

THESE proposée au Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU)

Sujet : Usages de la spectrométrie de fluorescence *in situ* et à haute fréquence pour le suivi de la matière organique dans la file eau et la file boue des STEU : mise en œuvre d'un outil d'aide à la gestion des procédés

Contexte

Les variations de qualité et quantité de Matière Organique (MO) influencent l'efficacité des procédés du traitement biologique des eaux usées. A l'échelle de la journée, les eaux usées présentent de larges variations de concentrations en carbone organique biodégradable. La connaissance en temps réel de ces concentrations, en amont du traitement biologique permettrait une meilleure gestion des procédés et la réalisation d'économies de réactifs chimiques (ex : méthanol) ou encore d'énergie (ex : pompage, aération).

En Station de Traitement des Eaux Usées (STEU), l'efficacité de traitement est quantifiée via le suivi de la matière organique et de son caractère biodégradable. La MO est caractérisée par des mesures de Demande Biochimique en Oxygène (DBO₅) et de Demande Chimique en Oxygène (DCO). Néanmoins, la mesure normée de ces paramètres est chronophage (DCO : 2h ; DBO₅ : 5j), présente d'importants coûts de mise en œuvre et n'est pas directement applicable *in situ* pour suivre en temps réel ces indicateurs. Il est donc nécessaire de mettre en place des méthodes alternatives de suivi permettant de caractériser en *in situ*, en temps réel et à haute fréquence la MO contenue dans les eaux usées en STEU.

La spectroscopie de fluorescence est une méthode de mesure rapide (de l'ordre de la minute) qui permet de distinguer différents types de matière organique dissoute (MOD) (les substances protéiniques et les substances humiques notamment) et donne des informations sur sa nature chimique. Des travaux menés au LEESU ont démontrés le potentiel d'application de cette méthode via l'usage d'une combinaison de plusieurs fluorophores pour se substituer aux mesures de DBO₅ et DCO (Goffin et al., 2018 ; 2019). En l'absence de solution commerciale adaptée au suivi de ces indicateurs par fluorescence, une sonde de mesure *in situ* et à haute fréquence nommée « Fluocopée » permettant la mesure de plusieurs dizaines de fluorophores a été développée entre 2018 et 2021 au LEESU et au SIAAP¹ (brevet déposé).

Le premier déploiement industriel de cette sonde (Thèse N. Musabimana) a été mené dans le cadre de la phase 2 du programme de recherche « Mocopée », en sortie de décantation à la STEU Seine Aval (depuis Janvier 2022) et va permettre d'ajuster le fonctionnement de traitement biologique grâce aux mesures rapides de DBO₅ (Varrault et al., 2021). D'autres déploiements de cette technologie innovante de suivi de la MO sont prévus dans les filières de traitement des eaux usées et des boues.

En effet, la gestion des procédés de valorisation des boues de STEU représente un enjeu clef pour la production d'énergie renouvelable. Au SIAAP, la filière de Digestion Anaérobie (DA) admet plus de 70% des boues produites, permettant chaque année la production de plus de 80 millions de mètres cubes de biogaz. Pour estimer le potentiel méthanogène de divers gisements fermentescibles (boues, fumier, etc.) le suivi du « Biochemical Methane Potential » (BMP) est couramment employé.

¹SIAAP : Service public pour l'assainissement francilien (www.siaap.fr)

Cependant, cette mesure est lourde (30 jours de suivi analytique) à mettre en place. Des travaux récents du LEESU (thèse M. Dechesne) ont permis de démontrer l'intérêt de la spectrofluorescence pour prédire le BMP des boues épaissies dans 4 STEU du SIAAP en analysant directement les centrats en sortie de l'étape de centrifugation. Le modèle prédictif du BMP obtenu ainsi est aussi bon que celui obtenu en utilisant la spectrométrie proche infrarouge qui nécessite l'analyse d'échantillons séchés. L'utilisation de la spectrofluorescence ouvre donc la voie à une caractérisation en ligne, en temps réel et à haute fréquence des boues d'épuration.

Pour les deux filières de traitement, la sonde « Fluocopée » permettra une meilleure maîtrise des ouvrages épuratoires ainsi que la réalisation d'économie de réactifs et d'énergie. En effet, la neutralité carbone et la durabilité énergétique sont au cœur des mesures pour limiter l'impact global des STEU dans le cadre du changement climatique (Delre et al., 2019). Cet outil aidera à l'atteinte des Objectifs de Développement Durable (ODD) des Nations Unies n°6 et 12, en permettant une amélioration de la qualité des eaux rendues aux milieux récepteurs tout en permettant une consommation responsable des ressources (ODD n°12).

Ces travaux de thèse constitueront le premier retour d'expérience sur le déploiement d'un réseau de capteurs de mesure par fluorescence (*in situ* et à haute fréquence) permettant l'obtention d'indicateurs de performance de traitement (DBO₅ et DCO) et de caractériser la MO à différentes étapes du traitement des eaux usées (filière eau et filière boue). Ces informations seront des éléments clef d'aide à la décision pour le pilotage des procédés.

Les objectifs de cette thèse sont :

Axe 1 – Déploiement de sondes « Fluocopée » pour le suivi et l'optimisation des procédés épuratoires de la filière des eaux usées : mesures à haute fréquence, *in situ* et en temps réel de la MO, DBO₅ et DCO.

Pour suivre les qualités et quantités de matière organique fluorescente, ainsi que les valeurs de DCO et la DBO₅ (*in situ* et haute fréquence) le long de la filière eau d'une STEU, un ensemble de sonde « Fluocopée » sera déployée. En s'appuyant sur le déploiement réalisé en sortie de décantation de la STEU Seine Aval (Achères, SIAAP), l'entrée de la STEU (eaux usées brutes) et la sortie du traitement biologique seront équipés en sonde « Fluocopée ».

Des modèles de prédiction de la DCO et la DBO₅ obtenus par mesures de fluorescence seront développés pour ces étapes de traitement à l'aide de mesures contradictoires notamment dans des périodes transitoires (temps de pluie) pour lesquelles nous n'avons à l'heure actuelle pas de modèles prédictifs établis.

L'étude des chroniques de suivi de ces paramètres en temps réel, permettra de définir des seuils d'alerte pour l'aide à la gestion des procédés épuratoires (entrée de STEU, décantation, traitement biologique). Le suivi de la MO en entrée de STEU donnera des informations sur les variations de sa traitabilité dans le temps (horaires et saisonnière ; temps de pluie/sec ; alerte présence composés inhibiteurs dégradation) et sur son impact potentiel lors de déversement d'orage dans le milieu récepteur (*by pass*).

Le développement d'autres indicateurs de pilotage (gestion ajout de coagulant-floculant ; colmatage des membranes ; hydrophobicité ; moussabilité ; etc.) et de suivi des performances épuratoires propres à chaque étape de traitement est également envisagé.

Axe 2 – Vers une meilleure compréhension des caractéristiques de la MO fluorescente des eaux usées.

Les mesures de DCO et la DBO ne donnent pas d'informations détaillées sur les propriétés de la matière organique dissoute (DOM) (Szabo et Lepistö 2020). Bien que la spectrométrie de fluorescence apporte un moyen de caractérisation globale facile d'application sur la qualité

de la MO présente (substances humiques ; protéiniques ; etc.), les caractéristiques de la MO d'origine urbaine fluorescente restent encore mal connues.

Carstea et al., (2016) suppose que les contributeurs potentiels à la fluorescence du pic liés au composés de type substances humique pourraient être : les produits de dégradation de la lignine, les quinones, les flavonoïdes, les acides humiques et les agents de blanchiment fluorescents (FWA) provenant des eaux usées municipales (aliments, plantes, microbes, champignons, détergents pour le linge, produits sanitaires, papier toilette et mouchoirs) et de l'industrie papetière. De façon similaire, des questionnements subsistent sur la fluorescence observée pour les composés de type protéinique dans les eaux usées. Celle-ci pourrait être liée à la présence de détergents, produits de soins personnels, résidus médicamenteux ou encore la caféine (Sgroi et al. 2017).

Ce volet de thèse aura pour objectif de relier les propriétés de fluorescence de la MO urbaine à un ensemble des données structurales spécifiques et descripteurs physico-chimiques/biologiques. Les caractéristiques et signaux de fluorescence identifiées permettront de mieux comprendre le devenir potentiel et l'influence de la MO fluorescente le long de la filière épuratoire.

Les échantillons étudiés proviendront de différents bassins versants, choisis en fonction de leur occupation des sols et type de réseau de collecte (unitaire ou séparatif). Des échantillons d'entrée de STEU à différentes heures de la journée et pour différentes saisons et conditions (temps sec ou pluie) ainsi que des échantillons de sortie de STEU prélevés le même jour seront également étudiés.

Un focus sur les caractéristiques des différentes classes de tailles de la MO dissoute sera réalisé afin de prendre en compte la diversité des colloïdes organiques présents en entrée de STEU. La composition et la réactivité de la MO sont fortement liés à son devenir environnemental (Lin et al. 2020). Sur chacune des fractions obtenues, des tests d'incubations par respirométrie seront mis en œuvre pour obtenir le potentiel biodégradable de ces fractions. Un fractionnement selon l'hydrophobicité sera mis en œuvre avant et après biodégradation pour compléter cette approche.

Axe 3 – Déploiements de sondes « Fluocopée » pour l'optimisation de la digestion anaérobie des boues de STEU : suivi MO ; BMP et propriétés de rhéologie.

Les travaux entrepris au LEESU depuis 2017 seront poursuivis pour valider l'utilisation de la spectrofluorescence pour caractériser les boues via leurs centrats en sortie de l'étape de centrifugation. Les modèles prédictifs des paramètres physico-chimiques des boues (BMP, teneur en AGV,...) seront donc finalisés dans la cadre de cette thèse. En outre, la possibilité d'estimer, grâce à des mesures de fluorescence, les propriétés rhéologiques des boues ainsi que leur déshydrabilité sera investiguée.

Contexte local de la thèse

La thèse sera encadrée par Gilles Varrault (Enseignant-chercheur et directeur adjoint du LEESU) et Angélique Goffin (Enseignante-chercheuse) au LEESU (<https://www.leesu.fr/>). Le doctorant sera basé dans les locaux de la Maison des Sciences de l'Environnement sur le campus centre de l'UPEC à Créteil.

Le LEESU est un laboratoire de recherche dans le domaine de l'eau dont les tutelles sont l'Université Paris-Est Créteil et l'École Nationale des Ponts et Chaussées.

Ces travaux de recherche seront menés en étroite collaboration avec la direction de l'innovation du SIAAP dans le cadre du programme de recherche MOCOPEE ([Mocopée pour l'usine d'épuration - Inneauvation : l'innovation au service de l'eau](#)).

Les expérimentations seront menées à l'échelle industrielle aux niveaux des zones inneauvation (www.inneauvation.fr) de la STEU de Seine aval du SIAAP (première station d'Europe) voire sur d'autres STEU en France.

La thèse commencera le 1^{er} octobre 2023 **et le financement est déjà acquis.**

Candidature

Envoyer **avant le 15 mai 2023** un CV, une lettre de motivation, les relevés de notes depuis le baccalauréat et les éventuels rapports de stage déjà rédigés aux adresses suivantes :

varrault@u-pec.fr; angelique.goffin@u-pec.fr

Pour tout renseignement, envoyer un mail à l'adresse ci-dessus

Profil recherché

Master ou diplôme d'ingénieur dans le domaine de la physico-chimie de l'environnement. Le candidat devra avoir des compétences en chimie de l'environnement (traitements des eaux) et en chimie analytique. Le candidat devra présenter un goût affirmé pour le travail expérimental en laboratoire et sur le terrain ainsi que le travail en équipe dans un contexte partenarial fort (Université/Industriel). Des compétences en traitement statistiques des données seront appréciées.

Bibliographie

A. Delre, M.T. Hoeve, C. Scheutz (2019). Site-specific carbon footprints of Scandinavian wastewater treatment plants, using the life cycle assessment approach. *Journal of Cleaner Production*, 211, 1001-1014.

E.M Carstea, J Bridgeman, A Baker, D.M. Reynolds. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review. (2016) *Water Res.* (19), 95:205-19.

A. Goffin, S. Guérin, V. Rocher, G. Varrault. (2018). Towards a better control of the wastewater treatment process: excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy of dissolved organic matter as a predictive tool of soluble BOD₅ in influents of six Parisian wastewater treatment plants. *Environ Sci Pollut Res Int.* (9):8765-8776

A. Goffin, S. Guérin, V. Rocher, G. Varrault. (2019). An environmentally friendly surrogate method for measuring the soluble chemical oxygen demand in wastewater: use of three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy in wastewater treatment monitoring. *Environ Monit Assess.* (7), 421.

H. Lin, L.Guo (2020). Variations in Colloidal DOM Composition with Molecular Weight within Individual Water Samples as Characterized by Flow Field-Flow Fractionation and EEM-PARAFAC Analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 54 (3), 1657–1667.

M. Sgroi, P. Roccaro, G.V. Korshin, V. Greco, S. Sciuto, T. Anumol, S.A. Snyder, F.G.A. Vagliasindi (2017). Use of fluorescence EEM to monitor the removal of emerging contaminants in full scale wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials* (3), Part A, 367-376.

H.M. Szabo et R. Lepistö (2020). HPLC-SEC chromatograms as surrogates for BOD and other organic quality indicators of septic tank effluents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 17, 483–492.

G. Varrault, A. Goffin, N. Musabimana, S. Guérin, V. Rocher (2021). Développement d'un capteur de fluorescence pour la caractérisation in situ et à haute fréquence de la matière organique dans les milieux aquatiques. Rapport PIREN SEINE.