

---

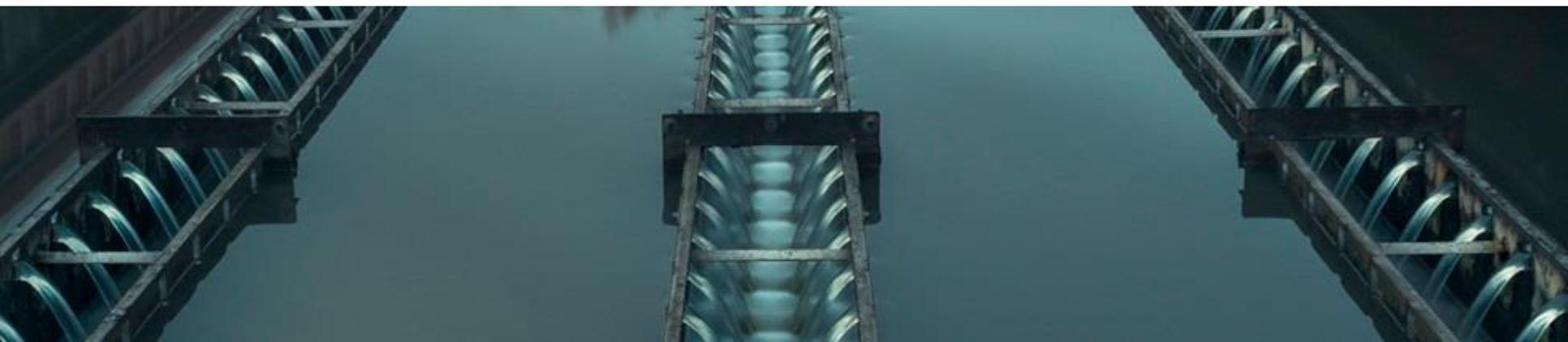
# Élimination des micropolluants organiques des eaux résiduaires urbaines par adsorption sur charbon actif : compréhension des processus et implications opérationnelles

---

**Ronan Guilloso**

Thèse encadrée par Johnny Gasperi & Julien Le Roux

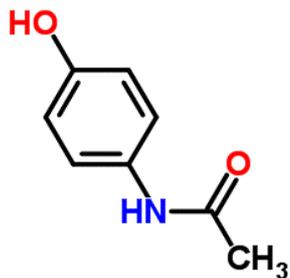
Jeudi 21 novembre 2019, Ecole des Ponts ParisTech



## Plus de 100 000 substances chimiques référencées en Europe !

### Médecine

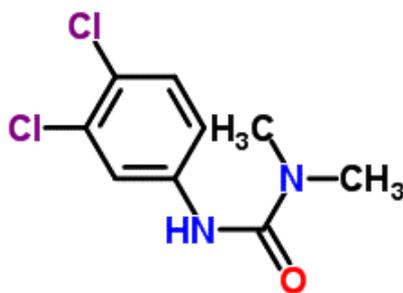
Produits pharmaceutiques



Acétaminophène

### Agriculture

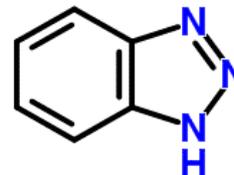
Produits vétérinaires et phytosanitaires



Diuron

### Formulation

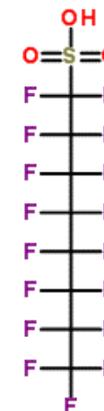
Peintures, produits cosmétiques et d'entretien



Benzotriazole

### Chimie

Matériaux, plastiques, textiles



PFOS

**Micropolluants organiques** : molécules avec effets nocifs avérés ou suspectés même aux faibles concentrations (du ng/L au µg/L) sur un organisme vivant



Sources liées aux activités  
(artisanales, domestiques,  
industrielles et trafic auto)



Sources liées aux pratiques  
(entretien des surfaces,  
pratiques illicites)



Sources liées à l'occupation  
des sols et surfaces  
(chaussées, parkings, bâti)

## Sources et devenir des micropolluants organiques

Eaux  
usées



Eaux  
pluviales



Station de traitement  
des eaux usées



Rejet dans le  
milieu naturel

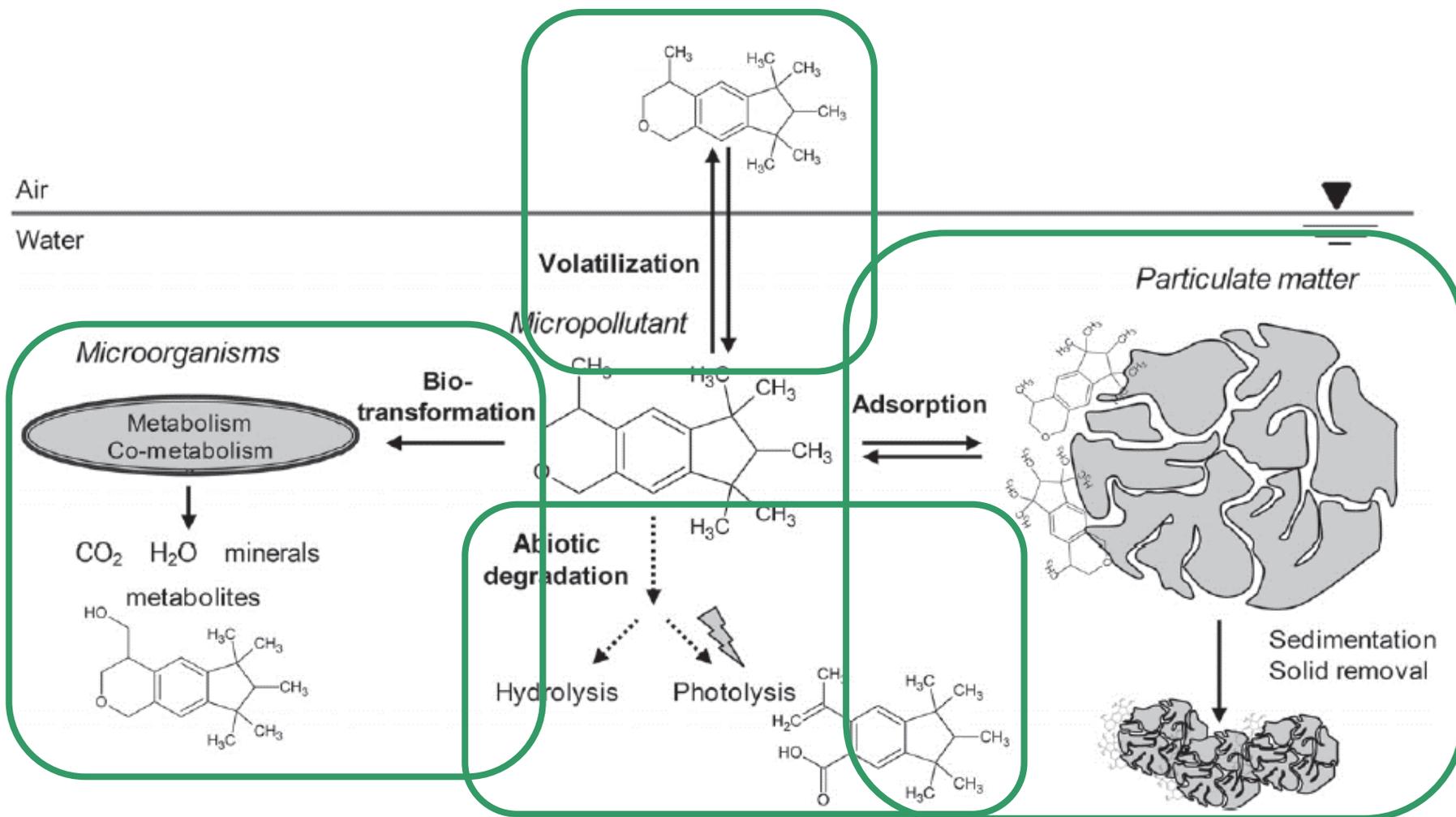


**Elimination des micropolluants  
organiques lors des  
traitements conventionnels ?**



**Impact négatif sur la  
faune et la flore  
(ex. génotoxicité,  
perturbation  
endocrinienne)**

## Mécanismes d'élimination des micropolluants organiques dans les stations de traitement des eaux usées



## Traitement primaire

Décantation



Efficacité des traitements conventionnels pour l'élimination de la pollution

## Traitement biologique

Boues activées,  
biofiltres,  
bioréacteurs  
membranaires



Matières en suspension

Carbone organique

Azote organique

Azote ammoniacal

Micropolluants hydrophobes

Micropolluants biodégradables

Micropolluants hydrophiles et réfractaires à la biodégradation



## Comment limiter les rejets de micropolluants organiques vers les milieux récepteurs ?

Réduction à la source

Cosmet'eau

LUMIEAU-STRA



REGARD

Optimisation des filières existantes

ARMISTIQ

AMPERES



Mise en place de traitements avancés

ARMISTIQ

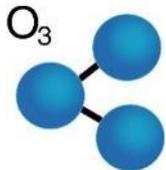
AMPERES

MICROPOLIS

## Traitements avancés pour l'élimination des micropolluants organiques des eaux usées

### Procédés d'oxydation

#### Ozonation



Huber et al., 2005 ; Bourgin et al., 2018

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



Wols et al., 2015 ; Nihemaiti et al., 2018

### Procédés d'adsorption

#### Charbon actif



Margot et al., 2013 ; Meinel et al., 2015

#### Zéolithes



Ridder et al., 2012 ; Martin Ruel et al., 2011

### Procédés membranaires

#### Osmose inverse



Snyder et al., 2007 ; Xie et al., 2012

#### Nanofiltration



Snyder et al., 2007 ; Garcia-Ivars et al., 2017



## Projet CarboPlus

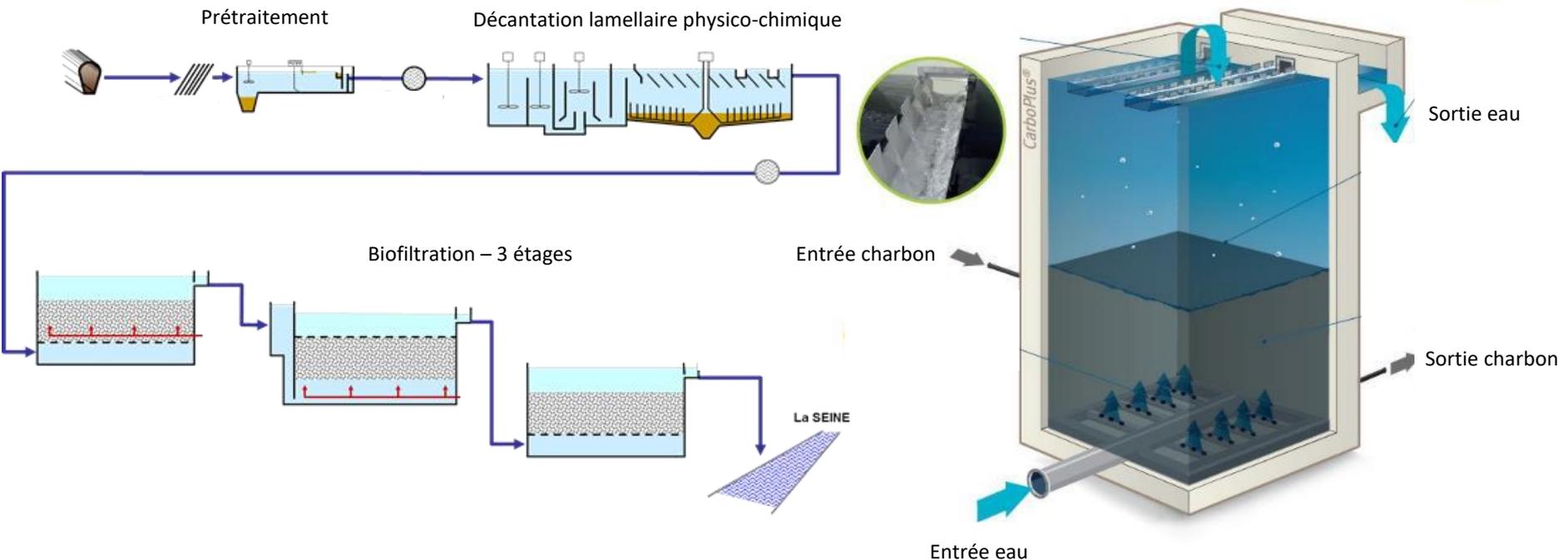
Thèse R. Mailler (2012-2015)



Station de traitement des eaux usées  
Seine Centre, SIAAP



Pilote CarboPlus® en lit fluidisé (Saur)  
Charbon actif en poudre ou micro-grain



## Projet CarboPlus

### Thèse R. Mailler (2012-2015)



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/watres](http://www.elsevier.com/locate/watres)



CrossMark

**Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents**



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://www.elsevier.com/locate/scitotenv)



CrossMark

Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jece](http://www.elsevier.com/locate/jece)



CrossMark

Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater

R. Mailler<sup>a,\*</sup>, J. Gasperi<sup>a,\*</sup>, Y. Coquet<sup>b</sup>, C. Derome<sup>a</sup>, A. Buleté<sup>c</sup>, E. Vulliet<sup>c</sup>, A. Bressy<sup>d</sup>, G. Varrault<sup>a</sup>, G. Chebbo<sup>d</sup>, V. Rocher<sup>e</sup>

- Elimination > 70 % sur le pilote CarboPlus pour la majorité des micropolluants organiques recherchés (n > 100)
- Résultats satisfaisants et similaires avec du charbon actif en poudre ou en micro-grain
- Influence de la dose de charbon, de la qualité de l'eau (temps sec vs. temps de pluie), de la présence de chlorure ferrique et de méthanol
- Absorbance UV à 254 nm potentiel outil de suivi indirect de l'élimination des micropolluants organiques

## Questionnement scientifique

- Bénéfices du traitement avancé par rapport à un traitement conventionnel ?
- Influence des **propriétés du charbon** sur l'adsorption des micropolluants ?
- Influence des **propriétés des micropolluants** sur leur adsorption ?
- Influence de la **matière organique dissoute** sur l'adsorption des micropolluants ?
- Comment **améliorer l'élimination** des micropolluants organiques peu adsorbables ?
- **Fluorescence 3D** pour le suivi des performances d'élimination des micropolluants ?

Chapitre 1  
**Bénéfices du traitement avancé**

Chapitre 2  
**Processus d'adsorption**

Chapitre 3  
**Couplage ozonation et adsorption**

Chapitre 4  
**Outils spectroscopiques**

**Projet CarboPlus 2**  
**Thèse R. Guillosoy (2016-2019)**



## Projet CarboPlus 2

Thèse R. Guillosoy (2016-2019)

## Travaux menés à l'échelle de l'usine, du pilote et du laboratoire

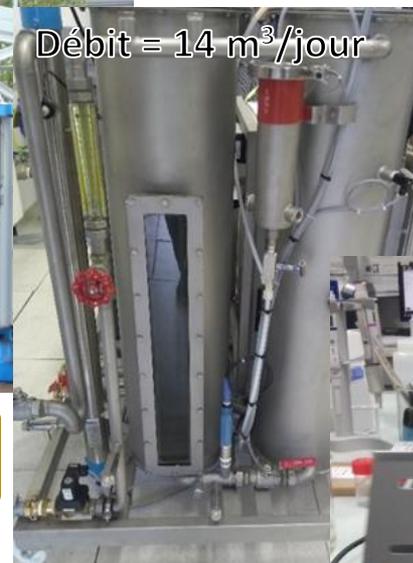


Chapitre 1



Chapitre 1

Chapitre 4



Chapitre 3



Chapitre 2

Chapitre 3

## Questions abordées

- Bénéfices du traitement avancé par rapport à un traitement conventionnel ?
- Influence des propriétés du charbon sur l'adsorption des micropolluants ?
- Influence des propriétés des micropolluants sur leur adsorption ?
- Influence de la matière organique dissoute sur l'adsorption des micropolluants ?
- Comment améliorer l'élimination des micropolluants organiques peu adsorbables ?
- Fluorescence 3D pour le suivi des performances d'élimination des micropolluants ?

Chapitre 1

**Bénéfices du traitement avancé**

Chapitre 2

**Processus d'adsorption**

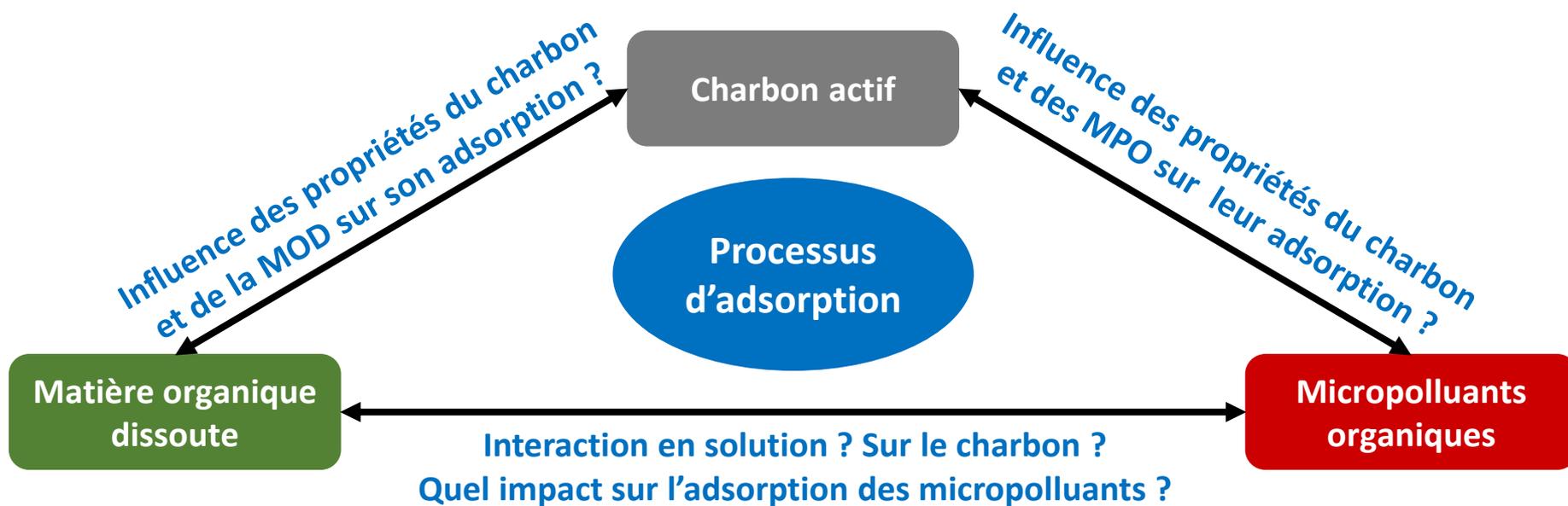
Chapitre 3

**Couplage ozonation et adsorption**

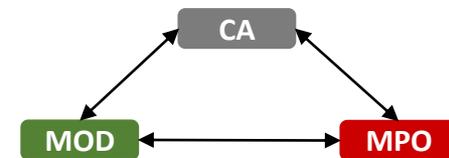
Chapitre 4

**Outils spectroscopiques**

## Processus d'adsorption



## Processus d'adsorption en présence de MOD



1. Transfert de la phase liquide au film liquide

- Interactions MOD-MPO en solution (Lee et al., 2003 ; Bellona et al., 2004)

2. Transfert du film liquide vers la surface de l'adsorbant

3. Transfert vers les micropores

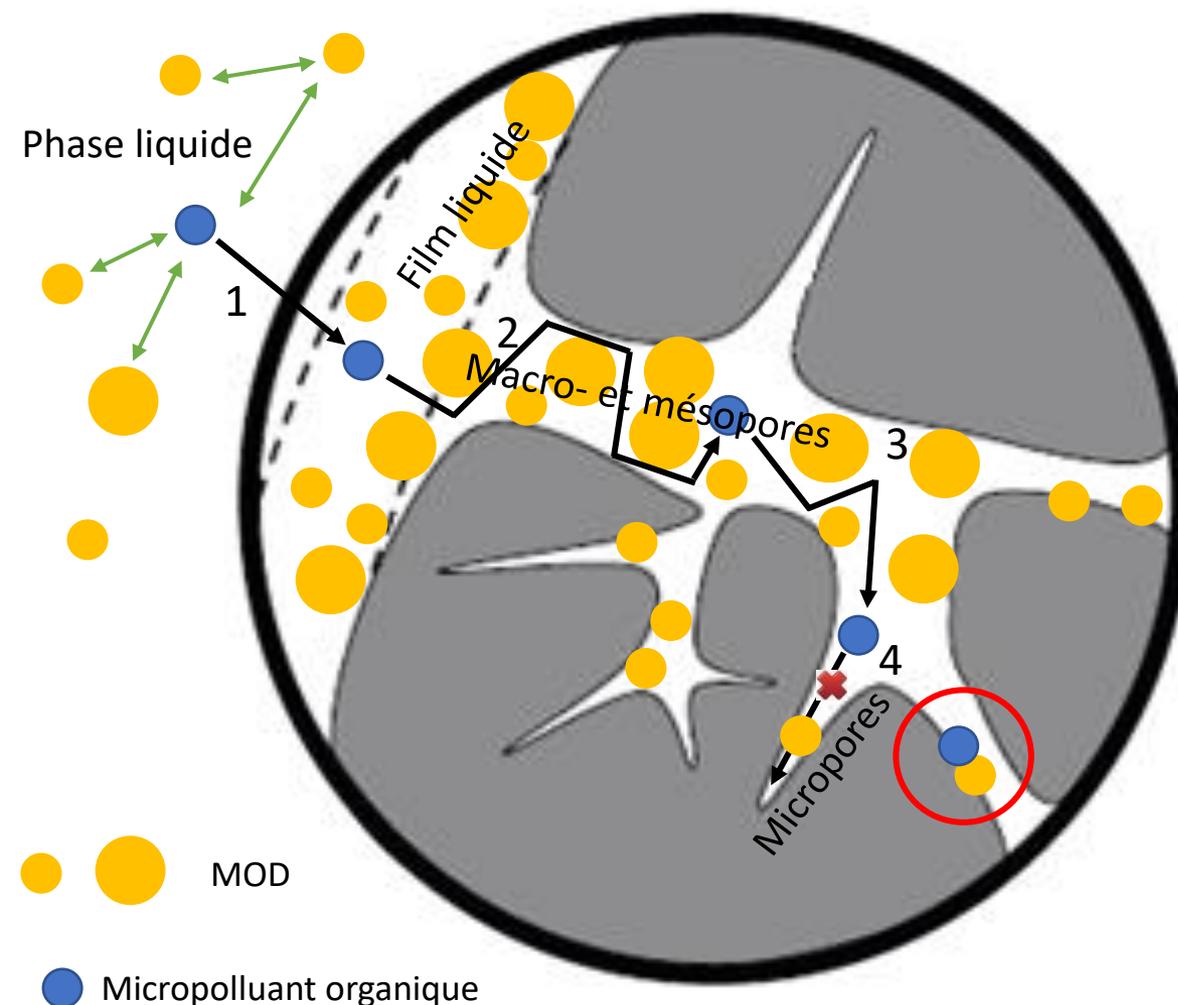
- Blocage des pores (Newcombe et al., 2002)
- Diffusion plus lente (Li et al., 2003)

4. Adsorption

- Compétition pour les sites d'adsorption (Newcombe et al., 2002)

• **Blocage vs. compétition ?**

• **Co-adsorption MOD-MPO ?**



## Caractérisation de 7 charbons actifs en micro-grain (100-800 $\mu\text{m}$ ) commerciaux

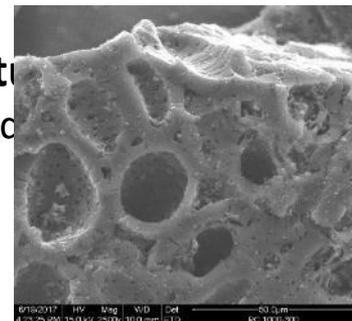
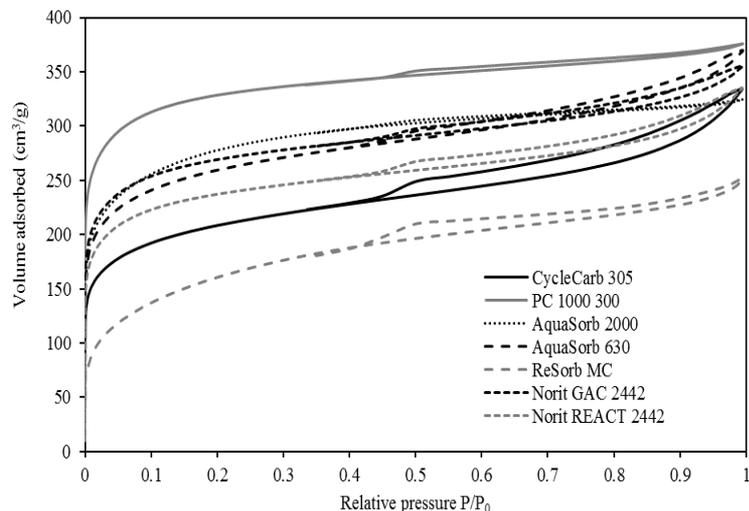
Charbon	Fournisseur	Réactivé
CycleCarb 305 (CC)	Chemviron	Oui
PC 1000 300 (PC)	DaCarb	Non
AquaSorb 2000 (AS-2)	Jacobi	Non
AquaSorb 630 (AS-6)	Jacobi	Non
ReSorb MC (RS)	Jacobi	Oui
Norit GAC 2442 (NG)	Cabot	Non
Norit REAC 2442 (NR)	Cabot	Oui

### Propriétés chimiques

- Point de charge nulle  $\rightarrow$  Titrage massique
- Groupements acides et basiques  $\rightarrow$  Titrage de Boehm
- % C, N, H, O, S  $\rightarrow$  Analyse élémentaire (ISTEP, Paris)



- Densité  $\rightarrow$  Pycnométrie hélium (IS2M, Mulhouse)
- Fluidisation  $\rightarrow$  Test en colonne

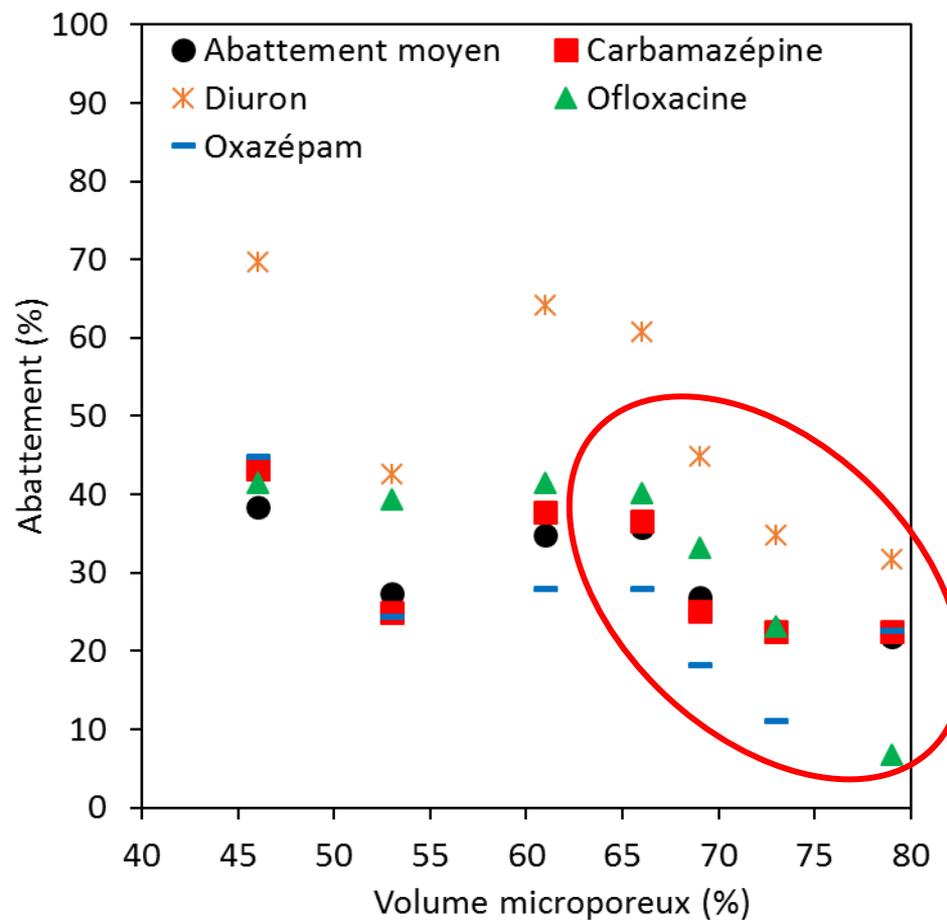


s text  
mes ad N<sub>2</sub> (IS  
Mulhouse)



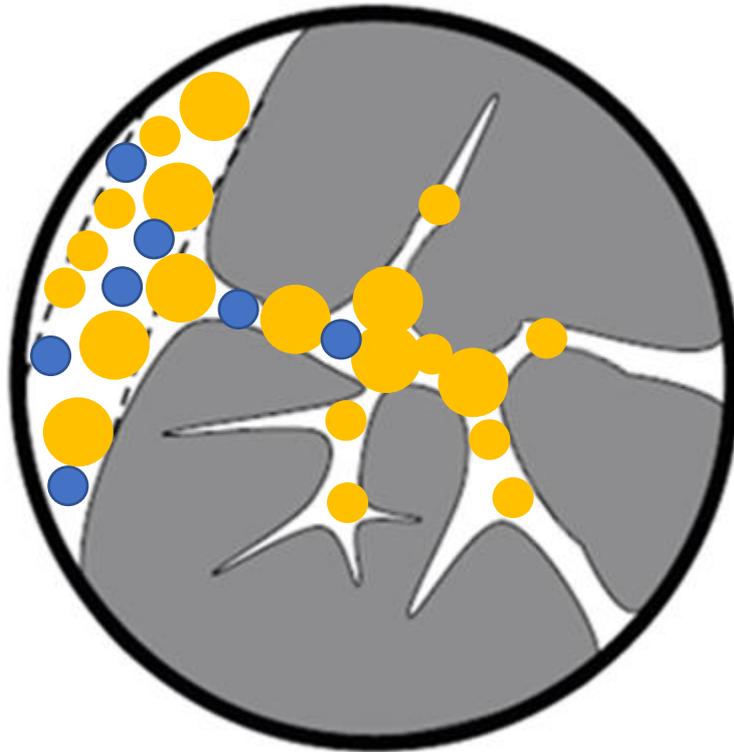
## Influence des propriétés du charbon actif

Comment expliquer les différences  
d'un charbon à l'autre ?

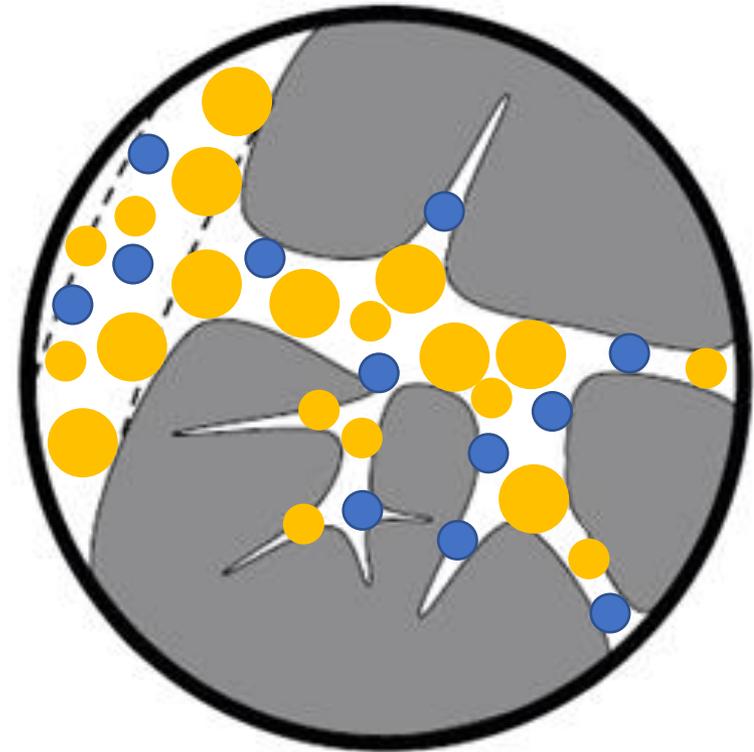


## Influence des propriétés du charbon actif

Volume microporeux > 65 %



Volume microporeux < 65 %



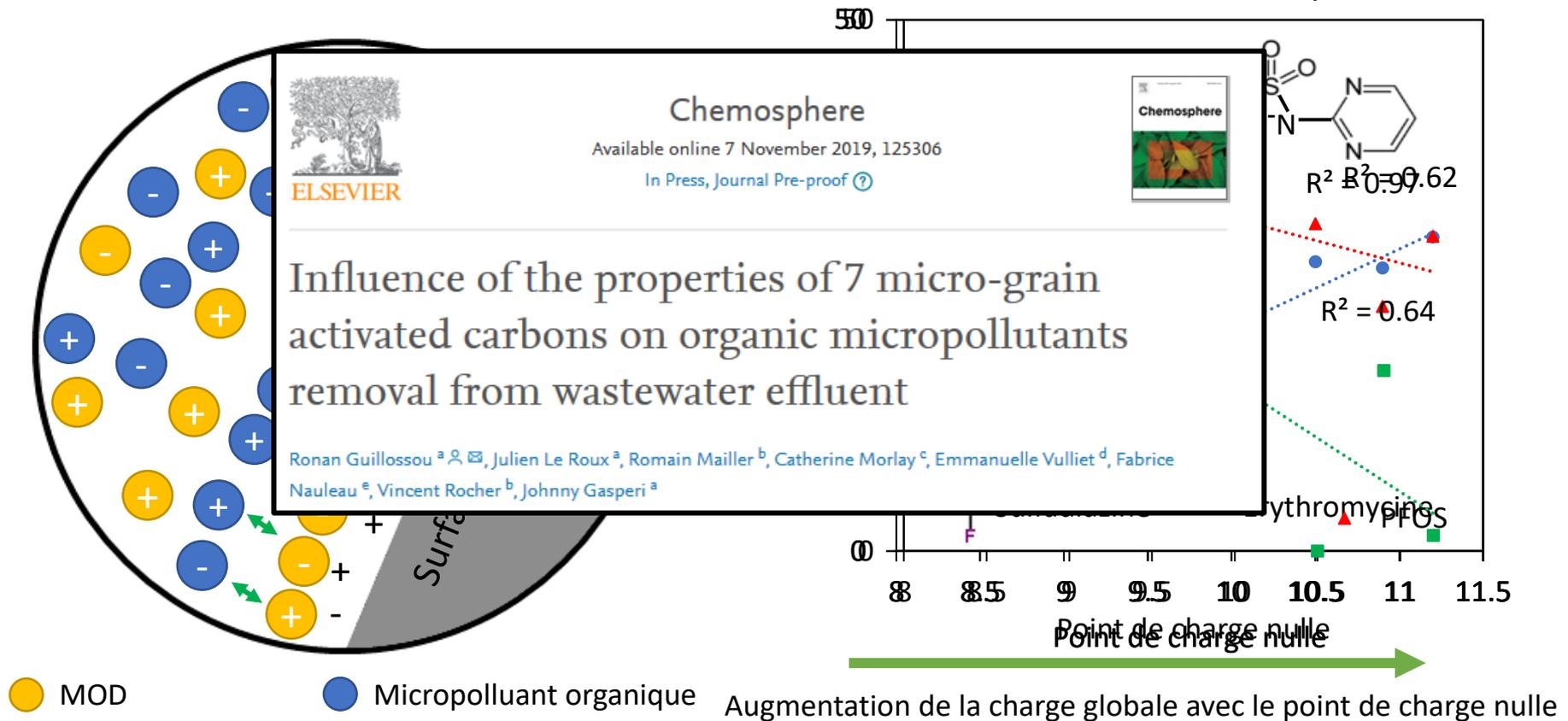
● ● MOD

● Micropolluant organique

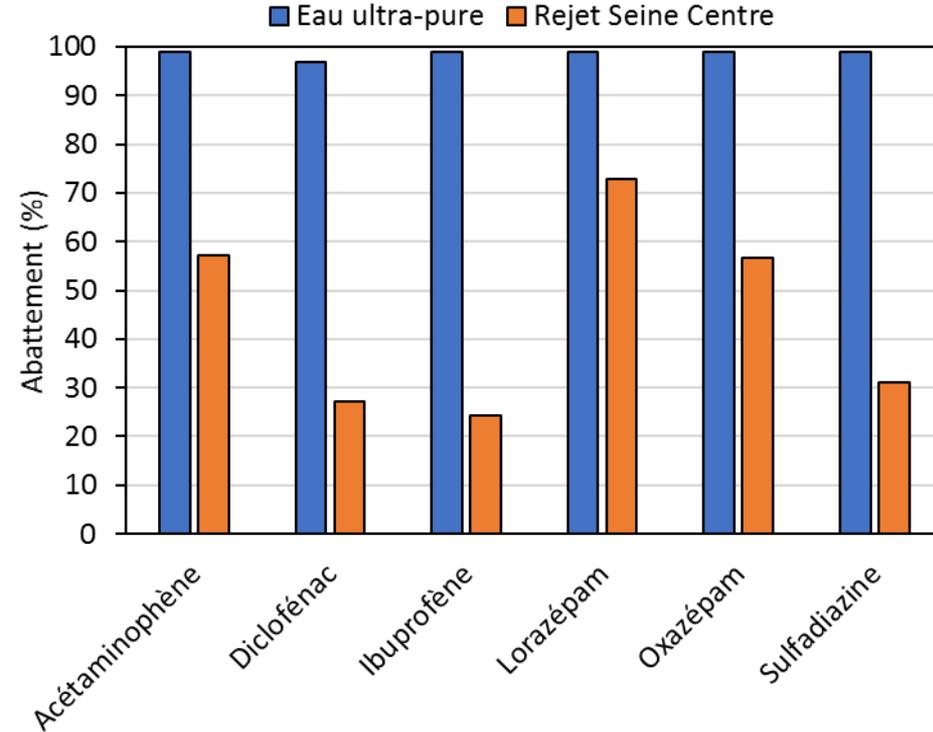
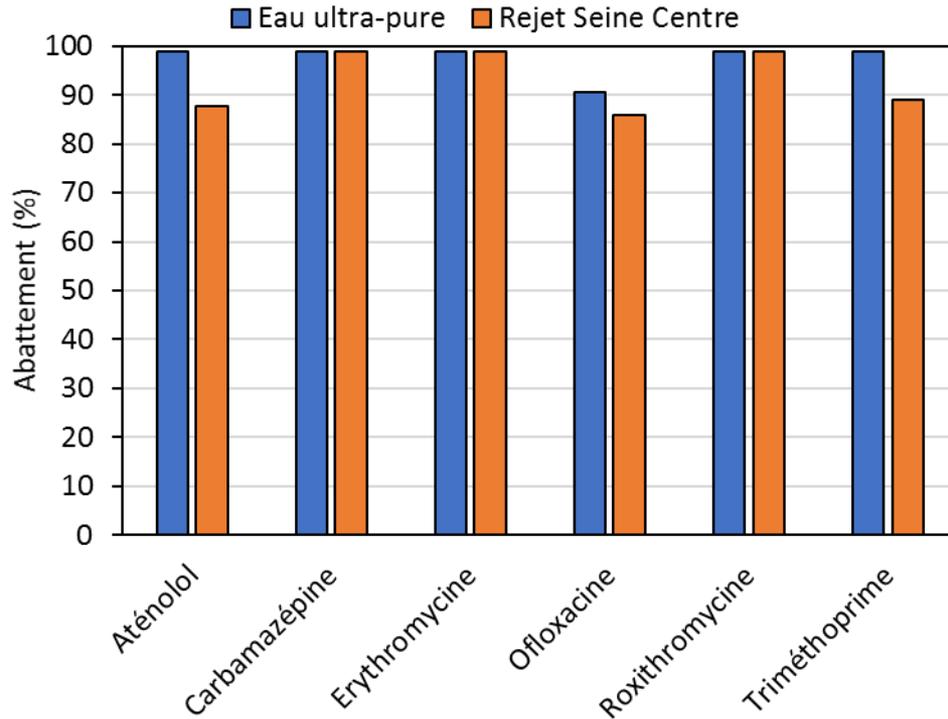
## Influence des propriétés du charbon actif

Points de charge nulle > pH eaux usées

Molécule anionique



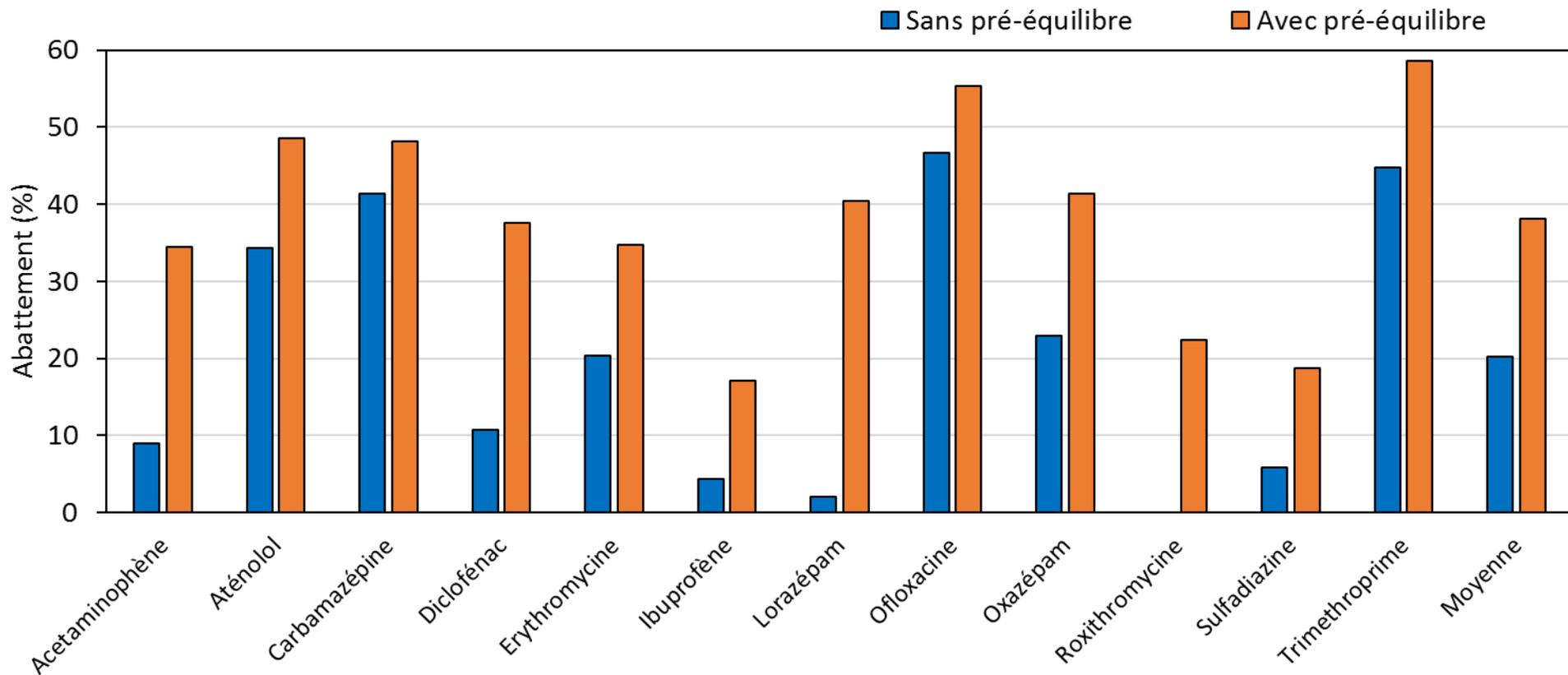
## Influence du temps de contact sur l'adsorption des MPO à 72 h



- Abattements similaires eau ultra-pure et rejet Seine Centre pour 6 molécules
- Adsorption possible
- **Pas de compétition pour sites d'adsorption avec MOD, seulement blocage des pores**

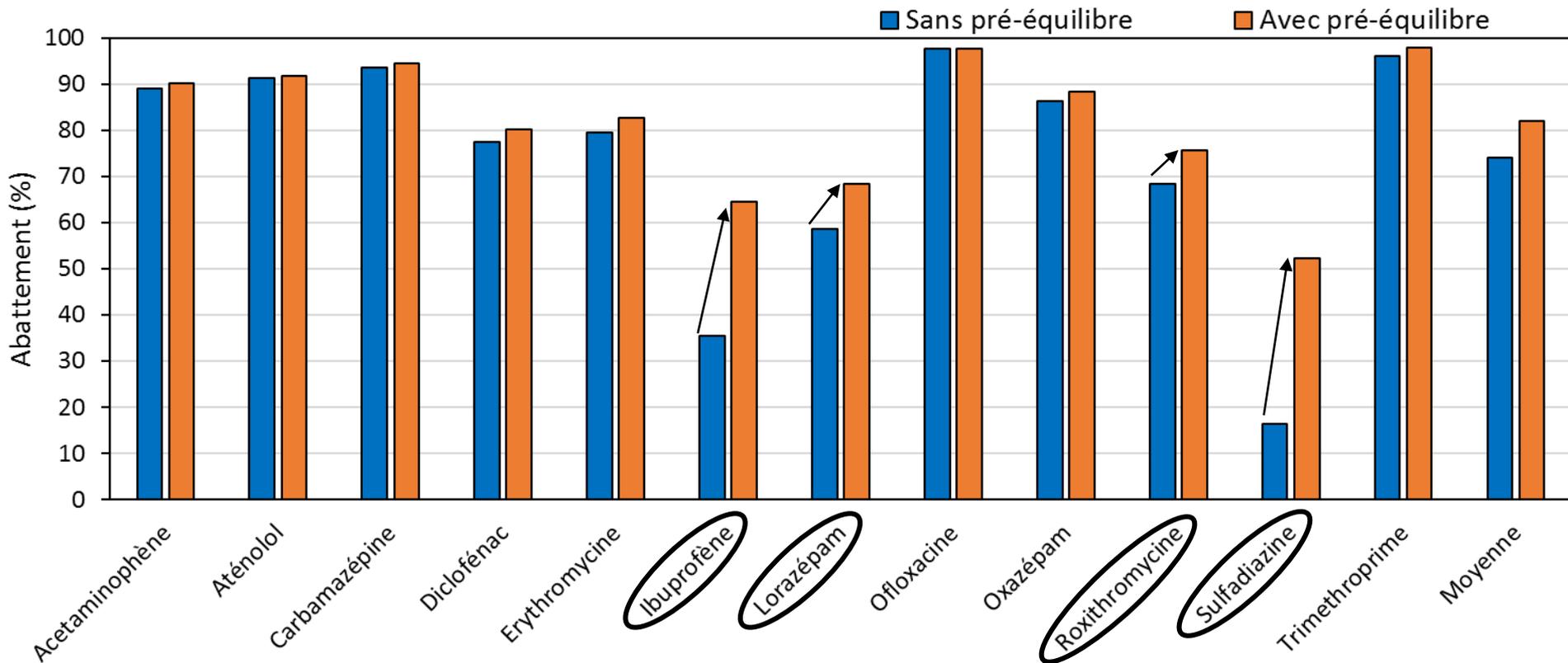
- Abattements rejet Seine Centre < eau ultra-pure pour 6 molécules
- **Compétition pour les sites d'adsorption + blocage des pores**

## Influence du pré-équilibre MOD-MPO (24 h) sur l'adsorption des MPO (30 min)



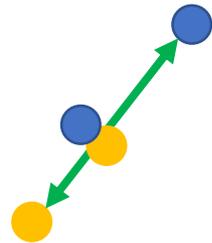
- Augmentation adsorption après pré-équilibre (+7 à 38 %)
- **Interactions en solution avec MOD → augmentation adsorption micropolluants**

## Influence du pré-équilibre MOD-MPO (24h) sur l'adsorption des MPO (72h)



- Effet du pré-équilibre pour ibuprofène (+29 %), lorazépam (+10 %), roxithromycine (+7 %) et sulfadiazine (+36 %)

## Influence du pré-équilibre MOD-MPO



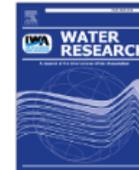
Water Research 172 (2020) 115487



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Water Research

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/watres](http://www.elsevier.com/locate/watres)



Influence of dissolved organic matter on the removal of 12 organic micropollutants from wastewater effluent by powdered activated carbon adsorption

Ronan Guillosoy<sup>a</sup>, Julien Le Roux<sup>a, \*\*</sup>, Romain Mailler<sup>b</sup>,  
Caroline Soares Pereira-Derome<sup>a</sup>, Gilles Varrault<sup>a</sup>, Adèle Bressy<sup>a</sup>, Emmanuelle Vulliet<sup>c</sup>,  
Catherine Morlay<sup>d</sup>, Fabrice Nauleau<sup>e</sup>, Vincent Rocher<sup>b</sup>, Johnny Gasperi<sup>a, f, \*</sup>

● MOD

● Micropolluant organique

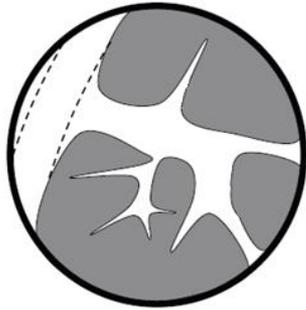
### Mécanismes proposés

#### 1. Co-adsorption

Complexe MOD + micropolluant adsorbé

ie »  
micropolluant  
et micropores  
; diffusion du  
s le site actif





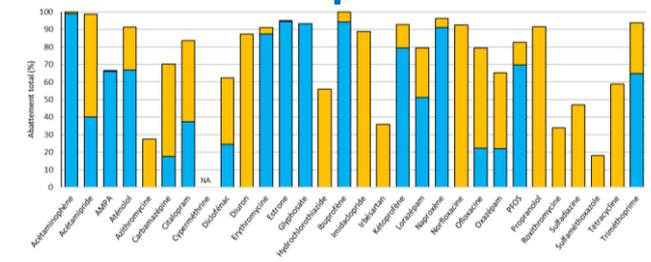
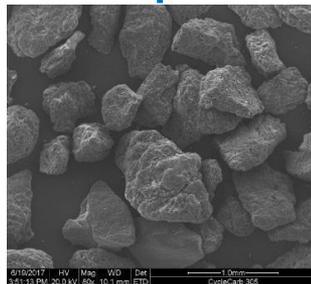
Compréhension  
du processus  
d'adsorption

Choix du  
charbon actif

Choix des  
procédés en  
STEU

Prédiction des  
performances  
d'adsorption

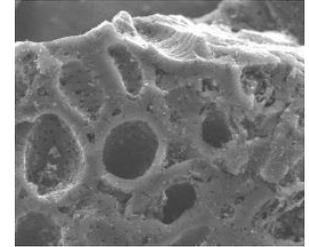
Pertinence du  
traitement  
avancé



## Choix d'un charbon actif en vue d'une application en eaux usées

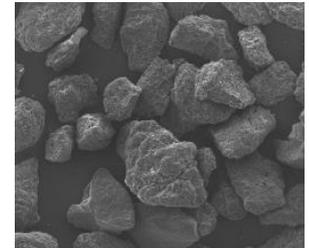
### Propriétés texturales

- Pourcentage volume microporeux < 65 %



### Propriétés chimiques

- Influence limitée par rapport aux autres propriétés, point de charge nulle optimal à déterminer



### Propriétés physiques

- Granulométrie la plus petite possible



### Prix du charbon

- Neuf vs. régénéré ?

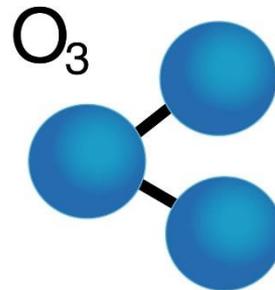
## Choix des procédés pour le traitement des eaux usées

### Optimisation des procédés

- Conditions opérationnelles favorisant la biodégradation des micropolluants ou la formation/stabilité des complexes avec la MOD

### Pré-traitement

- Modification de la qualité de la MOD avant traitement avancé
- Ex. Oxydation, filtration, coagulation/floculation
- Ozonation avant adsorption (Guillossou et al., 2019)
- Complémentarité ozone/charbon tout en limitant la consommation électrique et la consommation de charbon

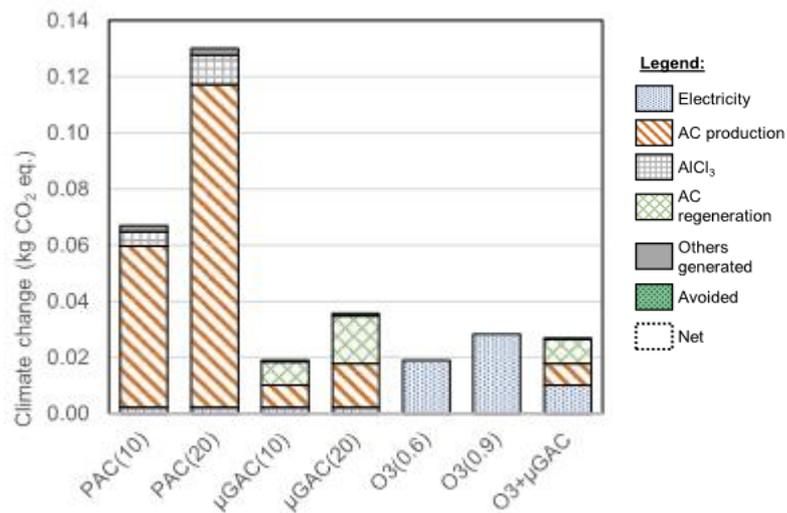
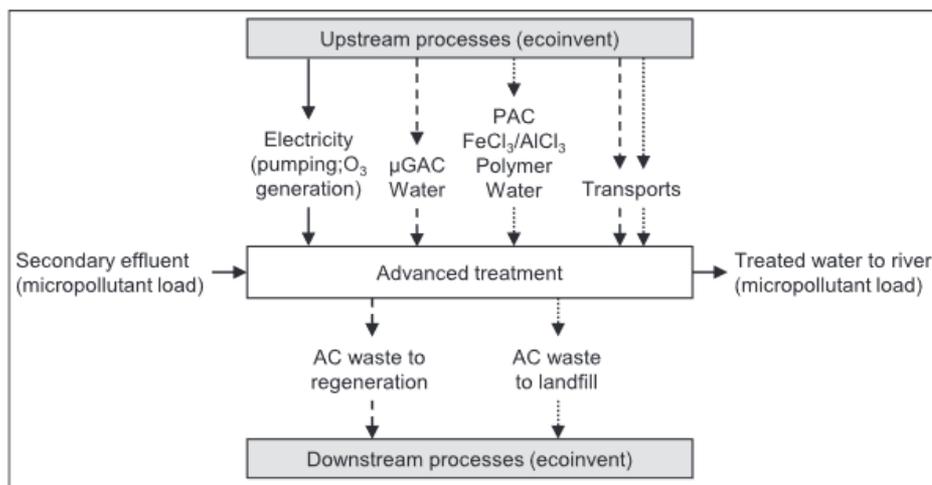


# Evaluation de l'efficacité des traitements avancés



## Analyse de cycle de vie

- Vue d'ensemble des bénéfices apportés et des coûts environnementaux associés



Journal of Cleaner Production 287 (2021) 125067

Contents lists available at ScienceDirect

**Journal of Cleaner Production**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jclepro](http://www.elsevier.com/locate/jclepro)

Life cycle assessment of powder and micro-grain activated carbon in a fluidized bed to remove micropollutants from wastewater and their comparison with ozonation



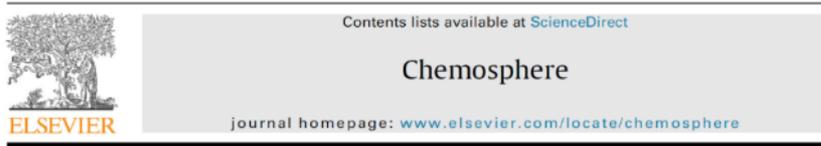
Elorri Igos <sup>a,\*</sup>, Romain Mailler <sup>b</sup>, Ronan Guilloussou <sup>b,d</sup>, Vincent Rocher <sup>b</sup>, Johnny Gasperi <sup>c</sup>

## Evaluation de l'efficacité des traitements avancés

### Législation

- Pertinence du traitement avancé jugée sur la législation suisse
- Législation française ?

Chemosphere 218 (2019) 1050–1060



### Micropolluants dans les eaux usées : qu'apporte un traitement avancé par adsorption sur charbon actif après un traitement conventionnel ?

Micropollutants in wastewater: what are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption after a conventional treatment?

■ R. GUILLOSSOU<sup>1\*</sup>, J. LE ROUX<sup>1</sup>, R. MAILLER<sup>2</sup>, E. VULLIET<sup>3</sup>, C. MORLAY<sup>4</sup>, F. NAULEAU<sup>5</sup>, J. GASPERI<sup>1</sup>, V. ROCHER<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Université Paris-Est – École des Ponts ParisTech – Université Paris-Est Créteil – AgroParisTech – Laboratoire eau environnement et systèmes urbains (Leesu) – Créteil

<sup>2</sup> Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne (Siaap) – Colombes

<sup>3</sup> Université Claude Bernard Lyon 1 – Institut des sciences analytiques (ISA) – Villeurbanne

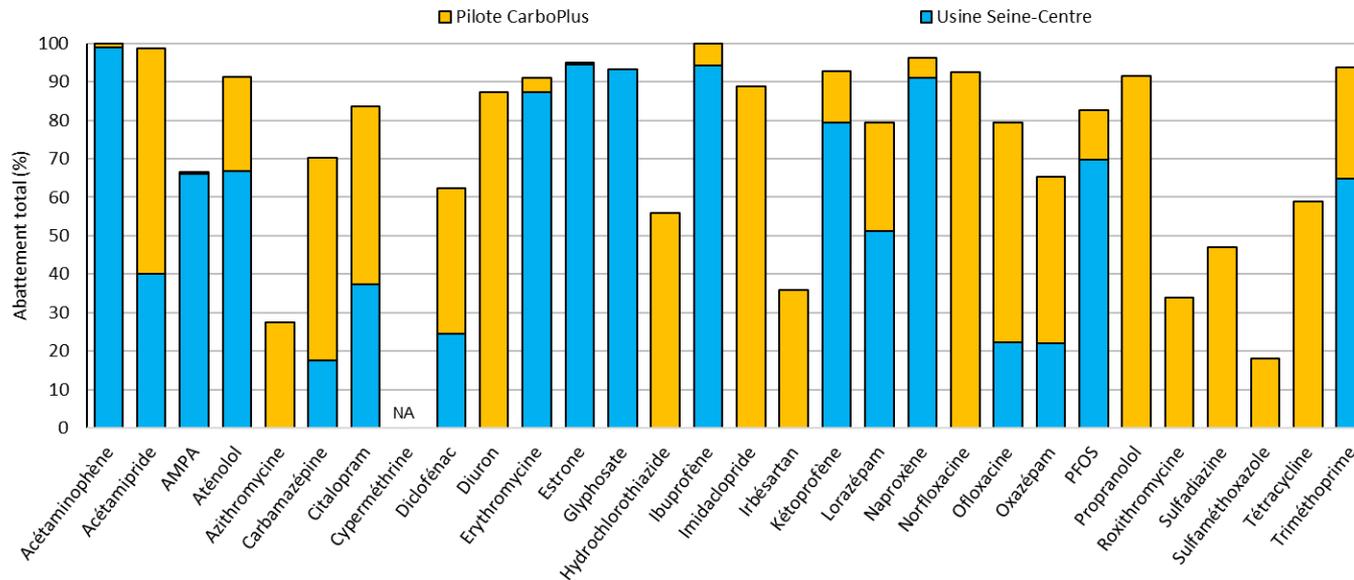
<sup>4</sup> Université Claude Bernard Lyon 1 – Institut national des sciences appliquées de Lyon (INSA Lyon) – Lyon

<sup>5</sup> Saur – Maurepas

Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment?



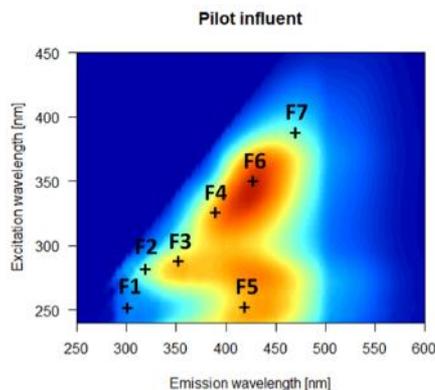
Ronan Guillosoou<sup>a,\*,\*\*</sup>, Julien Le Roux<sup>a</sup>, Romain Mailler<sup>b</sup>, Emmanuelle Vulliet<sup>c</sup>, Catherine Morlay<sup>d</sup>, Fabrice Nauleau<sup>e</sup>, Johnny Gasperi<sup>a,\*,</sup>, Vincent Rocher<sup>b</sup>



# Prédiction de l'élimination des micropolluants organiques

## Outils spectroscopiques

- UV<sub>254</sub> et fluorescence 3D, suivi en ligne prometteur et envisageable



Water Research 190 (2021) 116749

Contents lists available at ScienceDirect

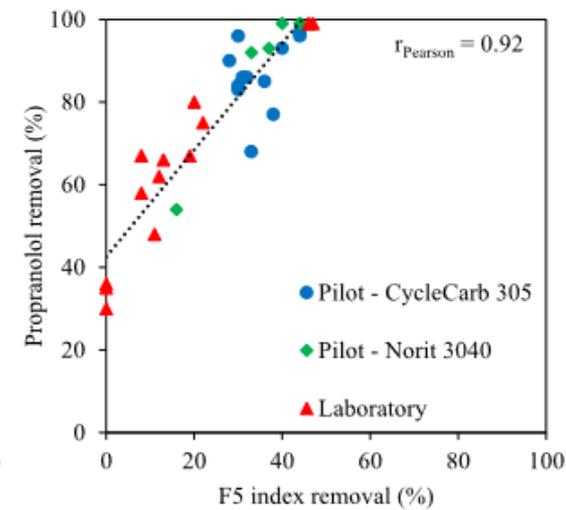
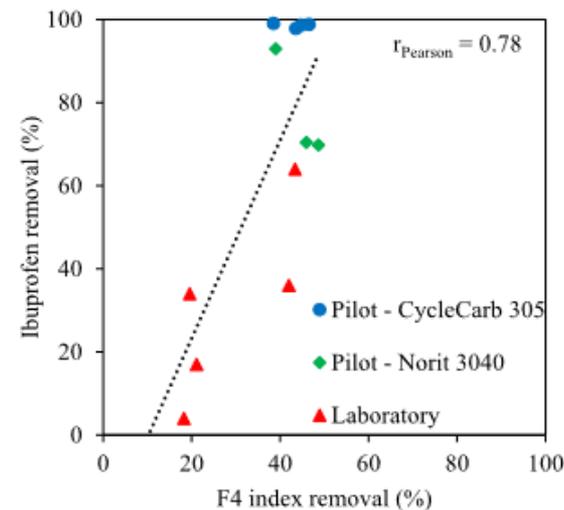
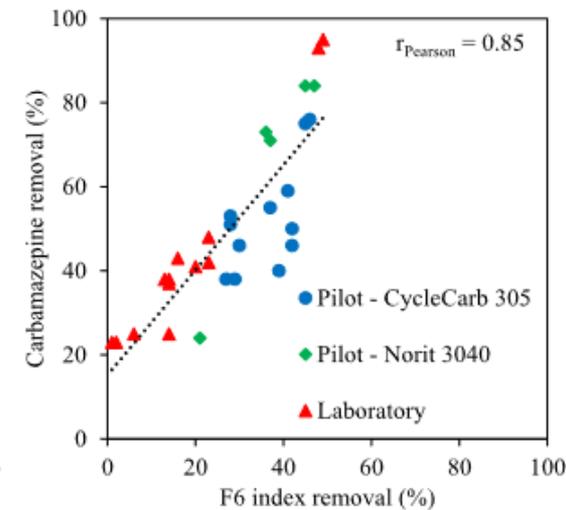
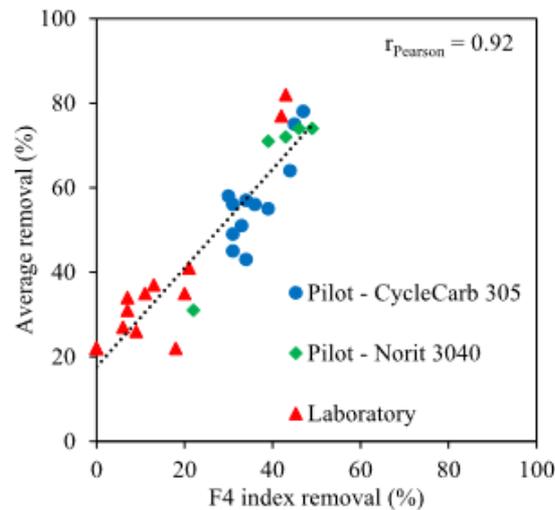
Water Research

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/watres](http://www.elsevier.com/locate/watres)



Fluorescence excitation/emission matrices as a tool to monitor the removal of organic micropollutants from wastewater effluents by adsorption onto activated carbon

Ronan Guilloussou<sup>a</sup>, Julien Le Roux<sup>a,\*</sup>, Angélique Goffin<sup>a</sup>, Romain Mailler<sup>b</sup>, Gilles Varrault<sup>a</sup>, Emmanuelle Vulliet<sup>c</sup>, Catherine Morlay<sup>d</sup>, Fabrice Nauleau<sup>e</sup>, Sabrina Guérin<sup>b</sup>, Vincent Rocher<sup>b</sup>, Johnny Gaspéri<sup>a,f,\*</sup>



# Remerciements



laboratoire eau environnement systemes urbains

Johnny Gasperi  
Julien Le Roux  
Adèle Bressy  
Gilles Varrault  
Annick Piazza  
Lila Boudahmane  
Chandirane Partibane  
Angélique Goffin  
Damien Tedoldi  
Claudia Paijens  
Martin Maréchal



Service public de l'assainissement francilien

Vincent Rocher  
Romain Mailler  
Céline Briand  
Sam Azimi  
Julien Pouillaude  
Perrine Mèche  
Kheira Dahou



Fabrice Nauleau  
Gilles Renaud  
Yves Coquet  
Séverine Bareilles



Emmanuelle Vulliet  
Barbara Giroud



Catherine Morlay



Stéphan Brosillon

---

Merci pour votre attention

---

