



**HAL**  
open science

## Elimination de micropolluants prioritaires et émergents des eaux résiduaires urbaines par les bioréacteurs à membranes immergées (BRM). Rapport final de l'action 34

J.M. Choubert, C. Crétollier, A. Lejeune, L. Dherret, K. Le Ménach, S.  
Augagneur, H. Budzinski, A. Daval, Philippe Bados, Cecile Miege, et al.

### ► To cite this version:

J.M. Choubert, C. Crétollier, A. Lejeune, L. Dherret, K. Le Ménach, et al.. Elimination de micropolluants prioritaires et émergents des eaux résiduaires urbaines par les bioréacteurs à membranes immergées (BRM). Rapport final de l'action 34. [Rapport de recherche] irstea. 2016, pp.105. hal-02603524

**HAL Id: hal-02603524**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02603524>**

Submitted on 16 May 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Institut de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture

Unité de recherche Milieux Aquatiques, Ecologie et Pollutions

# Elimination de micropolluants prioritaires et émergents des eaux résiduaires urbaines par les bioréacteurs à membranes (BRM) immergées

Rapport final de l'action 34

Mai 2016

Jean-Marc CHOUBERT, Clément CRETOLLIER, Antoine LEJEUNE, Lysiane DHERRET, Karyn Le MENACH, Sylvie AUGAGNEUR, Hélène BUDZINSKI, Amandine DAVAL, Philippe BADOS, Cécile MIEGE, Marina COQUERY

avec la participation de :



**Université de Bordeaux**  
UMR EPOC - Equipe LPTC, Talence

et le soutien financier de :



**Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse**, Lyon

## REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (RMC) pour le soutien financier à ce projet. Ils remercient personnellement C. Lagarrigue pour la relecture attentive du présent document.

Les auteurs remercient également les maîtres d'ouvrage (dont La Communauté Urbaine Marseille Provence Côte d'Azur) et les exploitants des trois stations de traitement des eaux usées étudiées, qui ont permis le bon déroulement des campagnes d'échantillonnage.

Les auteurs remercient les analystes d'Irstea-LAMA et d'EPOC-LPTC pour leurs contributions précieuses (C. Brosse, M. Arhror, L. Richard, S. Pelletant).

## REFERENCE DU DOCUMENT

Choubert J.M., Crétollier C., Lejeune A., Dherret L., Le Menach K., Augagneur S., Budzinski H., Daval A., Bados P., Miège C., Coquery M. (2015). Elimination de micropolluants prioritaires et émergents des eaux résiduaires urbaines par les bioréacteurs à membranes immergées (BRM) - Rapport final de l'action 34. 105 p.

## RESUME

La technologie de traitement des eaux usées domestiques par bioréacteurs à membranes (BRM) immergées se développe fortement en France pour équiper les stations de traitement des eaux usées domestiques. La présente étude vise à déterminer les avantages des BRM vis-à-vis de l'élimination des substances prioritaires et émergentes. Dans ce but, des campagnes d'échantillonnage ont été réalisées par temps sec sur trois installations équipées de bioréacteurs à membranes à fibres creuses ou bien à membranes planes. Des expérimentations en réacteur séparé (boues dopées en micropolluants placées en conditions contrôlées) ont permis de préciser les processus de sorption et de biodégradation des micropolluants, en vue d'une modélisation de l'élimination. Au total, 24 métaux et 66 substances organiques ont été analysés (hydrocarbures aromatiques polycycliques, alkylphénols, pesticides, substances pharmaceutiques et hormones) par des méthodes analytiques robustes et sensibles.

Les rendements de la file Eau ont été déterminés pour 61 micropolluants : 43 micropolluants ont été bien à très bien éliminés de l'eau (> 70%, voire > 90%), dont le cuivre, le plomb, le chrome, le nickel, le zinc, ainsi que plusieurs HAP, alkylphénols, médicaments et hormones, soit par piégeage des matières en suspension et transfert dans les boues, soit par biodégradation. 26 micropolluants ont été partiellement à faiblement éliminés (< 70%, voire < 30%), dont l'arsenic et le cadmium, ainsi que plusieurs micropolluants organiques y compris 7 médicaments (propranolol, sotalol, roxithromycine, sulfaméthoxazole), fluoxétine, diclofénac, carbamazépine) et le diuron.

La présente étude démontre que les BRM induisent une élimination supplémentaire pour 22 micropolluants par rapport aux procédés conventionnels comme les boues activées aération prolongée, mais ce gain d'élimination est faible (< 20%). Ce gain concerne certains des micropolluants généralement adsorbés aux matières en suspension (ex. certains métaux ou HAP), et quelques médicaments (i.e., sotalol, roxithromycine, propranolol, timolol). Pour 38 autres micropolluants (en particulier pour les hormones, les détergents et la majorité des pharmaceutiques d'origine domestique notamment le diclofénac), les performances d'élimination par les BRM sont similaires à celles des boues activées aération prolongée fonctionnant à charges massiques appliquées équivalentes (sous-chargées).

Un modèle cinétique a été développé, et simule correctement les concentrations de 51 micropolluants dans les rejets de BRM. Nous estimons qu'une faible augmentation du rendement serait possible (jusqu'à 15 unités supplémentaires) pour 6 micropolluants seulement, ceci en augmentant la concentration en matières en suspension dans les BRM. Pour diminuer les concentrations des micropolluants les plus réfractaires (non adsorbables et/ou non biodégradables) dans les rejets, les actions de réduction à la source ou la mise en place de traitement complémentaire sont donc indispensables, même pour les STEU équipées de BRM.

## MOTS-CLEFS

Bioréacteurs à membranes, micropolluants, modélisation, évaluations des performances.

# TABLE DES MATIERES

<b>1 - Introduction .....</b>	<b>6</b>
1.1 Contexte.....	6
1.2 Problématique.....	7
1.3 Eléments bibliographiques .....	8
1.4 Objectifs .....	9
<b>2 - Méthodologie .....</b>	<b>10</b>
2.1 STEU étudiées.....	10
2.1.1 Description.....	10
2.1.2 Conditions de fonctionnement.....	11
2.2 Interventions sur sites .....	13
2.2.1 Echantillonnage des STEU .....	13
2.2.2 Echantillonnage en réacteur aéré dopé (pilote).....	14
2.3 Analyses chimiques .....	16
2.3.1 Paramètres majeurs.....	16
2.3.2 Micropolluants.....	16
2.4 Traitement des données .....	18
2.4.1 Données relatives à la STEU .....	18
2.4.2 Données relatives aux réacteurs fermés .....	20
<b>3 - Quelle élimination des micropolluants par BRM ? .....</b>	<b>21</b>
3.1 Micropolluants dans les eaux brutes et traitées de BRM .....	21
3.1.1 Eaux usées brutes .....	21
3.1.2 Eaux traitées.....	26
3.1.3 Variabilité des concentrations .....	27
3.1.4 Comparaison avec les résultats d'autres projets .....	28
3.2 Micropolluants dans les boues de BRM .....	29
3.2.1 Concentrations.....	29
3.2.2 Variabilité des concentrations .....	30
3.3 Rendements d'élimination des micropolluants par les BRM .....	30
3.3.1 Rendements d'élimination $R_W$ et $R_T$ .....	30
3.3.2 Variabilité des rendements d'élimination .....	31
3.3.3 Comparaison avec les résultats de la littérature et ceux d'autres projets .....	32
3.4 Conclusion partielle.....	33
<b>4 - Les BRM sont-ils plus efficaces que les boues activées pour éliminer les micropolluants ? .....</b>	<b>34</b>
4.1 En termes de concentrations .....	34
4.2 En termes de rendements d'élimination .....	37
4.3 Synthèse .....	40

<b>5 - Pourrait-on intensifier l'élimination des micropolluants en BRM ? .....</b>	<b>43</b>
5.1 Présentation succincte du modèle numérique .....	43
5.2 Calage des paramètres du modèle .....	44
5.2.1 Opération de calage.....	44
5.2.2 Jeu de paramètres.....	45
5.3 Simulations prédictives .....	47
5.3.1 Présentation des scénarios.....	47
5.3.2 Résultats des simulations .....	48
5.4. Conclusion partielle.....	54
<b>6 - Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>55</b>
<b>7 - Références bibliographiques .....</b>	<b>56</b>
<b>8 - Liste des abréviations et sigles .....</b>	<b>58</b>
<b>9 - Liste des illustrations.....</b>	<b>62</b>
<b>10 - Annexes .....</b>	<b>64</b>

# 1 - INTRODUCTION

## 1.1 Contexte

De nombreuses substances chimiques issues des activités humaines sont présentes à l'état de trace dans les milieux naturels (ex. plastifiants, détergents, hydrocarbures, solvants, pesticides, cosmétiques, médicaments). Les concentrations y excèdent rarement quelques centaines de nanogrammes par litre. Si les risques associés à une exposition chronique à ces substances sont encore largement discutés par les scientifiques, de nombreux travaux montrent qu'à ces concentrations, certaines substances auraient des effets sur le comportement des organismes aquatiques et la santé humaine. En conséquence, ces substances sont appelées « micropolluants ».

Les stations de traitement des eaux usées (STEU) sont considérées comme une des principales sources émettrices de certains micropolluants vers les milieux aquatiques. Aussi, la réglementation incite, 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) et « prioritaires dangereuses » (dont les rejets sont à supprimer) a été publiée en 2001, puis mise à jour en 2008 et 2013. Au niveau national, une circulaire impose un suivi des émissions d'une centaine de micropolluants pour les installations de plus de dix mille équivalents habitants. En parallèle, de nombreuses équipes de recherche étudient d'autres micropolluants, substances dites « émergentes » (pas encore réglementées), du fait d'un manque de connaissance sur les niveaux d'exposition et/ou sur leur toxicité pour les milieux aquatiques. Une liste de vigilance a été publiée en 2015 afin de surveiller, au niveau européen, une dizaine de ces substances.

Les STEU actuellement construites en France pour traiter le carbone et l'azote ammoniacal des eaux usées domestiques n'ont pas été conçues pour traiter les micropolluants. Le projet AMPERES<sup>1</sup> a montré qu'elles éliminaient un nombre important de micropolluants avec des rendements d'élimination > 70% (Choubert *et al.*, 2011), ceci indifféremment du type de procédé, qu'il soit à cultures libres (ex. boues activées ou bioréacteur à membranes) ou bien à cultures fixées (ex. biofiltre). Selon les micropolluants, l'élimination peut s'expliquer par différents processus : la volatilisation lors de l'aération (ex. solvants), l'adsorption sur les boues (ex. métaux, certains HAP), la biodégradation (ex. paracétamol), ou bien l'adsorption et la biodégradation conjointement (ex. nonylphénol). De plus, de moindres rendements d'élimination ont été mesurés en l'absence de traitement de l'azote ammoniacal (c'est à dire lors d'un traitement du carbone seulement), ceci pour plusieurs bêtabloquants et pour d'autres substances pharmaceutiques. Dans les eaux usées traitées (rejets de STEU), les concentrations en micropolluants sont le plus souvent faibles (< 0,1 µg/L), comme c'est le cas pour les HAP, pesticides, certains médicaments et hormones. Cependant, plusieurs micropolluants restent présents à des concentrations plus élevées, de l'ordre de quelques centaines de nanogrammes pour certaines substances réfractaires au traitement biologique (ex. diclofénac, sotalol, carbamazépine) ou de l'ordre de quelques µg/L pour certains produits de dégradation (ex. alkylphénols polyéthoxylés (NP1EC) et AMPA issus de la dégradation de détergents et du glyphosate).

---

<sup>1</sup> Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles (ANR 2006-2009)

## 1.2 Problématique

La technologie de traitement des eaux usées domestiques par réacteurs biologiques à membranes immergées, ou **bioréacteurs à membranes (notée BRM) immergées**, réalise la rétention des matières en suspension ( $< 2$  mg MES/L), le traitement du carbone par voie biologique, et également le traitement de l'azote ammoniacal si le bassin d'aération est suffisamment aéré. Ce procédé se développe fortement en France, en particulier dans certaines zones géographiques du bassin de l'agence de l'eau RMC. Très compact, il réalise aussi une désinfection, objectif de traitement souvent recherché si les eaux traitées sont déversées en zone de baignade ou en zone conchylicole ; il est parfois implanté en tête de petits bassins versants pour protéger la ressource en eau, et aussi dans des zones où la pression hydrique est très forte afin de réutiliser les eaux traitées (ex. irrigation, recyclage pour un usage industriel). Le procédé BRM reste cependant plus onéreux (construction, exploitation) par rapport à une boues activées aération prolongée (Husson *et al.*, 2013).

Une très bonne élimination des micropolluants par les BRM est souvent mise en avant par les constructeurs, et le projet AMPERES avait émis un message en ce sens à partir de l'étude d'une installation. Cependant, plusieurs éléments semblent réprouver cette position :

- s'il semble pertinent de penser que l'absence de matières en suspension dans les effluents de BRM permettrait d'atteindre des éliminations importantes pour les micropolluants adsorbables (ex. certains métaux ou HAP), ceux-ci sont déjà très bien éliminés par les STEU boues activées conventionnelles (10-20 mg MES/L en sortie) ;
- compte-tenu de la porosité des membranes utilisées en micro- à ultrafiltration (porosité comprise entre 0,04 et 0,4  $\mu\text{m}$ ), les BRM ne permettent pas de retenir des micropolluants non-adsorbables de manière physique contrairement à ce qui peut être observé par osmose inverse (porosité comprise entre 0,001 à 0,01  $\mu\text{m}$ ) ;
- certains supposent un plus important transfert des micropolluants vers les boues de bassin d'aération (par une sorption plus importante), soit en raison d'une plus importante concentration en boue (6 à 8 g MES/L contre 3 à 4 g MES/L en boues activées), soit en raison d'une structure des boues (ex. taille de floccs) différentes de celle des boues activées, soit du fait de la présence de matières organiques colloïdales à fort pouvoir adsorbant (provenant de l'accumulation de produits microbiens solubles retenus par les membranes). Néanmoins la composition et la structure des boues de BRM à membranes immergées ne sont pas différentes de celles de boues activées. Les différences de composition véhiculées à une époque provenaient de la configuration à membranes non-immersées (boucle externe) ;
- certains supposent enfin que les BRM favoriseraient le développement de microorganismes à taux de croissance lent capables d'éliminer les micropolluants réfractaires. Toutefois, les BRM actuels fonctionnent avec des temps de séjour des boues légèrement plus élevés que ceux des boues activées aération prolongée, ce qui semble insuffisant pour développer des microorganismes capables de biodégrader les micropolluants réfractaires.

Ainsi, la présente étude a été menée dans le but de déterminer précisément les micropolluants dont l'efficacité d'élimination par le procédé BRM est supérieure à celles de du procédé traditionnel par boues activées aération prolongée.



### 1.3 Eléments bibliographiques

De nombreux articles scientifiques portant sur l'élimination des micropolluants par le procédé bioréacteur à membranes ont été publiés, mais ils portent surtout sur des résultats acquis à l'échelle pilote, traitant principalement des effluents synthétiques (reconstitués). Néanmoins, quelques auteurs ont rapporté des résultats acquis sur des installations grandeur réelle. Le Tableau 1 présente les plages de valeurs de rendements d'élimination par BRM pour des micropolluants fréquemment mesurés dans les eaux résiduaires urbaines, et pour lesquels au moins 3 valeurs de rendements ont été trouvées dans la littérature pour chacun de ces procédés. Notons toutefois que les charges appliquées pour les installations BRM étudiées étaient souvent inférieures aux charges de dimensionnement (installations en démarrage), et inférieures aux charges de fonctionnement des boues activées auxquelles elles ont été comparées. Ainsi, les conditions de fonctionnement étaient sans doute favorables aux BRM.

**Tableau 1 :** Etendue des données de rendements d'élimination des micropolluants de la littérature pour le procédé BRM et le procédé boues activées aération prolongée

R <sub>w</sub>	BRM *			Boues activées aération prolongée		
	Min	Max	(n)	Min	Max	(n)
carbamazépine	0	13	(3)	0	18	(6)
sotalol	30	52	(2)	-1	24	(6)
propranolol	7	78	(3)	0	29	(5)
diclofénac	58	87	(4)	0	32	(5)
métoprolol	30	82	(4)	11	98	(6)
sulfaméthoxazole	61	89	(4)	19	69	(6)
aténolol	66	89	(4)	32	86	(6)
fluoxétine	70	98	(3)	33	88	(5)
kétoprofène	44	92	(4)	42	98	(6)
naproxène	91	99	(4)	54	100	(6)
gemfibrozil	33	90	(3)	72	98	(6)
ibuprofène	99	100	(3)	95	100	(6)

\* Radjenovic *et al.* (2007 ; 2009) ; Martin Ruel *et al.* (2011) / projet AMPERES

Pour les BRM, très peu d'informations ont été trouvées pour les substances prioritaires. Les informations disponibles couvrent principalement certaines substances pharmaceutiques. D'après le Tableau 1, on constate que la variabilité des rendements d'élimination est importante (86% en moyenne) : 30 à 400% (moyenne 102%) pour les micropolluants dont les rendements sont inférieurs à 70% ; en revanche, seulement 1 à 9% (moyenne 5%) pour les micropolluants bien/très bien éliminés ( $R_w > 90\%$ ). La diversité des méthodologies qui sont à l'origine des données de rendement (échantillonnage, analyses, traitement de données) peut expliquer la différence de résultats d'une publication à une autre. Cette variabilité des données disponibles rend extrêmement difficile la comparaison des BRM vis-à-vis des boues activées.

Considérant les rendements qui semblent les moins étendus (i.e.  $n \geq 3$ , dispersion  $< 30\%$ ), on trouve des rendements d'élimination assez proches entre boues activées et BRM pour certains micropolluants (ex. carbamazépine, ibuprofène, kétoprofène, aténolol). Quelques micropolluants semblent être mieux éliminés par BRM sur certaines installations en raison de l'élimination des matières en suspension pour les substances adsorbables (ex. fluoxétine,

naproxène, gemfibrozil), mais également à cause du temps de séjour hydraulique élevé (> 24h et jusqu'à 72h) pour les installations très faiblement chargées (ex. sotalol, propranolol, diclofénac, métoprolol, sulfaméthoxazole). On remarque que des valeurs de rendements élevées ont également été mesurées pour ces micropolluants (Pomiès, 2013) pour une STEU boues activées aération prolongée fonctionnant à une charge massique très faible (temps de séjour des boues supérieur à 30 jours).

En outre, le projet AMPERES avait comparé les rendements d'élimination d'une STEU à BRM (qui avait fait l'objet d'une seule campagne de mesure) à ceux de plusieurs STEU boues activées aération prolongée. Des performances d'élimination légèrement améliorées avaient été observées pour quelques micropolluants dans le BRM, mais les raisons de ces différences n'avaient pas été clairement identifiées. En effet, les principales conditions de fonctionnement (charge appliquée, concentration en boue, temps de séjour) étaient dans la gamme de celles des boues activées étudiées (Martin Ruel *et al.*, 2011). Ces résultats nécessitaient donc d'être approfondis.

## 1.4 Objectifs

La présente étude a été réalisée dans le but d'acquérir des données opérationnelles concernant la réduction des flux de substances prioritaires et émergentes émis par les STEU de type bioréacteur à membranes. Elle vise à évaluer si l'efficacité d'élimination des micropolluants par le procédé BRM est supérieure (ou pas) à celles de boues activées aération prolongée. Ce travail vise également à évaluer si les teneurs en micropolluants des boues de BRM sont inférieures (ou pas) à celles des boues de boues activées aération prolongée. Enfin, ce rapport présente des connaissances sur les processus expliquant le devenir des micropolluants en BRM (transformation, transfert) en vue d'estimer la marge d'amélioration/optimisation possible.

## **2 - METHODOLOGIE**

Cette partie présente d'abord les méthodes expérimentales menées à l'échelle de la station de traitement des eaux usées vraie grandeur (2.1) et à l'échelle du pilote (2.2). Puis, elle présente les micropolluants analysés (2.3) et le traitement de données réalisé (2.4).

En bref, nous avons étudié trois stations de traitement des eaux usées (STEU) équipées du procédé BRM et localisées sur le bassin de l'agence de l'eau RMC. Les campagnes d'échantillonnage visaient à déterminer les conditions de fonctionnement des STEU (charge appliquées, âges de boue, temps séjour, etc.) et les rendements d'élimination des micropolluants. Elles visaient également à mesurer les caractéristiques de sorption et de biodégradation des micropolluants, ceci en vue de prédire leur comportement en BRM.

### **2.1 STEU étudiées**

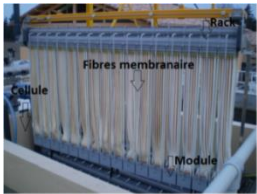








#### **2.1.1 Description**

Les installations étudiées étaient en fonctionnement depuis 3 ans environ. Elles ont été choisies après discussion avec l'agence de l'eau RMC, et après une visite préliminaire (réalisée fin mai 2012) visant à vérifier la faisabilité de réalisation des prélèvements en entrée et en sortie de station avec le matériel décrit au paragraphe 2.2.

Les STEU étudiées avaient une capacité nominale comprise entre 4 500 et 75 000 équivalent-habitant (EH). Outre le prétraitement, ces installations étaient constituées d'un bassin biologique aéré par intermittence, précédé ou pas de bassin en tête anaérobie et/ou anoxie. La séparation des boues et de l'eau traitée était réalisée dans des bassins séparés du réacteur biologique à l'aide de membranes immergées de type fibres creuses en polyfluorure de vinylidène (PVDF) de porosité nominale de 0,04  $\mu\text{m}$  [STEU\_1 et 2], ou bien de membranes planes en polyéthylène téréphtalate hydrophile (PET) de porosité nominale de 0,4  $\mu\text{m}$  [STEU\_3].

Le Tableau 2 détaille les principales caractéristiques constructives des 3 STEU étudiées (configuration, volumes de bassins, surface de membranes, porosité, ...), et présente également quelques photographies.

Tableau 2 : Principales caractéristiques constructives des 3 STEU BRM étudiées

	STEU_1	STEU_2	STEU_3
<b>Type de membranes (nature du matériau)</b>	Fibres creuses MEMCOR B30R SIEMENS (PVDF)	Fibres creuses ZENON ZEEWEED 500D (PVDF)	Plaques planes KUBOTA EK 400 (PET)
			
<b>Porosité nominale</b>	0,04 µm (0,1 µm max.)	0,04 µm (0,1 µm max.)	0,4 µm (0,2 µm en moy.)
<b>Surface développée, et distribution en bassins de filtration</b>	12600 m <sup>2</sup> (336 modules) 21 racks répartis dans 3 cellules (107 m <sup>3</sup> )	22000 m <sup>2</sup> (616 modules) 16 racks répartis dans 4 cellules (312 m <sup>3</sup> )	2510 m <sup>2</sup> (3200 plaques) 8 racks répartis dans 2 cellules (151 m <sup>3</sup> )
<b>Illustration</b>			
<b>Capacité nominale (EH)</b>	35 000	75 000	4 500
<b>Date de mise en route</b>	2009	mai 2010	début 2010
<b>Bassins biologiques en fonctionnement</b>	anaérobie+anoxie+aérobie, en 2 files, 3654 m <sup>3</sup> en tout	anaérobie+aérobie, 1 file de 7000 m <sup>3</sup> en fonctionnement (+ 1 à l'arrêt)	aérobie 1 file de 463 m <sup>3</sup>
<b>Vues d'ensemble</b>			
<b>Procédé (Constructeur)</b>	R-mes (GTM-Environnement)	Ultrafor (Degrémont)	Aquara-RM (Stéreau)
<b>Nom du milieu récepteur</b>	la sorquette	l'auzon	calanque
<b>Traitement requis *</b>	MES, C, N, P	MES, C, N, P	MES, C

PVDF : polyfluorure de vinylidène ; PET : polyéthylène téréphtalate hydrophile

\* : les performances de traitement effectives lors des campagnes sont indiquées dans le Tableau 3

### 2.1.2 Conditions de fonctionnement

Les campagnes d'échantillonnage ont été réalisées par temps sec. Les eaux usées brutes admises en entrée de STEU étaient normalement concentrées, avec des DCO brutes avoisinant 700 mg/L. En sortie des BRM, des concentrations caractéristiques des rejets de BRM ont été mesurées pour les matières en suspension (< 2 mg/L), ainsi que la demande chimique en oxygène (< 30 mg/L). Les STEU\_1 et 3 réalisaient une nitrification complète

(< 1 mg N-NH<sub>4</sub>/L dans l'eau traitée), alors que la STEU\_2 réalisait une nitrification partielle (env. 20 mg N-NH<sub>4</sub>/L dans l'eau traitée) en raison d'une durée journalière de présence d'oxygène trop faible (5 h /j). Les concentrations dans les eaux brutes et traitées sont détaillées en *Annexe 2*.

Les charges polluantes appliquées étaient comprises entre 30 et 50% des charges nominales. Les concentrations en matières en suspension (MES) dans les bassins d'aération étaient comprises entre 2,4 et 7,1 g MES/L selon les STEU, conduisant ainsi à des charges massiques appliquées (C<sub>m</sub>) comprises entre 0,04 et 0,08 kg DBO<sub>5</sub> /kg MVS /jour. Ces valeurs se situent dans la gamme de l'aération prolongée (C<sub>m</sub> < 0,10 kg DBO<sub>5</sub> /kg MVS /j).

Le Tableau 3 présente les principales conditions de fonctionnement déterminées à partir des résultats des campagnes d'échantillonnage sur les 3 STEU étudiées.

**Tableau 3** : Conditions de fonctionnement des 3 STEU BRM étudiées lors des prélèvements

	<b>STEU_1</b>	<b>STEU_2</b>	<b>STEU_3</b>
<b>Date campagne d'échantillonnage</b>	Juin 2012	Février 2013	Mars 2013
<b>Taux de charge (vs. nominal)</b>	30%	30%	50%
<b>Température bassin biologique (°C)</b>	14	14	17
<b>Taux de dilution eau brute</b>	normalement concentrée	normalement concentrée	normalement concentrée
<b>[ MES ] bassin biologique (g /L)</b>	5,3	2,4	7,1
<b>%MVS</b>	82	81	85
<b>Volume d'eau traitée (m<sup>3</sup> /j)</b>	3464	3742	346
<b>C<sub>m</sub> (kgDBO<sub>5</sub> /kgMVS /j)</b>	0,08	0,06	0,04
<b>C<sub>v</sub> N (g.N /m<sup>3</sup> /j)</b>	36	28	70
<b>SRT (en j)</b>	24	15	52
<b>HRT (en h)</b>	25	45	32
<b>Durée de présence d'oxygène (h /j)</b>	12	5	13,4
<b>[O<sub>2</sub>] max en phase d'aération (mg /L)</b>	3,9	2,8	3,3
<b>Vitesse maximale de nitrification mg N<sub>nitrifié</sub> /L /h (mg N<sub>nitrifié</sub> /gMVS /h)</b>	ND	1,6 (0,73)	4,8 (0,83)
<b>Commentaires</b>	Nitrification complète	Nitrification partielle * (20 mg N-NH <sub>4</sub> /L dans rejet)	Nitrification complète

ND : valeur non déterminée

\* : durée journalière de présence d'oxygène faible lors de la campagne (détails en *Annexe 2*).

## 2.2 Interventions sur sites

Les interventions sur les 3 STEU BRM ont été réalisées entre juin 2012 et mars 2013. Le détail des échantillons prélevés est présenté dans le Tableau 14 (Cf. *Annexe 1*).

### 2.2.1 Echantillonnage des STEU

- Echantillons d'eaux usées brutes et traitées (entrée / sortie STEU)

L'échantillonnage des eaux d'entrée et de sortie des STEU a été réalisé à l'aide de matériel spécifique à l'analyse de micropolluants (Eymery *et al.*, 2011) : 2 échantillonneurs automatiques réfrigérés BUHLER 5010 équipés d'un bol à dépression en verre et de tuyau en Téflon ont été installés en entrée et en sortie de STEU. Des prélèvements individuels de 150 mL d'eau étaient réalisés toutes les 6 minutes, et versés dans des flacons de 2 L en verre (changement de flacon tous les 10 prélèvements individuels). Les échantillons moyens proportionnels au débit ont été ensuite constitués manuellement, en fonction du débit horaire passant au point de prélèvement, dans une bonbonne en verre de 34 litres. Le contenu de ce récipient était ensuite homogénéisé mécaniquement et réparti dans les différents flacons fournis par les laboratoires d'analyses.

En entrée et en sortie de la STEU\_1, des échantillons moyens 24 h proportionnels au débit ont été constitués pendant 2 jours consécutifs. Pour les STEU\_2 et 3, deux sortes d'échantillons ont été constitués : le premier jour (noté J1), quatre échantillons moyens 6 heures (proportionnels au débit) ont été réalisés en entrée et sortie de STEU ; le second jour (noté J2), des échantillons moyens 24 h proportionnels au débit ont été réalisés. Outre le besoin de ces données pour la modélisation, cette stratégie visait à étudier la variabilité journalière des concentrations.

Les mesures de débits ont été réalisées en sortie de STEU à l'aide d'un débitmètre ISCO 4230 équipé d'une canne bulle à bulle placée dans les canaux de comptage. Un capteur de pression STS (0 - 1 m) a été implanté en entrée dans les canaux de comptage pour avoir une image des rythmes d'arrivées d'eau brute. Des enregistreurs de données Endress-Hausser (minilog B) équipaient ces capteurs.

- Echantillons de boues liquides (bassin d'aération)

L'échantillonnage de boues liquides a été réalisé de façon ponctuelle dans les bassins d'aération de chaque STEU, et de manière concomitante au remplissage du pilote présenté ci-après (Cf. 2.2.2). En complément, les bassins d'aération ont été équipés d'une sonde optique WTW de mesure de l'oxygène dissous, de manière à déterminer la concentration en oxygène tout au long des campagnes de mesures, et en déduire ainsi la durée journalière de présence d'oxygène dissous.



## 2.2.2 Echantillonnage en réacteur aéré dopé (pilote)

Sur les STEU\_2 et 3, nous avons mené des expérimentations en « réacteur aéré dopé en micropolluants » visant à étudier la sorption et la biodégradation des micropolluants. Il s'agit d'une cuve en polyéthylène de 200 litres contenant de la boue liquide prélevée dans le bassin d'aération des STEU étudiées (Figure 1), et placée sous agitation et aération continue (7 à 8 mg O<sub>2</sub>/L).

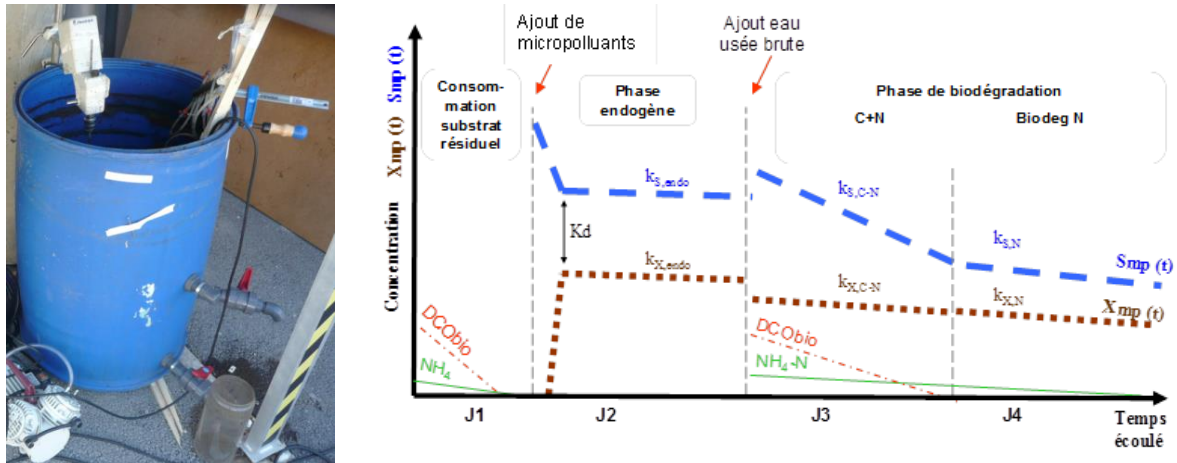


Figure 1 : Photographie du pilote (cuve 200 L agitée aérée) et déroulement de l'expérimentation

- Les différentes phases appliquées

Nous avons d'abord appliqué une phase préliminaire d'une dizaine d'heures, visant à éliminer la pollution résiduelle carbonée et azotée éventuelle des boues (phase notée J1). Puis, nous avons dopé la boue avec une solution contenant des micropolluants (phase notée J2 / phase endogène) servant à quantifier la sorption. Ensuite, nous avons ajouté 34 L d'eau usée pour apporter des substrats biodégradables (p. ex. 700 mg DCO/L et 60 mg N-NH<sub>4</sub>/L) à la boue (phase notée J3 et J4) servant à quantifier la biodégradation. L'apport en micropolluants a été négligeable devant le résiduel de micropolluants déjà présent dans le pilote. Nous avons ajouté du chlorure d'ammonium (40 mg N-NH<sub>4</sub>/L) et des carbonates toutes les 8 heures afin de ne pas être limitant en substrat azoté en J3 et J4.

En suivant l'évolution temporelle des concentrations en micropolluants en phases dissoute et particulaire, nous avons déterminé les coefficients de sorption lors de la phase endogène (J2) et les constantes de biodégradation lors de la phase de biodégradation en J3 et J4 (Cf. paragraphe 2.4.2). Pour ce faire, 7 échantillons de boues ont été prélevés dans le pilote sur une période de 3 jours : 3 échantillons en J2, 3 échantillons en J3 et 1 échantillon en J4. Les instants de prélèvements sont indiqués en *Annexe 6*. Les traitements appliqués sont détaillés ci-après.

Nous avons exclusivement réalisé les expérimentations en conditions aérobie puisque la vitesse de dégradation des micropolluants en anoxie est très faible (Choubert *et al.*, 2015 ; projet ARMISTIQ<sup>2</sup>).

<sup>2</sup> Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (Onema 2010-2013)

- Traitement sur site des échantillons prélevés dans le pilote

Après prélèvement, chacun des 7 échantillons a été immédiatement centrifugé et filtré sur site (Cf. Figure 2). Les filtrats ont ensuite été conditionnés et envoyés aux laboratoires pour analyse des paramètres majeurs et des micropolluants. Pour 4 de ces 7 échantillons, les boues ont aussi été envoyées au laboratoire d'Irstea afin de les préparer pour analyse ultérieure des micropolluants dans les phases particulaires. Tous les flacons ont été acheminés aux laboratoires en glacière, et dans un délai de 24 h.



Figure 2 : Photographies des étapes de prétraitement des échantillons de boues sur site, (a) centrifugation et (b) filtration par module de filtration fibre creuse de marque Polymem 0,1  $\mu\text{m}$ , et (c) photographie de l'étape de dopage de la boue du pilote en micropolluants

- Dopage de la boue du pilote en micropolluants

La solution de dopage (Figure 2) contenait 23 micropolluants ajoutés dans les boues de pilote en J2 permettant d'assurer une concentration minimale de 10  $\mu\text{g/L}$  environ pour chaque micropolluant :

- HAP (3) : naphthalène, phénanthrène, pyrène
- Alkylphénols (2) : nonylphénol (4NP mélange technique), et 4tOP
- Pesticides (4) : atrazine, simazine, isoproturon, diuron
- Médicaments - bêtabloquants (7) : acébutolol, aténolol, bétaxolol, bisoprolol, métoprolol, propranolol, sotalol
- Médicaments - antibiotiques (2) : roxithomycine, sulfaméthoxazole
- Autres médicaments (6) : amitriptyline, bromazépam, diclofénac, fluoxétine, ibuprofène, paracétamol

Le dopage permettait d'assurer la présence de ces micropolluants à des niveaux de concentrations suffisants pour mesurer les coefficients de sorption et de biodégradation, tout en restant à des valeurs compatibles à celles des valeurs rencontrées dans les eaux usées brutes (Coquery *et al.*, 2011; Soulier *et al.*, 2011). Les autres micropolluants, notamment certains appartenant à la famille des HAP et des hormones, n'ont pas été dopés pour cause de sécurité liée à leur manipulation. Les métaux n'ont pas été dopés à cause de leurs concentrations déjà élevées (de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$ ).

Le solvant utilisé pour les solutions de dopage était du méthanol, dont l'ajout a provoqué un accroissement de DCO inférieur à 100 mg/L dans le réacteur.



## 2.3 Analyses chimiques

### 2.3.1 Paramètres majeurs

Les échantillons d'eau et de boues ont fait l'objet d'analyses des paramètres majeurs (MES, MVS, DCO, DBO<sub>5</sub>, NTK, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, COD, COT, P<sub>tot</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) par le laboratoire de chimie des milieux aquatiques (LAMA) d'Irstea selon des protocoles normalisés (APHA, 2012). Les échantillons ont été analysés dans les 24 h suivant le prélèvement, y compris pour les boues après centrifugation. Quelques échantillons de boues et d'eau interstitielle ont également fait l'objet de mesure de la distribution granulométrique, et de la composition en glucides, lipides et protéines. Ces résultats sont détaillés dans le Tableau 15 de l'Annexe 2.

### 2.3.2 Micropolluants

#### ▪ Sélection

Au total 24 métaux et 66 substances organiques ont été analysés (Cf. Tableau 4). Différentes familles de substances organiques ont été recherchées : hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), alkylphénols, pesticides, substances pharmaceutiques (antibiotiques, antidépresseurs, bêtabloquants) et hormones. 16 substances font partie de la liste des substances prioritaires (CE, 2013), 4 font partie de la liste du bon état écologique (MEDDE, 2013), 4 autres font partie de la liste de vigilance (CE, 2015) et 7 font partie de l'arrêté sur l'épandage des boues (MATE, 1998). Les micropolluants choisis dans cette étude sont les mêmes que ceux du projet AMPERES au cours duquel une sélection des micropolluants intéressants le domaine des eaux usées domestiques avait été réalisée. Ainsi, les données générées dans cette étude seront comparées à celles disponibles pour les BRM SE5 (projet AMPERES) et Bw (projet ARMISTIQ), et celles disponibles pour les boues activées aération prolongée (projet AMPERES, 6 installations).

#### ▪ Analyses

Pour les eaux usées brutes, les micropolluants ont été analysés sur les fractions dissoute et particulaire séparément ; pour les eaux traitées, seule la fraction dissoute a été analysée car elle ne comportait pas de MES quantifiables (< 2 mg/L).

A l'arrivée au laboratoire, les échantillons d'eau ont été rapidement filtrés : filtres GF/F 0,7 µm pour les micropolluants organiques et 0,45 µm en téflon pour les métaux. Dans le cas des micropolluants organiques, les filtrats ont été extraits à l'aide de solvants. Les filtres ont été congelés, puis lyophilisés avant extraction puis analyse. Dans le cas des hormones, une étape de déconjugaison enzymatique a été appliquée de façon à évaluer la somme des formes libres et conjuguées. Dans le cas des métaux, les échantillons filtrés ont été conservés après acidification avec de l'acide nitrique ultra-pure. Les filtres ont été séchés à 50°C pendant 12 h avant minéralisation puis analyse. Les échantillons de boue ont été congelés à réception, puis lyophilisés et broyés, afin de garantir leur homogénéisation. Ces broyats ont été extraits (micropolluants organiques) ou minéralisés (métaux) avant analyse.

Des méthodes analytiques robustes et sensibles ont été appliquées par les laboratoires LAMA d'Irstea et EPOC-LPTC de l'université de Bordeaux. Le Tableau 3 présente les méthodes d'analyses employées et les performances associées (limite de quantification) pour l'analyse des micropolluants dans les eaux usées et dans les boues. Les techniques d'analyse LC-MS/MS ont été appliquées pour les pesticides, les substances pharmaceutiques et hormones. Les HAP ont été analysés par GC-MS. Les alkylphénols par LC-MS/MS et GC-MS. La technique ICP-MS a été utilisée pour l'analyse des métaux (ISO, 2005). Les protocoles d'analyse pour les matières en suspension (MES) sont similaires à ceux des boues.

Tableau 4 : Micropolluants analysés, méthodes et performances d'analyses

Familles de substances	Substances	Préparation		Techniques analytiques	LQ	
		Dissous	Particulaire et boues		dissous ng/L (µg/L métaux)	particulaire eau ; boues ng/gMS (µg/gMS métaux)
<b>Métaux (24)</b>	Li, B, Al, Ti, V, Cr <sup>(b, d)</sup> , Mn, Fe, Co, Ni <sup>(a, d)</sup> , Cu <sup>(b, d)</sup> , Zn <sup>(b, d)</sup> , As <sup>(b)</sup> , Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd <sup>(a, d)</sup> , Sn, Sb, Ba, Pb <sup>(a, d)</sup> , U	-	Min.MO	ICP-MS	0,01 à 5,0	0,02 à 5,0 ; 0,02 à 5,0
<b>Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) (17)</b>	naphthalène <sup>(a)</sup> , phénanthrène, anthracène <sup>(a)</sup> , acénaphthylène, acénaphtène, fluorène, fluoranthène <sup>(a, d)</sup> , pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène + triphénylène, benzo(b+j+k)fluoranthène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène <sup>(d)</sup> , pérylène, indeno(c-d)pyrène, dibenzo(a,h + a,c)anthracène, benzo(ghi)pérylène	SPME	EMO	GC-MS	0,2 à 10	0,1 à 1,5 ; 1
<b>Alkylphénols (AKP) (5)</b>	4-nonylphénol <sup>(a)</sup> , 4-ter octylphénol <sup>(a)</sup>	SPME	EMO	GC-MS	3 à 15	10 ; 40 à 50
	4-nonylphénol monoéthoxylate, 4-nonylphénol diéthoxylate, acide 4-nonylphénoxyacétique	SPE	EMO	LC-MS/MS	10	10 ; 100
<b>Pesticides (6)</b>	atrazine <sup>(a)</sup> , simazine <sup>(a)</sup> , diuron <sup>(a)</sup> , isoproturon <sup>(a)</sup> , chlorpyrifos éthyl <sup>(a)</sup> , chlorpyrifos méthyl	SPE	ASE/SPE	LC-MS/MS	0,4 à 2	0,1 à 1,4 ; 0,1 à 1,4
<b>Médicaments – Bêtabloquants (10)</b>	acébutolol, aténolol, bétaxolol, bisoprolol, métoprolol, nadolol, oxprénolol, propranolol, sotalol, timolol	SPE	ASE	LC-MS/MS	1,0 à 5,0	3,3 à 8,7 ; 2,4 à 4,7
<b>Médicaments – Antibiotiques (2)</b>	sulfaméthoxazole, roxythromicine	SPE	ASE/SPE	LC-MS/MS	1 à 2	4 à 10 ; 5 à 10
<b>Autres médicaments (21)</b>	caféine, carbamazépine, diazépam, nordiazépam, amitriptyline, doxépine, imipramine, ibuprofène, paracétamol, kétoprofène, naproxène, aspirine, diclofénac <sup>(c)</sup> , gemfibrozil, clenbuterol, salbutamol, terbutaline, théophylline, alprazolam, bromazépine, fluoxétine	SPE	EMO	LC-MS/MS	0,5 à 2	0,1 à 60 ; 0,1 à 60
<b>Hormones (ap. déconjugaison) (5)</b>	estrone <sup>(c)</sup> , 17-β-estradiol <sup>(c)</sup> , estriol, 17-α-éthynylestradiol <sup>(c)</sup> , 17-α-estradiol	SPE	ASE	LC-MS/MS	1 à 3	2 à 100 ; 2 à 25

(a) substances prioritaires (CE, 2013) ; (b) substance du bon état écologique (MEDDE, 2013) ; (c) substance de la liste de vigilance (CE, 2015) ; (d) substance concernée par l'arrêté épandage des boues (MATE, 1998)

\* : non analysé dans les boues

**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.

- Expression des résultats

Les résultats pour les eaux sont exprimés en  $\mu\text{g/L}$  (métaux) ou  $\text{ng/L}$  (micropolluants organiques). Les résultats sont exprimés en concentration totale : pour les eaux d'entrée BRM il s'agit de la somme des concentrations en phase dissoute et particulaire ; pour les eaux de sortie BRM, il s'agit de la même concentration que les concentrations en phase dissoute en raison de l'absence de matières en suspension. Les résultats pour les solides (MES ou boues) sont exprimés en  $\mu\text{g/g MS}$  pour les métaux et  $\text{ng/g MS}$  pour les micropolluants organiques, c'est à dire par rapport au taux de matières sèches (MS).

Dans cette étude, l'incertitude admise sur les résultats des analyses réalisées 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 10 fois la LQ, et comprise entre 50 et 100% pour les concentrations comprises entre 1 et 10 fois la LQ.

## 2.4 Traitement des données

### 2.4.1 Données relatives à la STEU

- Pendant les campagnes d'échantillonnage sur STEU

Sur le terrain, les fractions horaires du volume d'eau passé dans le canal de sortie sont calculées, ceci pour reconstituer manuellement les échantillons moyens 6h et 24h proportionnellement au débit passé dans chaque tranche horaire (Cf. 2.2). On rassemble également toutes les caractéristiques constructives (volume de bassins, organes d'aération, de pompage, de filtration, ...) et les conditions de fonctionnement en dépouillant le cahier justificatif, en étudiant l'automate des STEU, ou bien en effectuant nos propres mesures.

- Après les campagnes d'échantillonnage

Suite à la collecte des échantillons sur le terrain et à l'analyses des paramètres majeurs, le traitement des données consiste à déterminer les conditions de fonctionnement des STEU, comme les charges massiques et les charges volumiques appliquées, les temps de séjour hydraulique et des boues, ainsi que la durée journalière de présence d'oxygène dans le bassin d'aération.

Après la réception des résultats d'analyses chimiques des micropolluants (environ 6 à 8 mois après chaque campagne), deux étapes de traitement des données sont appliquées :

#### Etape 1

- Calcul des concentrations totales (somme des concentrations en phase dissoute et particulaire) en entrée STEU
- Calcul des concentrations moyennes journalières en J1 à partir des concentrations mesurées sur les échantillons moyens 6 heures (STEU\_2 et 3)
- Calcul de la moyenne des concentrations J1 et J2 en entrée et en sortie

## Etape 2

- Calcul des fréquences de quantification sur les échantillons moyens
- Calcul de la partition dissous/particulaire (notée  $f_{diss}$ , Eq. 1) en entrée de STEU (à partir des concentrations moyennes journalières, et, pour les micropolluants quantifiés en phase dissoute et particulaire)
- Calcul de la variabilité des concentrations inter-STEU (coefficients de variations des concentrations mesurées dans les échantillons moyens journaliers d'entrée et de sortie, et des boues : STEU\_1, 2 et 3)
- Calcul de la variabilité des concentrations intra-STEU BRM (calcul des coefficients de variations des concentrations mesurées dans les 4 échantillons moyens 6 heures, en entrée et en sortie : STEU\_2 et 3)
- Détermination des micropolluants dont la concentration en phase dissoute est supérieure à 10.LQ, et ceux dont la concentration est comprise entre 1 et 10.LQ
- Calcul des rendements d'élimination des files eau ( $R_W$ , Eq. 2) à partir des concentrations moyennes 24 heures en entrée et en sortie STEU (on suppose identiques les volumes d'eau admis et traités)
- Calcul des rendements d'élimination des files eau+boue ( $R_T$ ; Eq. 3) à l'aide d'un bilan matière réalisé avec la masse de micropolluants retenue dans le réacteur comparée à la masse de micropolluants stockée dans les boues

$$f_{diss} = \frac{C_{diss\_ERU}}{C_{diss\_ERU} + C_{part\_ERU}} \quad (\text{Eq. 1}) \quad R_W = \frac{C_{diss\_ERU} + C_{part\_ERU} - C_{diss\_EFF}}{C_{diss\_ERU} + C_{part\_ERU}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$R_T = \frac{[C_{diss\_ERU} + C_{part\_ERU} - C_{diss\_EFF}] \cdot Q \cdot SRT - V_{BA} \cdot [MES]_{BA} \cdot C_{boues}}{[C_{diss\_ERU} + C_{part\_ERU} - C_{diss\_EFF}] \cdot Q \cdot SRT} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

avec :

<b>SRT</b>	Temps de séjour moyen des boues (en jours)
<b>[MES]<sub>BA</sub></b>	Concentration en boue dans le bassin d'aération (en g MES/L)
<b>V<sub>BA</sub></b>	Volume du réacteur biologique (en m <sup>3</sup> )
<b>C<sub>diss\_ERU</sub></b>	Concentrations dissoute et particulaire en micropolluant dans l'eau usée brute (µg/L pour les métaux et ng/L pour les micropolluants organiques)
<b>C<sub>part\_ERU</sub></b>	
<b>C<sub>diss\_ET</sub></b>	Concentration dissoute en micropolluant dans l'eau traitée
<b>C<sub>boue</sub></b>	Concentration en micropolluant dans les boues (µg/g MS pour les métaux et ng/g MS pour les micropolluants organiques)

La méthode de calcul des rendements d'élimination développée dans le cadre du projet AMPERES (Choubert *et al.*, 2011). Elle permet de prendre en compte l'incertitude analytique et les limites de quantification associées aux concentrations mesurées pour chaque micropolluant, et permet d'aboutir aux valeurs de rendements les plus fiables. Les rendements pour lesquels les incertitudes de mesure associées sont jugées excessives ne sont pas calculés. Les détails sont mentionnés en *Annexe 4*.

En outre, 4 catégories de rendements ont été déterminées et sont présentées à l'aide du code couleur suivant : ■ < 30%, ■ de 30 à 70%, ■ de 70 à 90% et ■ > 90%.

### 2.4.2 Données relatives aux réacteurs fermés

En réacteur fermé, nous avons déterminé plusieurs descripteurs, soit pour l'élimination de l'azote ammoniacal, soit pour l'adsorption et la biodégradation des micropolluants :

- Vitesse maximale de nitrification

L'évolution des concentrations en ammonium et nitrates a permis de déterminer les vitesses de nitrification maximale ( $\text{mg N}_{\text{nitrifié}} / \text{L} / \text{h}$  et  $\text{mg N}_{\text{nitrifié}} / \text{gMVS} / \text{h}$ ) présentées Tableau 3, valeurs utilisées lors du calage des paramètres du modèle (Cf. Tableau 23 de l'Annexe 7).

- Coefficient de sorption

Le coefficient de partition ( $K_d$ ) a été calculé selon l'équation 4 à l'aide des données de concentrations en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) et particulaire ( $X_{mp}$ ) mesurées pendant la phase endogène (J2). Nous avons d'abord utilisé les concentrations en micropolluants mesurées trente minutes après dopage, supposant que l'équilibre de sorption était atteint (détermination de  $K_d$ ). Puis, nous avons utilisé l'évolution des concentrations au cours du temps pour déterminer la constante de vitesse de sorption ( $k_{sor}$ ).

$$K_d = \frac{X_{mp}(t = 30\text{min})}{S_{mp}(t = 30\text{min})} \quad (\text{Eq. 4})$$

- Constantes cinétiques de biodégradation

Les constantes cinétiques de biodégradation en conditions aérobie ont été calculées selon l'équation 5 pour la phase dissoute ( $k_s$ ) et selon l'équation 6 pour la phase particulaire ( $k_x$ ). Pour ce faire nous avons utilisé les concentrations en micropolluants en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) et particulaire ( $X_{mp}$ ) au cours des périodes J3 et J4, et la concentration en MES. Les valeurs calculées ont été conservées lorsque les variations de concentrations étaient supérieures à l'incertitude de mesure.

$$k_{biol}_s = -\frac{\text{Ln} \frac{S_{mp}(t_0)}{S_{mp}(t_F)}}{\text{MES}} \cdot (t_F - t_0) \quad (\text{Eq. 5})$$

$$k_{biol}_x = -\frac{\text{Ln} \frac{X_{mp}(t_0)}{X_{mp}(t_F)}}{\text{MES}} \cdot (t_F - t_0) \quad (\text{Eq. 6})$$

avec :	$K_d$	Coefficient de sorption (L/gMES)
	$k_{biol}_s$	Coefficient de biodégradation en phase dissoute (L/(g MES.h))
	$k_{biol}_x$	Coefficient de biodégradation en phase particulaire (L/(g MES.h))
	MES	Concentration en boue dans la cuve pilote (g MES/L)
	$S_{mp}$	Concentration en micropolluant en phase dissoute ( $\mu\text{g/L}$ pour les métaux et $\text{ng/L}$ pour les micropolluants organiques)
	$t_0$	Instant de démarrage de la phase de calcul (h)
	$t_f$	Instant final de la phase de calcul (h)
	$X_{mp}$	Concentration en micropolluant dans les boues ( $\mu\text{g/gMS}$ pour les métaux et $\text{ng/gMS}$ pour les micropolluants organiques)

### **3 - QUELLE ELIMINATION DES MICROPOLLUANTS PAR BRM ?**

Pour chacune des 3 STEU BRM étudiées, le Tableau 5 présente les valeurs moyennes des concentrations totales en micropolluants dans les eaux d'entrée (C\_ERU) et la fraction en phase dissoute (f\_diss), puis les concentrations moyennes en sortie (C\_EFF) et les valeurs des concentrations dans les boues (C\_boue). En outre, il présente les rendements d'élimination des files eau ( $R_W$ ) et eau+boue ( $R_T$ ). Il mentionne également les limites de quantification des analyses de micropolluants dans les eaux et les boues. Ces informations sont ensuite commentées dans les paragraphes qui suivent.

#### **3.1 Micropolluants dans les eaux brutes et traitées de BRM**

Les résultats de concentrations commentés dans cette partie font référence aux données présentées dans le Tableau 5.

##### **3.1.1 Eaux usées brutes**

Parmi les 90 micropolluants analysés dans les six échantillons d'eaux usées brutes (= entrée des STEU BRM), nous avons quantifié 74 micropolluants en moyenne (70 à 78 selon les STEU), dont 22 métaux et 52 substances organiques (Tableau 5).

Sept micropolluants n'ont jamais été quantifiés dans les eaux usées brutes : 17- $\alpha$ -éthinyloestradiol, 17- $\alpha$ -estradiol, chlorpyrifos méthyl, doxépine, imipramine, clenbutérol, et alprazolam.

Les hormones et les pesticides ont été quantifiés dans moins de la moitié des échantillons d'eau usée brute, et à des concentrations inférieures à 100 ng/L (ex. estriol, estrone, 17- $\beta$ -estradiol, diuron, simazine). Les métaux, les HAP et les alkylphénols et les substances pharmaceutiques (bêtabloquants et autres substances) ont été quantifiés dans plus de 80% des échantillons d'eau usée brute.

**Tableau 5 :** Concentrations en micropolluants mesurées dans les eaux usées brutes et traitées (C\_ERU et C\_EFF), et dans les boues du bassin d'aération des 3 STEU BRM étudiées ; fraction en phase dissoute (f\_diss) ; et rendements d'élimination (R<sub>w</sub> et R<sub>T</sub>)

Codes couleur R<sub>w</sub> et R<sub>T</sub> : < 30% en rouge (■) ; 30 à 70% en jaune (■) ; 70 à 90% en vert (■) ; >90% en bleu (■) ;

Dans les eaux, concentrations exprimées en µg/L pour les métaux et ng/L pour les micropolluants organiques. Concentrations totales (= dissous + particulaire) pour les entrées (C\_ERU). Concentrations phase dissoute pour les sorties BRM (C\_EFF). Dans les boues (C\_boue), concentrations exprimées en µg/g MS pour les métaux et en ng/g MS pour les organiques

Micropolluant	LQ		STEU_1						STEU_2						STEU_3					
	dissous (µg/L)	particulaire (µg/g MS)	C_ERU (µg/L)	f_diss (%)	C_EFF (µg/L)	C_boue (µg/g MS)	R <sub>w</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	C_ERU (µg/L)	f_diss (%)	C_EFF (µg/L)	C_boue (µg/g MS)	R <sub>w</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	C_ERU (µg/L)	f_diss (%)	C_EFF (µg/L)	C_boue (µg/g MS)	R <sub>w</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)
<b>Métaux</b>																				
Li	0,05	0,1	21,4	98	21,4	3,06	0	-3	9,70	NC	9,34	1,68	4	-2	16,3	NC	15,1	1,49	7	6
B	2	5,0	91,9	NC	81,7	25,4	11	4	77,7	NC	72,3	<LQ	7	NC	156	NC	134	64,4	14	7
Al	5	2,0	<LQ	NC	<LQ	4941	NC	NC	446	3	<LQ	2909	99	-108	624	3	5,05	2799	99	18
Ti	0,2	0,1	15,4	15	2,1	260	86	-313	34,3	17	1,92	224	94	-113	53,2	17	3,94	526	92	-87
V	0,05	3,0	0,23	NC	0,50	<LQ	NC	NC	0,33	NC	0,31	<LQ	NC	NC	1,48	NC	1,24	<LQ	NC	NC
Cr	0,05	0,1	3,61	26	0,51	32,7	86	-129	3,98	22	0,23	14,3	94	-20	4,50	14	0,44	12,7	90	39
Mn	0,1	0,1	61,1	77	4,07	187	92	21	28,6	63	39,3	60,4	-37	-105	38,5	49	22,6	61,6	41	12
Fe	0,5	1,0	672	34	29,8	5184	96	-87	387	19	67,9	18527	82	1441	3201	14	37,6	6741	99	61
Co	0,05	0,02	0,62	60	0,31	2,06	50	-28	0,73	75	0,49	1,51	33	-32	1,15	63	0,50	2,45	57	18
Ni	0,05	0,5	5,53	60	1,40	24,1	74	-29	3,17	NC	1,16	8,65	59	-23	8,5	52	1,12	13,4	84	58
Cu	0,05	0,5	39,1	9	1,13	323	97	-98	79,6	32	1,21	266	98	-8	64,1	23	1,46	275	98	20
Zn	0,5	5,0	79,2	7	31,3	530	60	-98	136	27	34,4	457	74	-33	162	15	30,4	431	81	33
As	0,05	0,1	0,89	NC	0,85	5,13	5	-133	1,59	NC	0,79	4,12	50	-32	0,60	NC	0,28	2,56	53	-26
Se	0,5	0,1	<LQ	NC	<LQ	2,03	NC	NC	0,56	NC	<LQ	1,81	NC	NC	<LQ	NC	<LQ	1,94	NC	NC
Rb	0,05	0,1	17,5	96	14,5	7,98	0	7	13,5	NC	12,0	4,66	11	0	18,2	96	16,7	6,95	8	2
Sr	0,5	0,1	1319	98	1337	233	-1	-6	910	96	806	221	11	4	917	92	806	194	12	8
Mo	0,05	0,1	1,20	36	0,81	4,82	32	-62	1,07	NC	0,73	3,26	32	-65	1,51	NC	0,50	4,37	64	14
Ag	0,01	0,1	0,74	2	<LQ	3,12	99	-1	1,49	34	<LQ	3,86	100	17	<LQ	NC	<LQ	2,10	NC	NC
Cd	0,01	0,02	0,08	10	0,03	0,64	NC	NC	0,05	NC	0,03	0,47	NC	NC	0,11	NC	0,02	0,68	NC	NC
Sn	0,1	0,5	3,40	10	<LQ	26,8	99	-88	1,03	NC	<LQ	15,1	NC	NC	4,52	18	0,26	20,0	94	14
Sb	0,1	0,1	0,31	NC	0,49	1,30	NC	NC	0,40	NC	0,27	1,50	NC	NC	0,39	76	0,35	<LQ	NC	NC
Ba	5	5	55,1	74	40,0	108	27	-19	32,1	NC	13,9	110	NC	NC	48,6	30	15,7	126	68	20
Pb	0,05	0,1	3,01	4	0,19	23,9	94	-94	6,49	17	0,21	23,0	97	-16	3,82	11	0,17	16,7	96	16
U	0,05	0,1	0,68	NC	0,57	2,01	17	-53	1,18	NC	0,92	1,58	22	-20	0,70	99	<LQ	2,45	96	33



Micropolluant	LQ		STEU_1						STEU_2						STEU_3					
	dissous (ng/L)	particulaire (ng/g MS)	C_ERU (ng/L)	f_diss (%)	C_EFF (ng/L)	C_boue (ng/g MS)	R <sub>w</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	C_ERU (ng/L)	f_diss (%)	C_EFF (ng/L)	C_boue (ng/g MS)	R <sub>w</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	C_ERU (ng/L)	f_diss (%)	C_EFF (ng/L)	C_boue (ng/g MS)	R <sub>w</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)
<b>Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)</b>																				
Naphtalène	10,7	1,5	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	28,2	NC	<LQ	68,2	NC	NC	15,9	95	<LQ	<LQ	NC	NC
Phénanthrène	0,2	0,1	67,1	19	3,50	26,7	94	85	79,5	26	4,17	94,9	95	57	78,2	17	2,96	37,0	96	88
Anthracène	0,3	0,1	6,15	13	0,33	3,44	94	81	7,87	28	0,98	6,82	88	60	10,1	26	1,09	6,27	89	78
Acénaphthylène	0,8	0,1	2,74	37	<LQ	2,00	NC	NC	9,09	84	<LQ	7,88	94	66	6,21	49	<LQ	7,81	NC	NC
Acénaphthène	0,6	0,1	7,67	34	<LQ	1,84	93	88	9,5	44	<LQ	4,17	96	81	28,0	32	2,44	5,10	91	88
Fluorène	0,2	0,1	17,3	31	1,66	5,21	89	83	22,7	33	2,00	9,06	91	78	34,6	13	1,62	7,53	95	91
Fluoranthène	0,4	0,1	50,3	6	1,04	41,9	98	78	39,7	20	1,50	141	96	-17	41,6	15	1,52	87,7	96	58
Pyrène	0,2	0,1	68,4	5	2,31	78,3	96	69	42,8	22	1,73	187	96	-43	43,9	20	2,13	137	95	39
Benzo (a) Anthracène	0,4	0,1	24,1	1	<LQ	30,8	99	69	16,0	8	<LQ	72,1	99	-44	16,0	14	<LQ	63,2	99	28
Chrysène + Triphénylène	0,3	0,1	31,4	4	<LQ	37,0	99	72	18,1	17	<LQ	81,1	99	-44	16,1	30	0,32	64,5	98	25
Benzo (b+j+k) Fluoranthène	0,3	0,1	46,7	2	<LQ	65,9	100	66	20,0	18	<LQ	112,5	99	-80	16,0	21	<LQ	117	99	-33
Benzo (e) Pyrène	0,3	0,1	21,5	3	<LQ	31,5	99	65	7,74	9	<LQ	51,1	98	-112	5,70	26	<LQ	46,2	97	-49
Benzo (a) Pyrène	0,6	0,1	18,8	3	<LQ	26,9	98	65	9,3	25	<LQ	38,8	96	-36	6,20	46	<LQ	46,9	NC	NC
Pérylène	0,7	0,1	6,24	7	<LQ	9,01	NC	NC	2,6	16	<LQ	14,9	NC	NC	1,75	24	<LQ	19,2	NC	NC
Indéno (c-d) Pyrène	0,3	0,1	20,8	1	<LQ	32,4	99	62	6,9	3	<LQ	53,2	98	-146	5,05	5	<LQ	55,3	NC	NC
Dibenzo (a,h + a,c) Anthracène	0,3	0,1	4,68	4	<LQ	6,80	NC	NC	1,5	14	<LQ	10,3	NC	NC	1,26	21	<LQ	10,8	NC	NC
Benzo (ghi) Pérylène	0,2	0,1	22,4	1	<LQ	32,5	99	65	7,8	1	<LQ	60,3	99	-148	4,95	3	<LQ	47,2	98	-75
<b>Alkylphénols (AKP)</b>																				
4-NP1EO (Nonylphénols poly-éthoxylates)	10	10	990	38	<LQ	328	99	92	1165	71	109	3101	89	6	599	21	18,8	1278	97	58
4-NP2EO (Nonylphénols poly-éthoxylates)	10	10	301	46	<LQ	81,8	98	92	653	72	28,0	783	95	58	672	10	<LQ	279	99	91
4-NP (Nonylphénols)	15	10	1082	25	124	736	88	72	2042	34	445	5422	78	-6	1614	28	93	1409	94	78
4-t-OP (Octylphénols)	3	10	23,9	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	119	54	30,6	388	73	-30	55,4	40	15,2	59,6	72	53
4-NP1EC (acide alkylphénol-polyéthoxy-phénoxyacétique)	10	10	431	NC	473	ND	-10	NC	470	71	1954	ND	-321	NC	316	NC	619	ND	-120	NC



Micropolluant	LQ		STEU_1						STEU_2						STEU_3					
	dissous (ng/L)	particulaire (ng/g MS)	C_ERU (ng/L)	f_diss (%)	C_EFF (ng/L)	C_boue (ng/g MS)	R <sub>w</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	C_ERU (ng/L)	f_diss (%)	C_EFF (ng/L)	C_boue (ng/g MS)	R <sub>w</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	C_ERU (ng/L)	f_diss (%)	C_EFF (ng/L)	C_boue (ng/g MS)	R <sub>w</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)
<b>Pesticides</b>																				
Chlorpyrifos éthyl	0,4	0,1	2,1	90	3,4	12,76	NC	NC	2,91	75	0,61	3,34	NC	NC	1,35	61	0,46	1,78	NC	NC
Chlorpyrifos méthyl	0,795	0,1	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC
Simazine	1	1,4	<LQ	NC	1,7	<LQ	NC	NC	9,2	NC	2,81	4,15	NC	NC	12,3	97	<LQ	<LQ	NC	NC
Atrazine	1	0,2	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	2,1	NC	2,26	<LQ	NC	NC	1,0	97	<LQ	<LQ	NC	NC
Isoproturon	2	0,1	6,2	NC	2,4	<LQ	NC	NC	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	<LQ	85	<LQ	<LQ	NC	NC
Diuron	1	0,2	31,9	NC	17,3	1,47	39	45	23,0	98	33,8	1,60	-47	-49	73	98	93	7,38	-44	-29
<b>Médicaments – Bêtabloquants</b>																				
Acébutolol	5	3,8	1301	93	183	13,9	86	86	2337	97	988	217	57	55	1568	94	67,0	22,2	96	95
Aténolol	2,5	3,3	533	94	70,8	1,20	87	87	2938	99	1745	69,5	40	40	2819	97	127	<LQ	95	NC
Bêtaxolol	1	4,4	17,7	83	<LQ	<LQ	96	NC	42,8	93	3,99	5,84	91	86	48,8	91	1,42	<LQ	97	NC
Bisoprolol	1	4,7	169	82	17,5	23,1	90	86	1306	100	69,1	10,7	89	94	494	96	106	4,13	78	78
Métoprolol	2,5	5,6	31,0	93	11,8	0,40	NC	NC	87,1	NC	54,1	<LQ	38	NC	323	96	154	5,04	52	52
Nadolol	1	5,5	4,10	74	<LQ	0,47	NC	NC	143,6	99	24,5	<LQ	80	NC	202	97	3,04	<LQ	98	NC
Oxprénolol	2	5,8	2,93	NC	2,21	<LQ	NC	NC	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC
Propranolol	2,5	8,7	454	64	83,7	53,8	80	79	645	75	455	786	28	-9	305	52	195	125	35	29
Sotalol	2,5	4,5	542	97	328	4,38	39	39	1928	99	1205	61,4	37	36	2402	98	1494	15,6	37	38
Timolol	1	6,2	8,33	62	1,76	<LQ	72	NC	21,4	NC	8,70	<LQ	58	NC	14,5	93	7,34	<LQ	48	NC
<b>Médicaments – Antibiotiques</b>																				
Sulfaméthoxazole	1	10	139	98	45,0	14,3	68	65	586	99	236	46,9	60	57	168	99	46,8	27,9	50	69
Roxithromycine	2	4,0	147	NC	32,0	<LQ	79	NC	634	NC	430	32,1	32	31	30,9	45	5,68	10,1	75	76

Micropolluant	LQ		STEU_1						STEU_2						STEU_3					
	dissous (ng/L)	particulaire (ng/g MS)	C_ERU (ng/L)	f_diss (%)	C_EFF (ng/L)	C_boue (ng/g MS)	R <sub>w</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	C_ERU (ng/L)	f_diss (%)	C_EFF (ng/L)	C_boue (ng/g MS)	R <sub>w</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	C_ERU (ng/L)	f_diss (%)	C_EFF (ng/L)	C_boue (ng/g MS)	R <sub>w</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)
<b>Autres médicaments</b>																				
Caféine	2	2,9	38340	100	194	94,2	99	99	138048	99	3432	96,8	97	97	61890	99	113	78,5	100	100
Carbamazépine	1	0,3	297	97	407	18,1	-37	-38	526	98	582	41,5	-10	-13	346	97	424	22,4	-27	-24
Diazépam	1	0,5	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	3,57	NC	3,19	<LQ	NC	NC	1,91	NC	1,46	<LQ	NC	NC
Nordiazépam	2	1,6	7,66	99	9,52	0,95	NC	NC	13,6	NC	17,2	3,90	NC	NC	9,12	NC	14,6	5,34	NC	NC
Amitriptyline	2	0,4	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	377,0	68	30,5	47,5	81	88	98	45	59,7	220	38	-1
Doxépine	1	0,6	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC
Ibuprofène	1	60,9	3789	99	22,2	<LQ	99	NC	<LQ	NC	<LQ	<LQ	94	NC	<LQ	NC	<LQ	nd	100	NC
Paracétamol	2	6,2	106045	100	88,0	28,5	100	100	19021	99	1217	9,19	100	100	11676	99	31,4	7,15	100	100
Kétoprofène	0,5	0,5	1118	99	116	<LQ	90	NC	348708	100	107,5	78,7	92	91	219649	100	26,0	8,93	98	98
Naproxène	0,5	0,2	789	99	49,3	<LQ	93	NC	3012	99	245	19,4	92	92	1805	99	27,4	3,16	96	96
Aspirine	2	12,0	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	3794	99	297	7384	100	98	3188	99	111	693	100	100
Diclofénac	0,5	2,8	571	98	441	46,3	22	21	103999	98	192	143	49	41	179547	100	205	186	52	47
Gemfibrozil	1	0,4	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	596	93	304	8,70	56	56	628	94	301	<LQ	83	NC
Clenbutérol	1	0,3	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	1035	99	456	<LQ	NC	NC	194	NC	32,7	<LQ	NC	NC
Salbutamol	1	0,2	4,85	NC	2,79	<LQ	NC	NC	<LQ	NC	<LQ	<LQ	24	NC	<LQ	NC	<LQ	<LQ	20	NC
Terbutaline	1	4,0	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	13,0	NC	9,94	<LQ	NC	NC	14,7	NC	11,8	<LQ	NC	NC
Théophylline	1	5,4	5921	100	61,1	25,5	99	99	9,6	NC	6,98	84,5	96	96	5,26	NC	4,26	47,5	99	99
Alprazolam	1	2,2	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	43899	99	1636	<LQ	NC	NC	35330	99	258	<LQ	NC	NC
Bromazépam	1	9,3	<LQ	NC	<LQ	4,95	NC	NC	<LQ	NC	4,53	4,35	NC	NC	<LQ	NC	4,79	<LQ	62	NC
Fluoxétine	1	0,1	9,65	69	4,14	34,0	NC	NC	10,5	NC	6,89	29,6	67	48	36,7	NC	12,9	165	61	32
<b>Hormones</b>																				
Estrone	1	2,0	38,6	51	7,64	12,5	81	73	61,8	76	12,2	62,1	80	48	45,7	84	4,04	<LQ	91	NC
17 β Estradiol	1	4,0	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	15,3	NC	1,9	<LQ	87	NC	13,7	NC	<LQ	<LQ	96	NC
Estriol	3	na	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	<LQ	NC	<LQ	<LQ	NC	NC	74,6	NC	<LQ	<LQ	98	NC

Substances jamais quantifiées ni dans les eaux ni dans les boues : imipramine (LQ = 2 ng/L ; 0,6 ng/g MS), 17 α éthinylestradiol (LQ = 3 ng/L ; 7 ng/g MS) et 17 α estradiol (1 ng/L ; 7 ng/g MS).

**ND** : non-déterminé ; **NC** : non calculable ; **LQ** : Limite de quantification ; **MS** : Matières sèches ; **C\_ERU** : Concentration totale moyenne dans les eaux d'entrée ; **f\_diss** : fraction en phase dissoute ; **C\_EFF** : Concentration moyenne en sortie ; **C\_boue** : Concentration dans les boues du bassin d'aération ; **R<sub>w</sub>** : Rendement d'élimination calculés pour la file eau ; **R<sub>T</sub>** : Rendement pour la filière globale (eau et boue).

Les concentrations des micropolluants dans les eaux usées brutes se situent, pour la plupart, dans la gamme des concentrations mesurées dans le cadre du projet AMPERES (Coquery *et al.*, 2011 ; Soulier *et al.*, 2011). Pour quelques micropolluants, les concentrations diffèrent sans que la variabilité puisse expliquer ces différences : par exemple pour la caféine, la concentration moyenne mesurée en entrée des BRM est 10 fois plus élevée ; a contrario, pour quelques autres micropolluants (ex. nonyl-, octylphénol, nonylphénol polyéthoxylates, kétoprofène, estriol et diuron), les concentrations moyennes mesurées sont au moins 5 fois plus faibles.

Nous observons notamment que :

- Les métaux sont pour la plupart retrouvés aux concentrations moyennes les plus fortes. Les concentrations sont comprises entre 1500 et 500 µg/L pour le fer, le strontium et l'aluminium, et entre 150 et 30 µg/L pour le zinc, le bore, le cuivre, le baryum, le manganèse et le titane. Nous avons retrouvé le nickel, le chrome, le plomb et l'arsenic à des concentrations moyennes comprises entre 6 et 1 µg/L, et le cadmium a une concentration moyenne d'environ 0,1 µg/L. En termes de distribution entre les phases dissoute et particulaire, nous avons retrouvé classiquement le lithium, le manganèse, le rubidium et le strontium présents majoritairement en phase dissoute ( $f_{\text{diss}} > 70\%$ ), alors que la plupart des autres métaux sont surtout présents en phase particulaire, dont aluminium, fer, titane, chrome, cuivre, zinc, cadmium et plomb ( $f_{\text{diss}} < 30\%$ ) ;
- Une dizaine de micropolluants organiques ont des concentrations moyennes supérieures à 1 µg/L. C'est le cas du paracétamol et de l'aspirine présents entre 100 et 200 µg/L ; de la caféine, la théophylline et de l'ibuprofène présents entre 80 et 10 µg/L ; du naproxène, du kétoprofène, de l'aténolol, de l'acébutolol, du sotalol et du nonylphénol présents entre 1 et 2 µg/L. Une dizaine de micropolluants ont des concentrations comprises entre 100 et 1000 ng/L, avec par exemple les éthoxylates de nonylphénols (NPnEO) et le produit de dégradation (NP1EC), le diclofénac, la carbamazépine, 2 antibiotiques et 3 bêtabloquants. Une trentaine de micropolluants a des concentrations moyennes comprises entre 10 et 100 ng/L, avec par exemple l'octylphénol, 13 HAP (dont phénanthrène, pyrène, naphthalène, ...) et plusieurs autres substances pharmaceutiques. En termes de distribution entre les phases dissoute et particulaire, nous avons retrouvé classiquement les pesticides et substances pharmaceutiques majoritairement en phase dissoute ( $f_{\text{diss}} > 70\%$ ), sauf propranolol et fluoxétine. Les HAP et alkylphénols (sauf le NP1EC) sont principalement présents en phase particulaire ( $f_{\text{diss}} < 30\%$ ).

### 3.1.2 Eaux traitées

Dans les six échantillons d'eaux traitées rejetées par les STEU étudiées, nous avons quantifié 60 micropolluants en moyenne (53 à 66 selon les STEU), dont 20 métaux et 40 substances organiques (Tableau 5). Dix-neuf micropolluants ne sont jamais quantifiés (sélénium, argent, estriol et plusieurs HAP). Les pesticides et les hormones restent quantifiés dans moins de la moitié des échantillons. Les HAP sont quantifiés dans moins d'un tiers des échantillons. En revanche, les autres métaux et les substances pharmaceutiques (bêtabloquants et autres substances) sont quantifiés dans plus de 70% des échantillons.

Les concentrations en micropolluants des eaux traitées sont nettement inférieures à celles des eaux d'entrée. Nous observons notamment que :

- Les métaux sont présents aux concentrations moyennes les plus fortes, avec des concentrations de 31 µg/L pour le zinc, entre 1 et 3 µg/L pour le titane, le cuivre et le nickel, entre 0,2 et 0,6 µg/L pour l'arsenic, le chrome et le plomb. Le cadmium est mesuré à une concentration moyenne de 0,02 µg/L ;
- Trois micropolluants organiques ont des concentrations moyennes supérieures à 1 µg/L (le NP1EC, la caféine et le sotalol), et 14 micropolluants ont des concentrations comprises entre 1000 et 100 ng/L, comme par exemple le nonylphénol et plusieurs médicaments (carbamazépine, diclofénac, ibuprofène, roxithromycine, sulfaméthoxazole). Une douzaine de micropolluants ont des concentrations comprises entre 10 et 100 ng/L, avec par exemple le diuron, l'octylphénol, le mono- et le di-éthoxylate de nonylphénols (NP1EO, NP2EO). Une vingtaine de micropolluants ont des concentrations moyennes inférieures à 10 ng/L, avec par exemple 2 hormones (estrone, 17-β-estradiol), quelques pesticides (atrazine, simazine, isoproturon) et quelques HAP (acénaphthène, pyrène, fluoranthène, anthracène, chrysène + triphénylène).

### 3.1.3 Variabilité des concentrations

La variabilité de la composition en micropolluants des eaux d'entrée et de sortie des BRM a été étudiée à partir des calculs réalisés selon la méthodologie présentée au paragraphe 2.4.1. Nous avons d'une part qualifié les modifications de concentrations entre les installations (variabilité inter-STEU), et d'autre part nous avons déterminé les modifications de concentrations au cours d'une même journée (variabilité intra-STEU). Les principaux résultats sont présentés ci-dessous, et quelques compléments sont présentés dans le Tableau 18 de l'Annexe 3.

#### ▪ Variabilité inter-STEU BRM

La variabilité inter-STEU BRM (i.e. changement de niveau de concentration en micropolluants entre une STEU et une autre) a été déterminée grâce aux coefficients de variations calculés sur les concentrations des échantillons moyens 24 heures obtenus pour les STEU\_1, 2 et 3.

Dans les eaux usées brutes, la variabilité inter-STEU des concentrations est faible (< 30%) pour 7 métaux (Al, Ba, Sr, Cr, Rb, Sb, Mo) et 15 substances organiques (dont simazine, carbamazépine, diclofénac). En revanche, les concentrations ont varié de façon importante (30 à 117%) pour de nombreux autres micropolluants : de 33 à 105% pour la plupart des métaux (48% en moyenne), de 31 à 117% pour la plupart des micropolluants organiques (60% en moyenne). Les différences de concentrations observées dans les eaux usées brutes sont influencées par le niveau de concentration en MES pour les substances adsorbables (ex. métaux, HAP, alkylphénols), ainsi que par des différentes pratiques d'utilisations des produits commerciaux contenant ces substances chimiques.

Dans les eaux traitées des BRM, la variabilité inter-STEU des concentrations est également faible (< 30%) pour 8 métaux (Sb, Mo, Co, Rb, Cu, Ni, Pb, Zn) et une trentaine de

micropolluants organiques (dont simazine, carbamazépine, diclofénac). En revanche, les concentrations ont varié de façon importante (de 31 à 159%) pour de nombreux autres micropolluants : de 33 à 84% pour les autres métaux (44% en moyenne), de 33 à 159% pour les autres micropolluants organiques (87% en moyenne). Les différences de concentrations en micropolluants dans les eaux traitées peuvent s'expliquer par les différentes performances de traitement de l'azote entre les 3 BRM étudiés (i.e. STEP2 nitrifie partiellement, Cf. 2.1.2).

- Variabilité intra-journalière STEU BRM

La variabilité intra-journalière des eaux d'entrée et de sortie STEU (i.e. changement de la composition en micropolluants à l'échelle de la journée) a été déterminée grâce aux coefficients de variations calculés sur les concentrations des échantillons moyens 6 heures prélevés sur les STEU\_2 et 3.

Dans les eaux usées brutes, la variabilité intra-journalière des concentrations est faible (< 30%) pour 17 métaux (dont cuivre, zinc, plomb, arsenic) et 22 substances organiques (dont les bêtabloquants, les antibiotiques et d'autres médicaments). En revanche, les concentrations varient de façon importante, de 36 à 120% (69% en moyenne) pour les autres métaux (dont nickel, cadmium, chrome, argent), et de 31 à 84% (49% en moyenne) pour les autres micropolluants organiques (dont pesticides, HAP, et quelques médicaments). Les concentrations sont environ deux à quatre fois plus élevées dans la période 6 h - 24 h en comparaison aux concentrations mesurées la nuit (0 h - 6 h) pour plusieurs micropolluants comme le cadmium, l'argent, timolol, gemfibrozil, salbutamol, caféine, phénanthrène et le diuron.

Dans les eaux traitées des BRM, la variabilité journalière des concentrations en micropolluants est généralement faible (< 30%). Cette plus faible variabilité en sortie par rapport aux eaux d'entrée s'explique par l'effet tampon du bassin d'aération qui amortit les variations de concentrations de l'eau d'entrée, par dilution, par sorption et par biodégradation.

Ces observations impliquent qu'il est important de documenter les concentrations en micropolluants dans les eaux usées brutes à différents moments de la journée et sur plusieurs jours pour obtenir une image robuste du fonctionnement des procédés. C'est également indispensable lorsque l'objectif est d'utiliser un modèle dynamique de prévisions des performances d'élimination des micropolluants.

### 3.1.4 Comparaison avec les résultats d'autres projets

Les concentrations des eaux traitées des 3 STEU BRM de ce projet ont été comparées à celles rapportées par d'autres projets réalisés sur des installations en France : STEU SE5 du projet AMPERES et STEU Bw du projet ARMISTIQ. La comparaison montre que les concentrations sont similaires pour 25 micropolluants (10 métaux et 15 micropolluants organiques). Les concentrations sont différentes pour quelques micropolluants, comme pour l'ibuprofène où la concentration dans l'eau traitée était 10 fois plus élevée que dans le projet ARMISTIQ, et aussi pour le nickel, le cuivre et l'atrazine pour lesquels les concentrations moyennes mesurées étaient au moins 4 fois plus faibles que dans le projet ARMISTIQ. De plus, les concentrations de l'arsenic, du 4-NP1EC, du diuron, de la caféine, de la théophylline

et de l'amitriptyline étaient au moins 5 fois plus élevées que lors du projet AMPERES, et que pour le diazépam, le paracétamol, le kétoprofène, le mono- et le di-éthoxylates, le 4-NP et le 4-t-OP, les concentrations moyennes mesurées étaient au moins 4 fois plus faibles que dans le projet AMPERES.

## 3.2 Micropolluants dans les boues de BRM

### 3.2.1 Concentrations

Parmi les 89 micropolluants analysés dans les trois échantillons de boues des bassins d'aération de BRM (1 échantillon par STEU), nous avons quantifié 64 micropolluants en moyenne (61 à 68 selon les STEU), dont 22 métaux et 41 substances organiques (Tableau 5). Dix-neuf micropolluants n'ont jamais été quantifiés dans les boues : 1 métal, 4 hormones, 3 pesticides et 10 médicaments.

L'estrone a été quantifiée dans deux tiers des échantillons de boues, et à des concentrations inférieures à 100 ng/g MS. Les métaux, les HAP, les alkylphénols, la plupart des médicaments et 3 pesticides ont été retrouvés dans au moins 2/3 des échantillons de boues.

Les concentrations en micropolluants dans les boues de BRM se situent, pour la plupart, dans la même gamme que les concentrations mesurées dans le cadre du projet AMPERES (Coquery *et al.*, 2011 ; Soulier *et al.*, 2011) sur les boues du procédé boues activées aération prolongée. Pour quelques micropolluants les concentrations diffèrent : pour le bisoprolol et l'estrone, les concentrations mesurées étaient au moins 5 fois plus élevées ; pour l'argent, le nordiazépam, les nonylphénols mono- et di-éthoxylates, l'octylphénol, les concentrations moyennes mesurées étaient au moins 5 fois plus faibles.

Les métaux ont été retrouvés aux concentrations moyennes les plus fortes. L'aluminium et le fer étaient présents entre 35 et 10 mg/g MS. Les concentrations étaient comprises entre 500 et 100 µg/g MS pour le zinc, le titane et le cuivre, et entre 15 et 20 µg/g MS pour le plomb, le chrome, l'étain et le nickel. On a retrouvé l'arsenic, l'argent et le cobalt à des concentrations moyennes comprises entre 1 et 5 µg/g MS. Le cadmium avait une concentration moyenne de 0,6 µg/g MS.

Trois micropolluants organiques avaient des concentrations moyennes supérieures à 1000 ng/g MS (aspirine, 4-NP, 4-NP1EO) ; 6 micropolluants organiques (propranolol, acébutolol, amitriptyline, diclofénac, 4-NP2EO, 4-t-OP, pyrène) étaient présents à des concentrations comprises entre 500 et 100 ng/g MS ; 25 présents micropolluants étaient présents entre 100 et 10 ng / g MS (dont plusieurs HAP, médicaments dont les 2 antibiotiques, et enfin l'estrone), 13 présents entre 10 et 1 ng/g MS dont quelques HAP et médicaments, ainsi que certains pesticides (diuron, simazine, chlorpyrifos).

La comparaison des concentrations des boues du bassin d'aération des 3 STEU BRM de ce projet à celles des concentrations des boues du bassin biologique du BRM SE5 étudié dans le projet AMPERES, montre que les concentrations sont similaires pour 37 micropolluants. Celles du bisoprolol, de la caféine et de la roxithromycine étaient au moins 5 fois plus élevées que lors du projet AMPERES. Pour le fer, l'argent et l'anthracène, les concentrations moyennes mesurées étaient au moins 5 fois plus faibles.



### 3.2.2 Variabilité des concentrations

La variabilité inter-STEUE pour les concentrations en micropolluants dans les boues a été déterminée par le calcul des coefficients de variations des concentrations entre les 3 échantillons. Cette variabilité inter-STEUE était faible (< 30%) pour 14 métaux (dont Ag, Sn, Co, Cd, Pb, Zn, Cu, Se) et 8 substances organiques (dont plusieurs HAP et 2 médicaments). En revanche, les concentrations ont varié de façon importante (30 à 137%) pour de nombreux autres micropolluants : 33 à 72% (52% en moyenne) pour la plupart des métaux (dont chrome, nickel, titane, aluminium, arsenic), 30 à 137% (80% en moyenne) pour la plupart des micropolluants organiques. Les différences de concentrations observées dans les boues sont influencées par les niveaux de concentration dans les eaux brutes (ex. métaux, HAP, alkylphénols).

### **3.3 Rendements d'élimination des micropolluants par les BRM**

Les résultats de rendements commentés dans cette partie font référence aux données présentées dans le Tableau 5. La partie 3.3.1 présente une image globale des rendements  $R_w$  et  $R_T$  pour toutes les STEUE BRM étudiées dans ce projet. La partie 3.3.2 montre les différences selon les STEUE (ex. substances qui changent de classe de rendement selon les STEUE). La partie 3.3.3 compare les résultats à ceux disponibles dans la littérature.

#### 3.3.1 Rendements d'élimination $R_w$ et $R_T$

Les rendements de la file Eau ( $R_w$ ) des BRM ont été déterminés pour 61 micropolluants (56 à 64 selon la STEUE étudiée), c'est-à-dire pour environ 2/3 des micropolluants analysés. Les rendements de la filière globale eau + boue ( $R_T$ ) ont été déterminés pour 52 micropolluants (49 à 56 selon la STEUE étudiée), soit pour un peu plus de la moitié des micropolluants analysés. On constate que le nombre de micropolluants ayant un rendement calculable est voisin de celui déterminé lors du projet AMPERES (même nombre de micropolluants recherchés), bien que les HAP et les pesticides aient été analysés avec des méthodes ayant de plus faibles LQ. Ceci s'explique sans doute par le fait que les prélèvements ont été réalisés par temps sec.

Trente-trois micropolluants ont été très bien éliminés de l'eau ( $R_w > 90\%$ , ■). Il s'agit de 7 métaux (Ag, Al, Cu, Sn, Pb, Fe, Ti), et de 26 micropolluants organiques dont 14 HAP, 8 médicaments dont le paracétamol, l'aspirine et l'ibuprofène, 2 hormones (estriol, 17  $\beta$  estradiol), et 2 alkylphénols (nonylphénol mono- et di-éthoxylates). Dix micropolluants ont été bien éliminés de l'eau ( $R_w$  compris entre 70 et 90%, ■). Il s'agit de 3 métaux (Cr, Ni, Zn) et de 7 micropolluants organiques, dont 4 bêtabloquants (nadolol, bisoprolol, acébutolol, aténolol), 1 hormone (estrone), 2 alkylphénols (nonylphénols, octylphénols). Ces éliminations élevées s'expliquent par le piégeage des matières en suspension pour les métaux et 8 HAP (ceux qui sont les plus lourds) et qui ont été retrouvés intégralement dans les boues ( $R_T = 0$ ). Huit médicaments (paracétamol, aspirine, caféine, théophylline, naproxène, kétoprofène, bisoprolol et acébutolol) ont été biodégradés après transfert dans les boues ( $R_w \sim R_T$ ), et la concentration dans les boues reste faible. Treize micropolluants ont été en partie éliminés seulement après transfert dans les boues ( $R_T < R_w$ ) par biodégradation ou par volatilisation (HAP légers, nonylphénol mono- et di-éthoxylates).

Dix-sept micropolluants ont été partiellement éliminés de l'eau ( $R_w$  compris entre 30 et 70%, ■). Il s'agit de 6 métaux (Ba, Co, U, Mo, As, Mn) et de 11 micropolluants organiques, dont 4 bêtabloquants (timolol, propranolol, métoprolol, sotalol), 2 antibiotiques (roxithromycine, sulfaméthoxazole), et 5 autres médicaments (gemfibrozil, fluoxétine, bromazépam, amitriptyline, diclofénac). Les métaux ont été partiellement éliminés par piégeage dans les boues ( $R_T = 0$ ). Le bisoprolol et l'acébutolol ont été partiellement éliminés par biodégradation ( $R_w \sim R_T$ ).

En revanche, neuf micropolluants ont été mal éliminés de l'eau ( $R_w < 30\%$ , ■). Il s'agit de 5 métaux (B, Sr, Rb, Li, Cd) et de 4 micropolluants organiques, dont 2 médicaments (salbutamol, carbamazépine), 1 pesticide (diuron) et 1 alkylphénol (acide alkylphénol-polyéthoxy-phénoxyacétiques qui est un produit de dégradation). Les concentrations dans les eaux de sortie sont équivalentes à celles des eaux d'entrée. Néanmoins ces micropolluants ont été quantifiés dans les boues de BRM à des niveaux de concentration faibles.

Il n'a pas été possible de calculer de rendements d'élimination  $R_w$  pour 21 micropolluants, dont 7 jamais quantifiés dans les eaux usées brutes, et 14 qui avaient des concentrations dans les eaux usées brutes comprises entre 1 et 10 fois la LQ : 3 métaux (V, Se, Sb) et 11 micropolluants organiques, dont 3 HAP (dont le naphthalène), 4 pesticides (chlorpyrifos éthyl, simazine, atrazine, isoproturon) et 4 médicaments (dont le diazépam). Il n'a pas été possible de calculer les rendements  $R_T$  pour ces 21 micropolluants, ainsi que pour certaines substances pharmaceutiques qui n'ont pas toujours été quantifiés dans tous les échantillons de boues, ou pour le 4-NP1EC qui n'a pas été analysé dans les boues.

### 3.3.2 Variabilité des rendements d'élimination

L'étude de la variabilité des données de rendement montre que les 3 BRM étudiés ont eu des performances d'élimination des micropolluants relativement stables : la variabilité inter-STEU des rendements d'élimination  $R_w$  était faible ( $< 30\%$ ) pour 11 métaux (dont Ni, Zn, Cr, Pb, Cu) et 38 substances organiques (dont les nonylphénols et les polyéthoxylates, et l'octylphénol, 13 HAP, le diuron, 2 antibiotiques, 7 bêtabloquants et 9 autres médicaments, et 2 hormones [estrone et 17- $\beta$ -estradiol]), micropolluants pour lesquels les rendements d'élimination  $R_w$  sont souvent supérieurs à 70%. Ce constat permet de démontrer la validité des mesures et des règles de calcul de rendements d'élimination.

Les rendements  $R_w$  ont varié de façon importante pour les autres micropolluants : 34 à 204% (89% en moyenne) pour les 9 autres métaux (dont l'arsenic), et de 40 à 60% (47% en moyenne) pour les 5 autres micropolluants organiques (propranolol, amitriptyline, roxithromycine, diclofénac, aténolol). On constate que pour 5 micropolluants (ex. aténolol, acébutolol, nadolol, gemfibrozil et nonylphénol), les rendements d'élimination ont été un peu plus élevés pour les STEU\_1 et 3, en comparaison à ceux de la STEU\_2 (+4% à +17% en moyenne), ce qui change la catégorie de rendement  $R_w$  pour ces micropolluants (vert  $\rightarrow$  bleu ; orange  $\rightarrow$  vert). Cette différence provient probablement de la faible nitrification de la STEU\_2 (Cf. Tableau 3), et confirme que le traitement de l'azote est important pour l'élimination de ces micropolluants (Pomiès, 2013). Les rendements de tous les autres micropolluants n'ont pas été influencés par la présence, ou l'absence, d'un traitement de l'azote.



### 3.3.3 Comparaison avec les résultats de la littérature et ceux d'autres projets

Pour une douzaine de micropolluants, le Tableau 6 confronte les données de rendements des 3 STEU BRM de ce projet à celles trouvées dans la littérature pour des BRM (n = 2 à 4).

**Tableau 6 :** Rendements d'élimination de 12 micropolluants par les BRM ( $R_w$ )

Codes couleur  $R_w$  : < 30% en rouge (■) ; 30 à 70% en jaune (■) ; 70 à 90% en vert (■) ; > 90% en bleu (■) ;

$R_w$	Ce projet (médiane, n=3)	Littérature *		(n=)
		Min	Max	
Carbamazépine	■	■	■	(3)
Sotalol	■	■	■	(2)
Propranolol	■	■	■	(3)
Diclofénac	■	■	■	(4)
Métoprolol	■	■	■	(4)
Sulfaméthoxazole	■	■	■	(4)
Aténolol	■	■	■	(4)
Kétoprofène	■	■	■	(4)
Naproxène	■	■	■	(4)
Gemfibrozil	■	■	■	(3)
Ibuprofène	■	■	■	(3)
Fluoxétine	■	■	■	(3)

\* Sources bibliographiques = Radjenovic *et al.* (2007 ; 2009) ; Projet AMPERES (Martin Ruel *et al.*, 2011)

Pour 4 micropolluants, les valeurs de rendements d'élimination  $R_w$  de ce projet sont similaires à celles de la littérature : carbamazépine ( $R_w < 30\%$ ), sotalol ( $R_w$  entre 30 et 70%), ibuprofène et naproxène ( $R_w > 90\%$ ). En revanche, pour d'autres micropolluants, les rendements d'élimination diffèrent. En effet, pour l'aténolol et le kétoprofène, les rendements d'élimination de cette étude ont été proches des valeurs maximales trouvées dans la littérature (70-90%, et > 90% respectivement). Au contraire, pour le métoprolol, le diclofénac, le gemfibrozil, la sulfaméthoxazole et la fluoxétine, les rendements d'élimination ont été proches des valeurs les plus faibles trouvées dans la littérature (30-70%), sauf fluoxétine (70-100%). En effet, certaines publications rapportent des valeurs de rendements parfois comprises entre 70 et 90%, voire > 90%, pour ces micropolluants. Enfin, pour le propranolol, la gamme de rendement a été plus restreinte dans cette étude (30 à 70%), alors que la littérature rapporte des valeurs comprises entre 0 et 90%.

Les rendements d'élimination file Eau ( $R_w$ ) des 3 STEU BRM de ce projet ont également été comparées aux valeurs de rendements déterminées pour le BRM SE5 étudié dans le projet AMPERES (Cf. Tableau 19 en *Annexe 5*). La majorité des micropolluants étudiés dans ce projet ont été éliminés avec des rendements similaires à ceux déterminés pour la STEU SE5 du projet AMPERES. Les rendements sont différents pour une quinzaine de micropolluants : 7 micropolluants ont eu des valeurs de rendements nettement inférieures dans le cadre de ce projet, avec une faible élimination pour diuron, 4-NP1EC, uranium et salbutamol ; une élimination partielle pour sulfaméthoxazole, bromazépan, métoprolol. Ces micropolluants avaient été partiellement éliminés (diuron) et bien éliminés (4-NP1EC, U, sulfaméthoxazole, salbutamol, bromazépan et métoprolol) lors du projet AMPERES. A contrario, quelques micropolluants ont eu des rendements supérieurs à ceux déterminés pour la STEU SE5 du projet AMPERES, comme par exemple le sotalol et le timolol (partiellement éliminés), la roxithromycine (bien éliminée) et le naproxène (très bien éliminé).

### 3.4 Conclusion partielle

Parmi les 90 micropolluants analysés dans les échantillons d'eau d'entrée et de sortie des STEU BRM étudiées, nous avons quantifié 74 micropolluants en moyenne, dont 22 métaux et 52 substances organiques. Nous avons quantifié 64 micropolluants en moyenne (dont 22 métaux et 41 substances organiques) dans les trois échantillons de boues étudiés. Ces données de concentrations ont permis de calculer les rendements d'élimination de la file eau ( $R_w$ ) des BRM pour 61 micropolluants (2/3 des micropolluants analysés), ainsi que des rendements de la filière globale eau + boue ( $R_T$ ) pour 52 micropolluants.

L'élimination de la majorité des micropolluants étudiés a été relativement stable et similaire d'une STEU BRM à l'autre pour une majorité des micropolluants. 43 micropolluants ont été bien à très bien éliminés de l'eau ( $R_w > 70\%$ ), dont 9 métaux et 18 micropolluants organiques, soit par stockage dans les boues, soit par biodégradation. A contrario, 26 micropolluants ont été partiellement voire mal éliminés de l'eau ( $R_w < 70\%$ ), dont 11 métaux et 15 micropolluants organiques. Pour 5 micropolluants (ex. aténolol, acébutolol, nadolol, gemfibrozil et nonylphénol), les rendements d'élimination ont été un peu plus élevés pour les deux STEU qui réalisent un traitement de l'azote, l'élimination des autres micropolluants étant peu influencée par la présence, ou l'absence, d'un traitement de l'azote. Pour de nombreux micropolluants étudiés, les données de concentrations (eaux traitées, boues) et les données de rendements d'élimination  $R_w$  sont comparables aux valeurs moyennes de la littérature, mais les valeurs sont moins dispersées que dans la littérature. Le jeu de données de ce projet est donc intéressant pour comparer aux performances d'élimination des boues activées générées avec des méthodologies d'échantillonnage, d'analyse et de calculs similaires à ce projet.

## **4 - LES BRM SONT-ILS PLUS EFFICACES QUE LES BOUES ACTIVEES POUR ELIMINER LES MICROPOLLUANTS ?**

Ce paragraphe vise à déterminer pour quels micropolluants, et pour quelles conditions de fonctionnement, les BRM seraient plus efficaces que le procédé par boues activées aération prolongée (i.e. réalisant un traitement du carbone et de l'azote). Il compare les résultats obtenus (moyennes et écarts-type) pour les 3 BRM de cette étude, aux résultats connus pour les boues activées (projet AMPERES). Pour accéder aux valeurs individuelles, le lecteur pourra se reporter aux *Annexes 5 et 6*.

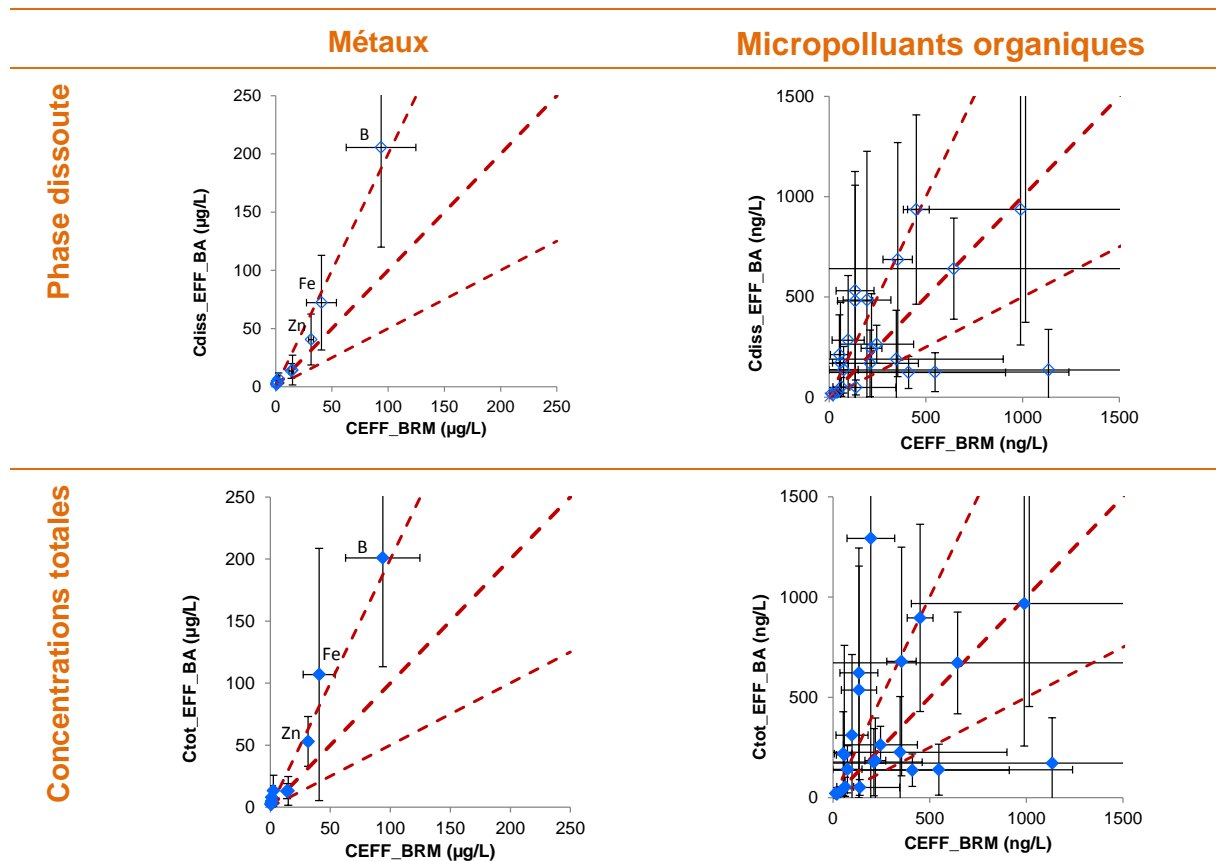
### **4.1 En termes de concentrations**

Cette partie présente les niveaux concentrations en micropolluants mesurés dans l'eau de sortie de BRM, puis celles mesurées dans les boues des bassins d'aération. Elle a également pour objet de replacer ces résultats par rapport aux niveaux de connus pour les installations d'épuration réalisant un traitement similaire. Pour les eaux traitées, nous confrontons d'abord les concentrations mesurées en phase dissoute pour les BRM et les boues activées. Puis, pour observer une éventuelle différence de concentration due à la présence des matières en suspension en sortie de boues activées, nous comparons les concentrations dissoutes sortie BRM (exempt de matières en suspension) aux concentrations totales (= dissous + particulaire) en sortie de boues activées. Les résultats ne changent pas drastiquement ; la présence de matières en suspension dans les rejets de boues activées ajoute cependant un peu de dispersion et augmente certaines concentrations pour les micropolluants adsorbables.

- Dans les eaux traitées

La Figure 3 présente les concentrations des micropolluants quantifiés dans les rejets avec des concentrations fiables (i.e. > 10.LQ) : 9 métaux, 1 pesticide (diuron), 2 AKP (nonylphénol, NP1EC) et 21 pharmaceutiques. Les graphiques représentent en abscisse les valeurs moyennes et écart-types associés dans les eaux traitées de BRM et en ordonnée les valeurs pour les eaux traitées de boues activées aération prolongée. Pour les boues activées, les concentrations en phase dissoute et les concentrations totales sont présentées.

Les lignes en pointillés partagent chaque graphique en 3 zones : (a) zone supérieure où la concentration boues activées est 2 fois plus élevée que la concentration des BRM ; (b) zone inférieure où la concentration BRM est 2 fois supérieure à la concentration des boues activées ; (c) la zone médiane traversée par la première bissectrice (BRM=BA).



**Figure 3 :** Concentrations en micropolluants dans les rejets (moyennes et écart-type) pour les BRM (3 STEU échantillonnées une fois) en abscisse vs. rejets de boues activées aération prolongée (AMPERES, 6 STEU échantillonnées une fois) en ordonnée, avec à gauche les résultats pour les métaux et à droite pour les micropolluants organiques.

Pour quelques métaux (lithium, zinc, rubidium), on observe que les moyennes des concentrations dissoutes mesurées en sortie de BRM étaient similaires aux moyennes des concentrations totales mesurées en sortie de boues activées aération prolongée (à l'incertitude près). Par contre, pour le bore, le fer, l'arsenic, le nickel, le molybdène, le titane et le cuivre, les concentrations dissoutes en sortie de BRM étaient 2 à 6 fois plus faibles que les concentrations totales en sortie de boues activées. Considérant les concentrations en phase dissoute des sorties de boues activées, les différences BRM vs. BA sont moins importantes pour le fer, le titane, le cuivre et l'arsenic qui ont une forte affinité avec les matières en suspension. A contrario, la différence de concentration reste élevée pour le bore, le nickel et le molybdène qui ont une moindre affinité avec les matières en suspension, et donc sont plus sensibles aux différences de concentrations en entrée.

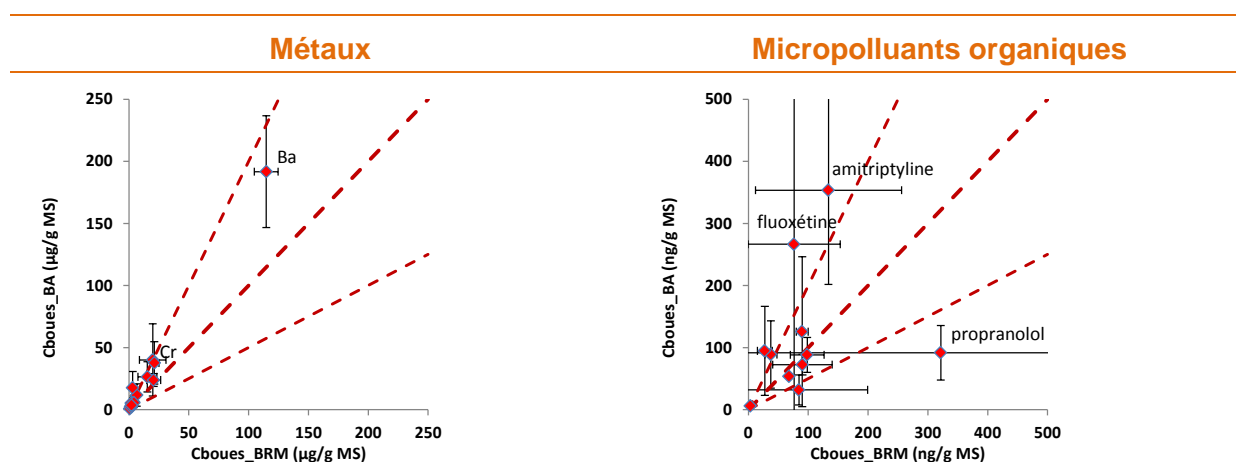
Pour une douzaine de micropolluants organiques (i.e. la moitié de ceux pour lesquels le ratio BA/BRM a pu être calculé à partir des concentrations de 10.LQ dans les rejets), les concentrations moyennes phase dissoute en sortie de BRM étaient similaires aux moyennes des concentrations mesurées en sortie des boues activées aération prolongée (à l'incertitude près). Il s'agit du NP1EC et de substances pharmaceutiques (dont le propranol, le sotalol, la carbamazépine, l'ibuprofène, le diclofénac). Par contre, pour 6 autres micropolluants organiques (sulfaméthoxazole, paracétamol, kétoprofène, diuron, naproxène et nonylphénol), les concentrations en sortie de BRM étaient 2 à 7 fois plus faibles que les concentrations totales mesurées en sortie de boues activées. Considérant les concentrations en phase dissoute des sorties de boues activées, seul le nonylphénol est plus concentré en

sortie de boues activées en raison de son affinité avec les matières en suspension. Seuls quelques micropolluants (acébutolol, caféine, théophylline, roxithromycine) ont eu des concentrations moyennes plus élevées en sortie de BRM en raison d'une plus forte concentration en entrée de STEP pour ces micropolluants.

- Dans les boues de bassins d'aération

La Figure 4 présente les résultats des concentrations moyennes et écart-type associé pour les métaux et les micropolluants organiques mesurés dans les boues de bassin d'aération de BRM en abscisse en comparaison avec les concentrations mesurées dans les boues de bassin d'aération de boues activées aération prolongée en ordonnées.

Les lignes en pointillés partagent chaque graphique en 3 zones de la même manière que présentée pour les eaux : (a) zone supérieure où la concentration boues activées est 2 fois plus élevée que la concentration des BRM ; (b) zone inférieure où la concentration BRM est 2 fois supérieure à la concentration des boues activées ; (c) la zone médiane traversée par la première bissectrice (BRM=BA).



**Figure 4 :** Concentrations moyennes et écart-type associé des micropolluants dans les boues de BRM (ce projet, 3 STEU échantillonnées une fois) en abscisse vs. celles dans les boues de boues activées aération prolongée (AMPERES, 6 STEU échantillonnées une fois) en ordonnées

Pour la majorité des métaux (Ti, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, U), les moyennes des concentrations mesurées dans les boues de BRM étaient similaires aux moyennes des concentrations mesurées dans les boues de boues activées aération prolongée (à l'incertitude près). Par contre, pour le chrome, le fer, le sélénium et l'argent, les moyennes des concentrations mesurées dans les boues de BRM étaient 3 à 6 fois plus élevées par rapport aux concentrations mesurées dans les boues de boues activées.

Pour six micropolluants organiques (parmi 12 pour lesquels dont les concentrations sont supérieures à 10.LQ), les concentrations moyennes dans les boues de BRM étaient similaires aux moyennes des concentrations mesurées dans les boues de boues activées aération prolongée (à l'incertitude près). Il s'agit du naphthalène, du fluoranthène, du benzo(b+j+k)fluoranthène, du diuron, de la caféine et du nonylphénol. Par contre, pour 5 autres micropolluants organiques (benzo(a)pyrène, carbamazépine, amitriptyline, fluoxétine, 4-NP1EO), les moyennes des concentrations dans les boues de BRM étaient 2 à 7 fois plus faibles par rapport aux moyennes des concentrations mesurées dans les boues de boues

activées. Seuls deux micropolluants (acébutolol et propranolol) avaient des concentrations moyennes plus élevées dans les boues de BRM par rapport aux moyennes des concentrations mesurées dans les boues de boues activées.

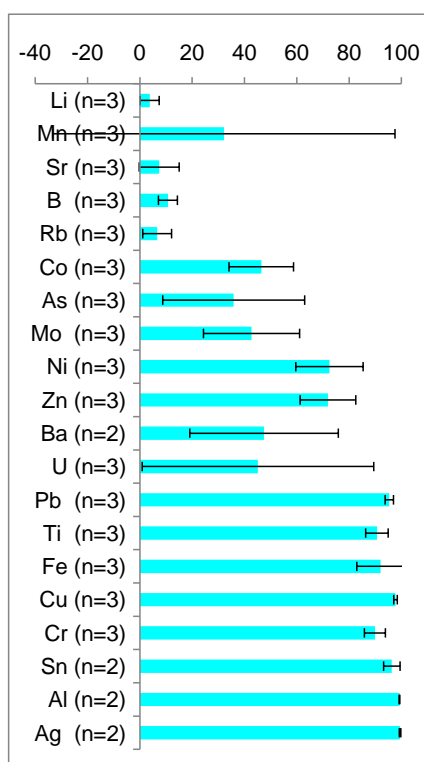
## 4.2 En termes de rendements d'élimination

Les résultats de rendements (file eau,  $R_W$ ) sont présentés dans la Figure 5 (moyenne et écart-type associé). A gauche sont présentées les données pour ce projet (3 STEU BRM échantillonnées 1 fois durant 2 jours consécutifs), et à droite sont présentées les données du projet AMPERES (i.e., 6 STEU boues activées aération prolongée échantillonnées 1 fois durant 2 ou 3 jours consécutifs). Les méthodologies d'échantillonnage et de calculs de rendements ont été similaires pour ces deux projets. Les méthodes d'analyses chimiques ont également été similaires, à l'exception des HAP pour lesquels les LQ étaient élevées. Pour cette famille, nous avons comparé aux données du projet ARMISTIQ (action C).

**Abréviations de la page suivante :** **NP1EO** : 4-nonylphénol monoéthoxylate ; **NP2EO** : 4-nonylphénol diéthoxylate ; **4-NP1EC** : acide 4-nonylphénoxyacétique ; **Chrys+Triph** : chrysène + triphénylène ; **2,1 BNT** : 2,1 benzo-naphtothiophène ; **BbF+BkF+BjF** : benzo(b+j+k)fluoranthène

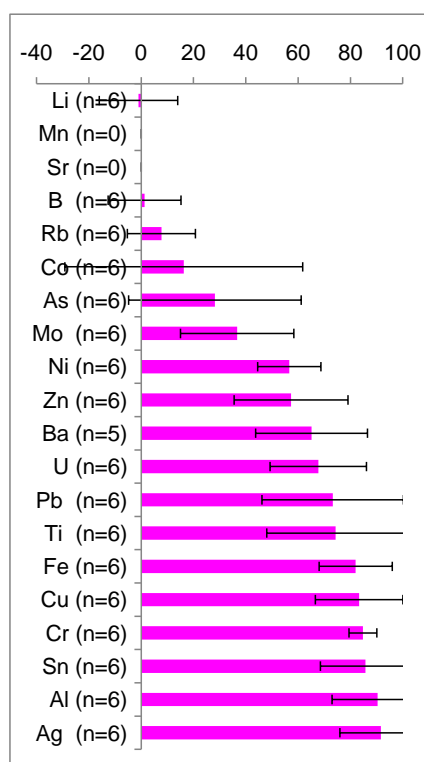
### Bioréacteur à membranes

(n = 2 à 3)



### Boues activées aération prolongée

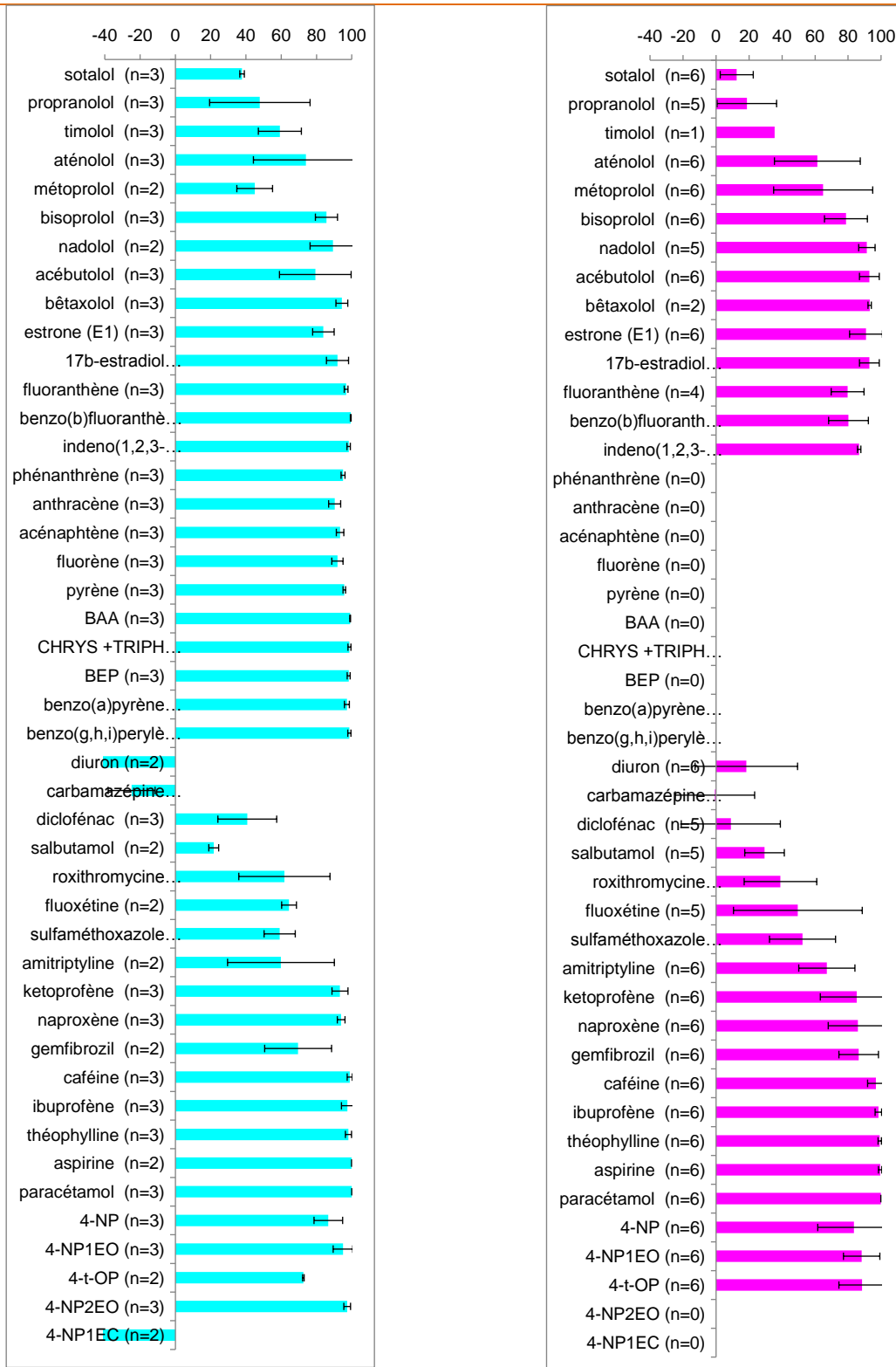
(n ≤ 6)



(Ces 2 graphiques constituent la partie métaux de la Figure 5. Ils présentent les valeurs moyennes et les écarts-type pour les rendements  $R_W$  des BRM de cette étude vs. ceux des boues activées prolongée. Les résultats pour les micropolluants organiques sont présentés page suivante)

**Bioréacteur à membranes**  
(n = 2 à 3)

**Boues activées aération prolongée**  
(n ≤ 6)



**Figure 5** : Rendements d'élimination file eau (R<sub>w</sub>) - moyenne et écart-type associé - avec à gauche les résultats pour les BRM (ce projet, 3 STEU échantillonnées une fois, 2 jours consécutifs), et à droite les résultats pour les boues activées aération prolongée (projet AMPERES, 6 STEU échantillonnées une fois, 2 ou 3 jours consécutifs) (n = nombre de rendements R<sub>w</sub> calculés) (Choubert *et al.*, 2011 ; Soulier *et al.*, 2011)



Nous avons considéré que les performances d'élimination d'un micropolluant étaient similaires entre BRM et boues activées lorsque les intervalles compris entre la moyenne  $R_w$  moins l'écart-type et la moyenne  $R_w$  plus l'écart-type étaient recouvrant entre BRM et boues activées. Nous avons considéré que l'élimination d'un micropolluant était supérieure en BRM lorsque la valeur minimale des rendements  $R_w$  en BRM était supérieure à la valeur maximale des rendements  $R_w$  en boues activées (et réciproquement).

Pour les métaux, on constate que :

- Pour 9 d'entre eux (comme Co, Ni, Zn, Pb, Ti, Fe, Sn, Al et Ag), les rendements d'élimination  $R_w$  des BRM ont toujours été parmi les valeurs les plus élevées des valeurs existantes pour les boues activées aération prolongée. Ce constat peut s'expliquer par la très forte affinité de ces métaux avec les matières en suspension. Ainsi, les  $R_w$  sont plus faibles en boues activées où la concentration en MES est supérieure à 2 mg/L ;
- Pour 8 autres métaux, les valeurs moyennes des rendements d'élimination  $R_w$  sont équivalentes (à la variabilité près) en BRM et en boues activées aération prolongée : Li, Mn, B et Rb ( $R_w < 30\%$ ), As, Mo et Ba ( $R_w$  compris entre 30 et 70%) et Cr ( $R_w$  compris entre 70 et 90%). Cette observation s'explique par une plus faible affinité de ces métaux avec les matières en suspension. Pour ces métaux, il n'y a vraisemblablement pas de gains à implanter un procédé BRM.

Pour les micropolluants organiques hors-pharmaceutiques, on constate que :

- Pour les HAP, les rendements d'élimination  $R_w$  ont toujours été supérieurs à 95% en BRM (fluoranthène, le benzo(b)fluoranthène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène, phénanthrène, acénaphthène, fluorène, pyrène, anthracène, acénaphthylène). Ces rendements, sont supérieurs de 5 à 20 unités de rendement par rapport aux rendements de boues activées aération prolongée ;
- Pour certains alkylphénols (nonylphénol, 4-NP1EO, 4-NP2EO et 4-NP1EC), les rendements déterminés pour les BRM sont proches des valeurs les plus élevées déterminées pour les boues activées. Le rendement de l'octylphénol a eu des valeurs proches des valeurs les plus faibles de celles mesurées pour les boues activées. On note que nonyl- et octylphénol ont eu des valeurs rendements  $R_w$  plus stables en BRM ;
- Pour les pesticides quantifiés (diuron, isoproturon, simazine), il n'y a pas de différence d'élimination entre BRM et boues activées aération prolongée ( $R_w < 30\%$  en BRM).

Pour les hormones et substances pharmaceutiques, la Figure 5 montre que :

- les rendements d'élimination sont différents selon les micropolluants, et que les moyennes des rendements d'élimination en BRM sont équivalentes (à la variabilité près) aux valeurs prises en boues activées. C'est le cas des hormones quantifiées comme l'estrone, le 17- $\beta$ -estradiol et l'estriol ( $R_w > 80\%$ ), ainsi que pour environ 17 médicaments et bêtabloquants (ex. acébutolol, aténolol, bisoprolol, nadolol, bêtaxolol, fluoxétine, amitriptyline, diclofénac, carbamazépine, sulfaméthoxazole, caféine, ibuprofène, paracétamol, kétoprofène, naproxène, aspirine, théophylline) ;



- en revanche pour quelques autres médicaments, on observe que :
  - des valeurs rendements  $R_W$  plus stables en BRM par rapport aux valeurs déterminées en boues activées (coefficient de variation compris entre 1 et 41% en BRM, à comparer à l'intervalle 16 - 335% pour les boues activées), pour la fluoxétine, le salbutamol, la sulfaméthoxazole et le diclofénac ;
  - des rendements  $R_W$  toujours supérieurs en BRM par rapport aux valeurs des boues activées aération prolongée (gain d'1 à 2 classes de rendements), pour le sotalol, le propranolol, le timolol et la roxithromycine ;
  - des valeurs rendements  $R_W$  plus faibles pour les BRM étudiés que par les boues activées aération prolongée (perte d'une classe de rendements), pour le métoprolol, le gemfibrozil et le salbutamol.

### 4.3 Synthèse

La comparaison des données de concentrations et de rendements des BRM (cette étude) aux informations existantes pour les boues activées prolongée a conduit à la synthèse opérationnelle présentée au Tableau 7 et à la Figure 6. On retiendra qu'il y a 3 grandes tendances : (i) les micropolluants mieux éliminés en BRM ; (ii) ceux moins bien éliminés en BRM, et (iii) ceux éliminés de la même façon en BRM et boues activées aération prolongée.

**Tableau 7** : Analyse comparée de l'élimination des micropolluants par les BRM (cette étude) vs. boues activées aération prolongée (AMPERES)

Micropolluants	Mieux éliminés par BRM		Moins bien éliminés par BRM	Éliminés de façon équivalente en BRM et boues activées
	MES plus faibles	Charge < nominale		
<b>Métaux</b>	Cr, Pb, Ti, Co, Fe, Cu, Ni (+1)	-	Ba, [U]	Li, B, Rb, As, Mo, Ag, Sn, V, Sb, Al, Zn
<b>HAP</b>	fluoranthène (+1)  benzo(b)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, benzo(g,h,i)pérylène (+3)	phénanthrène *, acénaphthène *, fluorène *, pyrène * (+1)  anthracène *, acénaphthylène * (+2)	-	BAA*, CHRYS +TRIPH*, BEP
<b>AKP</b>	-	-	<u>4-t-OP</u>	4-NP, 4-NP1EO, 4-NP2EO, 4-NP1EC *
<b>Médicaments</b>	-	sotalol (+1)  roxithromycine, propranolol, timolol (variable en BRM, +1)	bromazépam métoprolol gemfibrozil <u>salbutamol</u>	acébutolol, aténolol, <u>fluoxétine</u> , bisoprolol, bêtaxolol, amitriptyline, <u>diclofénac</u> , carbamazépine, sulfaméthoxazole, nadolol, caféine, ibuprofène, paracétamol, kétoprofène, naproxène, aspirine, théophylline
<b>Pesticides</b>	-	-	diuron	-
<b>Hormones</b>	-	-	-	estrone, 17 $\beta$ -estradiol, estriol

$R_W$  jamais déterminé en BRM ni en boues activées : PER, DacA + DahA, chlorpyrifos méthyl ;  $R_W$  jamais déterminé en boues activées : Mn, Sr, PER, DacA + DahA, chlorpyrifos méthyl ;  $R_W$  non déterminé en BRM : Cd, Se, éthinylestrodiol (EE2), 17- $\alpha$ -estradiol (Ea2), naphthalène, chlorpyrifos éthyl et méthyl, simazine, atrazine, isoproturon, oxprénolol, diazépam, nordiazépam, clenbutérol, terbutaline, alprazolam, doxépine, imipramine, PER, DacA + DahA

\* : comparaison aux données "boues activées" du projet ARMISTIQ – action C (8 campagnes / an, Pomiès, 2013)

(Chiffre entre parenthèse) : nombre de classe de rendement  $R_W$  gagnées en BRM vs. boues activées

Micropolluant souligné : rendement  $R_W$  plus stable en BRM

[Micropolluant entre crochets] : 1 seule valeur de rendement  $R_W$  était disponible (les micropolluants indiqués dans le tableau sont représentés par 2 à 3 valeurs de rendement  $R_W$ )

La Figure 6 présente les plages de valeurs de rendements d'élimination pour des micropolluants fréquemment mesurés dans les eaux résiduaires urbaines (n = 3). Pour chaque micropolluant, la variabilité des rendements d'élimination est importante. Considérant les valeurs qui semblent les plus fiables (n≥3, et dispersion < 30%), on trouve des rendements d'élimination assez proches entre boues activées et bioréacteurs à membranes.

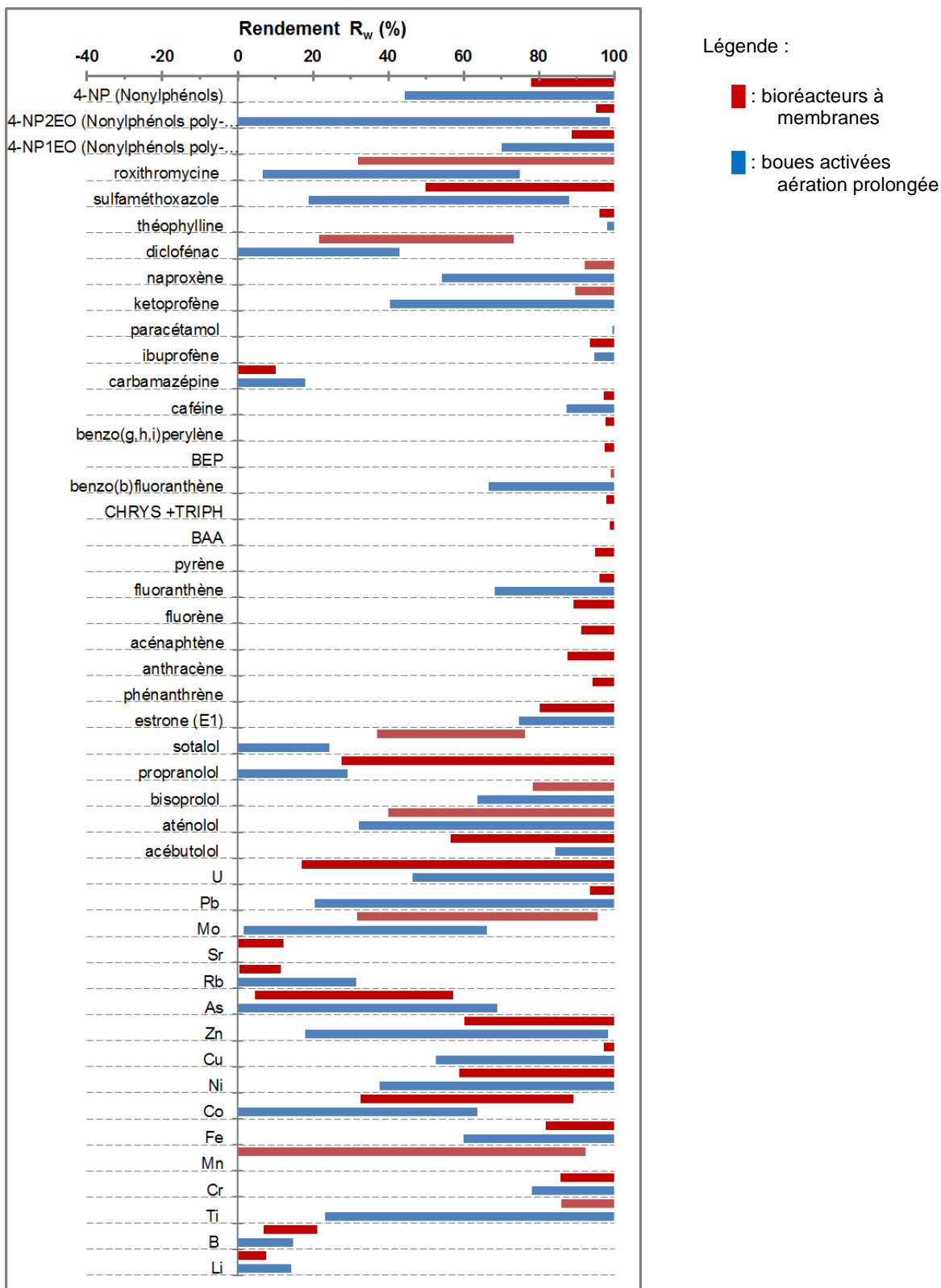


Figure 6 : Etendue des données de rendements d'élimination des micropolluants BRM (STEU\_1, 2, 3) et Boues activées aération prolongée

L'absence presque totale de matière en suspension en sortie de BRM permet d'améliorer l'élimination des micropolluants adsorbés aux matières en suspension (ex. majorité des métaux). Cependant ce "gain" d'élimination reste faible (< 20%). Quelques autres micropolluants pharmaceutiques semblent mieux éliminés en BRM, néanmoins on rappelle que les installations étudiées étaient sous-chargées, ce qui pourrait expliquer ces observations. Pour mémoire, une boue activée sous chargée a eu des performances d'élimination équivalentes à celles des BRM étudiés (Pomiès, 2013).

Pour de nombreux micropolluants (en particulier pour les hormones, les détergents et la majorité des pharmaceutiques d'origine domestique notamment le diclofénac), l'élimination des micropolluants par les BRM est réalisée avec des performances similaires à celles des boues activées conventionnelles fonctionnant à charges massiques équivalentes. En effet, l'élimination est réalisée par transfert et sorption dans les boues, biodégradation par les bactéries assurant le traitement du carbone et de l'azote, et, de faibles concentrations en matières en suspension sont généralement atteintes dans les eaux traitées des 2 procédés.

Le paragraphe suivant explore quelques pistes d'amélioration de l'élimination des micropolluants en BRM.

## 5 - POURRAIT-ON INTENSIFIER L'ÉLIMINATION DES MICROPOLLUANTS EN BRM ?

Cette partie vise à proposer des pistes d'amélioration de l'élimination des micropolluants en BRM, à mieux comprendre le devenir des micropolluants en conditions dynamiques (ex. temps de pluie), et à mieux connaître les performances d'élimination à des charges proches des charges nominales. Ce travail a impliqué le développement d'un outil de modélisation numérique dénommé ASM1-BRM-MIP, en s'appuyant sur les données expérimentales. Après une présentation succincte de ce modèle et de son calage (5.1 et 5.2), cette partie interprète les résultats de différentes situations de fonctionnement simulées (5.3).

### 5.1 Présentation succincte du modèle numérique

La modélisation mathématique consiste à créer une 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 virtuelles (appelées simulations), et présente l'avantage de pouvoir multiplier les expériences avec un gain de temps, de moyens et d'efficacité par rapport à l'expérimentation sur les systèmes réels. Ainsi, la modélisation dynamique est un outil permettant d'explorer différents scénarios de fonctionnement d'une STEU et de trouver la meilleure stratégie de fonctionnement. Très utilisée par les chercheurs et les ingénieurs pour les paramètres traditionnels, la modélisation du traitement des micropolluants a été initiée à Irstea dans le cadre du projet ARMISTIQ (Choubert *et al.*, 2015).

Une représentation conceptuelle du modèle ASM1-BRM-MIP est présentée Figure 7, incluant les processus de biodégradation et de sorption, les paramètres et les variables impliqués. En pratique, il consiste en un code de calculs sous Scilab (v. 5.3.3), qui résout des équations différentielles, et fournit les résultats sous forme de graphiques et de tableaux.

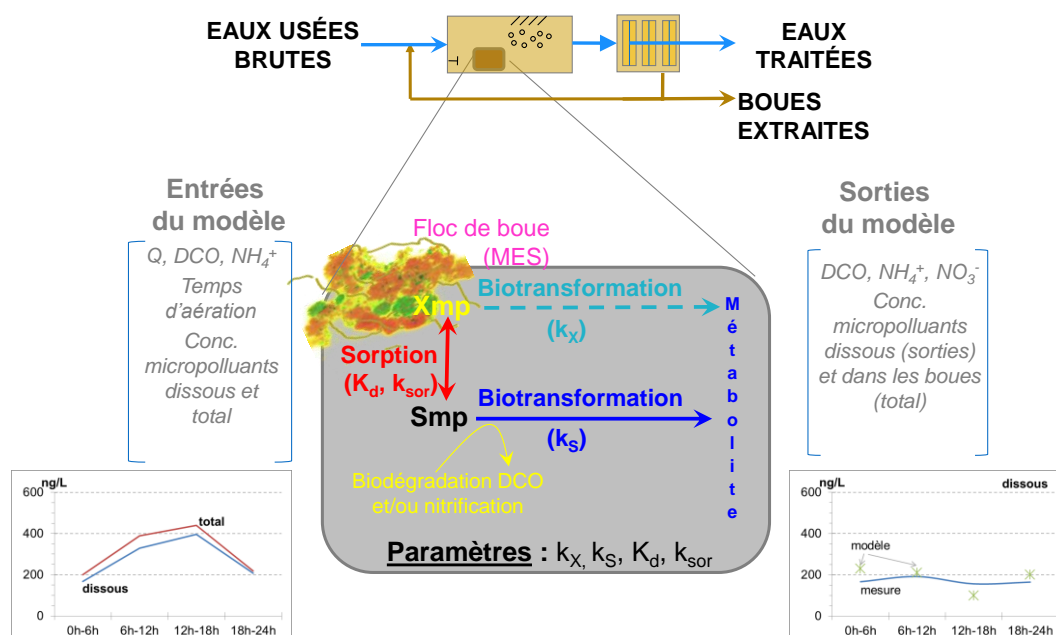


Figure 7 : Représentation conceptuelle du modèle ASM1-BRM-MIP et des variables simulées, ainsi que des informations nécessaires à l'utilisation de ce modèle

L'équation ci-dessous présente l'expression de la vitesse ( $r_{S_{mp}}$ ) de disparition d'un micropolluant en phase dissoute ( $S_{mp}$ ). Une équation mathématique ( $r_{X_{mp}}$ ) de forme similaire est utilisée pour le micropolluant en phase particulaire  $X_{mp}$ . Les autres équations sont présentées dans le Tableau 22 de l'Annexe 7.

$$r_{S_{mp}}(t) = \frac{dS_{mp}}{dt} = -k_{sor} * MES * S_{mp} + \frac{k_{sor}}{K_d} * X_{mp}$$

$$- S_{mp} \times MES \times \left( \frac{S_O}{S_O + K_{O2,OHO}} \right) \times \left( k_{S,endo,Ox} \times \left( \frac{K_1}{S_B + K_1} \right) \times \left( \frac{K_2}{S_{NHx,ANO} + K_2} \right) + k_{S,C-N,Ox} \times \frac{S_B}{S_B + K_1} + k_{S,N,Ox} \times \left( \frac{S_{NHx}}{S_{NHx} + K_{NHx,ANO}} \right) \times \left( \frac{K_1}{S_B + K_1} \right) \right)$$

$$- S_{mp} \times MES \times \left( \frac{S_{NOx}}{S_{NOx} + K_{NOx,OHO}} \right) \times \left( \frac{K_{O2,OHO}}{S_O + K_{O2,OHO}} \right) \times \left( k_{S,C-N,Ax} \times \frac{S_B}{S_B + K_1} + k_{S,N,Ax} \times \left( \frac{S_{NHx}}{S_{NHx} + K_{NHx,ANO}} \right) \times \left( \frac{K_1}{S_B + K_1} \right) + k_{S,endo,Ax} \times \left( \frac{K_1}{K_1 + S_B} \right) \times \left( \frac{K_2}{K_2 + S_{NHx}} \right) \right)$$

Outre les paramètres nécessaires à la simulation des concentrations des polluants traditionnels comme le carbone et l'azote (paramétrage présenté Tableau 23 en Annexe 7), 14 paramètres sont nécessaires pour simuler les concentrations en micropolluants, dont 12 pour la biodégradation (les différents paramètres  $k_{biol}$ ) et 2 pour la sorption ( $K_d$  et  $k_{sor}$ ). Le paragraphe suivant explique comment sont déterminés ces paramètres.

## 5.2 Calage des paramètres du modèle

Le modèle ASM1-BRM-MIP a été calé pour obtenir le paramétrage adapté au cas des BRM.

### 5.2.1 Opération de calage

Le modèle ASM1-BRM-MIP a été appliqué aux données collectées sur le terrain (Cf. 3). L'utilisateur fournit les concentrations mesurées en entrée de chaque STEU, les conditions de fonctionnement (débit, concentration en boues, durée d'aération) et les paramètres mesurés en réacteurs fermés (Cf. 2.2). Le modèle prévoit les concentrations en micropolluants dans les eaux usées traitées ( $S_{mp}$ ) et dans les boues ( $X_{mp}$ ).

La Figure 8 présente l'exemple du propranolol pour lequel les concentrations simulées et mesurées sont en adéquation. En complément, la Figure 17 de l'Annexe 7 présente l'ensemble des graphiques obtenus.

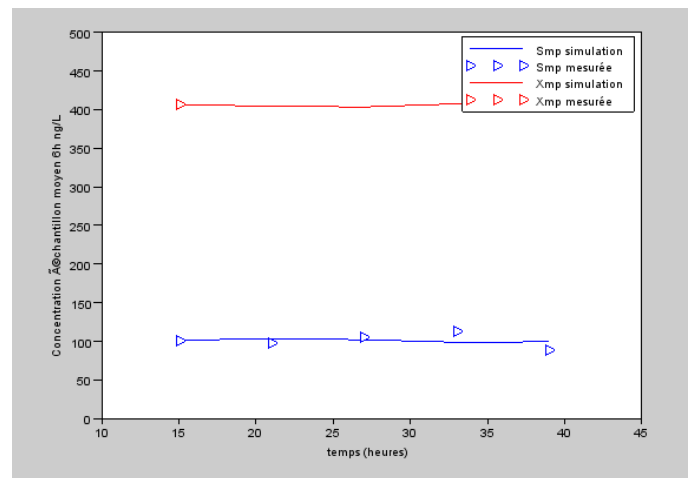


Figure 8 : Evolution des concentrations en propranolol dans le bassin d'aération lors d'une campagne de mesure de 48h. Valeurs simulées (trait continu) et valeurs mesurées (triangle) ; phase dissoute  $S_{mp}$  (en bleu) et phase particulaire boues  $X_{mp}$  (en rouge)

Le calage du modèle consiste à déterminer les valeurs des paramètres de sorption et de biodégradation du modèle ASM1-BRM-MIP permettant d'atteindre une bonne adéquation entre les concentrations simulées et les concentrations mesurées en micropolluants. En première approche, nous utilisons les valeurs des constantes déterminées en pilote (réacteur dopé) pour les conditions aérobies, et les valeurs des constantes mesurées par Pomiès (2013) pour l'anoxie. Certaines de ces valeurs nécessitent parfois d'être modifiées. Pour ce

faire, nous recherchons les valeurs des paramètres qui minimisent la moyenne absolue des écarts (MAE) et la moyenne relative des écarts (MARE). La difficulté du calage réside dans le fait que l'on dispose de 5 concentrations expérimentales (Cf. 2.2), dont 4 concentrations en phase dissoute en sortie de BRM, et une concentration en phase particulaire dans le bassin d'aération (supposée constante).

Suite à cette étape de calage, la valeur médiane du MARE a été de 8% pour les 51 micropolluants étudiés. Les valeurs de MARE sont inférieures à 10% pour 28 d'entre micropolluants dont plusieurs métaux (Ba, Zn, Ni, As, Ti, Cu, Pb), plusieurs bêtabloquants (sotalol, métoprolol, aténolol, propranolol) et d'autres substances pharmaceutiques (sulfaméthoxazole, diclofénac, roxithromycine) et le diuron. Les valeurs de MARE ont été comprises entre 10 et 30% pour 14 micropolluants, dont le chrome, plusieurs pharmaceutiques (acébutolol, bromazépam, fluoxétine), quelques HAP quantifiés (naphtalène et pyrène), alkylphénols (nonyl- et octylphénol) et la simazine. Elles sont comprises entre 30 et 100% pour 6 micropolluants, dont l'ibuprofène et le phénanthrène. Ces valeurs du MARE restent compatibles avec les incertitudes analytiques (Cf. 2.3).

### 5.2.2 Jeu de paramètres

Les gammes de valeurs obtenues pour les paramètres du modèle après calage sont synthétisées dans le Tableau 8 pour la sorption et la biodégradation. Pour la biodégradation, c'est la valeur de la constante en phase dissoute qui est reportée pour la plupart des micropolluants, à l'exception du naphtalène et de la fluoxétine qui ont leurs constantes de biodégradation les plus élevées en phase particulaire car il s'agit de micropolluants sorbables (Log Kow de 3,3 et 4,05 respectivement). La classification adoptée s'appuie sur la grille proposée par Suarez *et al.* (2010) pour la biodégradation, et sur notre propre classification pour la sorption.

**Tableau 8** : Classes de valeurs pour les constantes de sorption et de biodégradation aérobie pour les différents micropolluants étudiés en BRM

SORPTION Kd (L/gMES)	BIODEGRADATION $k_{biol}$ (L/g MES/j)				
	0 – Nulle ( $< 0,05$ )	1 – Faible ( $0,05 - 0,5$ )	2 – Moyenne ( $0,5 - 1$ )	3 – Forte ( $1 - 5$ )	4 – Très forte ( $> 5$ )
<b>0 – Négligeable</b> ( $< 0,05$ )	-	-	métoprolol, sotalol, atrazine	aténolol, bisoprolol, isoproturon	bétaxolol
<b>1 – Faible</b> ( $0,05 - 1$ )	Li, Sr	diuron, oxprénolol	propranolol, timolol, diclofénac, bromazépam, sulfaméthoxazole, roxithromycine	acébutolol, nadolol, simazine	ibuprofène
<b>2 – Moyenne</b> ( $1 - 10$ )	V, Co, Rb, Mo, Sb, Ba, B	amitriptyline, fluoxétine *	-	-	paracétamol
<b>3 – Forte</b> ( $10 - 100$ )	Cr, Ni, Zn, As, Se, Cd, U, Mn	-	naphtalène *, 4-t-octylphénol	-	-
<b>4 – Très forte</b> ( $> 100$ )	Ti, Al, Fe, Cu, Ag, Sn, Pb	pyrène	phénanthrène, 4-nonylphénol	-	-

\* : micropolluants dont la constante de biodégradation la plus élevée reportée ici est une constante en phase particulaire

Note : Pour les micropolluants dont le comportement est différent d'une STEU à l'autre, on a pris un classement moyen

Les valeurs obtenues sont similaires à celles obtenues pour les boues activées (Choubert *et al.*, 2015). Les valeurs détaillées sont présentées dans le Tableau 25 de l'Annexe 7.

La classification présentée dans le Tableau 8 appelle les commentaires suivants :

- Neuf métaux sont faiblement sorbables ( $K_d$  entre 0,05 et 1 L/gMES : Li, Sr) ou moyennement sorbables ( $K_d$  entre 1 et 10 L/gMES : V, Co, Rb, Mo, Sb, Ba, B), et une quinzaine sont fortement ( $K_d$  entre 10 et 100 L/gMES : Cr, Ni, Zn, As, Se, Cd, U, Mn) à très fortement sorbables ( $K_d > 100$  L/gMES : Ti, Al, Fe, Cu, Ag, Sn, Pb) ;
- Cinq micropolluants organiques sont faiblement biodégradables ( $k_{\text{biol}}$  compris entre 0,05 et 0,5 L/g MES/j : diuron, oxprénolol, amitryptiline, fluoxétine, pyrène), et 9 sont fortement à très fortement biodégradables ( $k_{\text{biol}} > 1$  L/g MES/j : aténolol, bisoprolol, isoproturon, acébutolol, nadolol, simazine, bétaxolol, ibuprofène, paracétamol), quoique faiblement sorbables. Quatre autres micropolluants organiques sont moyennement biodégradables (naphtalène, octylphénol, phénanthrène, nonylphénol) quoique fortement à très fortement sorbables. Ces constantes de biodégradation sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature (Joss *et al.*, 2006 ; Xue *et al.*, 2010). Seules les constantes pour paracétamol et de l'ibuprofène sont plus élevées dans notre étude ( $> 10\,000$  L /g MES /j) par comparaison à la littérature. Cette différence s'explique en partie par le fait qu'il est difficile de simuler les concentrations de sortie de ces deux micropolluants à la fois très élevées dans les eaux d'entrée et très faibles dans les eaux de sortie.

En complément, on notera que les valeurs des constantes de sorption  $K_d$  obtenues après calage sur la STEU sont similaires à celles déterminées en pilote (différence inférieure à 10% en moyenne). Cette bonne adéquation démontre la qualité des mesures expérimentales en réacteur et leur transposition à une installation réelle. En terme de cinétique de sorption, le paramètre  $k_{\text{sor}}$  a pris des valeurs très différentes d'un micropolluant à l'autre, entre 0,01 et 107 L /g MES /j (médiane 0,92) pour les métaux, et entre 0,001 et 33 L /g MES /j (médiane 0,01) pour les micropolluants organiques. Enfin, pour les micropolluants organiques, les valeurs des constantes de biodégradation  $k_{\text{biol}}$  ont été modifiées principalement dans la phase 2 ( $k_{S,C-N,ox}$  ;  $k_{X,C-N,ox}$  ;  $k_{S,C-N,ax}$  et  $k_{X,C-N,ax}$ ) où le carbone et l'azote sont présents simultanément. Pour affiner le calage de certains micropolluants, il a été nécessaire de modifier les constantes en présence de substrat azoté seul, c'est-à-dire dans la phase 3 ( $k_{S,N,ox}$  ;  $k_{X,N,ox}$  ;  $k_{S,N,ax}$  et  $k_{X,N,ax}$ ), par exemple pour l'acébutolol, l'aténolol, le bétaxolol, le nadolol, l'ibuprofène, le paracétamol, la simazine et l'isoproturon). Les constantes de biodégradation en conditions endogènes des boues ( $k_{\text{endo}}$ ) ont eu une influence très faible sur les résultats des simulations.



## 5.3 Simulations prédictives

Dans cette partie nous avons réalisé différentes simulations prédictives visant à suggérer les conditions de fonctionnement permettant de réduire les émissions de micropolluants dans les eaux traitées de BRM.

### 5.3.1 Présentation des scénarios

Le Tableau 9 détaille les différentes situations testées à l'aide du modèle ASM1-BRM-MIP préalablement calé. Le scénario A (correspondant au fonctionnement de la STEU\_3) a été choisi comme situation de référence afin de comparer les résultats des autres scénarios. Les scénarios B à H correspondent à des situations prospectives.

Tableau 9 : Description des simulations prédictives avec le modèle ASM1-BRM-MIP

Scénario	Objectifs *	Conditions de fonctionnement étudiées **
<b>A</b> (référence)	Disposer d'une situation initiale permettant de comparer les résultats des autres scénarios	20 °C ; $C_m = 0,04 \text{ kg DBO}_5/\text{kg MVS /j}$ ; 7,2 g MES/L ; 8,4 h/j de présence d'oxygène ; SRT = 41 j (idem calage STEU_3)
<b>B</b>	Evaluer l'influence de la durée journalière de présence d'oxygène du bioréacteur	Durée journalière de présence d'oxygène de 11,4 h/j
<b>C</b>	Evaluer l'influence de la concentration en boues du bioréacteur	Concentration en boue de 4 g MES/L ( $Q_{was\_C} > Q_{was\_A}$ )
<b>D</b>		Concentration en boue de 10 g MES/L ( $Q_{was\_D} < Q_{was\_A}$ )
<b>E</b>	Evaluer la réponse d'un BRM à un temps de pluie	Débit d'entrée x 2,3 pendant 4 h. Concentrations x 2,3 (métaux, pesticides, HAP et alkylphénols)
<b>F</b>		Débit d'entrée x 2,3 fois pendant 4 h. Diminution d'un ratio 2,6 des concentrations en substances pharmaceutiques
<b>G</b>	Evaluer l'influence de la charge massique ( $C_m$ ) ***	$C_m = 0,1 \text{ kg DBO}_5 / \text{kg MVS /j}$ ; 7,2 g MES/L (SRT=11 j). Durée journalière de présence d'oxygène de 24 h
<b>H</b>		$C_m = 0,2 \text{ kg DBO}_5 / \text{kg MVS /j}$ ; 7,2 g MES/L (SRT=5 j). Durée journalière de présence d'oxygène de 24 h

\* par rapport à l'élimination des micropolluants

\*\* Pour scénario B à H : conditions modifiées. Les autres conditions sont identiques à celles du scénario A

\*\*\* Débit d'entrée et débit d'extraction des boues plus élevés

$Q_{was}$  : Débit d'extraction des boues

Les scénarios B à D visaient à étudier l'influence des conditions de fonctionnement sur l'élimination des micropolluants : augmentation de la durée de présence d'oxygène permettant d'accroître la biodégradation des micropolluants biodégradables (scénario B) ; augmentation de la concentration en boues dans le bioréacteur permettant d'accroître la sorption des micropolluants adsorbables (scénarios C et D). Pour ces scénarios, les micropolluants considérés ont été sélectionnés en fonction de leur aptitude à se biodégrader et à s'adsorber (Cf. Tableau 8).

Les scénarios E et F visaient à mieux comprendre les performances d'élimination en conditions dynamiques de temps de pluie. Les micropolluants ont été sélectionnés selon les modifications connues par temps de pluie (lessivage des sols, dilution).

Les scénarios G et H visaient à étudier les performances d'élimination des micropolluants en conditions de charges massiques ( $C_m$ ) plus élevées que celles étudiées expérimentalement (les STEU étudiées dans ce projet étaient sous-chargées). Pour ce faire, le débit admis a été modifié sur une longue durée pour atteindre des charges massiques de 0,1 et 0,2 kg DBO5 /kg MVS /j, correspondant respectivement à la charge massique maximale pour la coexistence de la nitrification et de la dénitrification, et à la charge massique maximale pour la nitrification seule. Les micropolluants sélectionnés couvrent différents comportements (adsorption, biodégradation), et certains sont réglementés.

### 5.3.2 Résultats des simulations

- Durée journalière de présence d'oxygène du bioréacteur (scénario B)

Le modèle ASM1-BRM-MIP permet de prendre en compte l'influence d'une durée plus ou moins longue de la présence d'oxygène dissous dans le bioréacteur de BRM. En pratique, nous avons modifié les instants de démarrage des surpresseurs entre le scénario A (8,4 h/j de présence d'oxygène) et le scénario B (11,4 h/j de présence d'oxygène). Dans la suite, nous présentons les résultats obtenus de manière graphique avec l'exemple de quelques micropolluants ; puis, sous forme de tableau pour 27 micropolluants biodégradables étudiés à l'aide du modèle. L'influence des cycles d'aération/non-aération est présentée sur la Figure 16 de l'Annexe 7.

La Figure 9 présente les concentrations simulées des scénarios A et B en sortie de BRM (en phase dissoute  $S_{mp}$ ) et dans le bioréacteur (en phase particulaire  $X_{mp}$ ) pour deux micropolluants biodégradables (l'acébutolol et la sulfaméthoxazole). Pour l'acébutolol, on observe une diminution des concentrations en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) d'environ 20 ng/L ; pour la sulfaméthoxazole en revanche, la diminution de concentration  $S_{mp}$  est plus faible (< 5 ng/L). Cette différence s'explique par les valeurs des constantes de biodégradation aérobie supérieures pour l'acébutolol que pour la sulfaméthoxazole. On remarque qu'il y a peu d'influence des modifications de l'aération sur les concentrations en phase particulaire ( $X_{mp}$ ) pour ces deux micropolluants, car les constantes de biodégradation en phase particulaire sont faibles.

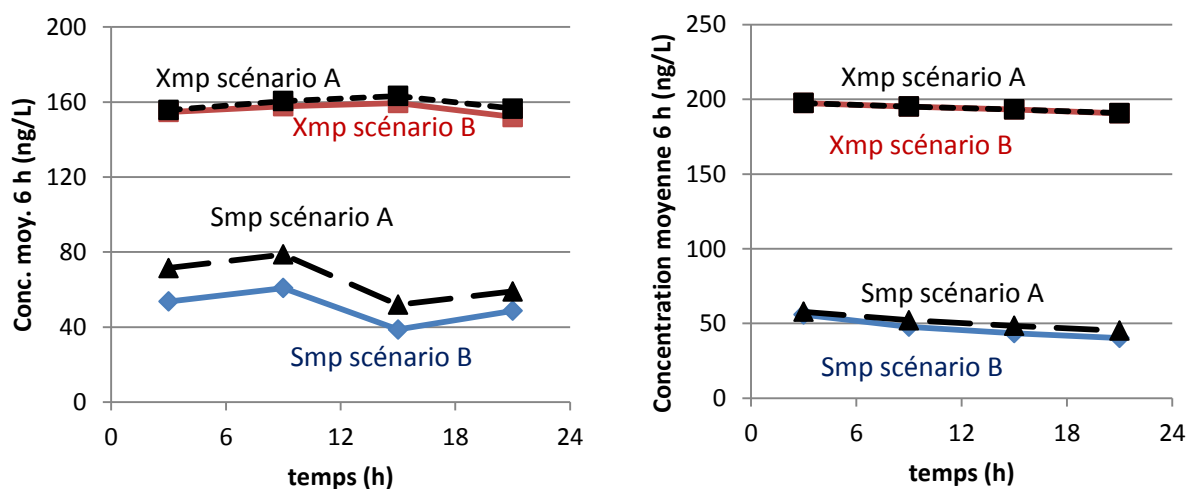


Figure 9 : Evolution temporelle des concentrations en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) et particulaire ( $X_{mp}$ ) dans le bioréacteur d'un BRM pour l'acébutolol (à droite) et la sulfaméthoxazole (à gauche), avec 2 durées journalières de présence d'oxygène (11,4 h/j pour le scénario B vs. 8,4 h/j pour le scénario A)

Pour différents micropolluants organiques, le Tableau 10 présente les diminutions relatives des concentrations en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) suite à l'augmentation de la présence d'oxygène de 3 heures. Pour une dizaine d'entre eux (sur les 27), la concentration  $S_{mp}$  est réduite de 15 à 20% (acébutolol, aténolol, nonylphénol, bétaxolol, bisoprolol, ibuprofène, isoproturon, nadolol, paracétamol, simazine). Pour 3 micropolluants,  $S_{mp}$  est réduit de 5 à 15% (métoprolol, roxithromycine, sulfaméthoxazole). Réduire encore plus les concentrations nécessiterait une augmentation plus importante de la durée journalière de présence d'oxygène. Pour les autres micropolluants, la diminution de concentrations est faible.

Les modifications de concentrations simulées augmenteraient les rendements d'élimination d'au plus 5 unités, ce qui reste faible par rapport au coût énergétique de l'aération supplémentaire. Il semblerait donc que cette modification ne constitue pas la solution la plus efficace pour intensifier l'élimination des micropolluants dans les BRM.

Tableau 10 : Diminutions relatives des concentrations en micropolluants en sortie de BRM pour une augmentation de la durée journalière de présence d'oxygène de 8,4 à 11,4 h/j (scénario A et B)

Diminutions relatives de la concentration en micropolluants ( $S_{mp}$ ) en sortie de BRM pour une augmentation de 3h/j de la durée journalière de présence d'oxygène				
	-5 à 0%	0 à 5%	5 à 15%	15 - 20%
Micropolluants	amitriptyline, fluoxétine, naphthalène	octylphénol, atrazine, bromazépam, diclofénac, diuron, oxprénolol, phénanthrène, propranolol, pyrène, sotalol, timolol	métoprolol, roxithromycine, sulfaméthoxazole	acébutolol, aténolol, nonylphénol, bétaxolol, bisoprolol, ibuprofène, isoproturon, nadolol, paracétamol, simazine

- Concentration en boues du bioréacteur (scénario C et D)

Le modèle permet de prendre en compte l'influence de la concentration en boues du bassin d'aération sur la sorption et sur la biodégradation des micropolluants. En pratique, des simulations en régime permanent ont été réalisées à différents débits d'extraction des boues pour parvenir aux concentrations de 4 et 10 g MES/L dans le bassin d'aération (scénarios C et D). L'influence de la concentration en boue a été déterminée en comparant les concentrations simulées en sortie de BRM pour ces deux scénarios à celles du scénario A (7,2 g MES/L). Dans la suite, nous présentons les résultats obtenus de manière graphique avec l'exemple de quelques micropolluants ; puis, sous forme de tableau pour 8 micropolluants adsorbables étudiés à l'aide du modèle.

La Figure 10 présente les concentrations en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) pour deux micropolluants (le cuivre qui est sorbable et non-biodégradable, et l'aténolol qui est peu sorbable mais biodégradable).

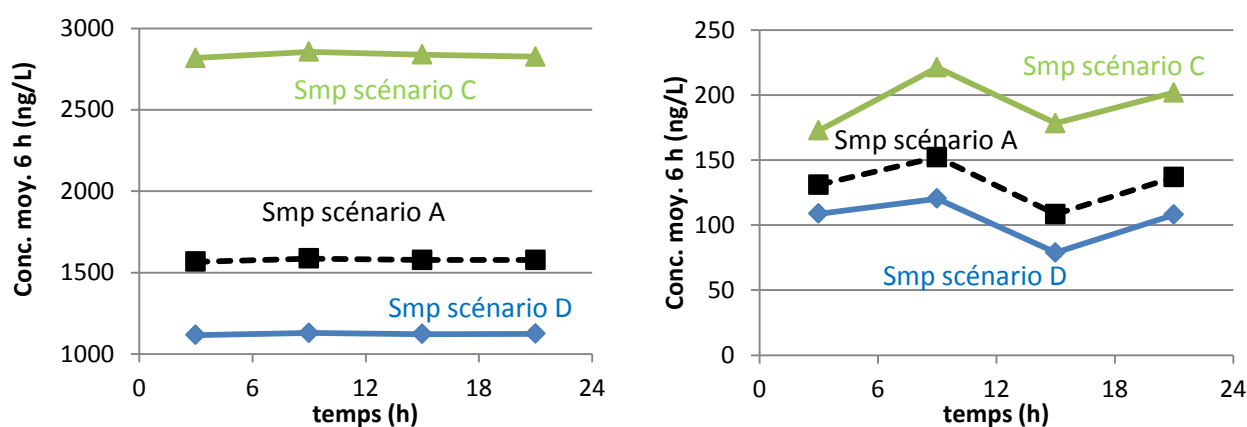


Figure 10 : Evolution temporelle des concentrations en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) pour le cuivre (à gauche) et pour l'aténolol (à droite), avec 3 concentrations en boue dans le bioréacteur (4, 7,2 et 10 g MES/L pour les scénarios C, 1 et D)

Pour le cuivre, on observe une diminution des concentrations en phase dissoute de 2835 ng/L à 1123 ng/L (pour la concentration moyenne 24 h) lors d'une augmentation de la concentration en boue de 4 g/L à 10 g/L dans le bassin d'aération. Ceci s'explique par l'augmentation du transfert de cuivre vers la phase particulaire (d'où la diminution de concentration en Cu phase dissoute).

Pour l'aténolol, la concentration en phase dissoute diminuerait de 194 à 104 ng/L (concentration moyenne 24h) en raison du transfert vers les boues par sorption, et des concentrations plus élevées en biomasses hétérotrophes et autotrophes impliquées dans la biodégradation. On note, qu'il n'y a pas de diminution des concentrations en phase particulaire car les constantes de biodégradation en phase particulaire sont très faibles pour l'aténolol.

En complément, le Tableau 11 présente les diminutions relatives des concentrations en phase dissoute dans l'eau traitée de BRM fonctionnant à des concentrations en boues de 7,2 et 10 g/L, pour une sélection de 9 micropolluants ayant des comportements différents (Cf. Tableau 8). Les concentrations en phase dissoute diminueraient de plus de 10 à 20% pour le diclofénac et le nonylphénol, et de 20 à 30% pour l'aténolol, le plomb, l'arsenic, la fluoxétine et le cuivre. L'augmentation de rendement d'élimination  $R_w$  reste assez faible, et compris entre 1 et 6 unités. Cette modification semble plus efficace que l'augmentation de la durée

journalière de présence d'oxygène pour améliorer l'élimination des micropolluants dans les bioréacteurs à membranes.

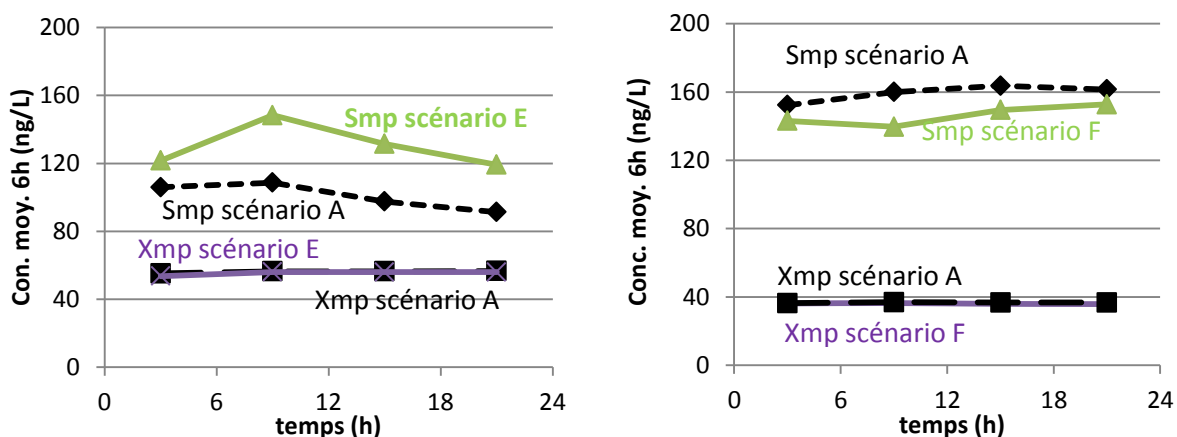
**Tableau 11** : Diminutions relatives des concentrations de sortie en micropolluants pour une augmentation de la concentration en boue de 7,2 à 10 g MES/L (scénario A et D)

Diminution relative de la concentration en micropolluants ( $S_{mp}$ ) en sortie de BRM pour une augmentation de la concentration en boue	0 à 5%	10 à 20%	20 à 30%
	Micropolluants	diuron, zinc	diclofénac, nonylphénol

- Temps de pluie (scénario E et F)

Le modèle permet de prendre en compte l'influence de modifications du débit et des concentrations de l'eau usée brutes. Des simulations ont été réalisées pour simuler un temps de pluie. Nous avons choisi d'appliquer une augmentation de débit d'une durée de 4 heures (heures 2 à 6 de la simulation) engendrant une augmentation de débit d'un facteur 2,3. Dans ce laps de temps, nous avons également modifié les concentrations : (i) augmentation d'un facteur compris entre 1,1 et 10 pour les micropolluants issus du lessivage des surfaces imperméables (Becouze, 2010) comme plusieurs métaux et des pesticides (scénario E) ; (ii) diminution des concentration d'un facteur 1,1 et 14 pour les micropolluants pour lesquels il n'y a pas d'apport supplémentaire par la pluie (Aminot, 2013 ; Becouze, 2010) comme les substances pharmaceutiques (dilution lors d'un évènement pluvieux - scénario F).

La Figure 11 présente les concentrations simulés des scénarios E et F en sortie de BRM (en phase dissoute  $S_{mp}$ ) et dans le bioréacteur (en phase particulaire  $X_{mp}$ ) pour 2 micropolluants : diuron dont le coefficient de variation de concentrations TP/TS était de 1,4 ; et le métoprolol dont le coefficient de variation de concentrations TP/TS était de 0,38.



**Figure 11** : Evolution temporelle des concentrations en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) et particulaire ( $X_{mp}$ ) pour le diuron (à gauche, scénario E) et pour le métoprolol (à droite, scénario F) à comparer avec la situation de temps sec (scénario A)

Pour le diuron, nous constatons que la pluie modifierait les concentrations de sortie de BRM (phase dissoute) des échantillons moyens 6 heures n°2 à n°4, et que l'augmentation serait

comprise entre 20 et 40 ng/L ; pour le métoprolol, nous observons une diminution de concentration de 20 ng/L pour l'échantillon n°2 (diminution de 160 à 139 ng/L), alors que la diminution des échantillons 3 et 4 est faibles (< 10 ng/L). Pour les 2 micropolluants, les concentrations en phase particulaires restent inchangées.

Le Tableau 12 présente les différences relatives des concentrations en phase dissoute en sortie de BRM pour 7 micropolluants (les facteurs d'augmentation ou de diminution des concentrations par temps de pluie, notée TP/TS sont précisés). Nous observons que les concentrations de sortie en phase dissoute augmentent entre 1,5% (Pb) et 148% (Zn), pour les micropolluants dont les concentrations augmentent de 1,1 à 10 avec le temps de pluie.

En revanche, pour les micropolluants dont la concentration diminue en temps de pluie (phénomène de dilution), les concentrations de sortie diminuent entre 1 et 14%, sauf pour l'arsenic dont la concentration en temps de pluie est proche de celle en temps sec, mais le débit plus important impliquerait une augmentation de 2% de la concentration en sortie de BRM.

**Tableau 12** : Différences relatives des concentrations en micropolluants en sortie de BRM lors de l'application d'un temps de pluie par comparaison au temps sec (scénario E, F, A)

Scénario	Micropolluants	Ratio TP / TS (C <sub>ERU</sub> )	Différences relatives de concentration phase dissoute (S <sub>mp</sub> ) en sortie de BRM pour un évènement pluvieux
E	plomb	1,1	1,5
	diuron	1,4	29
	zinc	10	148
F	nonylphénol	0,07	-14
	aténolol	0,38	- 1
	métoprolol	0,38	-8
	sotalol	0,38	-11
	diclofénac	0,38	-10
	fluoxétine	0,38	-11
	cuivre	0,61	-1
	arsenic	0,91	2,3

Notons que les concentrations simulées de simazine, aténolol et nonylphénol en sortie de BRM retrouvent leurs valeurs de temps sec avant la fin de la durée simulée (i.e. en moins de 18 heures), ceci en raison de constantes de biodégradation élevées ; ce constat est également effectué pour l'arsenic car la différence de concentration est faible entre le temps de pluie et le temps sec. Il faut en revanche plus de 18 heures aux concentrations en sortie de BRM pour retrouver les valeurs de temps sec pour le métoprolol, le diuron, le diclofénac, la fluoxétine et le sotalol en raison de leurs faibles constantes de biodégradation. Ce constat est également effectué pour le zinc et le plomb en raison d'une désorption une fois l'évènement pluvieux terminé (stock de zinc et de plomb sur les boues).

- Influence d'une augmentation de la charge massique (scénario G et H)

Le modèle ASM1-BRM-MIP a également été utilisé pour prévoir les performances de BRM fonctionnant à des charges massiques proches de la charge nominale, notamment car les STEU étudiées étaient sous-chargées (Cf. Tableau 3). Les scénarios G et H visaient à étudier les performances d'élimination des micropolluants pour des charges massiques ( $C_m$ ) de 0,1 et 0,2 kg DBO<sub>5</sub> /kg MVS /jour respectivement, par modifications des débits à traiter maintenus pendant une longue durée. Ces valeurs sont plus élevées que celles étudiées expérimentalement sur la STEU\_3 (Cf. Tableau 3), et ont été obtenues avec l'application d'une durée journalière de présence d'oxygène de 24 h/j. Les concentrations simulées lors des scénarios G et H ont été comparées à celles du scénario A ( $C_m = 0,04$  kg DBO<sub>5</sub> /kg MVS /jour). Dans la suite, nous présentons les résultats obtenus de manière graphique avec l'exemple de quelques micropolluants ; puis, sous forme de tableau pour une sélection de 11 micropolluants choisis parmi les classes du Tableau 8.

La Figure 12 présente les résultats les concentrations simulées des scénarios G et H en sortie de BRM (en phase dissoute  $S_{mp}$ ) et dans le bioréacteur (en phase particulaire  $X_{mp}$ ) pour le diclofénac. Nous observons que pour des charges massiques  $C_m$  de 0,1 et 0,2, les concentrations en micropolluants en phase dissoute sont supérieures de 80 et 150 ng/L, par rapport à celles mesurée à une charge massique  $C_m$  de 0,04. Cette différence représente une augmentation de concentration de 10 à 30%.

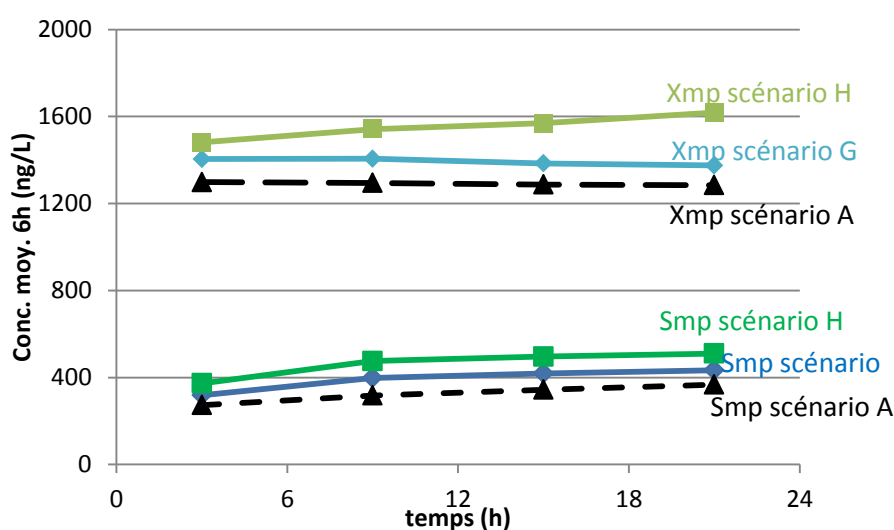


Figure 12 : Evolution temporelle des concentrations en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) et particulaire ( $X_{mp}$ ) pour le diclofénac à trois charges massiques 0,04, 0,1 et 0,2 DBO<sub>5</sub> /kg MVS /jour (scénario A, G, H)

Le Tableau 13 présente les augmentations relatives des concentrations en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) de 6 micropolluants soumis à 3 charges massiques. Les concentrations en phase dissoute simulées en sortie de BRM augmenteraient pour quelques micropolluants (10 à 20% pour diclofénac et nonylphénol ; 20 à 50% pour l'aténolol et le bromazépam) si la charge massique appliquée augmentait de 0,04 à 0,1 kg DBO<sub>5</sub> /kg MVS /jour. Une augmentation à une charge massique de 0,20 kg DBO<sub>5</sub> /kg MVS /jour conduirait à des concentrations en phase dissoute en sortie plus importantes, jusqu'à 30 à 50% supérieures pour l'aténolol, le diclofénac, le nonylphénol et le bromazépam. Cependant les résultats de simulations à ces charges massiques sont à prendre avec quelques précautions car le paramétrage est utilisé dans des conditions éloignées de celles du calage du modèle.



**Tableau 13** : Augmentations relatives des concentrations de sortie en micropolluants pour une augmentation de charge massique de 0,04 à 0,1 et 0,2 kg DBO<sub>5</sub> /kg MVS /jour (scénario A, G et H)

Augmentation relative de concentration phase dissoute (S <sub>mp</sub> ) en sortie de BRM pour une augmentation de C <sub>m</sub>	0 à 5%	10 à 15%	20 à 30%	30 à 50%
C <sub>m</sub> : 0,04 → 0,10	naphtalène, fluoxétine, zinc, cuivre	diclofénac, diuron, nonylphénol	plomb, arsenic, aténolol	bromazéпам
C <sub>m</sub> : 0,04 → 0,20	naphtalène	cuivre	-	aténolol, diclofénac, nonylphénol, bromazéпам

Note : C<sub>m</sub> exprimée en kg DBO<sub>5</sub> /kg MVS /jour

#### 5.4. Conclusion partielle

Le modèle développé simule les concentrations dans les eaux usées traitées par les bioréacteurs à membranes. Il a été construit à partir des équations du modèle ASM1 pour les paramètres majeurs (DCO et azote). Deux processus ont été pris en compte pour les micropolluants : la biodégradation (cinétique d'ordre 1) et la sorption vers la phase particulaire. A partir de données obtenues sur 3 STEU vraie grandeur et en pilote, nous avons déterminé les paramètres pour 51 micropolluants issus de familles différentes (métaux, bêtabloquants, HAP, produits pharmaceutiques, alkylphénols et pesticides).

Nous avons mis en évidence une marge d'optimisation possible de l'élimination des micropolluants dans les BRM grâce à la modélisation. Si l'augmentation de la durée journalière de présence d'oxygène semble avoir un impact relativement faible sur les concentrations de sortie de procédé BRM (< 15% pour la plupart des micropolluants), l'augmentation de la concentration en matières en suspension permettrait de diminuer de façon plus importante les concentrations en sortie de procédé BRM (> 15% pour 6 micropolluants parmi 9 étudiés par simulation). Nous avons également montré que la perturbation d'un temps de pluie provoquerait des augmentations des concentrations en micropolluants comme le diuron et le zinc. Aussi, pour plusieurs micropolluants le fonctionnement à charge massique plus élevée, dont à charge nominale, entrainerait une augmentation des concentrations en sortie de BRM par rapport aux concentrations mesurées dans ce travail (installations sous-chargées).

En termes de modélisation, les perspectives de ce travail concernent l'élargissement du domaine de validité du modèle (STEU fonctionnant dans des conditions plus variées), ainsi que l'augmentation du nombre de données expérimentales disponibles pour le calage (données disponibles sur une période plus longue). A plus long-terme, il serait intéressant de faire évoluer le modèle vers la prévision de la génération de produits de transformation issus de la dégradation des micropolluants.

## **6 - CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

L'élimination supplémentaire de micropolluants induite par la mise en place de bioréacteurs à membranes est limitée par rapport aux performances déjà atteintes par les boues activées conventionnelles. En effet, l'élimination des micropolluants y est déjà très élevée (exceptée pour les micropolluants les plus réfractaires au traitement) : transfert et adsorption dans les boues, biodégradation par les bactéries assurant le traitement du carbone et de l'azote, concentration déjà très faible en matières en suspension dans les rejets.

L'absence totale de matière en suspension en sortie de BRM permet d'améliorer l'élimination des micropolluants adsorbés aux matières en suspension (ex. majorité des métaux et HAP), mais le gain d'élimination est faible, au plus 20% d'unité de rendement pour les micropolluants partiellement éliminés. Quelques autres micropolluants pharmaceutiques semblent mieux éliminés en BRM, néanmoins on rappelle que les installations étudiées étaient sous-chargées, ce qui pourrait expliquer ces observations. Pour mémoire, des performances une boue activée sous chargée a eu des performances d'élimination équivalentes à celles des BRM étudiés dans ce projet (Cf. Pomiès, 2013). Pour les autres micropolluants (en particulier pour les hormones, les détergents et la majorité des pharmaceutiques d'origine domestique, notamment le diclofénac), on mesure des performances d'élimination similaires entre les BRM et les boues activées aération prolongée, dès lors que les charges massiques appliquées sont similaires. En bref, en fonctionnement optimal, les deux procédés (boues activées aération prolongée et BRM) ont donc des performances d'élimination des micropolluants équivalentes, et les concentrations dans les rejets sont similaires.

Un modèle numérique a été développé pour simuler les concentrations des micropolluants dans les eaux traitées de BRM. Son utilisation met en évidence qu'une marge d'amélioration relativement faible existe, soit par l'augmentation de la durée journalière de présence d'oxygène (diminution d'au maximum 15% des concentrations en sortie de BRM pour les micropolluants biodégradables), soit par l'augmentation de la concentration en matières en suspension (diminution de 15 à 20% des concentrations en sortie de BRM pour les micropolluants adsorbables). Aussi, pour plusieurs micropolluants le fonctionnement à charge massique plus élevée, dont à charge nominale, entrainerait une augmentation des concentrations en sortie de BRM par rapport aux concentrations mesurées dans ce travail (installations sous-chargées).

La mise en place d'un BRM permettrait donc de limiter les flux de micropolluants associés aux matières en suspension ; c'est-à-dire, soit les micropolluants liés à la dizaine de milligramme par litre en matières en suspension généralement mesurées en sortie de boues activées, soit ceux liés aux concentrations plus élevées causées par les pertes accidentelles de boues parfois observées lors de problème de décantation de boues activées. Pour diminuer les concentrations en micropolluants dans les rejets de BRM, il serait donc à la fois nécessaire d'entreprendre des actions de réduction à la source, et de mettre en place un traitement complémentaire, automatisée et piloté, y compris en aval de BRM.

## **7 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

Aminot, Y. (2013). Etude de l'impact d'effluents urbains sur la qualité des eaux de la Garonne estuarienne : application aux composés pharmaceutiques et aux filtres UV. Thèse de l'université de Bordeaux 1, 500 p.

Becouze-Lareure, C. (2010). Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux. Thèse de l'université de Lyon, 308 p.

CE (2015). Décision d'exécution (UE) 2015/495 de la commission du 20 mars 2015 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil. Journal officiel de l'Union européenne L 78/40. N°C(2015) 1756. 3 p.

CE (2013). Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau, Journal officiel de l'Union européenne, L 226, 17 p.

Choubert, J.M., Pomiès, M., Budzinski, H., Esperanza, M., Le Menach, K., Noyon, N., Crétollier, C., Dherret, L., Miège, C., Coquery, M. (2015). Peut-on améliorer l'élimination des micropolluants des eaux usées en optimisant le procédé à boues activées ? Techniques Sciences Méthodes, 3, 32-50.

Choubert, J.M., Stricker, A.E., Marquot, A., Racault, Y., Gillot, S., Héduit, A. (2009). Updated activated sludge model n°1 parameter values for improved prediction of nitrogen removal in activated sludge processes: validation at 13 full-scale plants. Water Environment Research 81(9), 858-865.

Choubert, J.M., Martin Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C., Coquery, M. (2011). Évaluer les rendements des stations d'épuration : apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. Techniques Sciences Méthodes 1-2, 44-62.

Choubert, J.M., Martin Ruel, S., Esperanza, M., Budzinski, H., Miège, C., Lagarrigue, C., Coquery, M. (2011). Limiting the emissions of micropollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? Water Science and Technology 63(1), 57-65.

Coquery, M., Pomiès, M., Martin Ruel, S., Budzinski, H., Miegé, 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 Méthodes 1-2, 25-43.

Eymery, F., Choubert, J.M., Lepot, B., Gasperi, J., Lachenal, J., Coquery, M. (2011). Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel. 85 p.

Husson, A., Stricker, A.E., Sénéchal, M., Racault, Y. (2013). Bioréacteurs à membrane pour le traitement des eaux résiduaires urbaines, retours d'expérience. Document de synthèse Irstea-Agence de l'eau Adour-Garonne, 41 p.

Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdeella, C.S., Ternes, T., Thomsen, A., Siegrist, H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. Water Research 40, 1686-1696.

Martin Ruel, S., Choubert, J.M., Esperanza, M., Miège, C., Navalon Madrigal, P., Budzinski, H., Le Ménach, K., Lazavora, V., Coquery, M. (2011). On-site evaluation of the removal of 100 micropollutants through advanced wastewater treatment processes of reuse applications. Water Science and Technology 63 (11), 2486-2497.

MATE (1998). Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n°97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées, 11 p.

MEDDE (2013). Circulaire du 29 janvier 2013 relative à l'application de l'arrêté du 25 janvier 2010 modifié établissant le programme de surveillance de l'état des eaux, pour les eaux douces de surface (cours d'eau, canaux et plans d'eau), 93 p.

Pomiès, M. (2013). Etude et modélisation dynamique de l'élimination de micropolluants prioritaires et émergents au sein du procédé à boues activées. Thèse de l'université de Montpellier I.

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

Radjenovic, J., Petrovic, M., Barcelo, D. (2007). Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 387, 1365–1377.

Radjenovic, J., Petrovic, M., Barcelo, D. (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research* 43, 831-841.

Soulier, C., Gabet, V., Lardy, S., Lemenach, K., Pardon, P., Esperanza, M., Miege, C., Choubert, J.M., Martin Ruel, S., Bruchet, A., Coquery, M., Budzinski, H. (2011). Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration. *Techniques Sciences Méthodes* 1/2, 63-77.

Suarez, S., Lema, J.M., Omil, F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research*, 44, 3214 – 3224.

Xue, W., Wu, C., Xiao, K., Huang, X., Zhou, H., Tsuno, H., Tanaka, H. (2010). Elimination and fate of selected micro-organic pollutants in a full-scale anaerobic/anoxic/aerobic process combined with membrane bioreactor for municipal wastewater reclamation. *Water Research* 44, 5999-6010.

## 8 - LISTE DES ABREVIATIONS ET SIGLES

AKP	Alkylphénols
ASM	Activated Sludge Model (modèle de boues activées)
ASM-MIC-BRM	Nom du modèle de prévision du traitement des micropolluants en BRM
BA	Bassin d'aération
BRM	Bioréacteur à membranes
$C_m$	Charge massique appliquée
Cv N	Charge volumique en azote appliquée
$\mu\text{g/L}$	Microgramme par litre
COD et COT	Carbone organique dissous et total
DCE	Directive cadre sur l'eau
$\text{DBO}_5$	Demande biologique en oxygène mesurée au bout de 5 jours
DCO et DCO <sub>f</sub>	Demande chimique en oxygène brute et filtrée
EH	Equivalent-habitant
ERU	Eau résiduaire urbaine (eau usée brute)
ET	Eau résiduaire traitée (eau usée traitée)
$f_{\text{diss}}$	Fraction dissoute (Pourcentage en phase dissoute par rapport à la concentration totale en micropolluant)
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
$k_{\text{biol}}$	Constante cinétique de biodégradation (L/g/h)
$K_d$	Coefficient de partition entre la phase dissoute et la phase particulaire dans le bassin d'aération
$K_{\text{OW}}$	Coefficient de partage octanol-eau
LQ	Limite de quantification
MAE, MARE	Ecart absolu, et écart relatif (en %), entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux
MES	Matières en suspension
$\text{mg/L}$	Milligramme par litre
MP	Micropolluant
MVS	Matières volatiles en suspension
NC	Non calculé
ND	Non déterminé
$\text{ng/L}$	Nanogramme par litre
$\text{NH}_4^+$	Ammonium
$\text{NO}_2^-$ et $\text{NO}_3^-$	Nitrites et Nitrates
pH	Potentiel hydrogène
$\text{PO}_4^{3-}$	Phosphates
Q	Débit journalier d'eau traitée
$R_T$	Rendement total (file eau + file boue)
$R_w$	Rendement file eau
SRT	Temps de séjour moyen des boues
STEU	Station de traitement des eaux usées

▪ **Abréviations pour les micropolluants** (familles indiquées entre parenthèses)

17 $\alpha$ -E2	17 $\alpha$ -estradiol (hormones)
4-NP	4-nonylphénol (alkylphénols)
4-t-OP	4-ter-octylphénol (alkylphénols)
ACE	Acébutolol (médicaments)
Ag	Argent (métaux)
Al	Aluminium (métaux)
AMI	Amitriptyline (médicaments)
AN	Anthracène (HAP)
As	Arsenic (métaux)
ATE	Aténolol (médicaments)
ATR	Atrazine (pesticides)
B	Bore (métaux)
BAA	Benzo (a) anthracène (HAP)
BAP	Benzo (a) pyrène (HAP)
BBF+BKF+BJF	Benzo (b+j+k) fluoranthène (HAP)
BEP	Benzo (e) pyrène (HAP)
BET	Bétaxolol (médicaments)
BIS	Bisoprolol (médicaments)
BP	Benzo (ghi) pérylène (HAP)
CAF	Caféine (stimulant)
CBZ	Carbamazépine (médicaments)
Cd	Cadmium (métaux)
CHRYL+TRYPH	Chrysène + Triphénylène (HAP)
Co	Cobalt (métaux)
CPR	Chlorpyrifos (pesticides)
Cr	Chrome (métaux)
Cu	Cuivre (métaux)
DacA+DahA	Dibenzo (a,h + a,c) anthracène (HAP)
DCF	Diclofénac (médicaments)
DIU	Diuron (pesticides)
DZP	Diazépam (médicaments)
E1	Estrone (hormones)
EE2	17 $\alpha$ -éthynylestradiol (hormones)
E2	17 $\beta$ -estradiol (hormones)
E3	Estriol (hormones)
Fe	Fer (métaux)
FLUO	Fluoranthène (HAP)
FLX	Fluoxétine (médicaments)
GEM	Gemfibrozil (médicaments)
IBP	Ibuprofène (médicaments)
IP	Indéno(c-d)Pyrène (HAP)
ISO	Isoproturon (pesticides)
KTP	Kétoprofène (médicaments)
Li	Lithium (métaux)
METO	Métoprolol (médicaments)

Mn	Manganèse (métaux)
Mo	Molybdène (métaux)
NAD	Nadolol (médicaments)
NAPHT	Naphtalène (médicaments)
Ni	Nickel (métaux)
NPX	Naproxène (médicaments)
NP1EC	Acide nonylphénoxyacétique (alkylphénols)
NP1EO	4-nonylphénol monoéthoxylate (alkylphénols)
NP2EO	4-nonylphénol diéthoxylate (alkylphénols)
OXp	Oxprénolol (médicaments)
PARA	Paracétamol (médicaments)
Pb	Plomb (métaux)
PER	Pérylène (HAP)
PHE	Phénanthrène (HAP)
PROP	Propranolol (médicaments)
PYR	Pyrène (HAP)
Rb	Rubidium (métaux)
ROX	Roxithromycine (médicaments)
SAL	Salbutamol (médicaments)
Sb	Antimoine (métaux)
Se	Sélénium (métaux)
SIM	Simazine (pesticides)
SMX	Sulfaméthoxazole (médicaments)
Sn	Etain (métaux)
SOT	Sotalol (médicaments)
Sr	Strontium (métaux)
Ti	Titane (métaux)
TIM	Timolol (médicaments)
U	Uranium (métaux)
V	Vanadium (métaux)



## ▪ Abréviations pour les équations

$C_{diss\_ERU}$ ; $C_{part\_ERU}$	Concentrations dissoute et particulaire en micropolluant dans l'eau usée brute ( $\mu\text{g/L}$ pour les métaux et $\text{ng/L}$ pour les micropolluants organiques)
$C_{diss\_ET}$	Concentration dissoute en micropolluant dans l'eau traitée
$C_{boue}$	Concentration en micropolluant dans les boues ( $\mu\text{g/g MS}$ pour les métaux et $\text{ng/g MS}$ pour les micropolluants organiques)
$C_{moyen\ 24h}$	Concentration d'un échantillon moyen 24 heures
$C_{moyen\ 6h}$	Concentration d'un échantillon moyen 6 heures
$f_{diss}$	Fraction dissoute (Pourcentage en phase dissoute par rapport à la concentration totale)
$k_{biol}$	Constante cinétique de biodégradation ( $\text{L/g/h}$ )
$K_d$	Coefficient de partition entre la phase dissoute et la phase particulaire
$k_{desor}$	Constante de désorption
$k_1 a'$	Coefficient de transfert en oxygène en boue du bassin d'aération
$K_{OH}$	Constante de demi-saturation en oxygène pour la biomasse hétérotrophe
$K_{NH}$	Constante de demi-saturation en ammonium pour la biomasse hétérotrophe
$K_{NO}$	Constante de demi-saturation en nitrates et nitrites pour la biomasse hétérotrophe
$k_{S,C-N,ox}$ ; $k_{S,C-N,ax}$	Constantes cinétiques de biodégradation d'un micropolluant en phase dissoute, en conditions aérobie et anoxie, et en présence de substrat biodégradable (carbone et azote)
$k_{S,endo,ox}$ ; $k_{S,endo,ax}$	Constantes cinétiques de biodégradation d'un micropolluant en phase dissoute, en conditions aérobie et anoxie, et en absence de substrat biodégradable
$k_{S,N,ox}$ ; $k_{S,N,ax}$	Constantes cinétiques de biodégradation d'un micropolluant en phase dissoute, en conditions aérobie et anoxie, et en présence de substrat azoté uniquement
$k_{sor}$	Constante de sorption d'un micropolluant sur la phase particulaire (boues liquide)
$k_{X,C-N,ox}$ ; $k_{X,C-N,ax}$	Constantes cinétiques de biodégradation d'un micropolluant en phase particulaire, en conditions aérobie et anoxie, et en présence de substrat biodégradable (carbone et azote)
$k_{X,endo,ox}$ ; $k_{X,endo,ax}$	Constantes cinétiques de biodégradation d'un micropolluant en phase particulaire, en conditions aérobie et anoxie, et en absence de substrat biodégradable
$k_{X,N,ox}$ ; $k_{X,N,ax}$	Constantes cinétiques de biodégradation d'un micropolluant en phase particulaire, en conditions aérobie et anoxie, et en présence de substrat azoté uniquement
$n=$	Nombre de données utilisées
$S_0^*$	Concentration en oxygène à saturation dans les conditions locales de températures et de pression
$Q_{ERU}$	Débit d'entrée STEU
$Q_{EFF}$	Débit de l'eau traitée (sortie STEU)
$Q_R$	Débit de recirculation des boues
$Q_{\text{temps de pluie}}$	Débit d'entrée STEU pendant une période de pluie
$Q_{was}$	Débit d'extraction des boues
$r_{S_{mp}}$ et $r_{X_{mp}}$	Vitesse de dégradation d'un micropolluant en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) ou particulaire ( $X_{mp}$ )
$S_{memb}$	Surface de membranes
$S_{mp}$	Concentration d'un micropolluant en phase dissoute (dans les eaux usées traitées pour le modèle)
$T$	Température
$t_{rec}$	Taux de recirculation
$V_{BA}$	Volume du bassin d'aération
$X_{mp}$	Concentration d'un micropolluant en phase particulaire (boues de bassin d'aération)

## 9 - LISTE DES ILLUSTRATIONS

### ■ Liste des tableaux

Tableau 1 : Etendue des données de rendements d'élimination des micropolluants de la littérature pour le procédé BRM et le procédé boues activées aération prolongée.....	8
Tableau 2 : Principales caractéristiques constructives des 3 STEU BRM étudiées .....	11
Tableau 3 : Conditions de fonctionnement des 3 STEU BRM étudiées lors des prélèvements .....	12
Tableau 4 : Micropolluants analysés, méthodes et performances d'analyses .....	17
Tableau 5 : Concentrations en micropolluants mesurées dans les eaux usées brutes et traitées (C_ERU et C_EFF), et dans les boues du bassin d'aération des 3 STEU BRM étudiées ; fraction en phase dissoute (f_diss) ; et rendements d'élimination ( $R_w$ et $R_T$ ) .....	22
Tableau 6 : Rendements d'élimination de 12 micropolluants par les BRM ( $R_w$ ) .....	32
Tableau 7 : Analyse comparée de l'élimination des micropolluants par les BRM (cette étude) vs. boues activées aération prolongée (AMPERES).....	40
Tableau 8 : Classes de valeurs pour les constantes de sorption et de biodégradation aérobie pour les différents micropolluants étudiés en BRM .....	45
Tableau 9 : Description des simulations prédictives avec le modèle ASM1-BRM-MIP .....	47
Tableau 10 : Diminutions relatives des concentrations en micropolluants en sortie de BRM pour une augmentation de la durée journalière de présence d'oxygène de 8,4 à 11,4 h/j (scénario A et B) .....	49
Tableau 11 : Diminutions relatives des concentrations de sortie en micropolluants pour une augmentation de la concentration en boue de 7,2 à 10 g MES/L (scénario A et D) .....	51
Tableau 12 : Différences relatives des concentrations en micropolluants en sortie de BRM lors de l'application d'un temps de pluie par comparaison au temps sec (scénario E, F, A) .....	52
Tableau 13 : Augmentations relatives des concentrations de sortie en micropolluants pour une augmentation de charge massique de 0,04 à 0,1 et 0,2 kg DBO <sub>5</sub> /kg MVS /jour (scénario A, G et H) .....	54
Tableau 14 : Echantillons d'eaux et de boues liquides collectés .....	65
Tableau 15 : Concentrations moyennes des paramètres majeurs dans les eaux en entrée et sortie des 3 BRM étudiés, et rendements d'élimination .....	66
Tableau 16 : Variation intra-journalière des concentrations en paramètres majeurs (Concentration maximale / Concentration minimale) dans les eaux d'entrée de BRM .....	66
Tableau 17 : Composition chimique des boues (phase solide et eau interstitielle) des 3 BRM étudiés.....	67
Tableau 18 : Variations intra-journalières des concentrations en micropolluants dans eaux brutes et traitées des STEU_2 et 3.....	68
Tableau 19 : Rendements d'élimination des micropolluants pour les files eau ( $R_w$ ) des 3 STEU BRM étudiées vs. valeurs du projet AMPERES .....	72
Tableau 20 : Rendements d'élimination des micropolluants pour les files eau + boues ( $R_T$ ) des 3 STEU BRM étudiées vs. valeurs du projet AMPERES.....	75
Tableau 21 : Instants de prélèvements des échantillons au sein des pilotes .....	81
Tableau 22 : Matrice de Petersen (ASM1-BRM-MIP) .....	95
Tableau 23 : Jeu de paramètres obtenu à l'issue du calage pour du modèle ASM1-BRM-MIP pour les 3 STEU BRM étudiées (cas des paramètres majeurs).....	96
Tableau 24 : Résultats de simulation pour la concentration en oxygène dissous et la durée journalière de présence d'oxygène dans les bassins d'aération des STEU BRM étudiées .....	97
Tableau 25 : Jeu de paramètres obtenu à l'issue du calage du modèle ASM1-BRM-MIP pour les 3 STEU BRM étudiées (cas des micropolluants).....	98

▪ **Liste des figures**

Figure 1 : Photographie du pilote (cuve 200 L agitée aérée) et déroulement de l'expérimentation ..... 14

Figure 2 : Photographies des étapes de prétraitement des échantillons de boues sur site, (a) centrifugation et (b) filtration par module de filtration fibre creuse de marque Polymem 0,1  $\mu\text{m}$ , et (c) photographie de l'étape de dopage de la boue du pilote en micropolluants ..... 15

Figure 3 : Concentrations en micropolluants dans les rejets (moyennes et écart-type) pour les BRM (3 STEU échantillonnées une fois) en abscisse vs. rejets de boues activées aération prolongée (AMPERES, 6 STEU échantillonnées une fois) en ordonnée, avec à gauche les résultats pour les métaux et à droite pour les micropolluants organiques. .... 35

Figure 4 : Concentrations moyennes et écart-type associé des micropolluants dans les boues de BRM (ce projet, 3 STEU échantillonnées une fois) en abscisse vs. celles dans les boues de boues activées aération prolongée (AMPERES, 6 STEU échantillonnées une fois) en ordonnées ..... 36

Figure 5 : Rendements d'élimination file eau ( $R_w$ ) - moyenne et écart-type associé - avec à gauche les résultats pour les BRM (ce projet, 3 STEU échantillonnées une fois, 2 jours consécutifs), et à droite les résultats pour les boues activées aération prolongée (projet AMPERES, 6 STEU échantillonnées une fois, 2 ou 3 jours consécutifs) ( $n$  = nombre de rendements  $R_w$  calculés) (Choubert et al., 2011 ; Soulier et al., 2011)..... 38

Figure 6 : Etendue des données de rendements d'élimination des micropolluants BRM (STEU\_1, 2, 3) et Boues activées aération prolongée..... 41

Figure 7 : Représentation conceptuelle du modèle ASM1-BRM-MIP et des variables simulées, ainsi que des informations nécessaires à l'utilisation de ce modèle ..... 43

Figure 8 : Evolution des concentrations en propranolol dans le bassin d'aération lors d'une campagne de mesure de 48h. Valeurs simulées (trait continu) et valeurs mesurées (triangle) ; phase dissoute  $S_{mp}$  (en bleu) et phase particulaire boues  $X_{mp}$  (en rouge) ..... 44

Figure 9 : Evolution temporelle des concentrations en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) et particulaire ( $X_{mp}$ ) dans le bioréacteur d'un BRM pour l'acébutolol (à droite) et la sulfaméthoxazole (à gauche), avec 2 durées journalières de présence d'oxygène (11,4 h/j pour le scénario B vs. 8,4 h/j pour le scénario A) ..... 49

Figure 10 : Evolution temporelle des concentrations en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) pour le cuivre (à gauche) et pour l'aténolol (à droite), avec 3 concentrations en boue dans le bioréacteur (4, 7,2 et 10 g MES/L pour les scénarios C, 1 et D) ..... 50

Figure 11 : Evolution temporelle des concentrations en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) et particulaire ( $X_{mp}$ ) pour le diuron (à gauche, scénario E) et pour le métoprolol (à droite, scénario F) à comparer avec la situation de temps sec (scénario A) ..... 51

Figure 12 : Evolution temporelle des concentrations en phase dissoute ( $S_{mp}$ ) et particulaire ( $X_{mp}$ ) pour le diclofénac à trois charges massiques 0,04, 0,1 et 0,2 DBO5 /kg MVS /jour (scénario A, G, H)..... 53

Figure 13 : Granulométrie des boues des 3 BRM étudiés ..... 67

Figure 14 : Représentation schématique des règles de calculs des rendements (adaptée de Choubert et al., 2011) ..... 70

Figure 15 : Exemples de concentrations simulées pour les paramètres majeurs..... 97

Figure 16 : Résultats de simulations au pas de temps de la minute pour 3 micropolluants ..... 100

Figure 17 : Résultats de simulations obtenus pour les micropolluants de la STEU\_3..... 101

## **10 - ANNEXES**

- ANNEXE 1** : Echantillons collectés sur les 3 STEU BRM en vue de l'analyse des micropolluants
- ANNEXE 2** : Elimination des paramètres majeurs par les 3 BRM étudiés et analyse des boues
- ANNEXE 3** : Variabilité intra-journalière des concentrations en micropolluants et rendement d'élimination
- ANNEXE 4** : Règles de calcul des rendements d'élimination des micropolluants
- ANNEXE 5** : Différents rendements d'élimination utilisés pour la comparaison des BRM aux boues activées aération prolongée
- ANNEXE 6** : Comparaison (par famille de micropolluants) des rendements  $R_w$  obtenus en BRM et en boues activées aération prolongée
- ANNEXE 7** : Modélisation du comportement des paramètres majeurs et des micropolluants en BRM
- ANNEXE 8** : Modélisation du comportement des paramètres majeurs et des micropolluants en BRM

## **ANNEXE 1 : Echantillons collectés sur les 3 STEU BRM en vue de l'analyse des micropolluants**

Tableau 14 : Echantillons d'eaux et de boues liquides collectés

	STEU_1	STEU_2	STEU_3
<b>EAUX ENTREE STEU</b> (après prétraitement)			
échantillons moyen 6 h (n°1 à 4)	-	BRM15 (J1) BRM16 (J1) BRM17 (J1) BRM21 (J1)	BRM35 (J1) BRM36 (J1) BRM37 (J1) BRM41 (J1)
échantillons moyens 24 h	BRM1 (J1) BRM2 (J2)	BRM26 (J2)	BRM46 (J2)
<b>EAUX SORTIE STEU</b> (après membranes)			
échantillons moyen 6 h (n°1 à 4)	-	BRM18 (J1) BRM19 (J1) BRM20 (J1) BRM22 (J1)	BRM38 (J1) BRM39 (J1) BRM40 (J1) BRM42 (J1)
échantillons moyens 24 h	BRM4 (J1) BRM5 (J2)	BRM27 (J2)	BRM47 (J2)
<b>BOUES LIQUIDES STEU</b>			
échantillons ponctuels	BRM3 (J1)	BRM10 (J1)	BRM30 (J1)

Note : les échantillons prélevés sur les pilotes sont décrits en *Annexe 6*.

## ANNEXE 2 : Elimination des paramètres majeurs par les 3 BRM étudiés et analyse des boues

Le Tableau 15 présente les concentrations moyennes (J1 et J2) des paramètres majeurs en entrée ( $C_{ERU}$ ) et sortie ( $C_{EFF}$ ) des 3 BRM étudiés, ainsi que les rendements d'élimination moyens ( $R_W$ ).

Tableau 15 : Concentrations moyennes des paramètres majeurs dans les eaux en entrée et sortie des 3 BRM étudiés, et rendements d'élimination

Paramètre	STEU_1			STEU_2			STEU_3		
	$C_{ERU}$	$C_{EFF}$	$R_W$	$C_{ERU}$	$C_{EFF}$	$R_W$	$C_{ERU}$	$C_{EFF}$	$R_W$
MES (mg/L)	320	<2	99,4%	323	2	99,4%	261	2,2	99,5%
DCO brute (mg O <sub>2</sub> /L)	736	-	96,5%	793	-	96,6%	560	-	96,4%
DCO filtrée (mg O <sub>2</sub> /L)	270	26	-	216	27	-	156	20	-
COD (mg C/L)	72,7	6,05	92,3%	86,3	10,7	87,6%	-	-	-
NTK (mgN/L)	37,8	-	99,9%	72,9	-	72,3%	58,0	-	99,1%
NH <sub>4</sub> (mg N/L)	20,6	0,1	-	43,9	20,2	-	40,3	0,56	-
NO <sub>3</sub> (mg N/L)	-	3,95	-	-	<0,45	-	-	4,45	-
NO <sub>2</sub> (mg N/L)	-	0,05	-	-	0,42	-	<0,01	0,04	-
Ptot (mg P/L)	5,3	nd	99,9%	8,0	-	96,7	6,5	-	63,8%
PO <sub>4</sub> (mg P/L)	2	0,06	-	4,6	<0,25	-	2,7	2,35	-

Les eaux usées brutes prélevées en entrée des 3 BRM étaient normalement concentrées. De plus, on observe très peu de différence sur les paramètres MES et DCO d'un site à l'autre (écart type de 50 mg/L pour MES, 110 mg/L pour DCO<sub>b</sub> et 35 mg/L en DCO<sub>f</sub>).

Les 3 STEU avaient de très bonnes performances d'élimination sur les paramètres MES (> 99,4%) et DCO ( $\geq$  96%). L'azote ammoniacal était aussi très bien éliminé pour les STEU\_1 et 3 (> 99%) ; en revanche, la STEU\_2 traitait partiellement l'azote lors de la campagne (rendement d'élimination de 72%, avec 20 mg/L de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dans le rejet). Enfin, le phosphore était bien éliminé sur les STEU\_1 et 2 (> 95%), tandis que la STEU\_3 ne traitait pas complètement le phosphore (rendement de 64%).

Le Tableau 16 présente les variations intra-journalières (ratio des concentrations maximales et minimales) des concentrations en paramètres classiques. Seule pour la STEU\_3, les MES et la DCO brute fluctuent fortement (coefficient de 1,75 sur concentration maximum/minimum). Aucun coefficient de variation n'a pu être calculé sur la STEU\_1 lié au mode de prélèvement (moyen 24 h).

Tableau 16 : Variation intra-journalière des concentrations en paramètres majeurs (Concentration maximale / Concentration minimale) dans les eaux d'entrée de BRM

Paramètres	STEU_1	STEU_2	STEU_3
MES	-	1,34	1,76
DCO brute	-	1,43	1,75
NTK	-	1,33	1,06
Ptot	-	1,44	2,03

Les boues prélevées dans les bassins d'aération de chacun des 3 STEU ont fait l'objet de quelques analyses spécifiques sur l'échantillon brut (total), sur l'eau obtenue après 2h de décantation, et sur l'eau obtenue après filtration au laboratoire (0,7 µm). Les résultats sont confrontés à ceux obtenus sur les échantillons d'eau prélevés dans l'effluent (i.e. après les membranes de filtration des STEU). La composition chimique de ces échantillons est présentée Tableau 17, et la granulométrie est présentée Figure 13.

- Physicochimie

Tableau 17 : Composition chimique des boues (phase solide et eau interstitielle) des 3 BRM étudiés

Paramètres	unité	Phase analysée	STEU_1	STEU_2	STEU_3
MES	mg/L	-	5260	2180	6440
%MVS	%	-	81,9%	81,7%	85,5%
DCO de l'eau interstitielle	mg DCO/L	échantillon décanté 2h	137	88	334
		échantillon filtré (labo)	43	48	47
		effluent filtré par les membranes de STEU	26	27	20
DCO_boue/MVS	-	total	1,47	1,54	1,48
NTK_boue/MES	gN/gMES	total	7,6	8,97	8,47
PT_boue/MES	gP/gMES	total	1,99	2,46	2,45
Glucides_boue <sup>1</sup> /MES	%	total	18%	23%	21%
		dissous	0,10%	0,20%	1,50%
Protéines_boue <sup>2</sup> /MES	%	total	48%	46%	52%
		dissous	0,20%	0,40%	0,70%
Lipides_boue <sup>3</sup> /MES	%	total	3,90%	4,40%	1,20%
		dissous	0,20%	0,05%	0,10%

<sup>1</sup> Sucres totaux en équivalent glucose ; <sup>2</sup> équivalent BSA ; <sup>3</sup> Substances extractibles chloroforme (SEC)

- Granulométrie

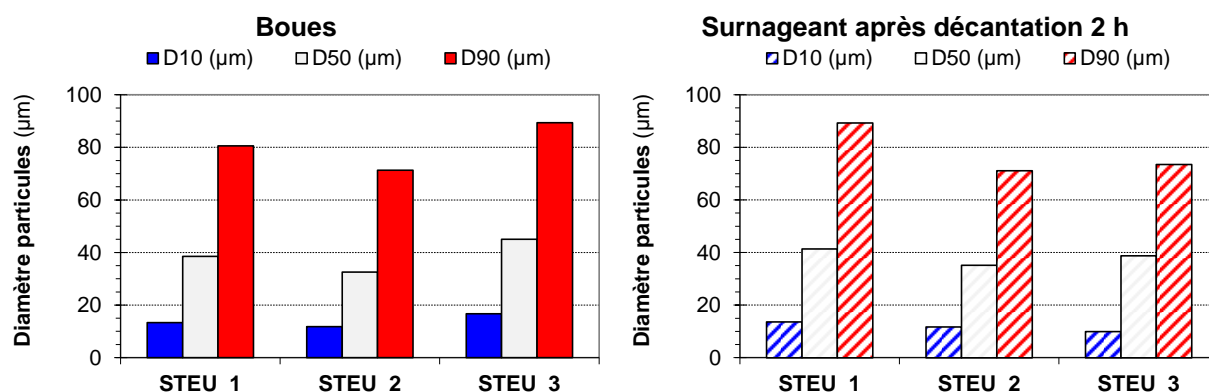


Figure 13 : Granulométrie des boues des 3 BRM étudiés



### ANNEXE 3 : Variabilité intra-journalière des concentrations en micropolluants et rendement d'élimination

Le Tableau 18 rassemble les valeurs des coefficients de variations (écart-type / moyenne) des concentrations en entrée (ERU) et sortie (ET) de BRM installés sur les STEU\_2 et STEU\_3.

Tableau 18 : Variations intra-journalières des concentrations en micropolluants dans eaux brutes et traitées des STEU\_2 et 3

Variabilité intra-STEU pour les eaux usées brutes ERU				Variabilité intra-STEU pour les eaux traitées de BRM			
	STEU_2	STEU_3	moyenne		STEU_2	STEU_3	moyenne
Ag	127	113	120	Cd	111,5	12,5	62
Ni	118	73	96	Fe	26,3	5,1	16
Cd	48	142	95	Pb	14,2	17,1	16
Al	29	68	48	Al	23,1	6,5	15
Ti	25	68	46	Mn	23,2	3,2	13
Sn	23	60	41	Cu	4,4	13,8	9
Cr	45	27	36	Sb	4,0	13,1	9
Ba	6	42	24	Ti	10,4	3,7	7
Mo	14	32	23	Mo	2,0	10,8	6
U	13	26	19	As	2,8	7,4	5
Cu	19	20	19	U	3,7	3,7	4
Fe	16	22	19	Cr	4,5	1,8	3
Sb	20	17	19	Ni	4,1	1,7	3
Rb	13	18	16	Co	3,0	2,3	3
Li	16	14	15	Sr	1,9	2,6	2
B	17	11	14	Rb	2,2	2,3	2
Zn	9	18	14	Li	1,8	2,2	2
Pb	9	16	13	Sn	0,0	3,2	2
Sr	20	4	12	V	3,0	0,0	2
Se	8	12	10	Ba	1,7	1,3	2
Co	10	9	10	Zn	2,4	0,7	2
Mn	10	7	9	B	1,7	0,8	1
As	6	8	7	Se	0,0	0,0	0
V	12	0	6	Ag	0,0	0,0	0
simazine	66	102	84	NP1EC	21,8	nd	22
NAPHT	49	119	84	paracetamol	44,7	181,5	113
diazepam	115	52	84	diazepam	111,2	39,9	76
terbutaline	31	125	78	ACENAPHTENE	129,2	4,0	67
diuron	44	103	74	ACENAPHTHYLENE	120,7	0,0	60
Timolol	93	51	72	atrazine	102,0	0,0	51
Nadolol	77	50	64	aspirine	11,5	78,2	45
atrazine	126	1	64	cafeine	43,4	36,1	40
Bromazépam	88	39	64	isoproturon	28,3	36,3	32
isoproturon	47	78	63	4NP	41,3	21,4	31
Bisoprolol	99	12	55	salbutamol	16,0	45,4	31
gemfibrozil	63	45	54	Bétaxolol	27,4	33,8	31
BAA	39	60	50	chlorypyrifos éthyl	14,3	46,4	30
NP1EC	57	39	48	nordiazepam	11,5	48,4	30
BAP	54	40	47	terbutaline	20,8	38,1	29
ACENAPHTENE	25	63	44	ketoprofene	24,6	33,9	29
Naproxène	21	63	42	Bromazépam	19,5	38,4	29
salbutamol	29	55	42	BAA	35,6	18,6	27
DacA + DahA	39	44	41	FLUO	29,4	24,3	27
IP	37	45	41	ibuprofene	18,0	35,4	27
PER	36	45	41	PHE	26,3	26,8	27
Acebutolol	55	22	38	carbamazepine	18,4	32,9	26
Théophylline	29	47	38	OP	43,5	7,8	26
BBF+BKF+BJF	35	39	37	Fluoxétine	16,0	34,2	25
NP2EO	39	34	37	gemfibrozil	10,3	38,8	25
paracetamol	37	36	36	Alprazolam	13,4	35,3	24
FLUORENE	37	36	36	Théophylline	17,5	27,3	22
BP	31	42	36	Naproxène	16,9	26,0	21
BEP	36	34	35	simazine	42,4	0,0	21
cafeine	21	48	35	NP2EO	9,5	32,2	21
ketoprofene	28	40	34	Aténolol	18,4	19,2	19
carbamazepine	28	39	33	Acebutolol	21,9	15,5	19
CHRYL +TRIPH	31	35	33	Amitriptyline	2,7	34,0	18
FLUO	31	32	32	FLUORENE	19,1	14,1	17
NP1EO	34	28	31	Nadolol	12,9	20,1	16
PYR	26	36	31	NP1EO	11,5	19,7	16
chlorypyrifos éthyl	54	6	30	Sulfamethoxazole	17,3	13,3	15
PHE	34	25	30	Estrone	8,8	21,5	15

Variabilité intra-STEUE pour les eaux usées brutes ERU				Variabilité intra-STEUE pour les eaux traitées de BRM			
Bétaxolol	36	21	<b>28</b>	CHRYL +TRIPH	16,2	13,4	<b>15</b>
Estriol	0	56	<b>28</b>	Bisoprolol	21,6	6,3	<b>14</b>
Roxithromycine	23	33	<b>28</b>	diclofenac	3,7	23,3	<b>14</b>
AN	29	27	<b>28</b>	Timolol	20,5	4,5	<b>12</b>
ACENAPHTHYLENE	14	41	<b>28</b>	Roxithromycine	16,4	6,4	<b>11</b>
OP	24	32	<b>28</b>	PYR	7,8	12,7	<b>10</b>
Fluoxétine	35	20	<b>28</b>	diuron	8,9	8,6	<b>9</b>
aspirine	15	39	<b>27</b>	AN	4,3	10,8	<b>8</b>
nordiazepam	28	25	<b>26</b>	Propanolol	6,1	8,4	<b>7</b>
Sulfamethoxazole	19	29	<b>24</b>	Sotalol	6,2	5,0	<b>6</b>
Sotalol	27	17	<b>22</b>	Métoprolol	4,6	5,8	<b>5</b>
Estrone	28	16	<b>22</b>	17 b estradiol	6,5	0,0	<b>3</b>
4NP	19	23	<b>21</b>	chlorpyrifos méthyl	0,3	0,0	<b>0</b>
Amitriptyline	24	13	<b>19</b>				
ibuprofene	10	24	<b>17</b>				
Métoprolol	22	11	<b>17</b>				
17 b estradiol	13	18	<b>15</b>				
Aténolol	13	13	<b>13</b>				
Propanolol	18	7	<b>12</b>				
diclofenac	11	2	<b>7</b>				
Oxprenolol	1,2	0,0	<b>0,6</b>				

## ANNEXE 4 : Règles de calcul des rendements d'élimination des micropolluants

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) :

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

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).

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  $R_W = R_T$ , l'élimination du micropolluant 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%.

(NC : non calculable)

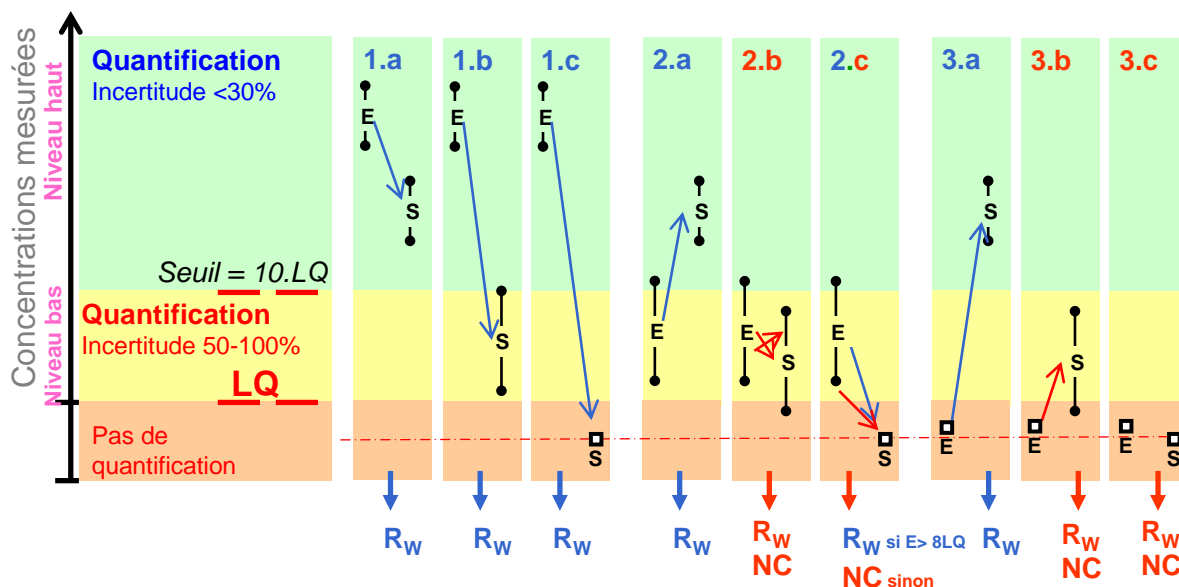


Figure 14 : Représentation schématique des règles de calculs des rendements (adaptée de Choubert *et al.*, 2011)

La Figure 14 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.

## ANNEXE 5 : Différents rendements d'élimination utilisés pour la comparaison des BRM aux boues activées

Le Tableau 19 présente les résultats des rendements d'élimination de la file eau ( $R_W$ ) des 3 BRM étudiés dans ce projet, ainsi que les résultats obtenus lors du projet AMPERES (STEU BRM SE5 et valeurs moyennes pour les 6 STEU boues activées aération prolongée).

Le Tableau 20 présente les résultats des rendements d'élimination des files eau + boues ( $R_T$ ).

**Tableau 19 :** Rendements d'élimination des micropolluants pour les files eau ( $R_W$ ) des 3 STEU BRM étudiées vs. valeurs du projet AMPERES

	Micropolluants	Projet BRM Agence RMC (3 BRM)			Projet AMPERES (1 BRM)	Projet AMPERES (6 STEU BA)		
		$R_{W\_steu1}$	$R_{W\_steu2}$	$R_{W\_steu3}$	$R_{W\_SE5}$	moy. $R_W$	ET $R_W$	n =
métaux	Li	0	4	7	7	-1	15	6
	B	11	7	14	2	1	14	6
	Al	NC	99	99	100	90	17	6
	Ti	86	94	92	96	74	26	6
	V	NC	NC	NC	6			nd
	Cr	86	94	90	49	85	5	6
	Mn	92	-37	41	nd			nd
	Fe	96	82	99	87	82	14	6
	Co	50	33	57	-2	16	45	6
	Ni	74	59	84	-15	57	12	6
	Cu	97	98	98	82	83	17	6
	Zn	60	74	81	57	57	22	6
	As	5	50	53	65	28	33	6
	Se	NC	NC	NC	53	68	25	3
	Rb	0	11	8	2	8	13	6
	Sr	-1	11	12	nd			nd
	Mo	32	32	64	-30	37	22	6
	Ag	99	100	NC	100	92	16	6
	Cd	NC	NC	NC	-41	65	26	6
	Sn	99	NC	94	98	86	17	6
	Sb	NC	NC	NC	-18	0	25	4
	Ba	27	NC	68	44	65	21	5
	Pb	94	97	96	98	73	27	6
U	17	22	96	81	68	18	6	

	Micropolluants	Projet BRM Agence RMC (3 BRM)			Projet AMPERES (1 BRM)	Projet AMPERES (6 STEU BA)		
		R <sub>w</sub> _steu1	R <sub>w</sub> _steu2	R <sub>w</sub> _steu3	R <sub>w</sub> _SE5	moy. R <sub>w</sub>	ET R <sub>w</sub>	n =
HAP	naphtalène	NC	NC	NC	88	nd	nd	nd
	phénanthrène	94	95	96	nd	nd	nd	nd
	anthracène	94	88	89	nd	nd	nd	nd
	acénaphtylène	NC	94	NC	nd	nd	nd	nd
	acénaphène	93	96	91	nd	nd	nd	nd
	fluorène	89	91	95	nd	nd	nd	nd
	fluoranthène	98	96	96	91	80	10	4
	pyrène	96	96	95	nd	nd	nd	nd
	BAA	99	99	99	nd	nd	nd	nd
	CHRYS +TRIPH	99	99	98	nd	nd	nd	nd
	benzo(b)fluoranthène	100	99	99	nd	80	12	3
	BEP	99	98	97	nd	nd	nd	nd
	benzo(a)pyrène	98	96	NC	nd	nd	nd	nd
	PER	NC	NC	NC	nd	nd	nd	nd
	indeno(1,2,3-cd)pyrène	99	98	NC	nd	87	1	2
	DacA + DahA	NC	NC	NC	nd	nd	nd	nd
benzo(g,h,i)perylène	99	99	98	nd	nd	nd	nd	
alkylphénols	4-NP1EO (Nonylphénols poly-éthoxylates)	99	89	97	99	88	11	6
	4-NP2EO (Nonylphénols poly-éthoxylates)	98	95	99	98	nd	nd	nd
	4-NP (Nonylphénols)	88	78	94	98	84	22	6
	4-t-OP (Octylphénols)	NC	73	72	100	88	14	6
	acides alkylphénol-polyéthoxyphénoxyacétiques	nd	-321	-120	80	nd	nd	
pesticides	chlorpyrifos	NC	NC	NC	87	50	nd	1
	chlorpyrifos méthyl	NC	NC	NC	nd	nd	nd	nd
	simazine	nd	NC	NC	nd	-258	nd	nd
	atrazine	nd	NC	NC	nd	2	20	4
	isoproturon	nd	NC	NC	nd	-128	nd	nd
	diuron	nd	-47	-44	46	18	31	6
bêtabloquants	acébutolol	86	57	96	96	93	6	6
	aténolol	87	40	95	88	61	26	6
	bêtaxolol	96	91	97	95	93	1	2
	bisoprolol	90	89	78	95	79	13	6
	métoprolol	NC	38	52	84	65	30	6
	nadolol	NC	80	98	97	91	5	5
	oxprénolol	NC	NC	NC	-47	-31	nd	1
	propranolol	80	28	35	46	19	18	5
	sotalol	39	37	37	26	13	10	6
	timolol	72	58	48	-212	36	nd	1
antibiotiques	sulfaméthoxazole	68	60	50	88	52	20	6
	roxithromycine	79	32	75	49	39	22	6

	Micropolluants	Projet BRM Agence RMC (3 BRM)			Projet AMPERES (1 BRM)	Projet AMPERES (6 STEU BA)		
		R <sub>w</sub> _steu1	R <sub>w</sub> _steu2	R <sub>w</sub> _steu3	R <sub>w</sub> _SE5	moy. R <sub>w</sub>	ET R <sub>w</sub>	n =
pharmaceutiques	caféine	99	97	100	99	97	5	6
	carbamazépine	-37	-10	-27	-26	-1	24	6
	diazépam	NC	NC	NC	82	-1	4	2
	nordiazépam	NC	NC	NC	4	-6	23	6
	amitriptyline	NC	81	38	96	67	17	6
	doxépine	NC	NC	NC	nd	56	12	3
	imipramine	NC	NC	NC	nd	94	5	3
	ibuprofène	99	94	100	100	98	2	6
	paracétamol	100	100	100	100	100	0	6
	ketoprofène	90	92	98	97	85	22	6
	naproxène	93	92	96	86	86	18	6
	aspirine	NC	100	100	100	99	1	6
	diclofénac	22	49	52	58	9	30	5
	gemfibrozil	NC	56	83	100	86	12	6
	clenbutérol	NC	NC	NC	nd	85	nd	1
	salbutamol	NC	24	20	74	29	12	5
	terbutaline	NC	NC	NC	55	25	45	2
	théophylline	99	96	99	99	99	1	6
	alprazolam	NC	NC	NC	nd	nd	nd	nd
	bromazépam	NC	NC	62	89	71	40	6
fluoxétine	NC	67	61	80	50	39	5	
hormones	estrone (E1)	81	80	91	100	91	10	6
	17β-estradiol (Eb2)	NC	87	96	98	93	6	6
	éthinyloestradiol (EE2)	NC	NC	NC	nd	nd	nd	nd
	estriol (E3)	NC	NC	98	100	100	1	6
	17α-estradiol (Ea2)	NC	NC	NC	nd	92	nd	1

Pour 5 micropolluants (ex. aténolol, acébutolol, nadolol, gemfibrozil et nonylphénol), la STEU\_2 avait des rendements plus faibles que sur les STEU\_1 et 3 (+4% à +17% en moyenne), ceci en raison de la mauvaise nitrification constatée. En revanche, la présence de nitrification n'a vraisemblablement pas d'influence sur d'autres micropolluants sur d'autres micropolluants qui sont déjà bien voire très bien éliminés sur la STEU\_2 (Al, Cu, Ag, Pb, phénanthrène, acénaphthène, caféine, ibuprofène, paracétamol). La carbamazépine n'est éliminée par aucune des STEU BRM étudiée ; a contrario, le diclofénac est partiellement éliminé par les STEU\_2 et 3 ayant fonctionné à une charge plus faible que la charge nominale, mais peu éliminé par la STEU\_1 ayant fonctionné à une charge proche de la charge nominale.



Le Tableau 20 présente les résultats des rendements d'élimination des files eau + boues ( $R_T$ ) des 3 BRM étudiés, ainsi que les résultats obtenus lors du projet AMPERES (STEU BRM SE5 et valeurs moyennes pour les 6 STEU boues activées aération prolongée).

**Tableau 20 :** Rendements d'élimination des micropolluants pour les files eau + boues ( $R_T$ ) des 3 STEU BRM étudiées vs. valeurs du projet AMPERES

	Micropolluants	Projet BRM Agence RMC (3 BRM)			Projet AMPERES (1 BRM)	Projet AMPERES (6 STEU BA)		
		$R_{T\_steu1}$	$R_{T\_steu2}$	$R_{T\_steu3}$	$R_{T\_SE5}$	moy. $R_T$	ET $R_T$	n =
métaux	Li	-3	-2	6	7	-1	11	6
	B	4	NC	7	-1	-4	13	6
	Al	NC	-108	18	100	90	17	6
	Ti	-313	-113	-87	-204	-52	59	6
	V	NC	NC	NC	11	-159	160	4
	Cr	-129	-20	39	-1915	-67	102	6
	Mn	21	-105	12	nd	nd	nd	nd
	Fe	-87	-1441	61	-2430	-205	325	6
	Co	-28	-32	18	-324	-56	82	6
	Ni	-29	-23	58	-193	-11	38	6
	Cu	-98	-8	20	-85	-34	45	6
	Zn	-98	-33	33	-69	-23	47	6
	As	-133	-32	-26	-268	-48	44	6
	Se	NC	NC	NC	-150	-8	16	3
	Rb	7	0	2	-8	-9	9	6
	Sr	-6	4	8	nd	nd	nd	nd
	Mo	-62	-65	14	-260	-27	70	6
	Ag	-1	17	NC	4	-69	94	6
	Cd	NC	NC	NC	-482	-39	44	6
	Sn	-88	NC	14	-230	-40	38	6
	Sb	NC	NC	NC	-243	-116	111	4
Ba	-19	NC	20	-416	-7	21	5	
Pb	-94	-16	16	-128	-53	82	6	
U	-53	-20	33	-170	-26	54	6	

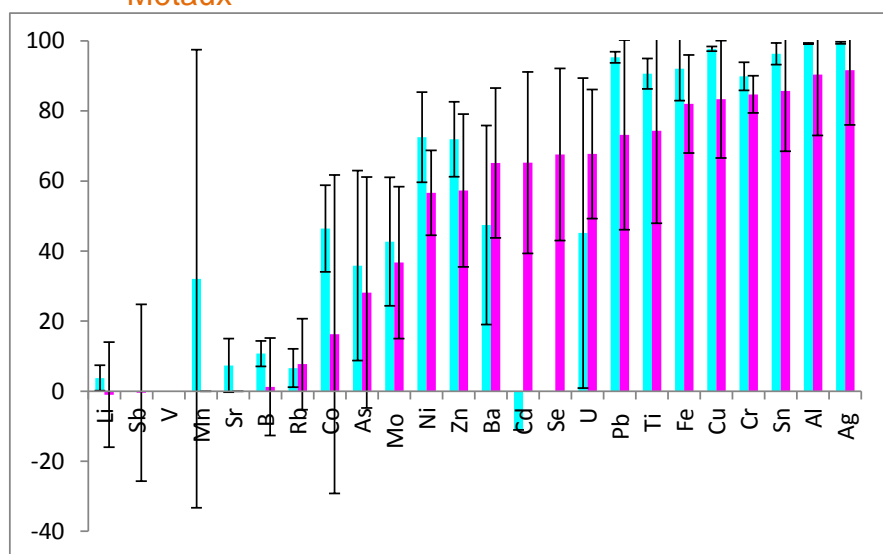
	Micropolluants	Projet BRM Agence RMC (3 BRM)			Projet AMPERES (1 BRM)	Projet AMPERES (6 STEU BA)		
		R <sub>T</sub> _steu1	R <sub>T</sub> _steu2	R <sub>T</sub> _steu3	R <sub>T</sub> _SE5	moy. R <sub>T</sub>	ET R <sub>T</sub>	n =
HAP	naphtalène	NC	NC	NC	88	19	90	2
	phénanthrène	85	57	88	nd	nd	nd	nd
	anthracène	81	60	78	nd	nd	nd	nd
	acénaphylène	NC	66	NC	nd	nd	nd	nd
	acénaphène	88	81	88	nd	nd	nd	nd
	fluorène	83	78	91	nd	nd	nd	nd
	fluoranthène	78	-17	58	91	71	20	4
	pyrène	69	-43	39	nd	nd	nd	nd
	BAA	69	-44	28	nd	nd	nd	nd
	CHRYL +TRIPH	72	-44	25	nd	nd	nd	nd
	benzo(b)fluoranthène	66	-80	-33	nd	65	19	3
	BEP	65	-112	-49	nd	nd	nd	nd
	benzo(a)pyrène	65	-36	NC	nd	nd	nd	nd
	PER	NC	NC	NC	nd	nd	nd	nd
	indeno(1,2,3-cd)pyrène	62	-146	NC	nd	86	1	2
	DacA + DahA	NC	NC	NC	nd	nd	nd	nd
benzo(g,h,i)perylène	65	-148	-75	nd	nd	nd	nd	
alkylphénols	4-NP1EO (Nonylphénols poly-éthoxylates)	92	6	58	95	36	35	6
	4-NP2EO (Nonylphénols poly-éthoxylates)	92	58	91	96	32	81	6
	4-NP (Nonylphénols)	72	-6	78	77	76	21	6
	4-t-OP (Octylphénols)	NC	-30	53	98	46	69	6
	acides alkylphénol-polyéthoxy-phénoxyacétiques	NC	NC	NC	-46	-409	877	6
pesticides	chlorpyrifos	NC	NC	NC	86	7	0	1
	chlorpyrifos méthyl	NC	NC	NC	nd	nd	nd	nd
	simazine	NC	NC	NC	nd	-194	313	4
	atrazine	NC	NC	NC	nd	-33	113	6
	isoproturon	NC	NC	NC	nd	-161	305	3
	diuron	45	-49	-29	46	19	26	6
bêtabloquants	acébutolol	86	55	95	95	91	6	6
	aténolol	87	40	NC	87	58	26	6
	bêtaxolol	NC	86	NC	95	93	1	2
	bisoprolol	86	94	78	94	76	16	6
	métoprolol	NC	NC	52	83	64	31	6
	nadolol	NC	NC	NC	97	89	4	5
	oxprénolol	NC	NC	NC	-44	-27	0	1
	propranolol	79	-9	29	24	16	18	5
	sotalol	39	36	38	24	12	9	6
timolol	NC	NC	NC	-180	35	0	1	
antibiotiques	sulfaméthoxazole	65	57	69	84	50	20	6
	roxithromycine	NC	31	76	47	35	20	6

	Micropolluants	Projet BRM Agence RMC (3 BRM)			Projet AMPERES (1 BRM)	Projet AMPERES (6 STEU BA)		
		R <sub>T</sub> _steu1	R <sub>T</sub> _steu2	R <sub>T</sub> _steu3	R <sub>T</sub> _SE5	moy. R <sub>T</sub>	ET R <sub>T</sub>	n =
pharmaceutiques	caféine	99	97	100	99	93	8	6
	carbamazépine	-38	-13	-24	-24	-2	21	6
	diazépam	NC	NC	NC	82	-13	14	2
	nordiazépam	NC	NC	NC	-11	-19	23	6
	amitriptyline	NC	88	-1	74	4	89	6
	doxépine	NC	NC	NC	nd	-33	116	4
	imipramine	NC	NC	NC	nd	93	5	3
	ibuprofène	NC	NC	NC	100	97	3	6
	paracétamol	100	100	100	100	98	3	6
	ketoprofène	NC	91	98	97	81	24	6
	naproxène	NC	92	96	86	83	19	6
	aspirine	NC	98	100	100	97	6	6
	diclofénac	21	41	47	57	4	31	5
	gemfibrozil	NC	56	NC	100	82	13	6
	clenbutérol	NC	NC	NC	nd	85		1
	salbutamol	NC	NC	NC	86	27	13	5
	terbutaline	NC	NC	NC	55	20	45	2
	théophylline	99	96	99	99	97	3	6
	alprazolam	NC	NC	NC	nd	nd	nd	nd
	bromazépam	NC	NC	NC	88	68	40	6
fluoxétine	NC	48	32	63	-42	95	5	
hormones	estrone (E1)	73	48	NC	90	85	13	6
	17β-estradiol (Eb2)	NC	NC	NC	98	90	9	6
	éthinyloestradiol (EE2)	NC	NC	NC	nd	nd	nd	nd
	estriol (E3)	NC	NC	NC	100	95	10	6
	17α-estradiol (Ea2)	NC	NC	NC	nd	-3759	5444	2

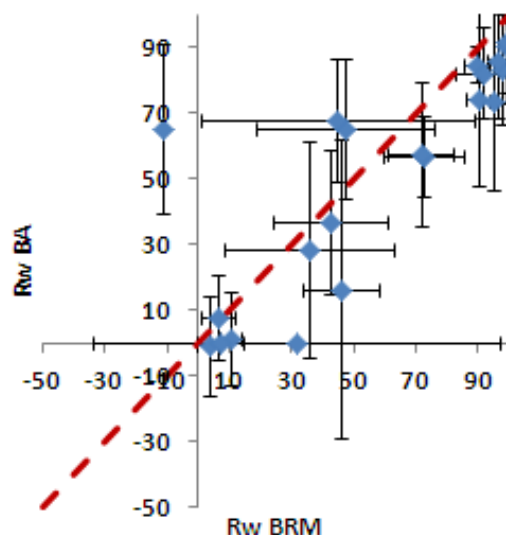
## ANNEXE 6 : Comparaison (par famille de micropolluants) des rendements $R_w$ obtenus en BRM et en boues activées aération prolongée

Les figures ci-dessous représentent les valeurs moyennes et écarts-type associés pour les rendements d'élimination de la file eau ( $R_w$ ) des BRM étudiés (ce projet) et pour des boues activées aération prolongée (Projet AMPERES).

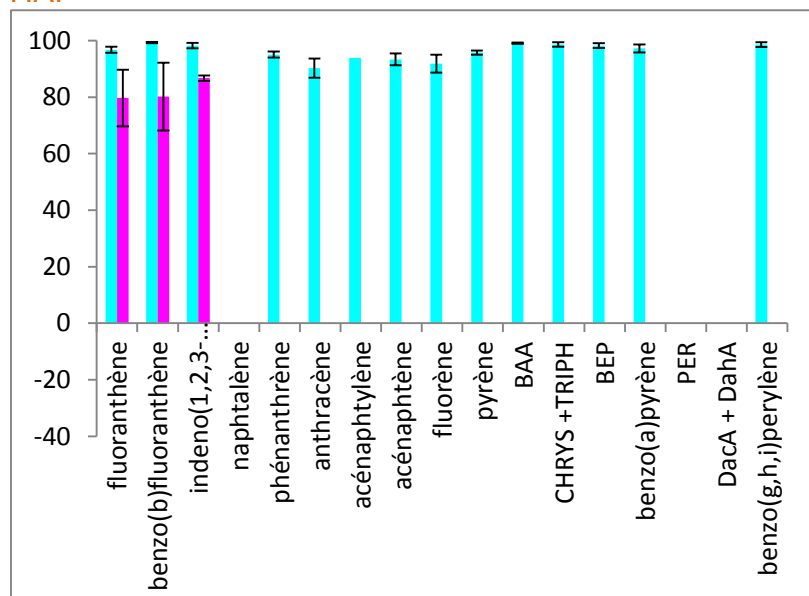
### Métaux



(■)  $R_w$  BRM ; (■)  $R_w$  boues activées aération prolongée

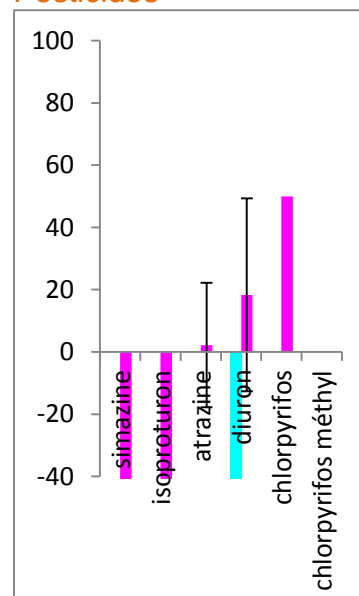


### HAP

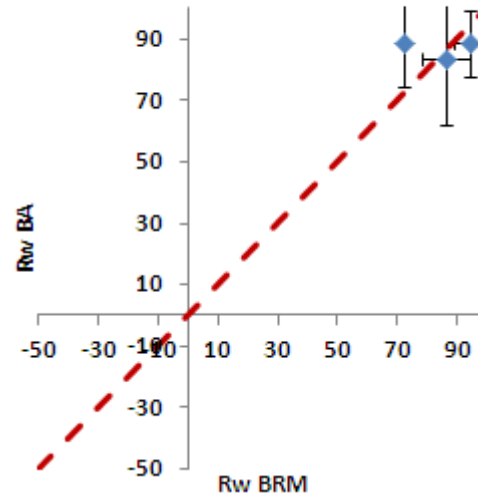
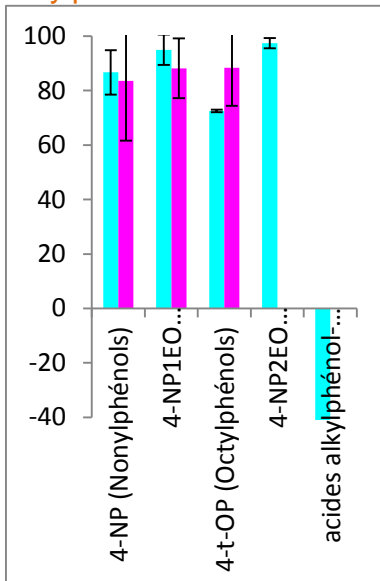


(■)  $R_w$  BRM ; (■)  $R_w$  boues activées aération prolongée

### Pesticides

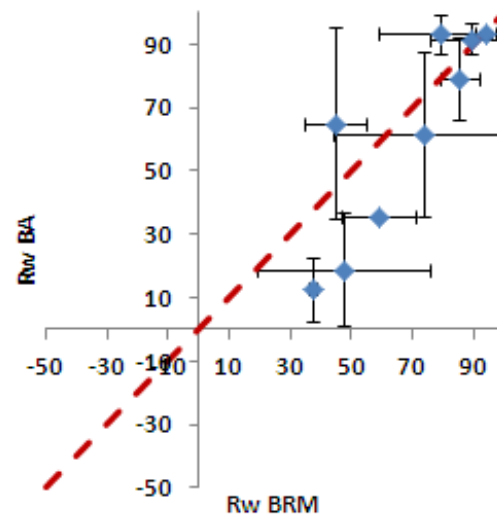
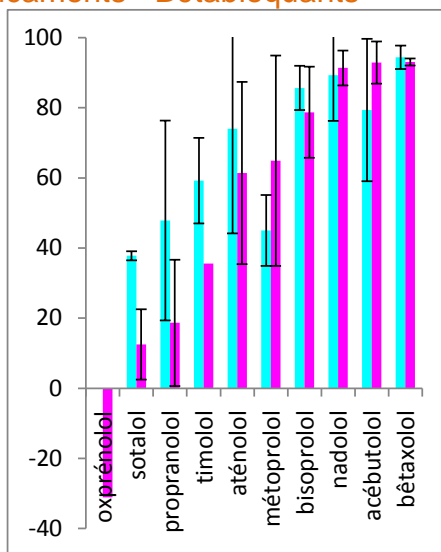


## Alkylphénols



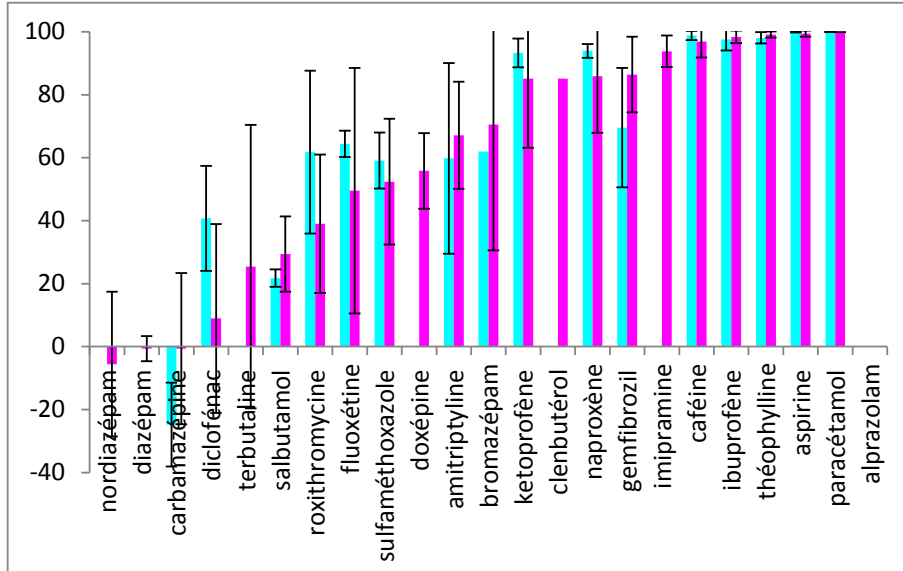
(■) Rw BRM ; (■) Rw boues activées aération prolongée

## Médicaments - Bêta-bloquants

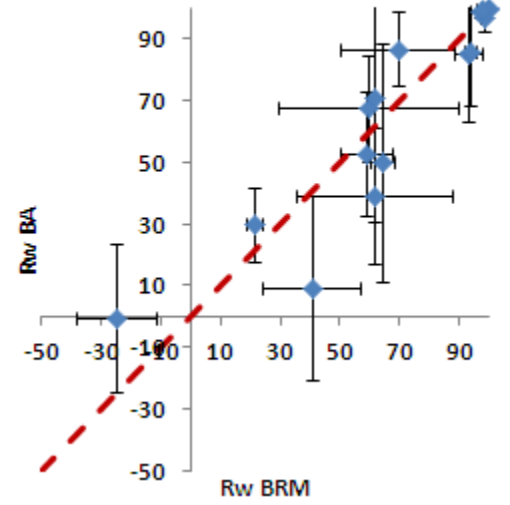


(■) Rw BRM ; (■) Rw boues activées aération prolongée

## Autres médicaments



■ R<sub>w</sub> BRM ; 
 ■ R<sub>w</sub> boues activées aération prolongée



## ANNEXE 7 : Evolution des concentrations en micropolluants et paramètres majeurs en réacteurs fermés dopés (pilote)

Les points des graphiques ci-dessous représentent les concentrations mesurées par les laboratoires dans les échantillons prélevés dans le pilote installé sur les STEU\_2 et 3 (Cf. 2.2.2). Les instants de prélèvements sont répartis dans le temps comme décrit dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Instants de prélèvements des échantillons au sein des pilotes

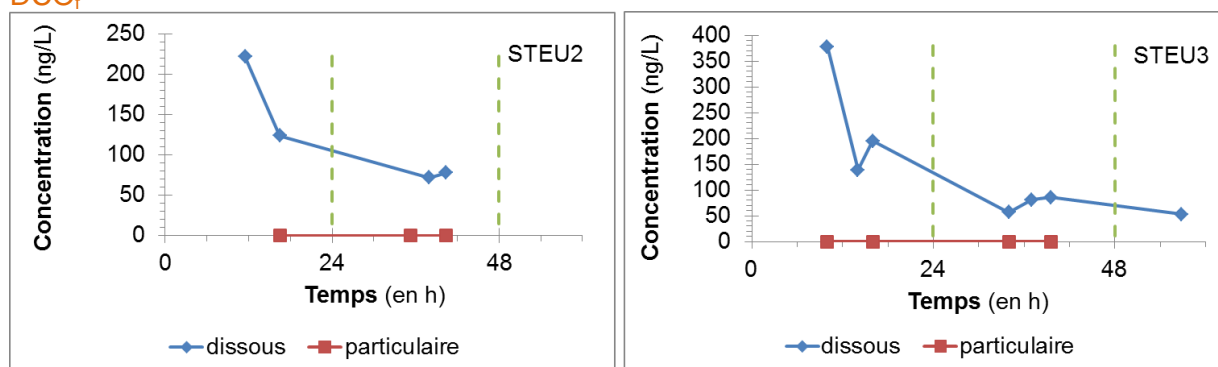
	STEU_1	STEU_2	STEU_3
<b>J1</b> (pas d'échantillon prélevé)	-	-	-
<b>J2</b> (3 éch. prélevés)	-	t = <b>11,5</b> ; 14,17 ; <b>16,5</b>	t = <b>10</b> ; 14 ; <b>16</b>
<b>J3</b> (3 éch. prélevés)	-	t = <b>35,33</b> ; 38,0 ; <b>40,33</b>	t = <b>34</b> ; 37 ; <b>39,5</b>
<b>J4</b> (1 éch. prélevé)	-	t = 58	t = 56,83

t en h

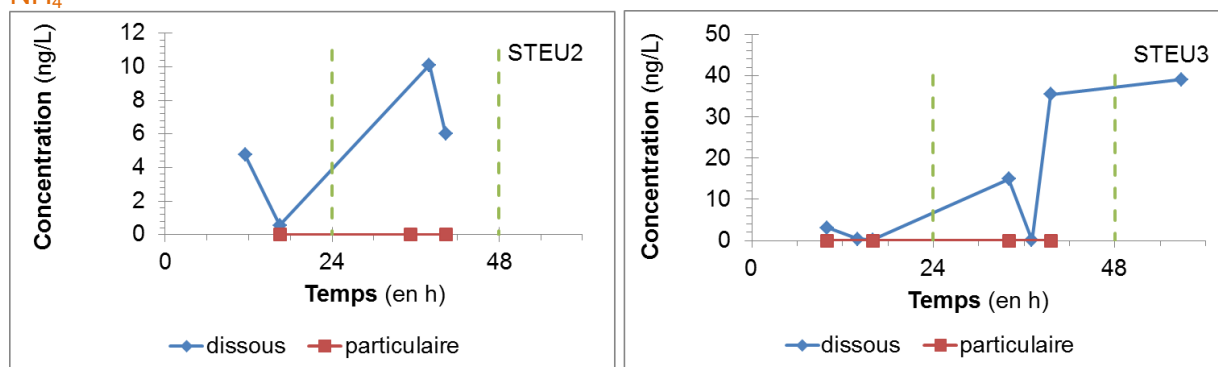
Note : Les instants indiqués en gras correspondent à l'analyse de micropolluants dans les phases dissoute et solide. Sinon, analyse de micropolluants dans la phase dissoute seulement.

### Evolution des paramètres majeurs dans les pilotes

#### DCO<sub>f</sub>

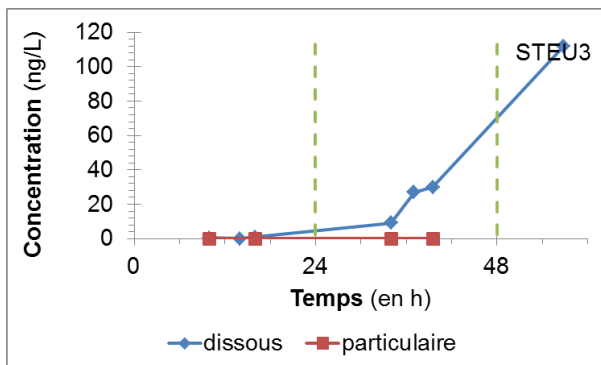
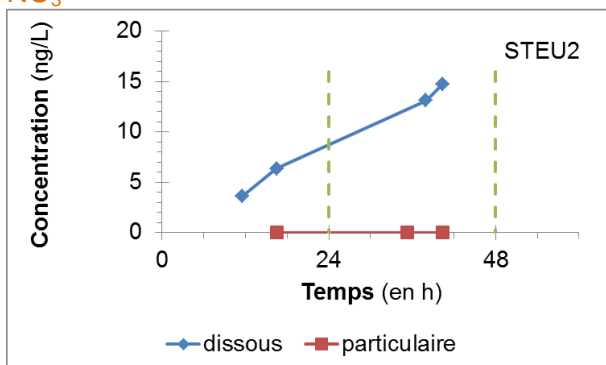


#### NH<sub>4</sub>

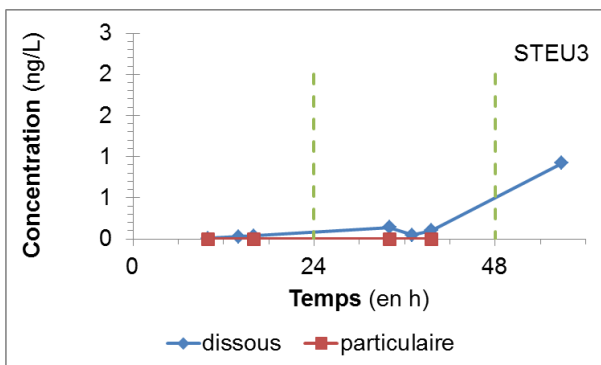
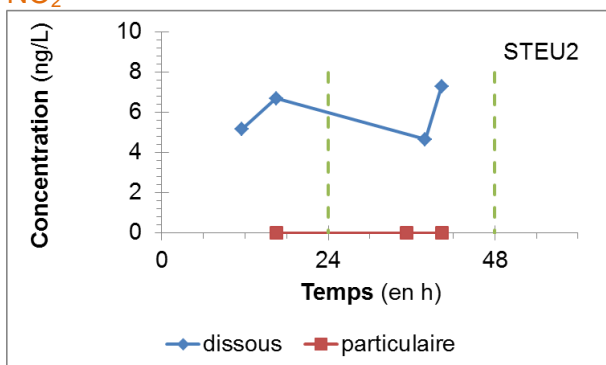




### NO<sub>3</sub>



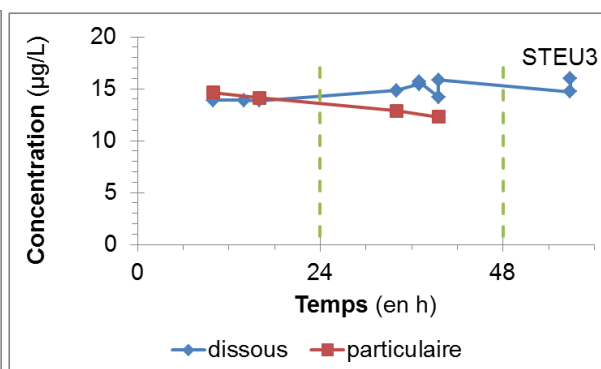
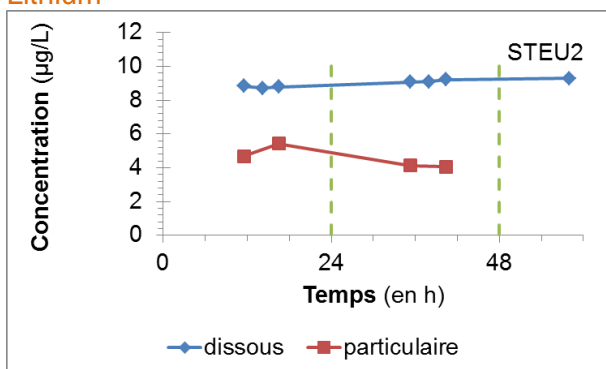
### NO<sub>2</sub>



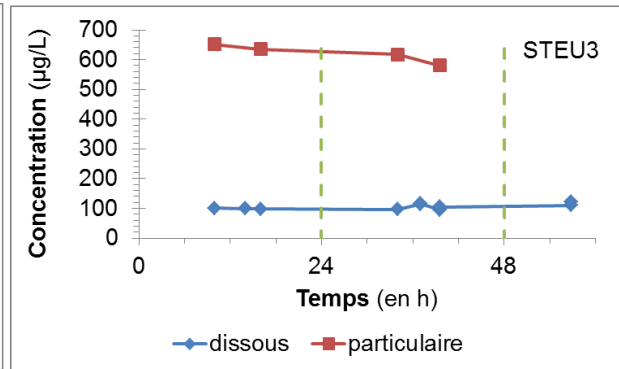
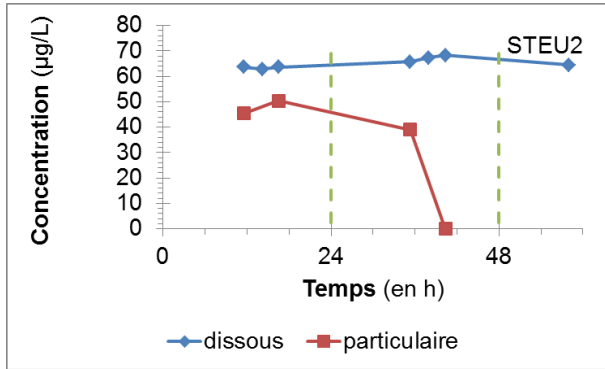
## Evolution des micropolluants dans les pilotes

- Métaux

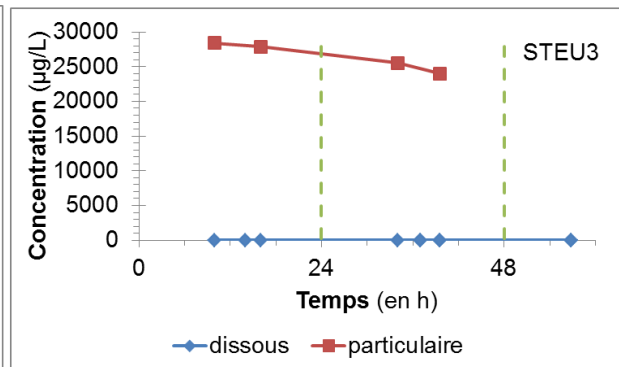
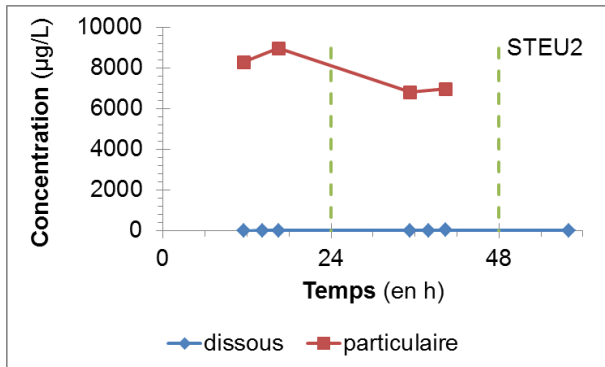
### Lithium



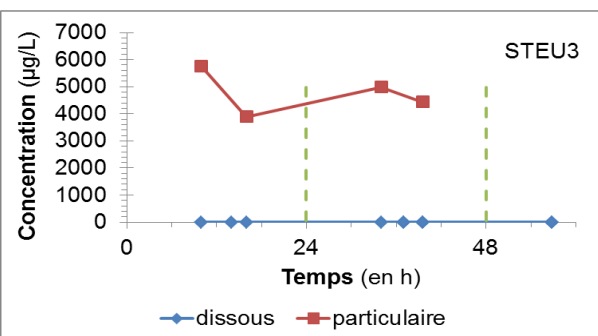
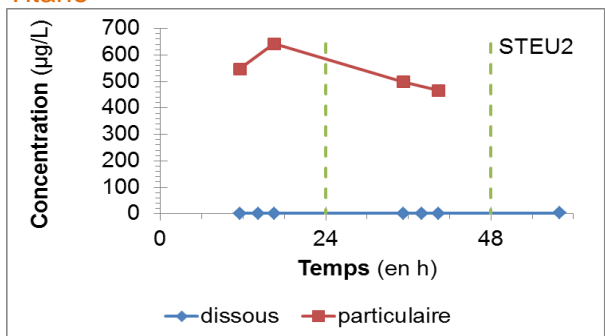
### Bore



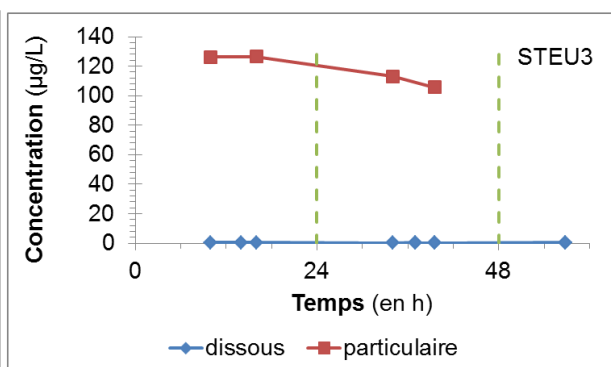
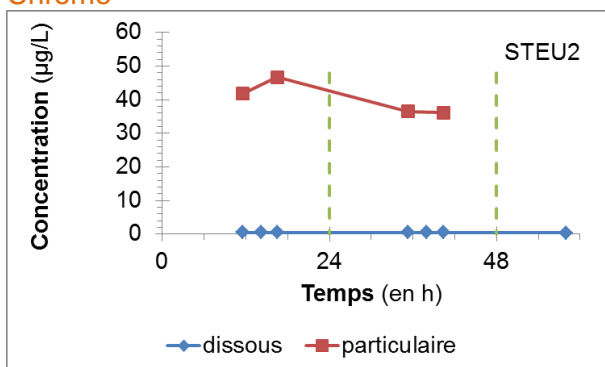
### Aluminium



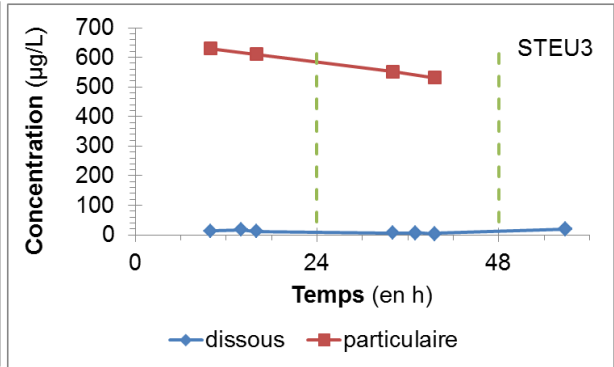
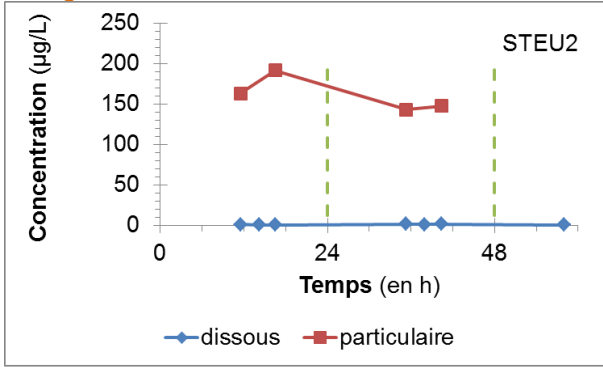
### Titane



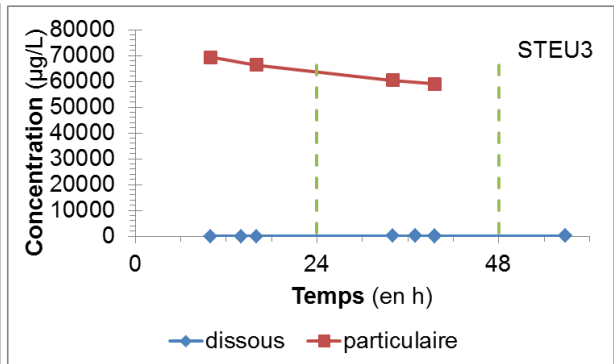
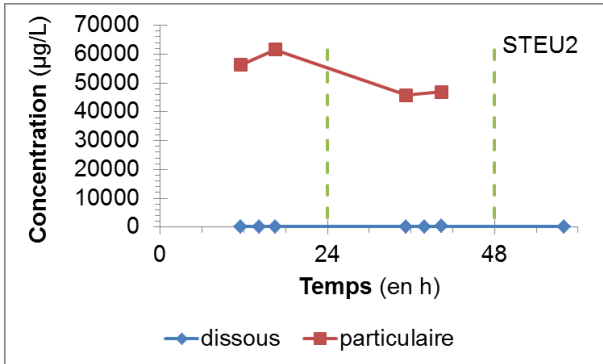
### Chrome



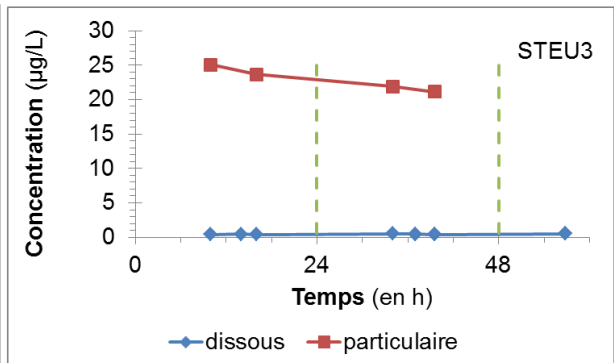
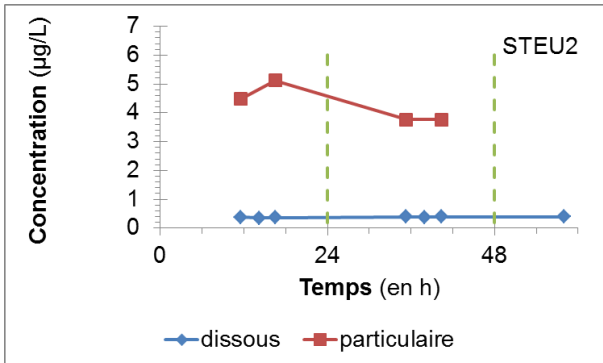
### Manganèse



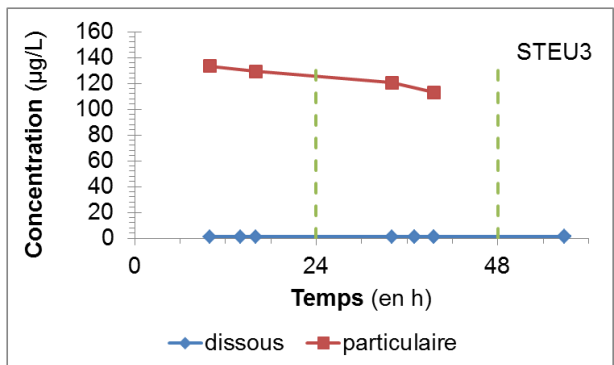
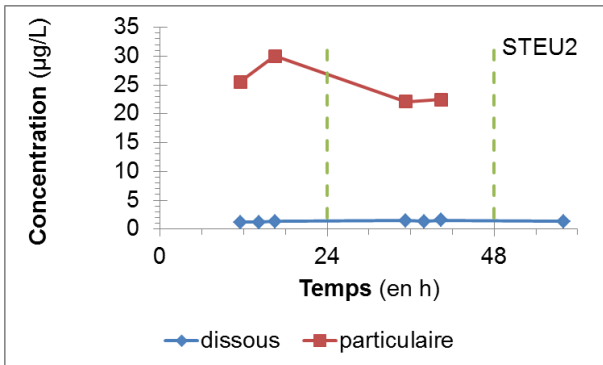
### Fer



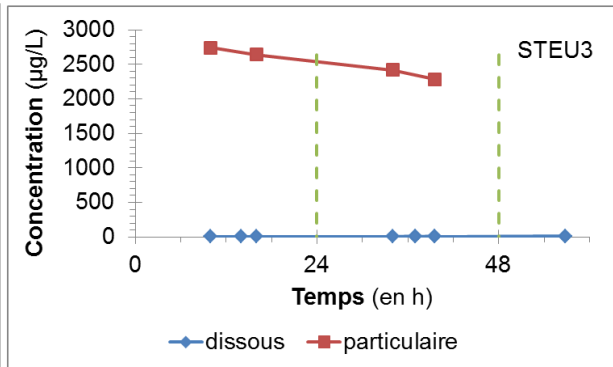
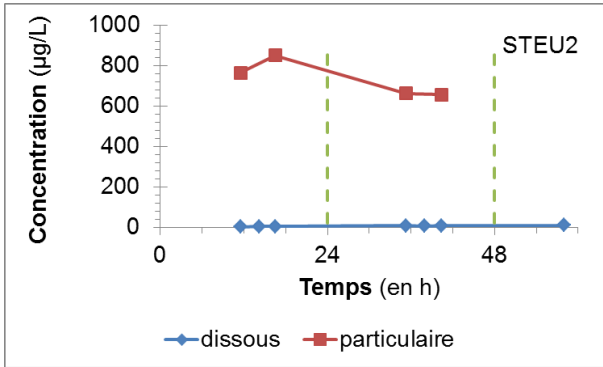
### Cobalt



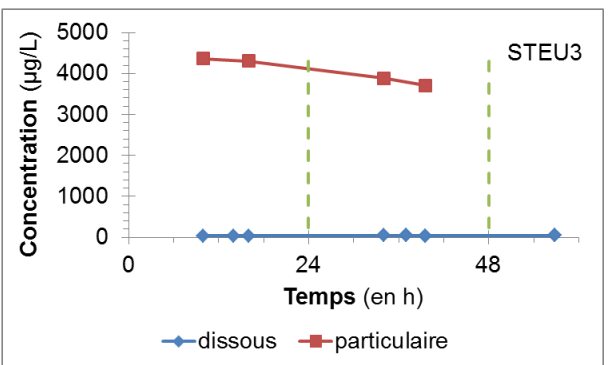
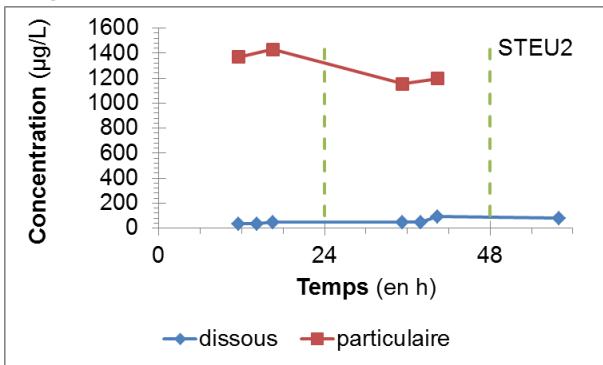
### Nickel



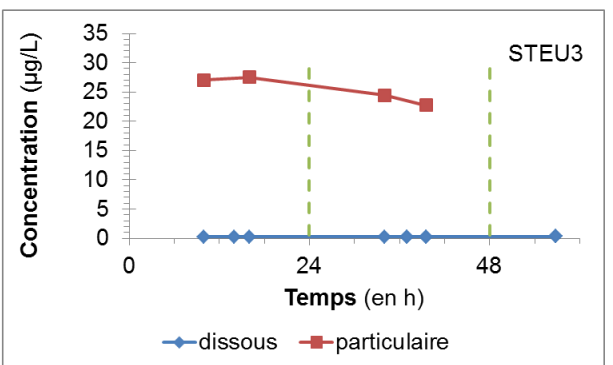
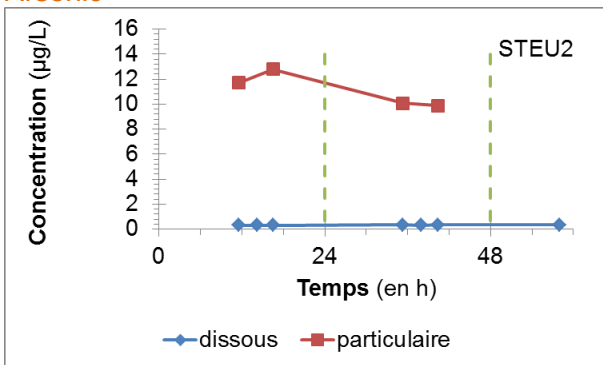
### Cuivre



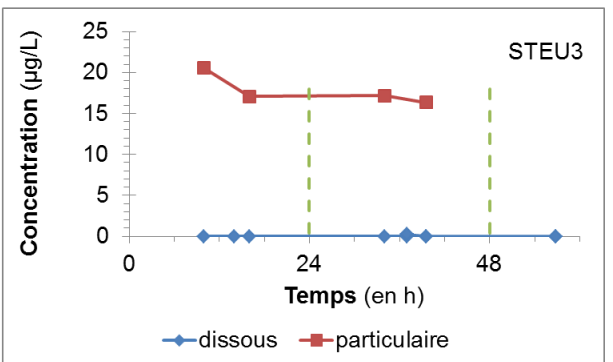
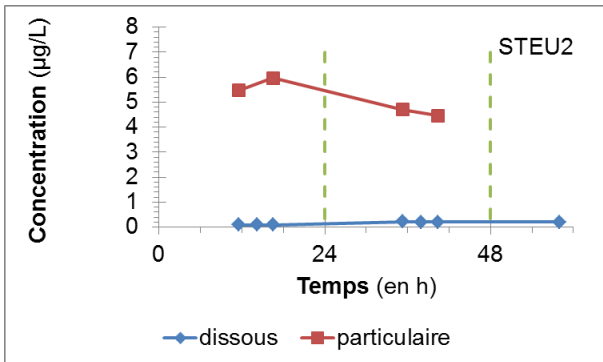
### Zinc



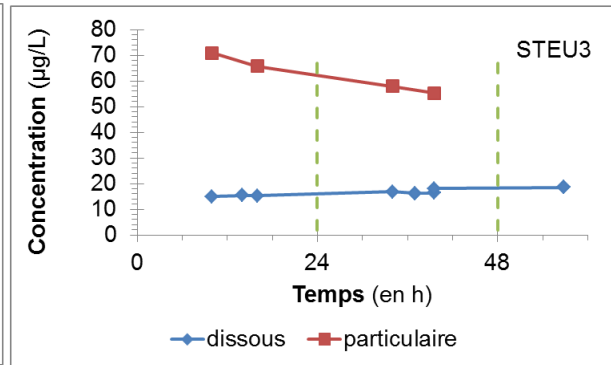
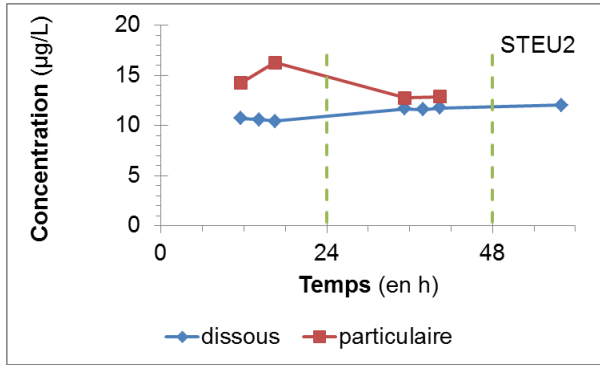
### Arsenic



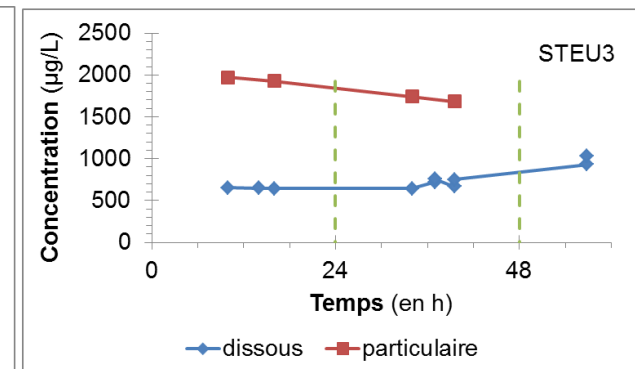
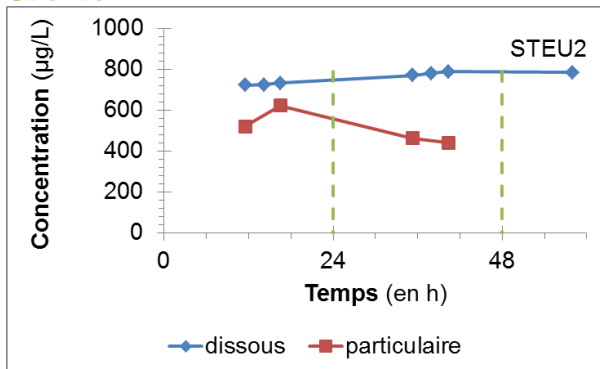
### Sélénium



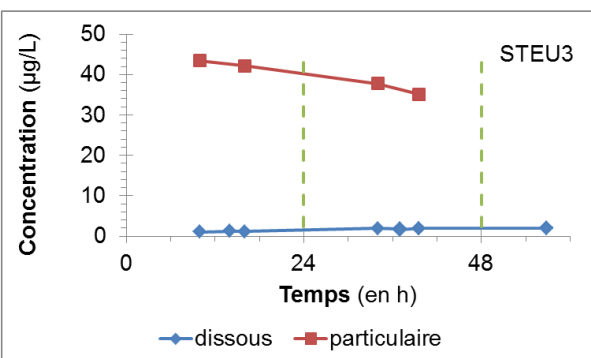
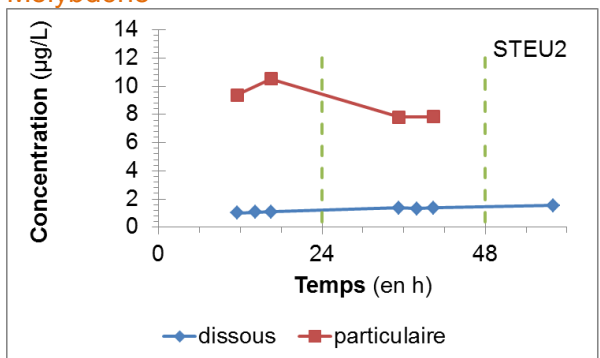
### Rubidium



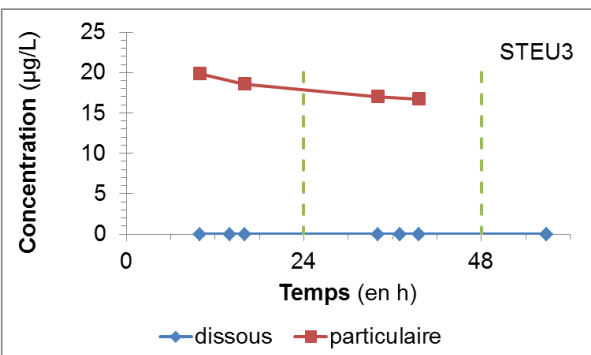
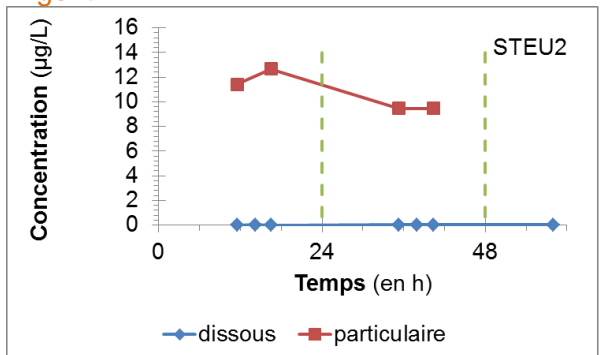
### Strontium



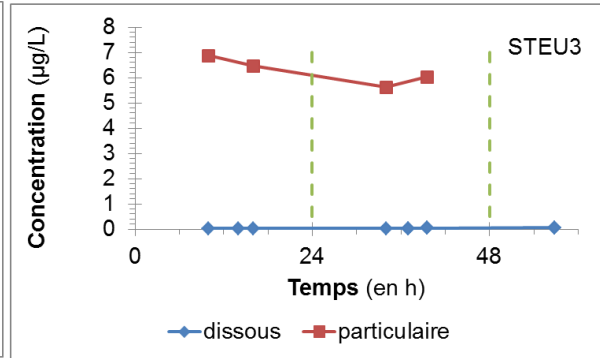
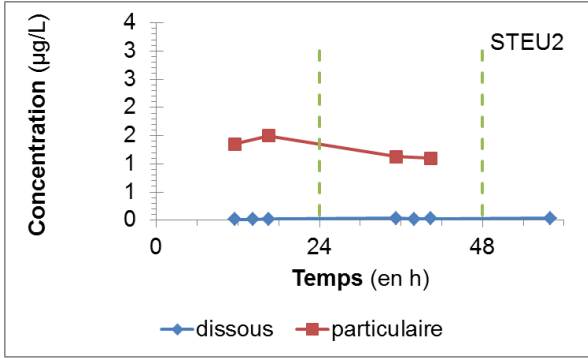
### Molybdène



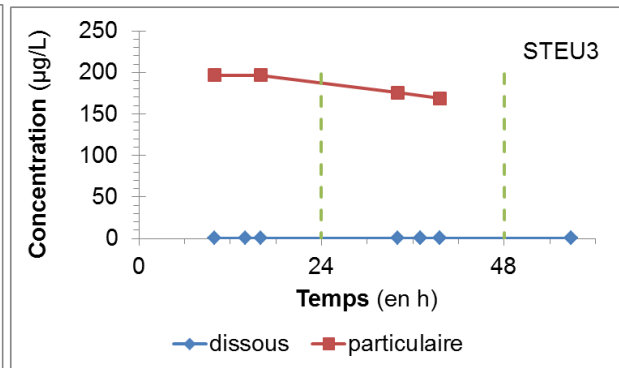
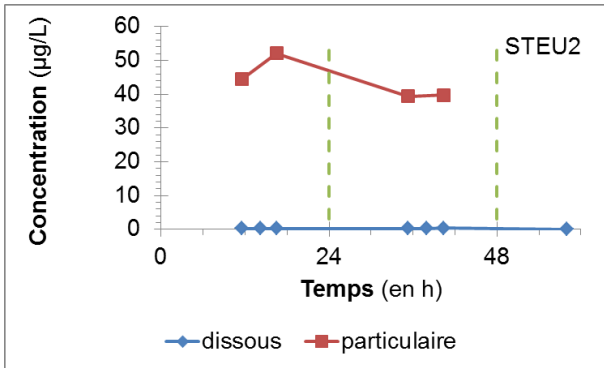
### Argent



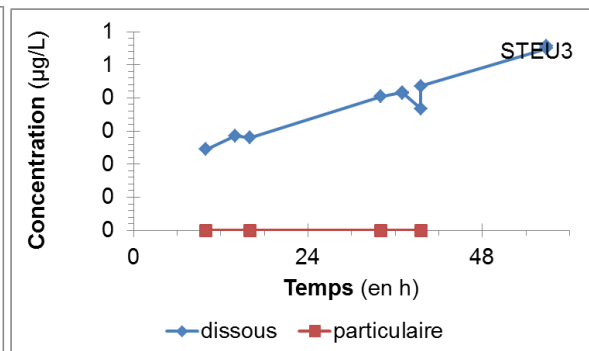
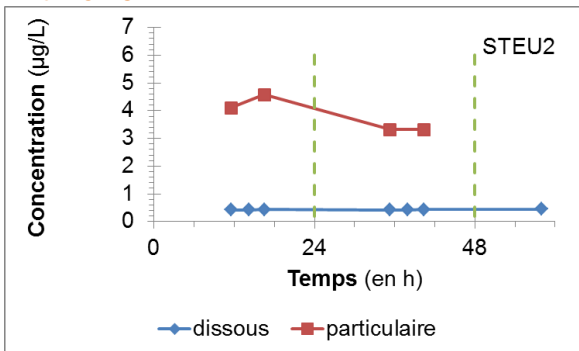
### Cadmium



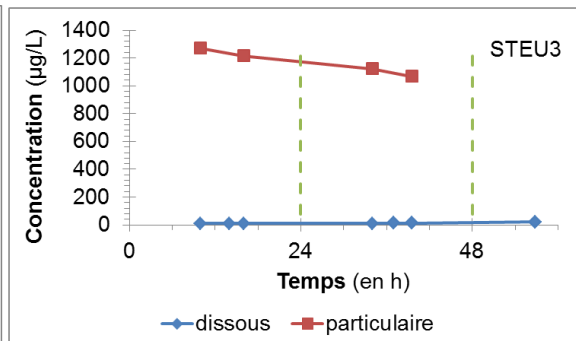
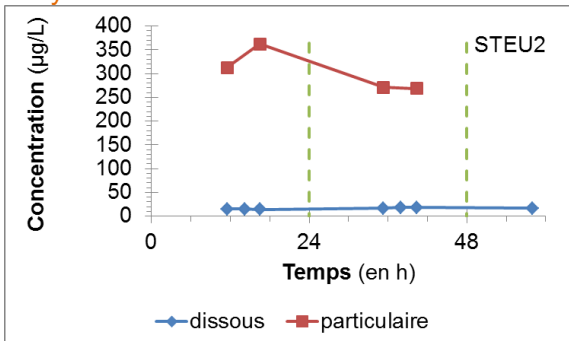
### Etain



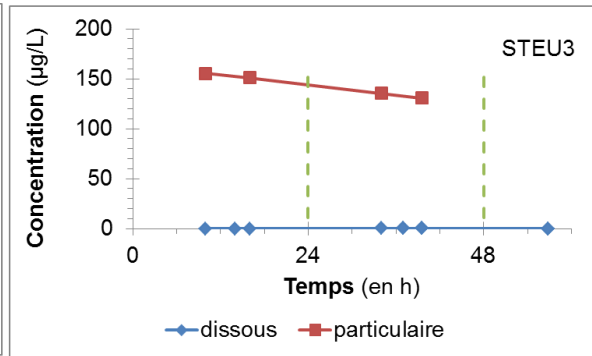
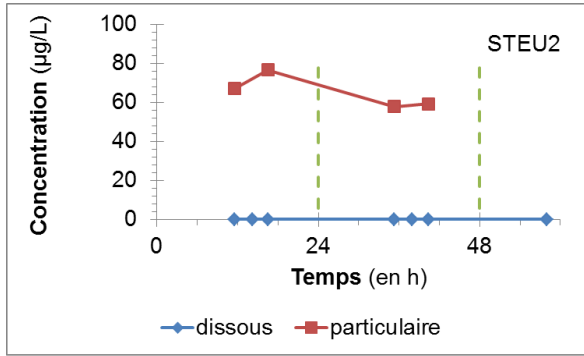
### Antimoine



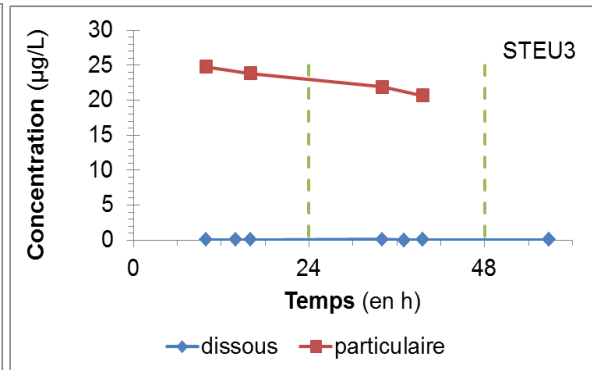
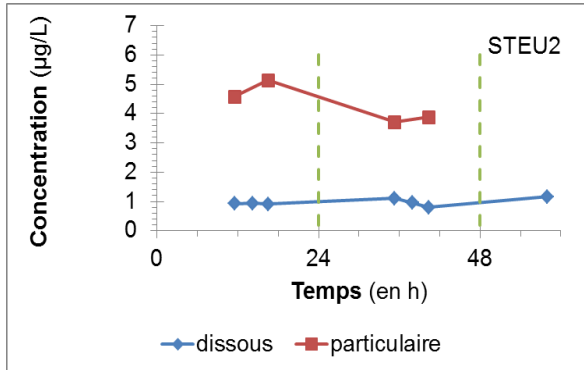
### Baryum



## Plomb

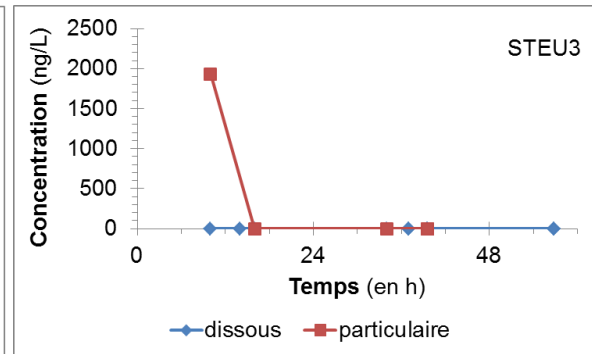
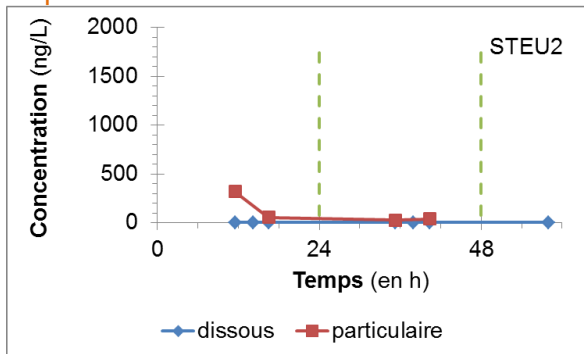


## Uranium

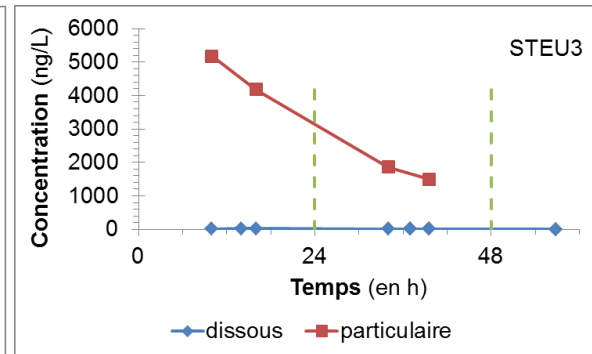
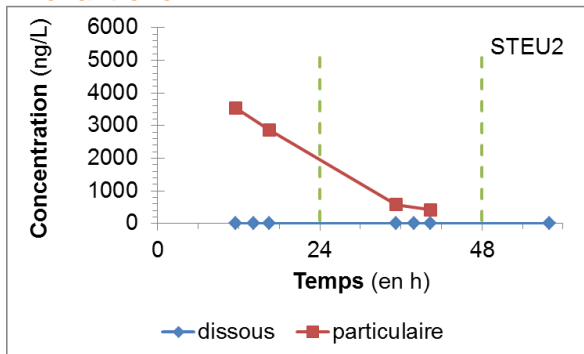


## ■ HAP

### Naphtalène

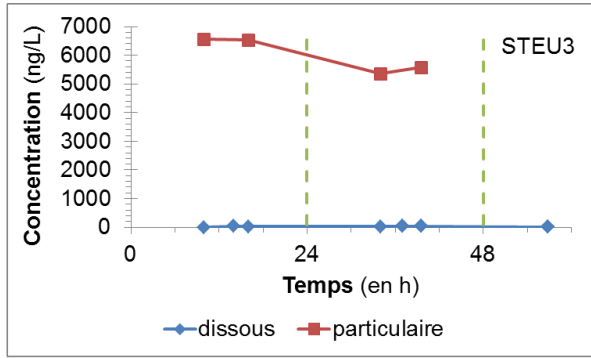
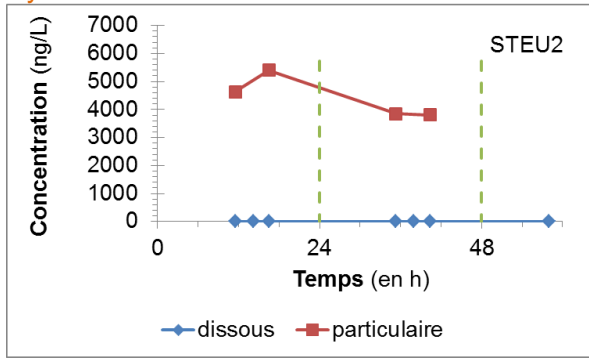


### Phénantrène



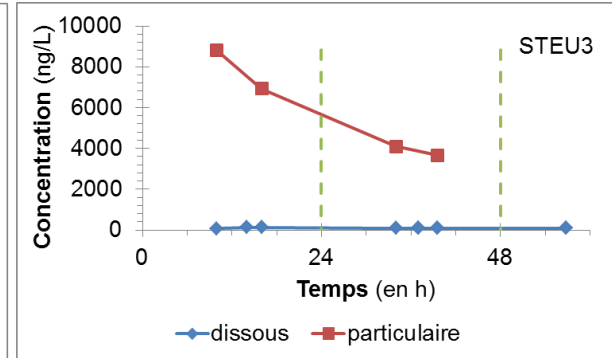
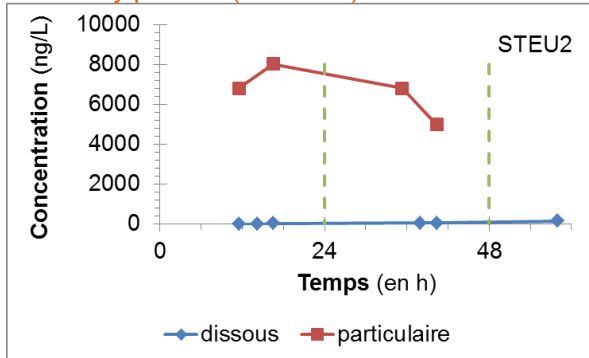


## Pyrène

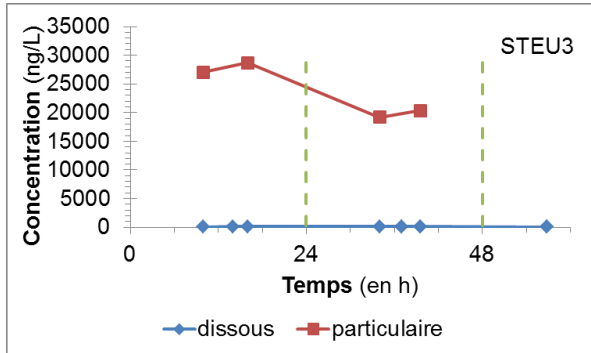
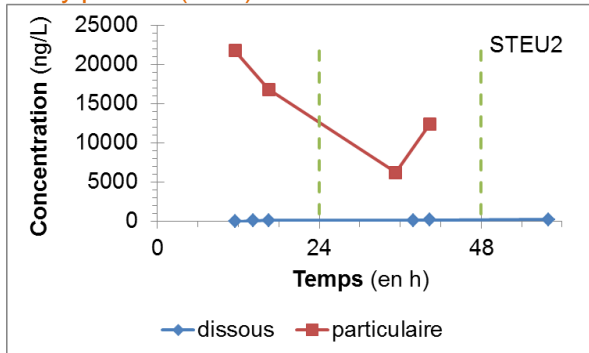


### Alkylphénols

#### 4 ter octylphénol (4-ter OP)

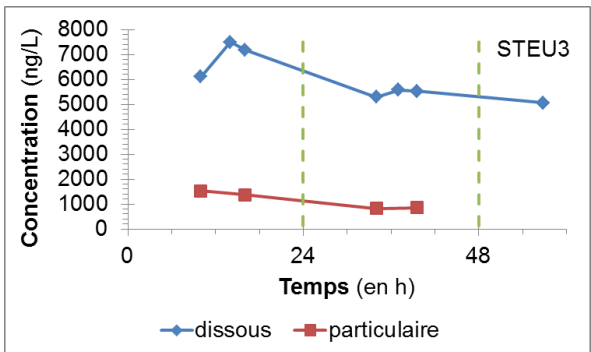
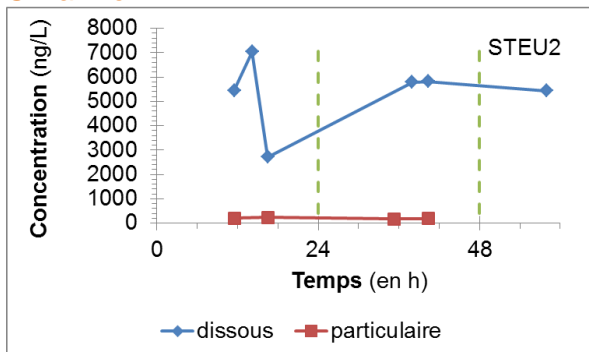


#### Nonylphénol (4NP)

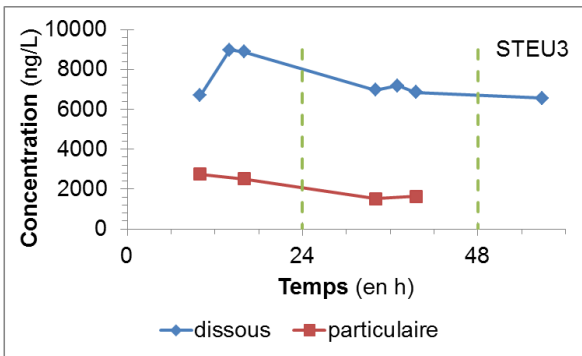
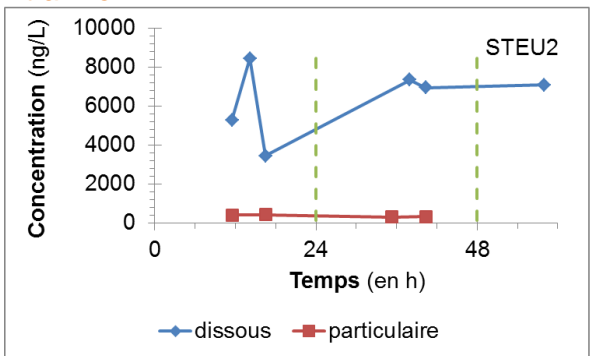


### Pesticides

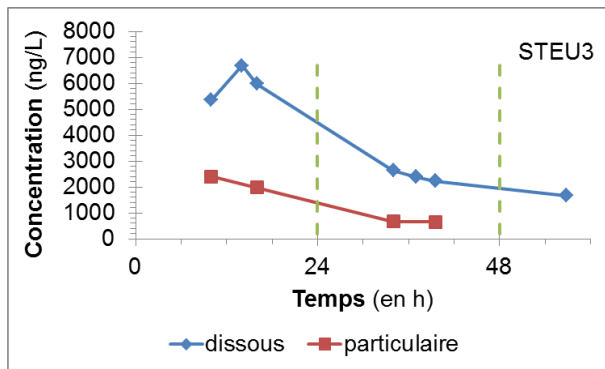
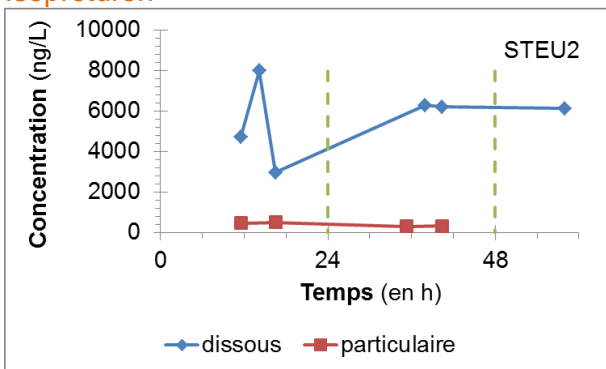
#### Simazine



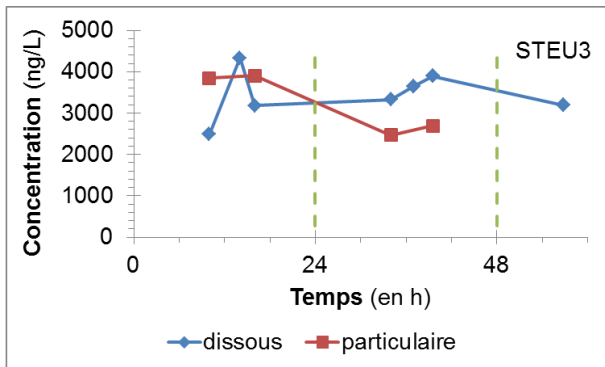
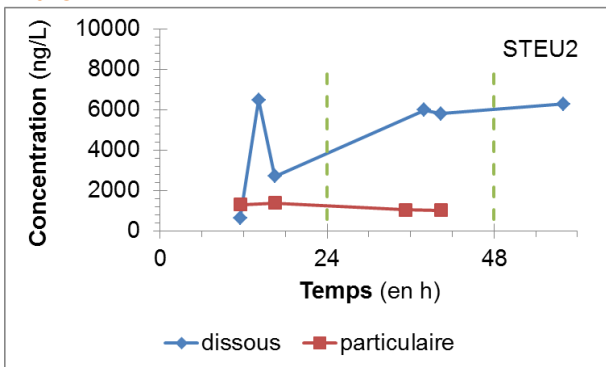
### Atrazine



### Isoproturon

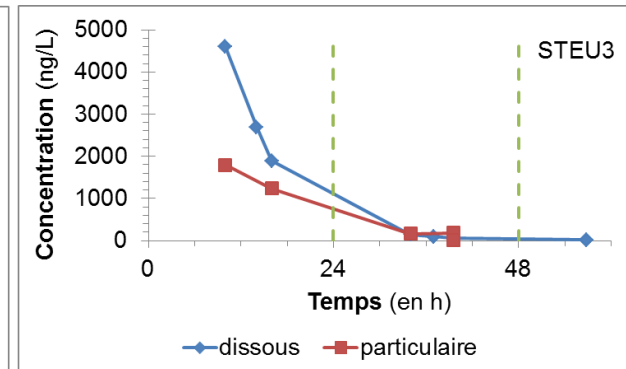
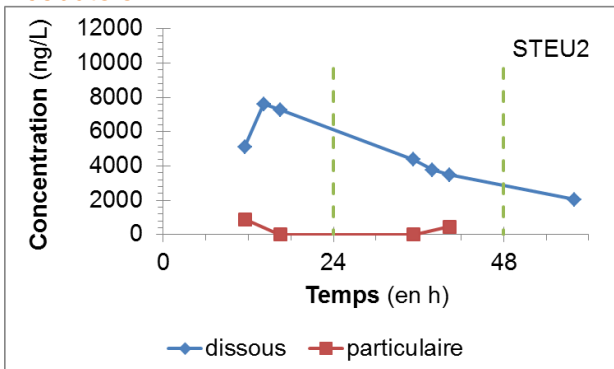


### Diuron

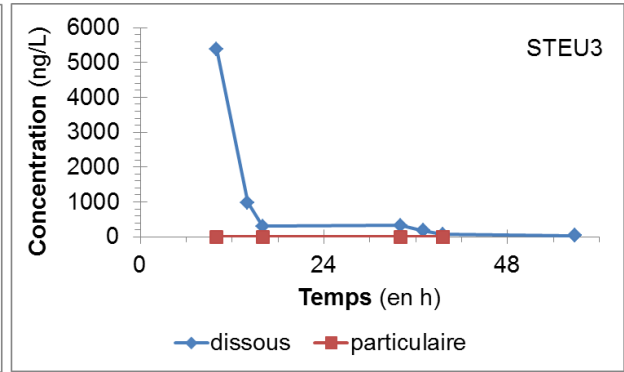
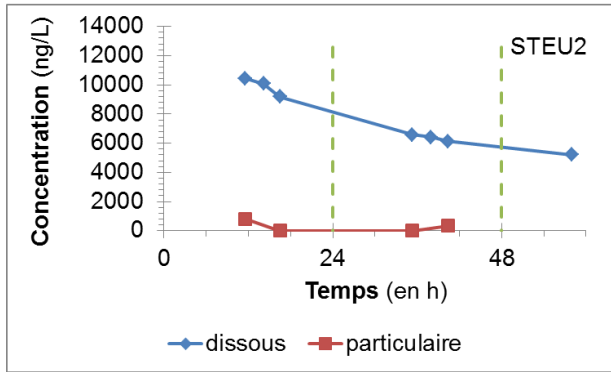


- Médicaments

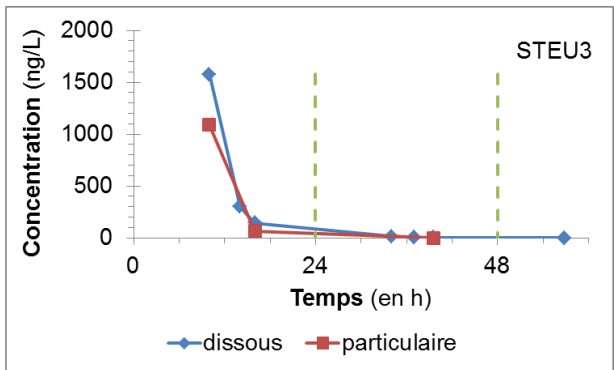
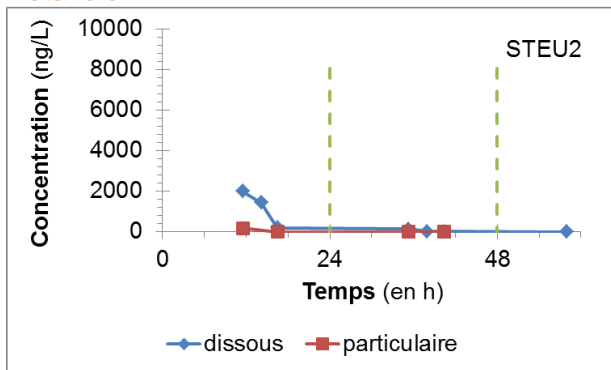
### Acébutolol



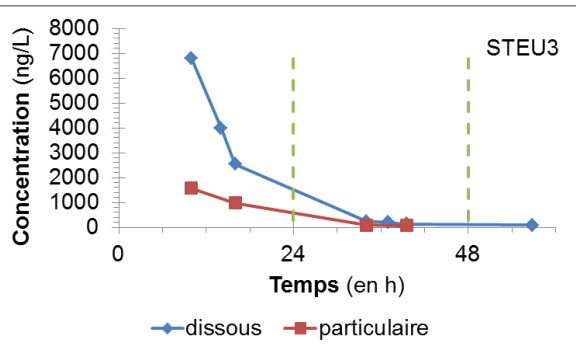
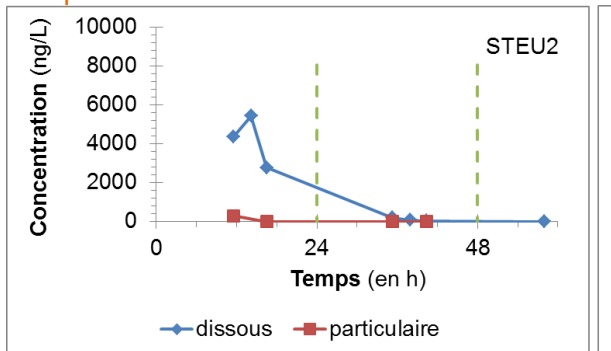
### Aténolol



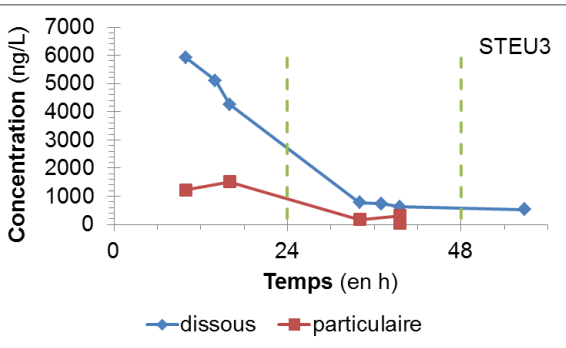
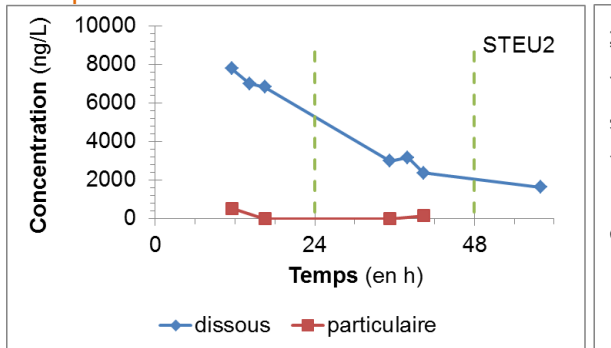
### Bêtaxolol



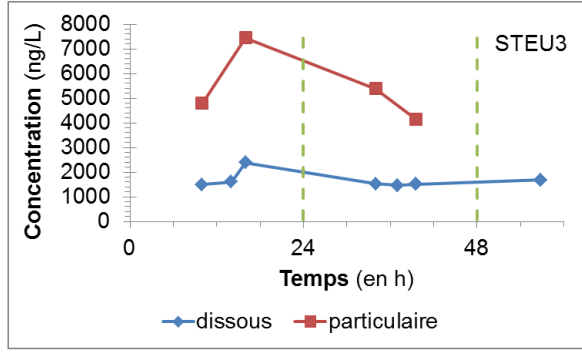
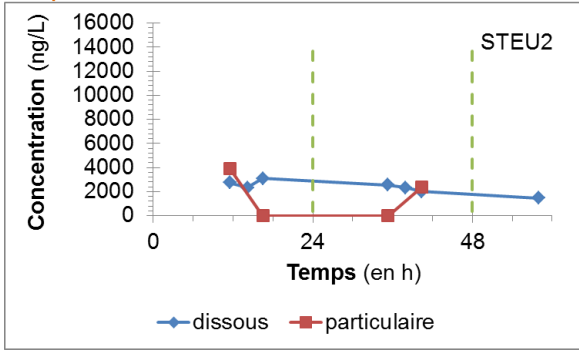
### Bisoprolol



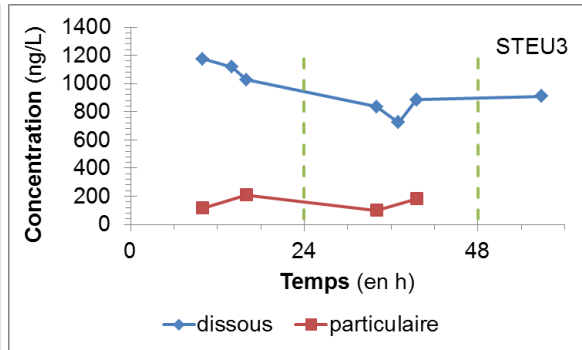
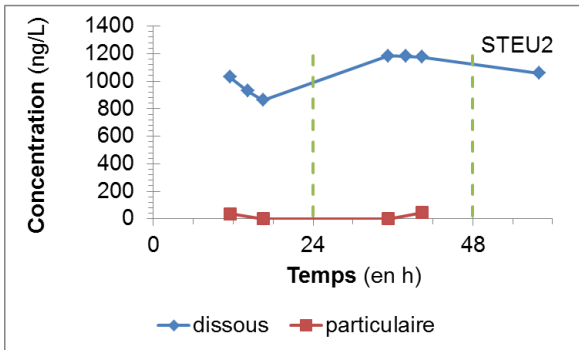
### Métoprolol



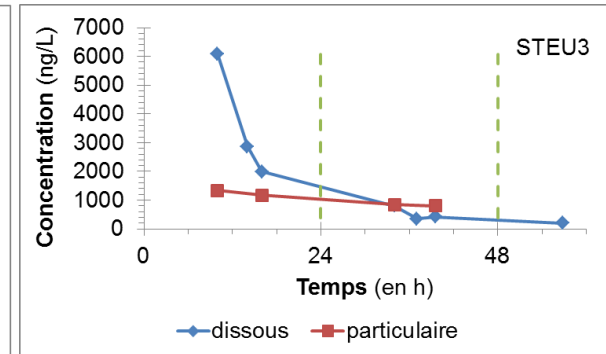
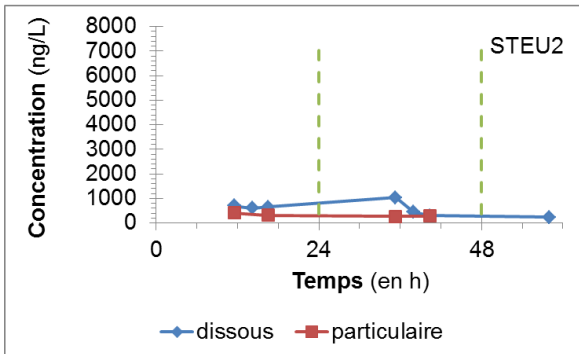
### Propranolol



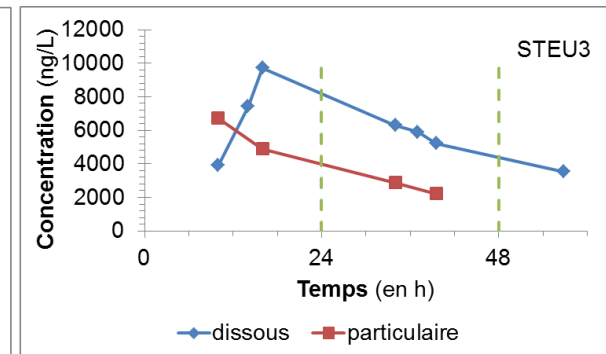
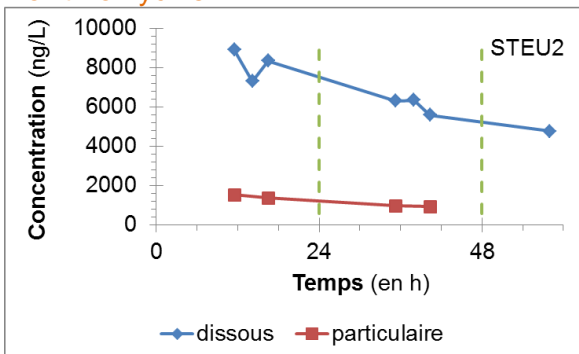
### Sotalol



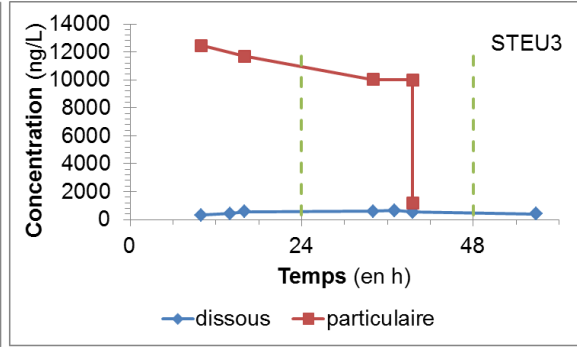
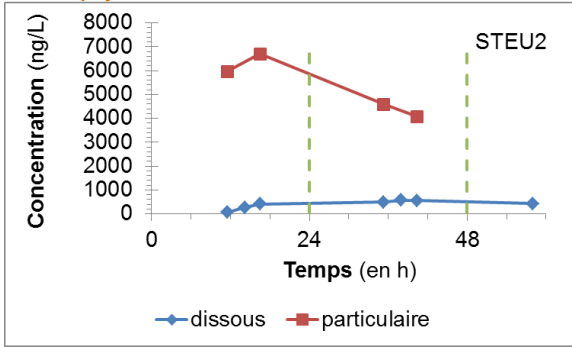
### Sulfaméthoxazole



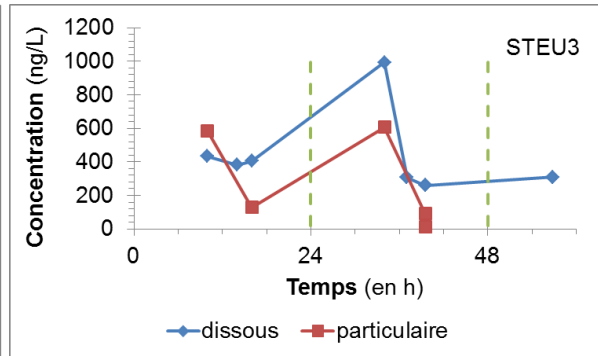
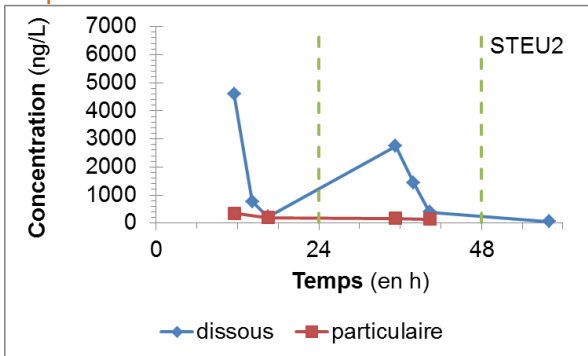
### Roxithromycine



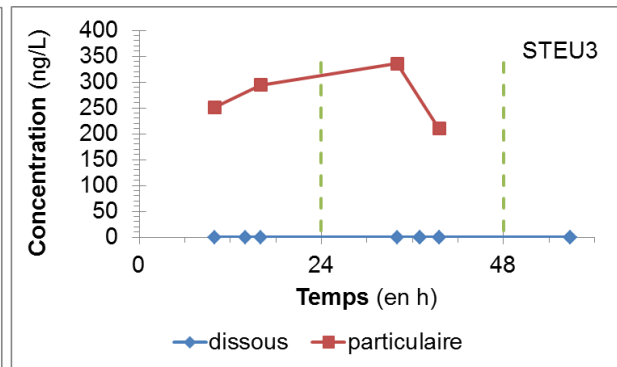
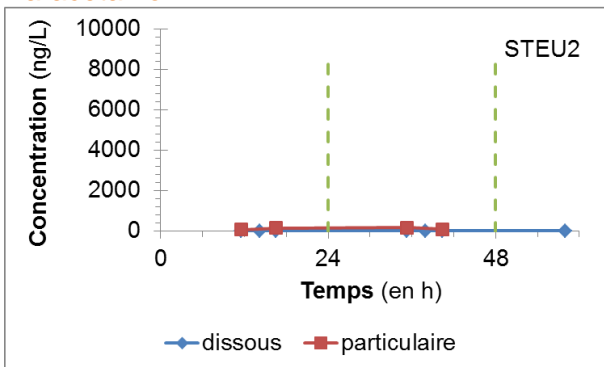
### Amitriptyline



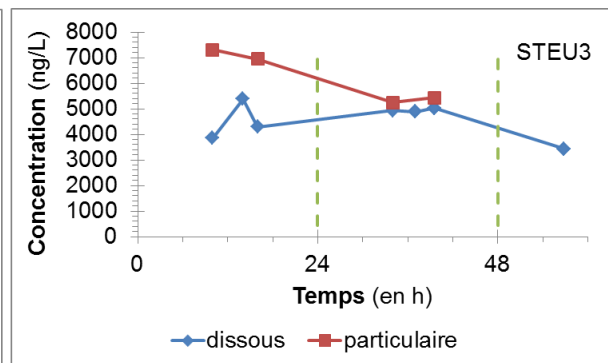
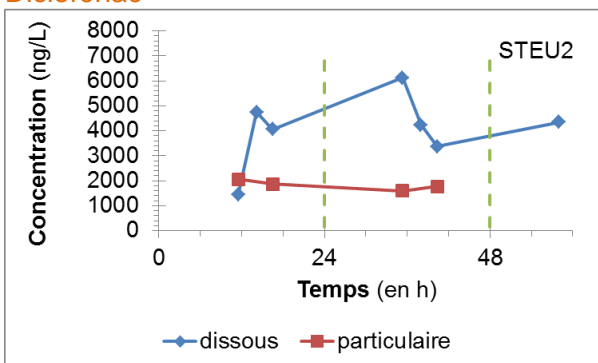
### Ibuprofène



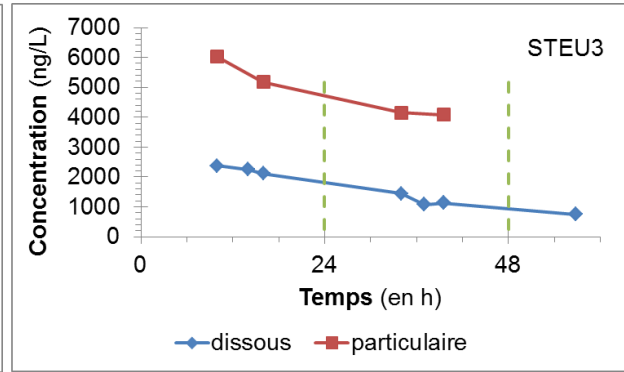
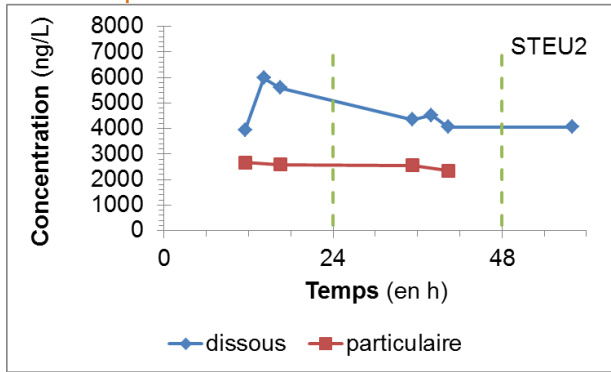
### Paracétamol



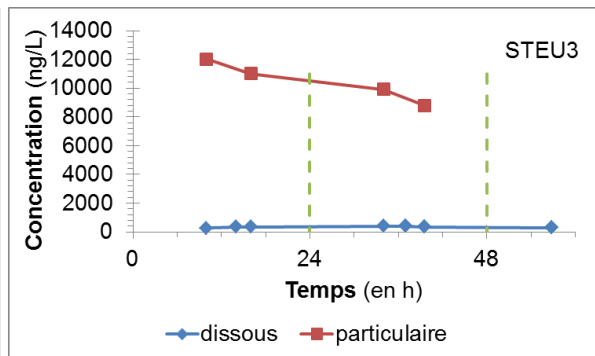
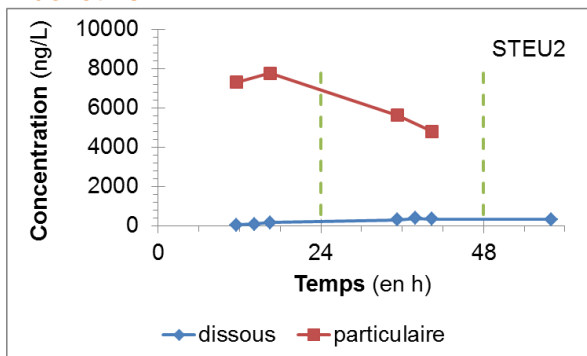
### Diclofénac



## Bromazépan



## Fluoxétine



## ANNEXE 8 : Modélisation du comportement des paramètres majeurs et des micropolluants en BRM

### Equations

Tableau 22 : Matrice de Petersen (ASM1-BRM-MIP)

Biodégradation en		$S_{mp}$	$X_{mp}$	Vitesse du processus (g/m <sup>3</sup> /j)
Aérobie	Présence substrat C et N	-1		$k_{S,C-N,ox} * S_{mp} * MES * \left(\frac{S_O}{S_O + K_{OH}}\right) * \left(\frac{S_S}{S_S + K1}\right)$
	Présence substrat N	-1		$k_{S,N,ox} * S_{mp} * MES * \left(\frac{S_O}{S_O + K_{OH}}\right) * \left(\frac{S_{nh}}{S_{nh} + K_{NH}}\right) * \left(\frac{K1}{K1 + S_S}\right)$
	Absence de substrat biodégradable	-1		$k_{S,endo,ox} * S_{mp} * MES * \left(\frac{S_O}{S_O + K_{OH}}\right) * \left(\frac{K1}{K1 + S_S}\right) * \left(\frac{K2}{K2 + S_{nh}}\right)$
Anoxie	Présence substrat C et N	-1		$k_{S,C-N,ax} * S_{mp} * MES * \left(\frac{S_{no}}{S_{no} + K_{NO}}\right) * \left(\frac{S_S}{S_S + K1}\right) * \left(\frac{K_{OH}}{S_O + K_{OH}}\right)$
	Présence substrat N	-1		$k_{S,N,ax} * S_{mp} * MES * \left(\frac{S_{no}}{S_{no} + K_{NO}}\right) * \left(\frac{S_{nh}}{S_{nh} + K_{NH}}\right) * \left(\frac{K_{OH}}{S_O + K_{OH}}\right) * \left(\frac{K1}{S_S + K1}\right)$
	Absence de substrat biodégradable	-1		$k_{S,endo,ax} * S_{mp} * MES * \left(\frac{S_{no}}{S_{no} + K_{NO}}\right) * \left(\frac{K_{OH}}{S_O + K_{OH}}\right) * \left(\frac{K1}{K1 + S_S}\right) * \left(\frac{K2}{K2 + S_{nh}}\right)$
Aérobie	Présence substrat C et N		-1	$k_{X,C-N,ox} * X_{mp} * MES * \left(\frac{S_O}{S_O + K_{OH}}\right) * \left(\frac{S_S}{S_S + K1}\right)$
	Présence substrat N		-1	$k_{X,N,ox} * X_{mp} * MES * \left(\frac{S_O}{S_O + K_{OH}}\right) * \left(\frac{S_{nh}}{S_{nh} + K_{NH}}\right) * \left(\frac{K1}{K1 + S_S}\right)$
	Absence de substrat biodégradable		-1	$k_{X,endo,ox} * X_{mp} * MES * \left(\frac{S_O}{S_O + K_{OH}}\right) * \left(\frac{K1}{K1 + S_S}\right) * \left(\frac{K2}{K2 + S_{nh}}\right)$
Anoxie	Présence substrat C et N		-1	$k_{X,C-N,ax} * X_{mp} * MES * \left(\frac{S_{no}}{S_{no} + K_{NO}}\right) * \left(\frac{S_S}{S_S + K1}\right) * \left(\frac{K_{OH}}{S_O + K_{OH}}\right)$
	Présence substrat N		-1	$k_{X,N,ax} * X_{mp} * MES * \left(\frac{S_{no}}{S_{no} + K_{NO}}\right) * \left(\frac{S_{nh}}{S_{nh} + K_{NH}}\right) * \left(\frac{K_{OH}}{S_O + K_{OH}}\right) * \left(\frac{K1}{S_S + K1}\right)$
	Absence de substrat biodégradable		-1	$k_{X,endo,ax} * X_{mp} * MES * \left(\frac{S_{no}}{S_{no} + K_{NO}}\right) * \left(\frac{K_{OH}}{S_O + K_{OH}}\right) * \left(\frac{K1}{K1 + S_S}\right) * \left(\frac{K2}{K2 + S_{nh}}\right)$
Adsorption	-1	1	$k_{sor} * MES * S_{mp}$	
Désorption	1	-1	$k_{desor} * X_{mp}$	



## Paramétrage pour les paramètres majeurs

Le jeu de paramètres fourni dans le Tableau 23 permet de simuler l'évolution des paramètres majeurs pour les 3 STEU BRM étudiées. Une bonne partie des paramètres sont issues de l'expérience d'Irstea (Choubert *et al.*, 2009). Nous avons modifié  $k_{1a}'$ ,  $Q_{was}$ ,  $K_{oa}$ ,  $K_{nh}$  et  $t_{rec}$  pour que les résultats des simulations concordent avec les mesures expérimentales.

**Tableau 23** : Jeu de paramètres obtenu à l'issue du calage pour du modèle ASM1-BRM-MIP pour les 3 STEU BRM étudiées (cas des paramètres majeurs)

Paramètre	Abréviation	Unité	STEU3	STEU2	STEU3
Rendement de conversion autotrophe	$Y_a$	$gX_{BA}/gN$	0,24	0,24	0,24
Rendement de conversion hétérotrophe	$Y_h$	$gX_{BH}/gDCO$	0,67	0,67	0,67
Fraction non biodégradable de la biomasse	$F_p$	$gX_P/gX_{bio}$	0,08	0,08	0,08
Fraction azote de la biomasse	$i_{xb}$	$gN/gX_{bio}$	0,086	0,086	0,086
Fraction azote des résidus cellulaires	$i_{xp}$	$gN/gX_P$	0,06	0,06	0,06
Taux maximum de croissance hétérotrophe à 20°C	$\mu_h (20^\circ C)$	$j^{-1}$	6	6	6
Taux de mortalité hétérotrophe à 20°C	$b_h (20^\circ C)$	$j^{-1}$	0,62	0,62	0,62
Constante d'hydrolyse 20°C	$k_h (20^\circ C)$	$j^{-1}$	3	3	3
Taux maximum de croissance autotrophe à 20°C	$\mu_a (20^\circ C)$	$j^{-1}$	0,8	0,8	0,8
Taux de mortalité autotrophe à 20°C	$b_a (20^\circ C)$	$j^{-1}$	0,17	0,17	0,17
Constante d'ammonification à 20°C	$k_a (20^\circ C)$	$j^{-1}$	0,08	0,08	0,08
Facteur de température pour taux maximum de croissance hétérotrophe	$\theta_{uh}$	-	1,0718	1,0718	1,0718
Facteur de température pour taux de mortalité hétérotrophe	$\theta_{bh}$	-	1,1198	1,1198	1,1198
Facteur de température pour constante d'hydrolyse	$\theta_{kh}$	-	1,1161	1,1161	1,1161
Facteur de température pour taux de mortalité autotrophe	$\theta_{ua}$	-	1,059	1,059	1,059
Facteur de température pour constante d'ammonification	$\theta_{ba}$	-	1,027	1,027	1,027
Facteur de température pour la constante d'ammonification	$\theta_{ka}$	-	1,072	1,072	1,072
Constante de saturation pour l'hydrolyse du substrat lentement biodégradable	$K_x$	$g/m^3$	20	20	20
Constante de saturation croissance hétérotrophe pour le substrat organique directement assimilable	$K_s$	$g/m^3$	1,0718	1,0718	1,0718
Constante de saturation pour la croissance hétérotrophe	$K_{oh}$	$g/m^3$	0,05	0,05	0,05
Coefficient de saturation des nitrates	$K_{no}$	$g/m^3$	0,5	0,5	0,5
Coefficient applicable à la vitesse de croissance hétérotrophe anoxie	$\eta_g$	-	0,8	0,8	0,8
Coefficient applicable à la vitesse d'hydrolyse en anoxie	$\eta_h$	-	0,4	0,4	0,4
Constante de saturation	$K_x$	$g/m^3$	0,03	0,03	0,03
Coefficient de saturation de l'ammonium pour la biomasse hétérotrophe	$K_{nh}$	$g/m^3$	0,05	0,05	0,05
Constante de saturation pour la croissance autotrophe	$K_{oa}$	$g/m^3$	0,1	0,1	0,1
Coefficient de transfert de l'oxygène	$k_{1a}$	$j^{-1}$	180	160	300
Taux de recirculation des boues	$t_{rec}$	%	200	200	200
Débit d'extraction des boues	$Q_{was}$	$m^3/j$	2,5	140	28
DCO/MVS	DCO/MVS	$gDCO/gMVS$	1,5	1,57	1,55
MVS/MES	MVS/MES	$gMVS/gMES$	0,85	0,82	0,85

## Résultats de simulations pour les paramètres majeurs

Les résultats des simulations pour les paramètres majeurs sont présentés dans le Tableau 24 et sur la Figure 15. On observe que pour la STEU\_3, l'évolution de la concentration en oxygène prédite par le modèle est très proche de celle mesurée dans le réacteur. Cette précision est nécessaire car les concentrations en oxygène sont faibles. En revanche, pour les STEU\_1 et 2, on constate des concentrations en oxygène plus éloignées entre simulations et expériences. Ces écarts n'influent pas trop sur les résultats des simulations car l'influence de la concentration en oxygène est décrite par une fonction de Monod avec une constante de saturation que l'on a prise égale à 0,1. Ainsi, pour des concentrations en oxygène supérieure à 2 g/m<sup>3</sup>, il n'est pas nécessaire d'avoir une précision trop grande entre simulations et expériences. Il est aussi nécessaire de prendre en compte la durée journalière de présence en oxygène. On constate que pour les 3 STEU l'écart entre la réalité et le modèle est faible (< une demi-heure par jour). On simule donc la présence d'oxygène dans le bassin d'aération de façon convenable.

Tableau 24 : Résultats de simulation pour la concentration en oxygène dissous et la durée journalière de présence d'oxygène dans les bassins d'aération des STEU BRM étudiées

	STEU_1		STEU_2		STEU_3	
Type de données	Simulé	Mesuré	Simulé	Mesuré	Simulé	Mesuré
$[O_2]_{max}$ (g/m <sup>3</sup> )	7,2	8,77	5,16	3,40	0,49	0,41
$[O_2]_{moy}$ pendant aération (g/m <sup>3</sup> )	4,79	4,18	2,94	1,70	0,30	0,30
Durée de présence d'oxygène (h/j)	13,9	13,4	3,1	3,6	8,4	8,8

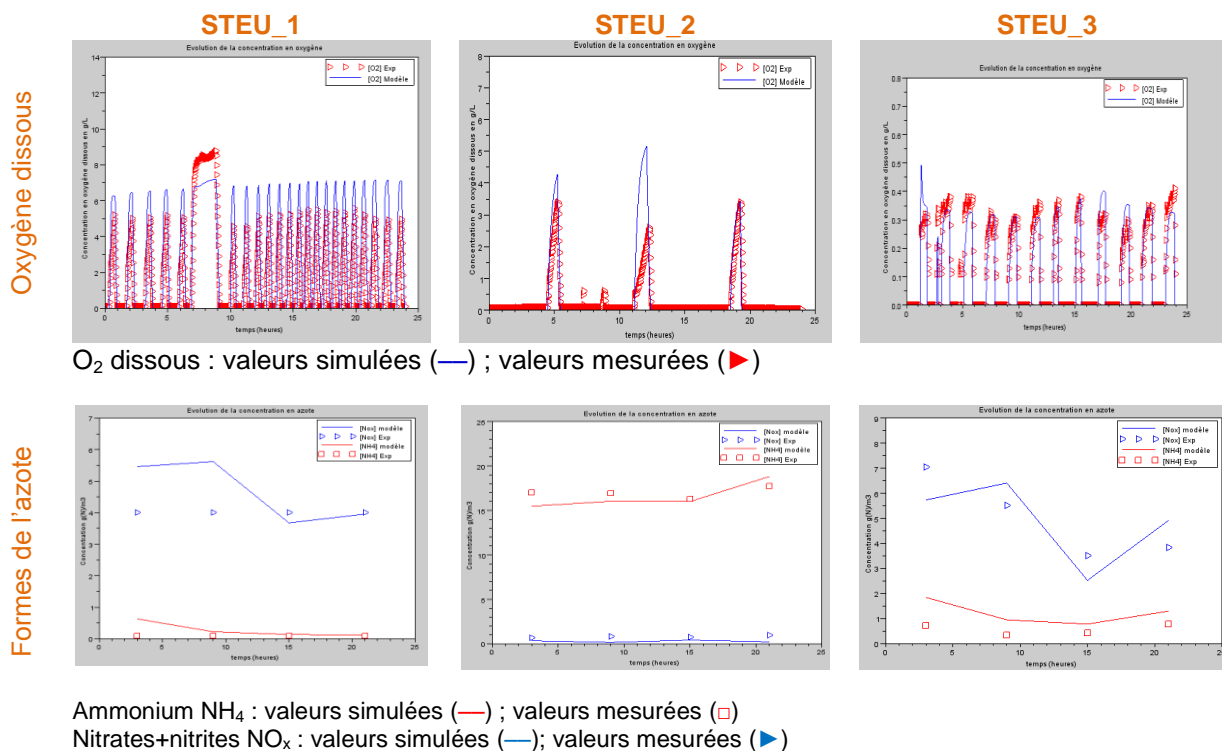


Figure 15 : Exemples de concentrations simulées pour les paramètres majeurs

On constate qu'il y a des écarts assez importants au niveau de la simulation de l'élimination de l'azote (graphiques en bas de la Figure 15) : entre 0,5 et 2,1 mg/L pour N-NO<sub>3</sub>, et entre 0,65 et 2,8 mg/L pour N-NH<sub>4</sub>. Néanmoins, le modèle prédit les mêmes évolutions dynamiques que celles observées lors des expériences et ce niveau de précision est suffisant pour répondre à l'objectif de ce travail.

### **Paramétrage pour les micropolluants**

Le jeu de paramètres fourni dans le Tableau 25 a permis de simuler l'évolution des micropolluants pour les 3 STEU. Nous avons utilisé les constantes de demi-saturation pour la biomasse hétérotrophe :  $K_1=K_2=1 \text{ g/m}^3$ .

**Tableau 25** : Jeu de paramètres obtenu à l'issue du calage du modèle ASM1-BRM-MIP pour les 3 STEU BRM étudiées (cas des micropolluants)

<b>Micropolluant</b>	<b>K<sub>d</sub> (L/g MES)</b>	<b>k<sub>sor</sub> (L/g MES/j)</b>
<b>Métaux</b>		
<b>Li</b>	0,14	1,67
<b>B</b>	6,82	0,03
<b>Al</b>	716,67	23,34
<b>Ti</b>	155,07	0,05
<b>V</b>	2,40	0,01
<b>Cr</b>	70,64	0,83
<b>Mn</b>	32,08	3,34
<b>Fe</b>	273,76	12,34
<b>Co</b>	6,25	0,25
<b>Ni</b>	13,92	5,67
<b>Cu</b>	215,00	106,67
<b>Zn</b>	13,54	0,24
<b>As</b>	12,96	0,27
<b>Se</b>	25,67	17,17
<b>Rb</b>	1,32	0,03
<b>Sr</b>	0,17	0,02
<b>Mo</b>	10,20	0,19
<b>Ag</b>	275,99	0,01
<b>Cd</b>	44,94	23,34
<b>Sn</b>	166,16	53,67
<b>Sb</b>	2,33	0,34
<b>Ba</b>	7,63	1,01
<b>Pb</b>	117,18	2,33
<b>U</b>	45,47	3,37
<b>Micropolluants organiques</b>		
<b>ACE</b>	0,06	6,67
<b>ATE</b>	0,02	3,34
<b>BET</b>	0,01	0,004
<b>BIS</b>	0,42	0,01
<b>METO</b>	0,02	0,01
<b>NAD</b>	0,18	0,004
<b>OSP</b>	0,50	0,01
<b>PROP</b>	0,47	0,01

<b>SOT</b>	0,01	0,04
<b>TIM</b>	10,00	0,07
<b>NAPHT</b>	22,67	1,67
<b>PHE</b>	514,88	0,01
<b>PYR</b>	374,45	3,34
<b>AMI</b>	27,21	3,34
<b>IBP</b>	0,06	0,01
<b>PARA</b>	4,59	33,37
<b>DCF</b>	0,28	0,01
<b>BZP</b>	0,26	0,01
<b>FLX</b>	38,06	3,34
<b>SMX</b>	0,16	0,01
<b>ROX</b>	0,50	0,01
<b>4-t-OP</b>	417,89	1,01
<b>4NP</b>	323,30	0,01
<b>SIM</b>	0,14	0,01
<b>ATR</b>	0,03	3,34
<b>ISO</b>	0,04	0,01
<b>DIU</b>	0,58	0,01

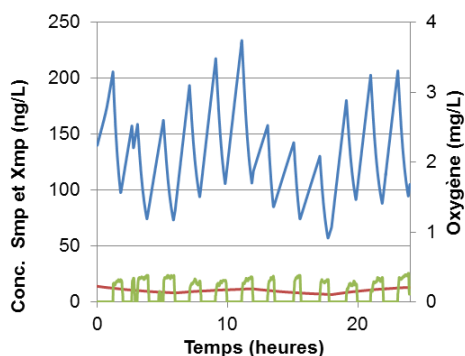
Micropolluants	Constantes de biodégradation en phase dissoute (L/g MES/j)					
	$k_{S,C-N,ox}$	$k_{S,N,ox}$	$k_{S,endo,ox}$	$k_{S,C-N,ax}$	$k_{S,N,ax}$	$k_{S,endo,ax}$
<b>ACE</b>	2,83	1,87	0	4,17	0,43	0,20
<b>ATE</b>	3,70	2,07	0,24	0,63	0,58	0,50
<b>BET</b>	8,67	4,15	1,11	1,77	0,04	0
<b>BIS</b>	2,64	0,32	0,45	2,02	0	0,50
<b>METO</b>	0,38	0,11	0,08	0,15	0,18	0,15
<b>NAD</b>	7,67	5,18	0,47	0,75	0,13	0,12
<b>OXP</b>	0,14	0	0	0,07	0,07	0
<b>PROP</b>	0,39	0,12	0	0,05	0,05	0
<b>SOT</b>	0,50	0,07	0,20	0,20	0,07	0,08
<b>TIM</b>	1,37	0,20	0,53	0,57	0,10	0,12
<b>NAPHT</b>	0	0	0	0	0	0
<b>PHE</b>	0,45	0,05	0,36	0,33	0,30	0
<b>PYR</b>	0	0,07	0,87	0,21	0	0
<b>AMI</b>	0,18	0,08	0	0,03	0	0
<b>IBP</b>	266740	266733	166667	266683	266670	16666
<b>PARA</b>	366933	366933	366933	366933	366933	366933
<b>DCF</b>	0,45	0	0	0,17	0	0
<b>BZP</b>	0,55	0	0	0,50	0	0
<b>FLX</b>	0	0,04	0,01	0	0	0
<b>SMX</b>	0,95	0,13	0,09	0,07	0	0
<b>ROX</b>	0,58	0,30	0	0,17	0	0
<b>4-t-OP</b>	0,52	0	0	0,23	0	0
<b>4NP</b>	0,58	0,06	0	0,50	0,40	0
<b>SIM</b>	3,36	1,69	1,01	1,67	0	0
<b>ATR</b>	0,35	0,03	0,35	0	0	0
<b>ISO</b>	1,07	0,34	0,58	0,33	0	0
<b>DIU</b>	0,07	0	0	0	0	0

Micropolluants	Constante de biodégradation en phase particulaire (L/g MES/j)					
	$k_{X,C-N,ox}$	$k_{X,N,ox}$	$k_{X,endo,ox}$	$k_{X,C-N,ax}$	$k_{X,N,ax}$	$k_{X,endo,ax}$
ACE	0,02	0,01	3,42	0,01	0,01	0,11
ATE	3,70	2,07	0,24	0,63	0,58	0,50
BET	5,67	4,02	0,17	0	0,03	0,02
BIS	0,03	0,07	0,03	0,05	0	0,03
METO	0,04	0,62	0,03	0	0	0
NAD	0,03	0,03	0	0	0,03	0
OXP	0,07	0,07	0,03	0,01	0,07	0,02
PROP	0,08	0,03	3,09	0,03	0,02	0
SOT	0	0,30	0,03	0	0,03	0,02
TIM	0,67	0,20	0	0,01	0,07	0
NAPHT	7,93	0,23	1,07	0,67	0	0
PHE	0,23	0,02	0	0	0	0
PYR	0,05	0,05	2,39	0,01	0	0,01
AMI	0,08	0,01	0	0	0	0
IBP	5,72	4,70	2,76	1,70	0	0
PARA	100008	100008	0	100008	100008	0
DCF	0,03	0,02	0,09	0	0	0
BZP	0,29	0	2,51	0	0	0
FLX	0,14	0,01	0,01	0	0	0
SMX	0	0	2,64	0	0	0
ROX	0,38	0,03	0,20	0	0	0
4-t-OP	0,17	0	0	0	0	0
4NP	0,10	0,02	0,35	0	0	0
SIM	0,02	0	0	0	0	0
ATR	0	0,02	2,54	0	0	0
ISO	0	0,02	2,57	0	0	0
DIU	0,17	0,07	2,44	0	0	0

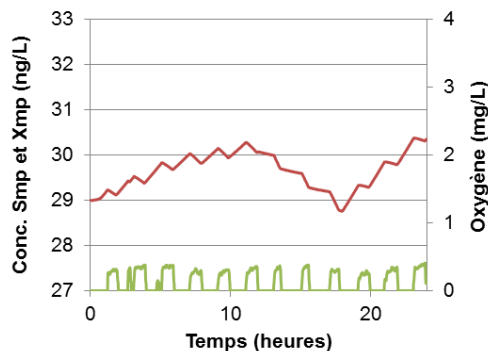
### Résultats de simulations au pas de temps de la minute

Micropolluants : — Smp — Xmp — Oxygène

#### Aténolol



#### Bisoprolol



#### Paracétamol

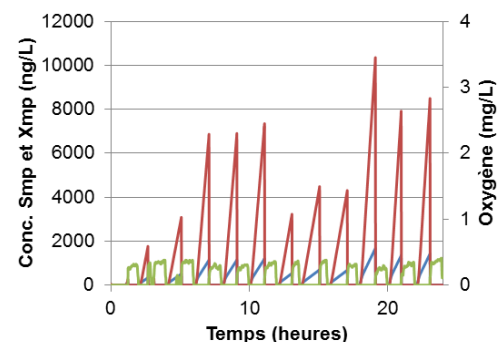


Figure 16 : Résultats de simulations au pas de temps de la minute pour 3 micropolluants

# Résultats de simulations pour les micropolluants à l'aide du modèle ASM1-BRM-MIP

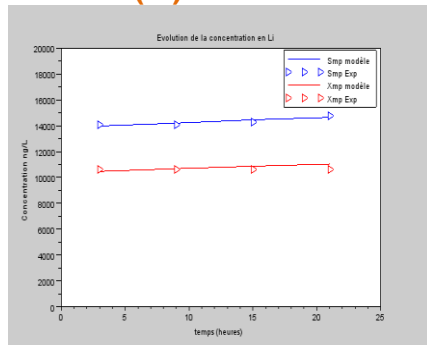
Les résultats des simulations des micropolluants sont présentés Figure 17.

Figure 17 : Résultats de simulations obtenus pour les micropolluants de la STEU\_3

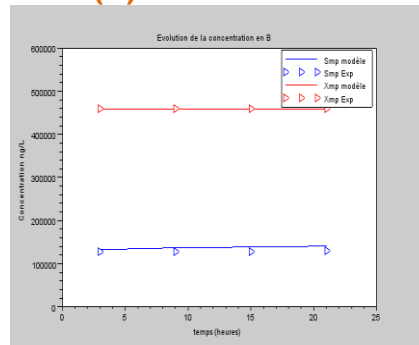
Micropolluant en phase particulaire  $X_{mp}$  : valeurs simulées (—); valeurs mesurées (▶)  
Micropolluant en phase dissoute  $S_{mp}$  : valeurs simulées (—); valeurs mesurées (▶)

## Métaux

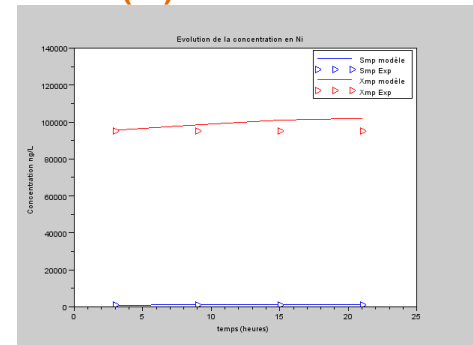
### Lithium (Li)



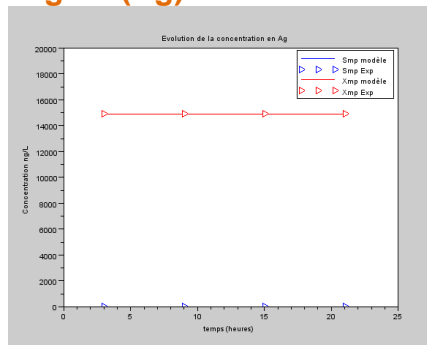
### Bore (B)



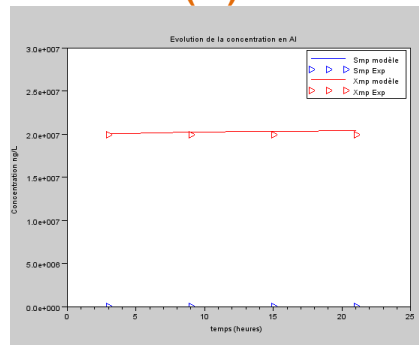
### Nickel (Ni)



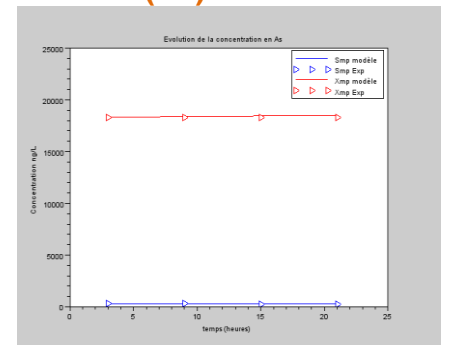
### Argent (Ag)



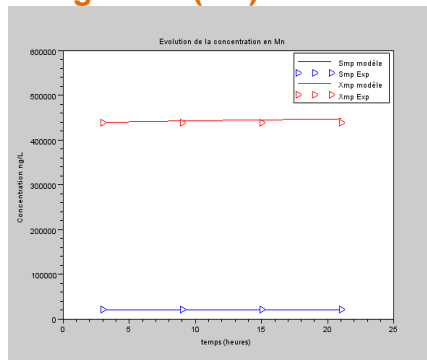
### Aluminium (Al)



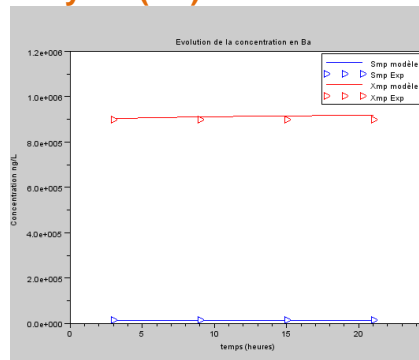
### Arsenic (As)



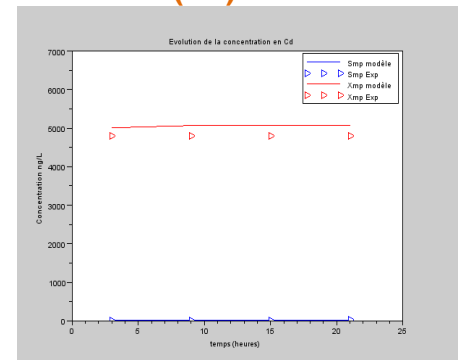
### Manganèse (Mn)



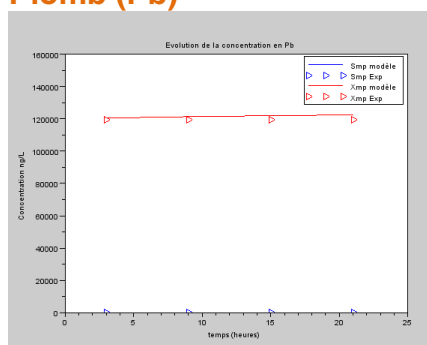
### Baryum (Ba)



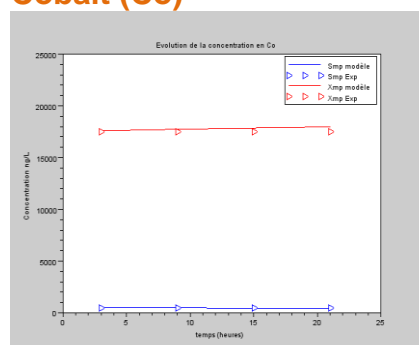
### Cadmium (Cd)



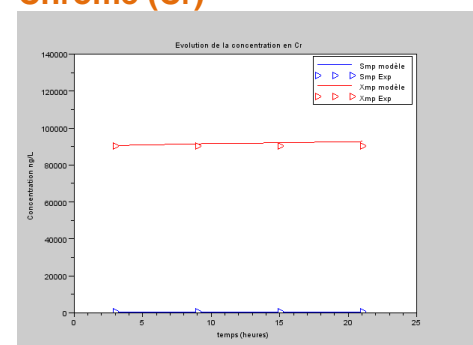
### Plomb (Pb)



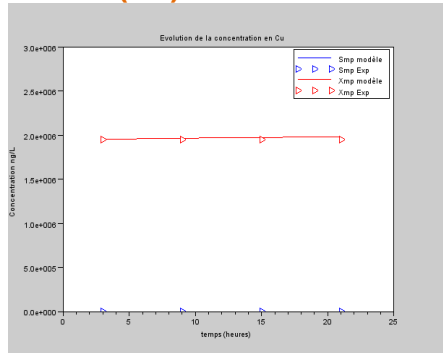
### Cobalt (Co)



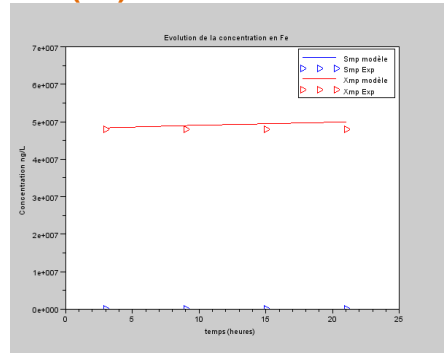
### Chrome (Cr)



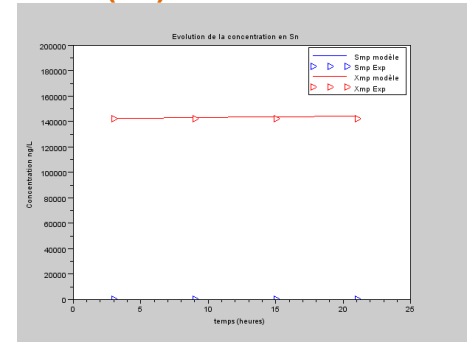
## Cuivre (Cu)



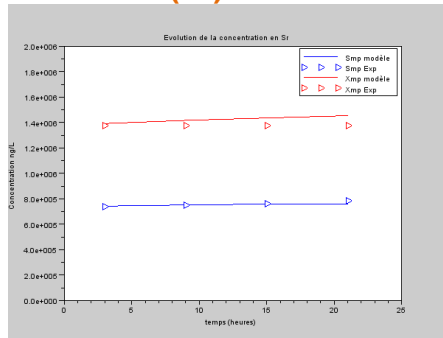
## Fer (Fe)



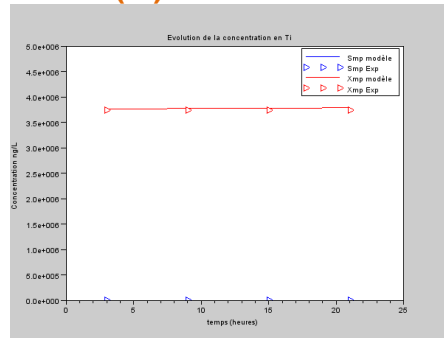
## Etain (Sn)



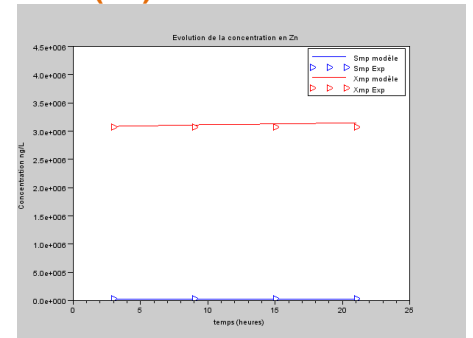
## Strontium (Sr)



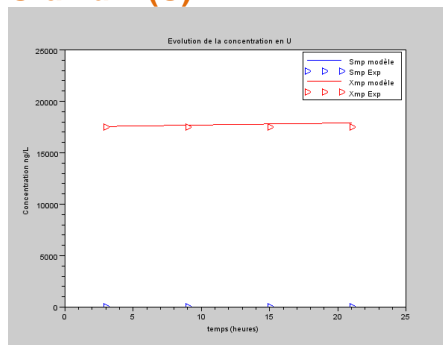
## Titane (Ti)



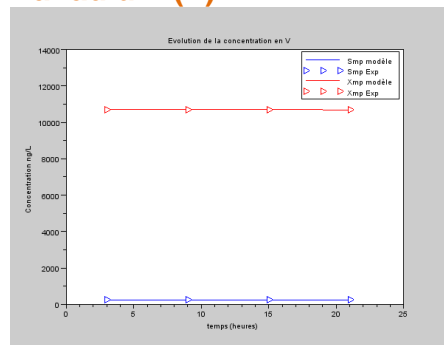
## Zinc (Zn)



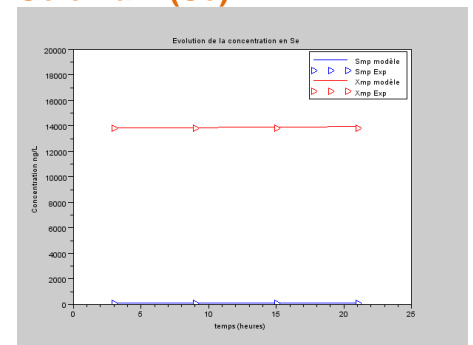
## Uranium (U)



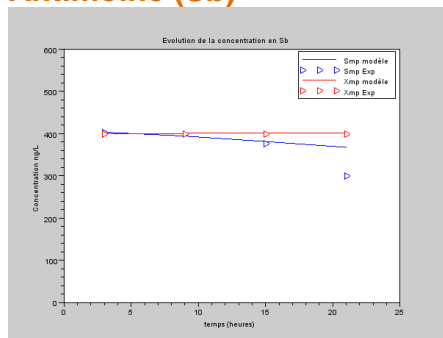
## Vanadium (V)



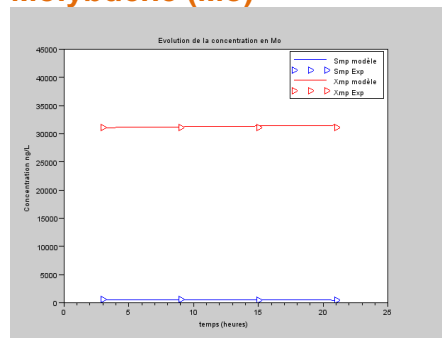
## Sélénium (Se)



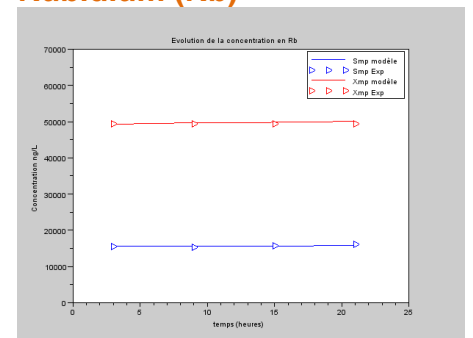
## Antimoine (Sb)



## Molybdène (Mo)

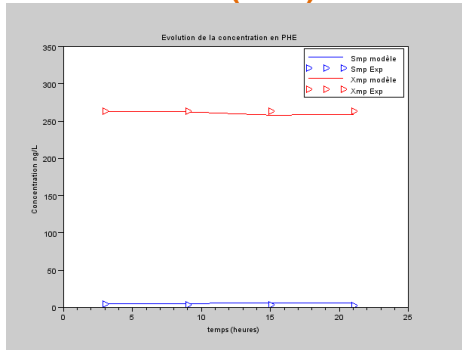


## Rubidium (Rb)

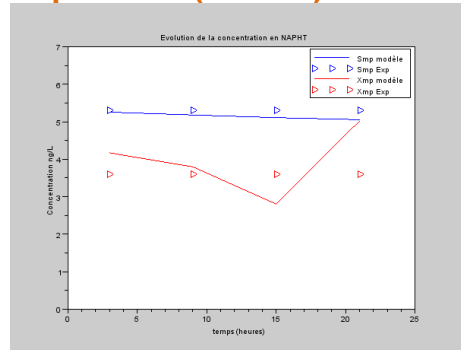


■ HAP

**Phénanthrène (PHE)**

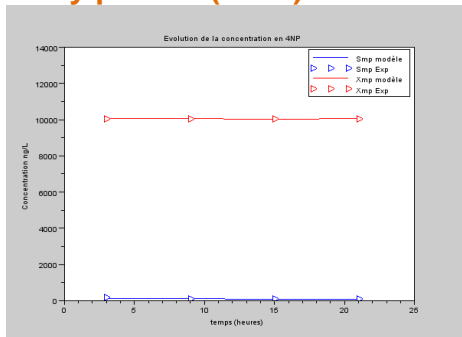


**Naphtalène (NAPHT)**

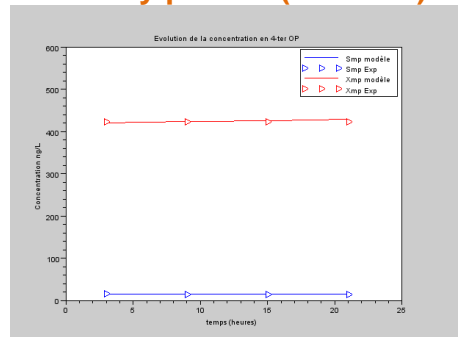


■ Alkylphénols et pesticides

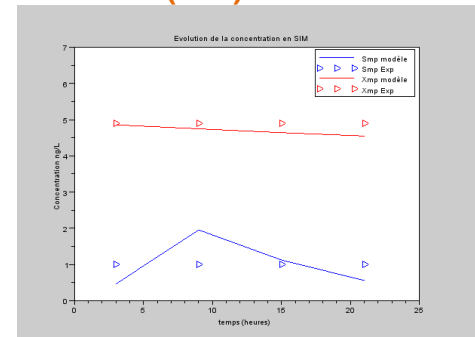
**Nonylphénol (4-NP)**



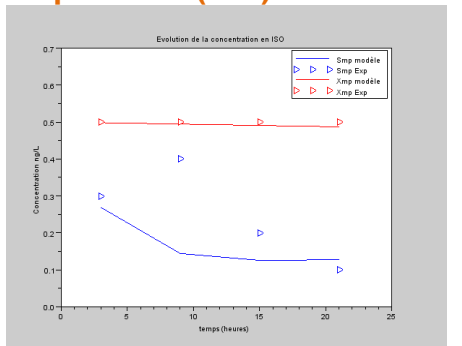
**4-ter-octylphénol (4-ter-OP)**



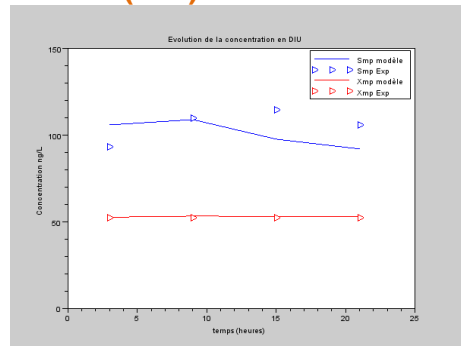
**Simazine (SIM)**



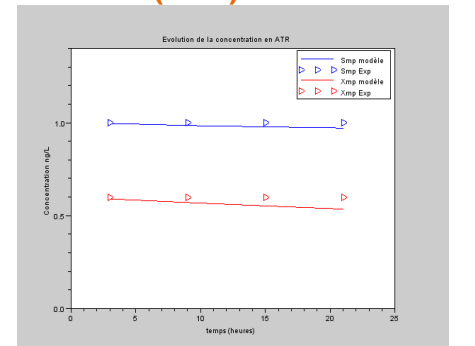
**Isoproturon (ISO)**



**Diuron (DIU)**

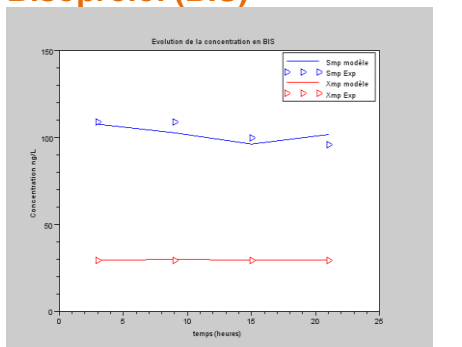


**Atrazine (ATR)**

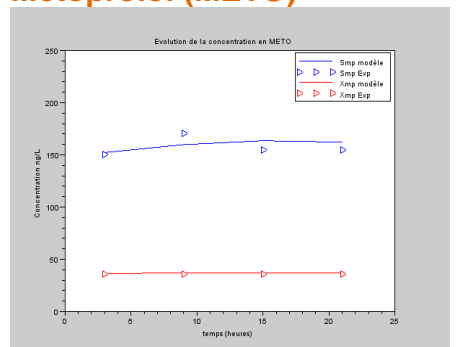


■ Médicaments

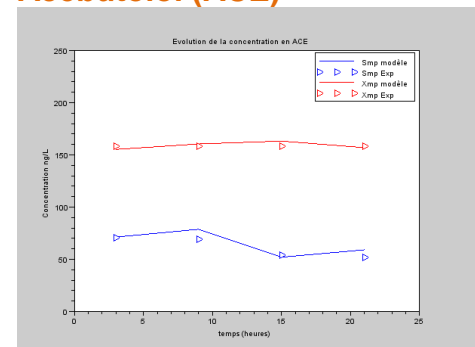
**Bisoprolol (BIS)**



**Métoprolol (METO)**

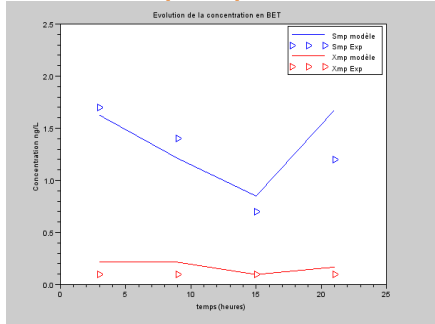


**Acébutolol (ACE)**

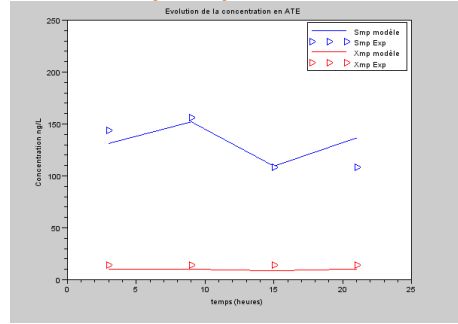




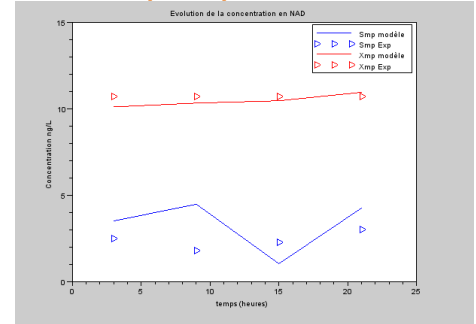
## Bêtaxolol (BET)



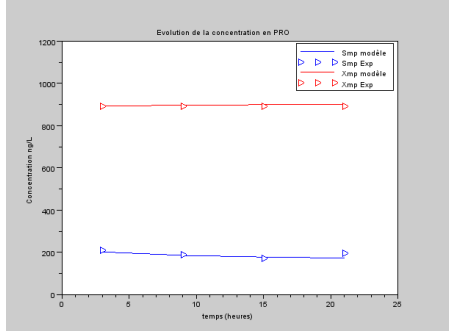
## Aténolol (ATE)



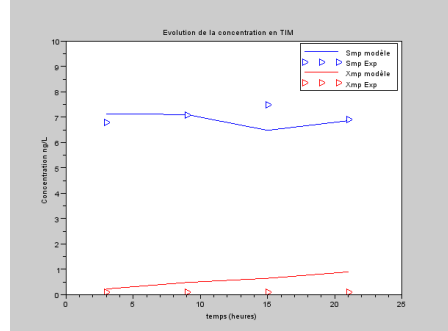
## Nadolol (NAD)



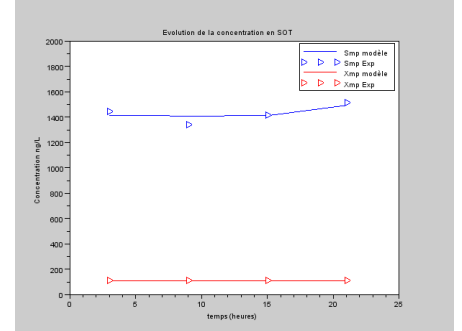
## Propranolol (PROP)



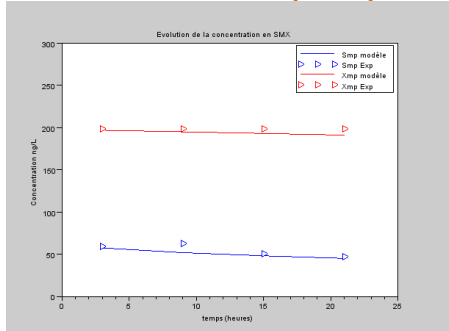
## Timolol (TIM)



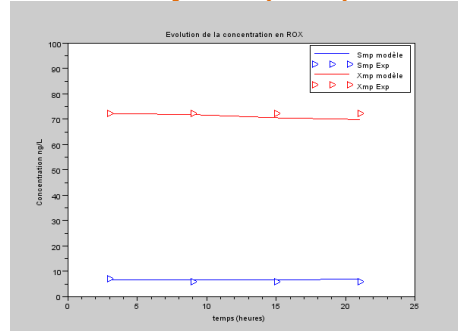
## Sotalol (SOT)



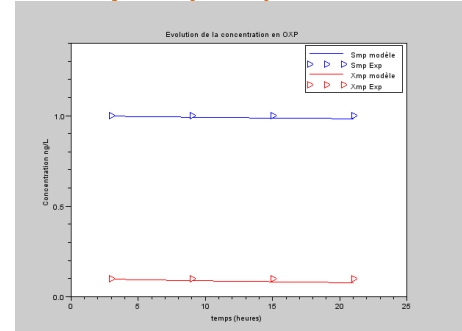
## Sulfaméthoxazole (SMX)



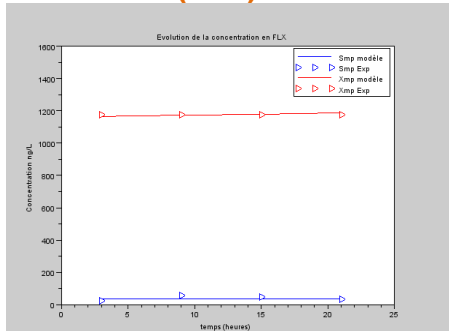
## Roxithromycine (ROX)



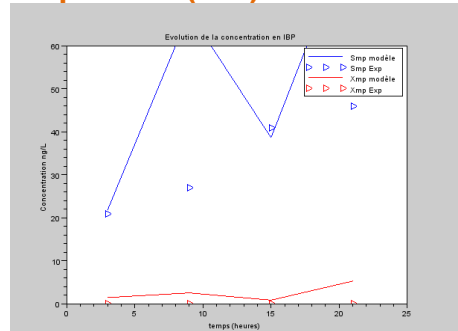
## Oxazépam (OXP)



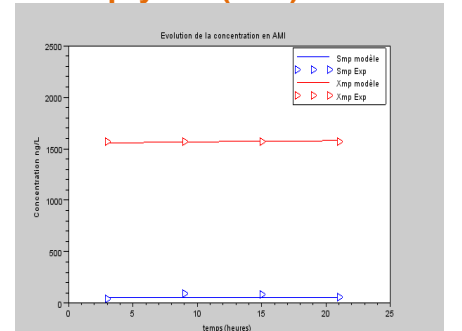
## Fluoxétine (FLX)



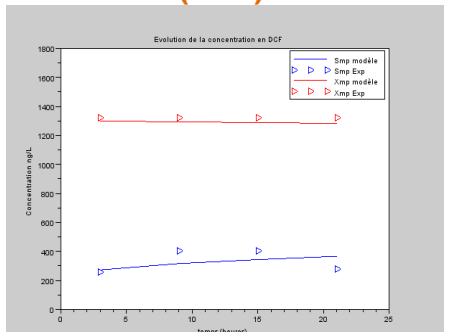
## Ibuprofène (IBP)



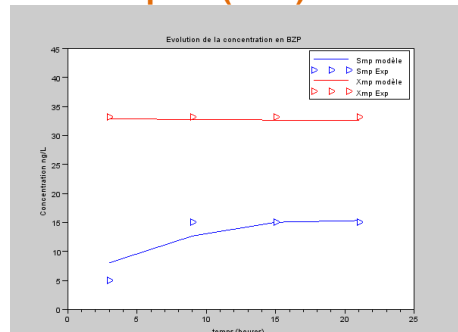
## Amitriptyline (AMI)



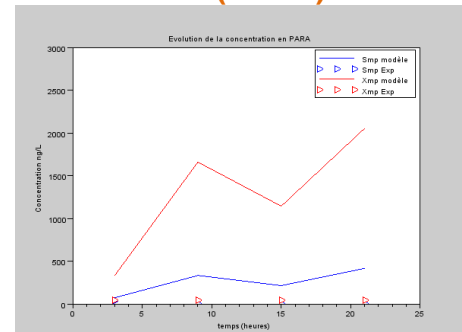
## Diclofénac (DCL)



## Bromazépam (BZP)



## Paracétamol (PARA)





**Irstea**  
Centre de Lyon – Villeurbanne  
Unité de recherche MALY  
5 rue de la doua - BP 32108  
69616 Villeurbanne

avec la participation de :



**Université de Bordeaux**  
EPOC- UMR 5805 CNRS  
Equipe LPTC  
351 cours de la Libération - CS 10004  
33405 Talence Cedex

et le soutien de :



**Agence de l'eau  
Rhône Méditerranée  
Corse**  
2 Allée de Lodz  
69007 Lyon