). Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration. *Techniques, Sciences et Méthodes* 1/2: 63-79.
- Suarez, S., Lema, J.M., Omil, F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research* 44(10): 3214-3224.
- Vieno, N.M., Tuhkanen, T., Kronberg, L. (2005). Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water. *Environmental Science and Technology* 39(21): 8220-8226.
- Wang, X.L., Grady, C.P.L. (1995). Effects of biosorption and dissolution on the biodegradation of di-n-phtalate. *Water Environment Research* 67(5): 863-871.

11. Table des illustrations

11.1. Figures

Figure 1 : Représentation schématique des différents types de campagnes de mesures	19
Figure 2 : Photographie de la STEU étudiée (site Dw)	20
Figure 3 : Photographie des deux réacteurs fermés	22
Figure 4 : Déroulement type d'une expérimentation en réacteur fermé (cas du réacteur aérobie)	23
Figure 5 : Photos des éléments de la chaîne de prélèvement/conditionnement des échantillons lors des campagnes à l'échelle STEU : (a) tuyauterie téflon et préleveur réfrigéré; (b) 24 flacons verre de 2 L pour échantillons horaires ; (c) bonbonne de 34 L en verre avec l'échantillon moyen reconstitué et flacons pour les laboratoires ; (d) glacière en phase de préparation pour l'envoi des échantillons vers un des laboratoires.	25
Figure 6 : Variations intra-journalières des flux de micropolluants dans les eaux usées brutes lors des campagnes ACA1-P2 et ACA1-P4 pour le bore et pour l'ibuprofène. Les couleurs représentent les 4 échantillons moyens 6h (bleu : 00h-06h, vert : 06h-12h, rouge : 12h-18h, gris : 18h-21h). Les barres noires correspondent aux débits horaires.	33
Figure 7 : Relation entre les concentrations totales dans les eaux usées brutes ($X_{mp,EB+Smp,EB}$), les conditions de fonctionnement de la STEU et les rendements d'élimination RW pour (a) le diclofénac, (b) le propranolol et (c) le NP2EO (MES : concentration en matières en suspension dans le réacteur biologique)	34
Figure 8 : Devenir du flux de micropolluants entrant (eaux usées brutes $F_{mp,EB}$) au sein du procédé à boues activées, entre l'émission par les eaux usées traitées ($F_{mp,ET}$), le transfert vers les boues ($F_{mp,B}$) et la proportion estimée biodégradée ($F_{mp,EB} - F_{mp,ET} - F_{mp,B}$)	35
Figure 9 : Evolution des concentrations en micropolluants dissoutes Smp et particulaires Xmp expérimentales (concentrations mesurées) et après calage (concentrations simulées) lors des 4 campagnes de mesures à l'échelle de la STEU (ACA1-P1 à P4).....	44
Figure 10 : Evolution des concentrations dissoute (Smp) et particulaire (Xmp) en ibuprofène et en métoprolol dans les eaux usées traitées avec deux paramétrages différents : (A) paramétrage correspondant au calage de la campagne ACA1-P2 ($T = 23^{\circ}C$) et (B) paramétrage tenant compte de l'influence de la température (baisse de $7^{\circ}C$)	49
Figure 11: Evolution des concentrations dissoute (Smp) et particulaire (Xmp) en ibuprofène, métoprolol et fluoxétine avec deux scénarii différents : (A) simulation dans les conditions de la campagne ACA1-P2 (MES = 7,7 g/L) et (C) simulation de ACA1-P2 avec une concentration en MES environ 2 fois moindre (MES = 3,6 g/L).....	50
Figure 12 : Evolution des concentrations dissoute Smp et particulaire Xmp en ibuprofène, métoprolol et fluoxétine avec deux scénarii différents : (A) simulation dans les conditions de la campagne ACA1-P2 (durée de présence d'oxygène de 7,3 h/j) et (D) simulation de ACA1-P2 avec une durée de présence d'oxygène supérieure de 15 % (durée de présence d'oxygène de 8,4 h/j).....	50

11.2. Tableaux

Tableau 1 : Représentation matricielle du modèle choisi pour représenter la biodégradation des micropolluants en STEU.....	18
Tableau 2 : Dates et conditions moyennes de fonctionnement lors des 8 campagnes de mesures....	19
Tableau 3 : Méthodes d'analyse des micropolluants et limites de quantification (LQ) associées	27
Tableau 4 : Concentrations totales dans les eaux usées brutes, les eaux usées traitées, les boues, et rendements d'élimination (RW et RT) des 53 micropolluants étudiés pour le procédé à boues activées	31
Tableau 5 : Coefficients de partition (K_d) déterminés pour les micropolluants ciblés lors des 4 campagnes en pilote (en conditions aérobie et anoxie).....	37
Tableau 6 : Constantes cinétiques de biodégradation obtenues en réacteur fermé dans les phases dissoute et particulaire en fonction du substrat biodégradable présent et des conditions d'oxydo-réduction	39
Tableau 7 : Modification de la valeur prise par la constante cinétique de biodégradation $k_{S,C-N,Ox}$ pour 9 micropolluants biodégradables au cours des 3 campagnes ACA1-P2 à P4*	40
Tableau 8 : Critères d'appréciation de la qualité des résultats de simulation utilisés pour le calage du modèle	42
Tableau 9 : Constantes cinétiques de biodégradation pour les micropolluants en phase dissoute (S_{mp}) obtenues par calage (conditions aérobie et anoxie) et critères d'appréciation de la qualité des simulations après calage	46
Tableau 10 : Constantes cinétiques de biodégradation en phase particulaire (X_{mp}) obtenues par calage (conditions aérobie et anoxie) et critères d'appréciation de la qualité des simulations après calage	47
Tableau 11 : Concentrations moyenne 24 h en phase dissoute S_{mp} (ng/L) simulées dans les eaux usées traitées pour les scénarii A à D et concentration mesurée en entrée.....	48
Tableau 12 : Récapitulatif des rendements d'élimination (Rw) des micropolluants de la phase eau, et processus impliqués	52

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

Méthodes d'analyse des micropolluants et LQ associées

Substance	Laboratoire d'analyse	Préparation		Techniques analytiques	LQ dissous	LQ particulaire	LQ boues				
		Dissous	Particulaire et boues		ng/L (µg/L métaux)		ng/gMS (µg/gMS métaux)				
Métaux (11)											
B					1,0	6,7	6,7				
Al					0,50	3,3	6,7				
Ti					0,50	3,3	0,33				
Cr					0,010	0,067	0,33				
Fe	LAMA (Irstea de Lyon)	-	Min. MO	ICP-MS	0,50	3,3	6,7				
Ni					0,050	0,33	0,33				
Cu					0,050	0,33	0,33				
Zn					0,10	0,67	6,7				
Se					0,20	1,3	0,33				
Cd					0,010	0,067	0,033				
Pb					0,010	0,067	0,17				
Médicaments (14)											
ACE									5,0	2	1,5
ATE									2,5	2,5	1,5
BET	LAMA (Irstea de Lyon)	SPE	ASE	LC-MS/MS	1,0	2,5	1,5				
BIS					1,0	2,5	1,5				
MET					2,5	2,5	1,5				
PROP					2,5	5	5,0				
AMITR					2	2	5				
IBP					1	1	10				
PARA	EPOC LPTC Univ. Bdx 1	SPE	EMO	LC-MS/MS	2	2	5				
DCF					1	0,5	5				
BZP					1	1	5				
FLX					1	1	1				
SMX	CIRSEE Suez Environnement	SPE	ASE	LC-MS/MS	5	8	1				
ROX					25	4	5				
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (19) (HAP)											
N					1,5	1,5	1				
DBT					0,1	0,1	1				
Phe					0,1	0,1	1				
An					0,1	0,1	1				
Acy	EPOC LPTC Univ. Bdx 1	SPME	EMO	GC-MS	0,1	0,1	1				
Acé					0,1	0,1	1				
Fluoren					0,1	0,1	1				
Fluo					0,1	0,1	1				
Pyr					0,1	0,1	1				
BaA					0,1	0,1	1				
Chrys +Triph					0,1	0,1	1				
2,1 BNT					0,1	0,1	1				
BbF+BkF+BjF					0,1	0,1	1				
BeP					0,1	0,1	1				
BaP					0,1	0,1	1				
PER					0,1	0,1	1				
IP					0,1	0,1	1				
DacA + DahA					0,1	0,1	1				
BP					0,1	0,1	1				
AKP (5)											
4-t-OP					EPOC LPTC Univ. Bdx 1	SPME	EMO	GC-MS	10	10	100
4-NP									10	10	100
NP1EO									10	10	100
NP2EO	SPE	EMO	LC-MS/MS	10					10	100	
NP1EC				10					10	100	

Substance	Laboratoire d'analyse	Préparation		Techniques analytiques	LQ dissous <i>ng/L (µg/L métaux)</i>	LQ particulaire	LQ boues <i>ng/gMS (µg/gMS métaux)</i>
		Dissous	Particulaire et boues				
Pesticides (4)							
ATR					5	4	1
SIM	CIRSEE Suez				5	4	1
DIU	Environnement	SPE	ASE	LC-MS/MS	5	4	1
ISO					5	4	1

ASE : extraction accélérée par solvant ; SPE : Extraction sur phase solide ; SPME : micro-extraction sur phase solide ; Min.MO : Minéralisation sous champ de micro-ondes ; EMO : Extraction sous champ de micro-ondes ; LC-MS/MS : chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem ; GC-MS : chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ; ICP-MS : spectromètre de masse couplé à un plasma inductif.

13. ANNEXE 2 : Règles de calcul des rendements

Le rendement d'élimination sur la file eau de la STEU (noté R_W) est calculé à partir des flux totaux (dissous+particulaire) en micropolluants admis (eaux usées brutes) et émis (eaux usées traitées) :

$$R_W = \frac{F_{mp,EB} - F_{mp,ET}}{F_{mp,EB}}$$

Le rendement de la filière globale R_T intègre les flux en entrée du procédé à boues activées (eaux usées brutes, retour en tête depuis traitement des boues) et en sortie (eaux usées traitées, boues extraites, retour en tête). $F_{mp,RET}$ est négligeable (Choubert et al., 2011).

$$R_T = \frac{F_{mp,EB} - F_{mp,ET} - F_{mp,B}}{F_{mp,EB}}$$

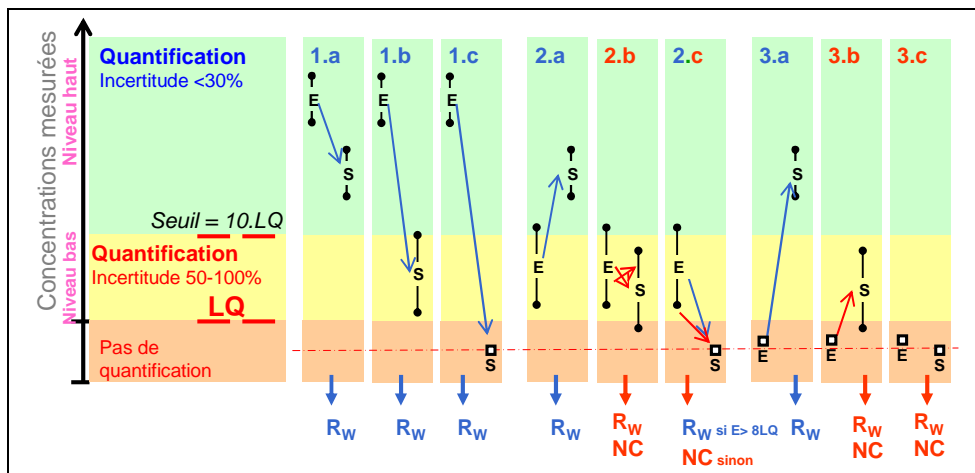
La comparaison entre R_W et R_T permet de caractériser le mécanisme d'élimination principal : sorption sur les boues ou biodégradation (on suppose la volatilisation négligeable) :

- Si $R_W = R_T$, le mécanisme d'élimination du micropolluant qui est prépondérant est la biodégradation uniquement ;
- Si $R_T < R_W$, la sorption et la biodégradation expliquent le devenir du micropolluant ;
- Si $R_T = 0$, la sorption est le mécanisme d'élimination prépondérant du micropolluant.

Les règles de calcul établies lors du projet AMPERES (Choubert *et al.*, 2011) ont été utilisées afin de produire des données de rendements dites consolidées. Les rendements consolidés tiennent compte de l'incertitude associée aux données de concentrations (incertitude due au prélèvement et incertitude analytique). Ces règles reposent sur les valeurs des incertitudes sur les résultats des analyses réalisées dans cette étude et des limites de quantification (LQ) fournies par les laboratoires d'analyse. L'incertitude est plus élevée si la concentration mesurée est proche de la LQ. Nous avons défini un seuil de confiance de $10 \times LQ$. Au-dessus de ce seuil, la concentration mesurée est dans le niveau de confiance élevée avec une incertitude associée de 30%. Au-dessous de ce seuil, le niveau de confiance est faible et l'incertitude associée est de 50 à 100%.

La figure ci-dessous montre les différents cas qui peuvent se présenter pour le calcul de R_W . Lorsque la concentration est inférieure à la LQ dans les eaux usées traitées, nous considérons la valeur $LQ/2$ dans les calculs. Nous nous interdisons le calcul de R_W lorsque la concentration dans les eaux usées brutes est incluse dans le niveau de confiance faible, sauf lorsque la concentration dans l'eau traitée associée est inférieure à LQ.

Pour le calcul de R_T , les concentrations dans la boue inférieures à la LQ sont remplacées par zéro (et non pas par $LQ/2$). En effet, malgré des LQ les plus faibles possibles pour des concentrations dans la matrice boue (Coquery *et al.*, 2011), le remplacement des valeurs $<LQ$ par $LQ/2$ conduirait à des valeurs de R_T négatives à cause de la surestimation de la quantité de micropolluants transférée dans les boues.



Représentation schématique des règles de calculs des rendements (adaptée de Choubert et al., 2011) (NC : non calculable)

14. Remerciements

Les auteurs remercient très vivement le personnel des laboratoires pour la réalisation des très nombreuses analyses : Paul Lepimpec, Dominique Gorini, Loïc Richard, Séverine Schiavone, Eloïse Vray, Sandrine Bazergues, Marion-Justine Capdeville, Amandine Rousselle-Galle pour le LAMA (Irstea) ; ainsi que Patrick Pardon et Sylvie Augagneur pour le LPTC université de Bordeaux I et Cyril Gogot pour CIRSEE-Suez Environnement.

Les auteurs remercient également Khaled Brimo, stagiaire à Irstea, pour le codage et le calage du modèle sous Scilab, Christelle Wisniewski (université Montpellier 1) pour la co-direction de la thèse de Maxime, Fabienne Serveto et Marion-Justine Capdeville (Irstea), Céline Lagarrigue (AE RMC) et Céline Lacour (Onema) pour la relecture du document.

Les auteurs remercient également le maître d'ouvrage et l'exploitant de la STEU (site Dw) pour avoir permis la bonne réalisation du travail expérimental.

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

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