



OPUR : Observatoire des Polluants URbains

**EFFICACITE EPURATION DES  
BIOREACTEURS A MEMBRANES ET DES  
TRAITEMENTS TERTIAIRES – ASPECTS  
MICROBIOLOGIQUES ET PHYSICO-  
CHIMIQUES**

*Synthèse de la thèse de doctorat de Ronan Guillosoou\**

*\*Etude réalisée au LEESU avec le concours financier des partenaires opérationnels d'OPUR  
(SIAAP, AESN, Mairie de Paris, CD92, CD93, CD94)*

## Thèse Ronan Guilloso

---

Elimination des micropolluants organiques dans les eaux résiduares urbaines par adsorption sur charbon actif : compréhension des processus et implications opérationnelles

---



Durée de la thèse : Octobre 2016 à novembre 2019

Soutenance de thèse : 21 novembre 2019

Encadrement LEESU : Johnny Gasperi (directeur de thèse) et Julien Le Roux (co-encadrant)

Collaborateurs SIAAP : Vincent Rocher et Romain Mailler (Direction Innovation)

## I - Introduction

Aujourd'hui, plus de 100 000 substances chimiques sont référencées en Europe (European Chemicals Agency, 2017). Certaines de ces molécules sont appelées « micropolluants » car elles présentent des effets nocifs avérés ou suspectés (ex. génotoxicité, mutagénicité, perturbation endocrinienne) mêmes aux faibles concentrations (du ng/L au µg/L) (Halling-Sorensen et al., 1998). Du fait des activités humaines, ces molécules peuvent se retrouver dans les eaux urbaines usées et pluviales. Des substances qualifiées d'émergentes se distinguent car elles suscitent depuis plusieurs années des inquiétudes tant dans la communauté scientifique que dans le grand public sur leur occurrence et leur devenir dans l'environnement. Parmi ces substances non-réglées figurent des additifs de formulation (filtres UV, plastifiants, tensioactifs, biocides), des hormones, des métabolites, des résidus pharmaceutiques et des sous-produits de dégradations (Deblonde et al., 2011 ; Murray et al., 2010).

Les stations de traitement des eaux usées, conçues pour éliminer les matières en suspension, le carbone organique, l'azote organique et ammoniacal et le phosphore, peuvent éliminer certains micropolluants organiques hydrophobes et biodégradables (Luo et al., 2014 ; Margot et al., 2015). En revanche, les micropolluants hydrophiles et réfractaires à la biodégradation sont peu affectés par les traitements physico-chimiques ou biologiques conventionnels. Parmi ces molécules figurent de nombreux résidus pharmaceutiques qui peuvent ainsi rejoindre les milieux aquatiques récepteurs et avoir un impact négatif sur l'environnement (Kasprzyk-Hordern et al., 2009 ; Loos et al., 2013). Différents procédés utilisés depuis de nombreuses années pour la production d'eau potable peuvent être employés comme traitement avancé pour éliminer les micropolluants organiques après un traitement conventionnel des eaux usées.

Les précédents travaux réalisés au Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU, UMR-MA 102) menés dans le cadre de la phase 4 du programme OPUR – Observatoire des Polluants Urbains – se sont intéressés à l'élimination de micropolluants organiques par adsorption sur charbon actif en sortie de station de traitement des eaux usées (Mailler, 2015). Ces travaux, réalisés en étroite collaboration avec le Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP), ont montré qu'un pilote industriel d'adsorption sur charbon actif en lit fluidisé (CarboPlus<sup>®</sup>, Saur) permettait d'obtenir des abattements satisfaisants (> 70 %) pour la majorité des micropolluants prioritaires et émergents étudiés avec du charbon actif en poudre ou en micro-grain.

Néanmoins, plusieurs interrogations subsistent vis-à-vis de l'élimination des micropolluants organiques par adsorption sur charbon actif :

- Quels sont les bénéfices apportés par un traitement avancé par adsorption sur charbon actif par rapport à une filière conventionnelle de traitement des eaux résiduaires urbaines pour l'élimination de micropolluants organiques ?
- Quelle est l'influence des propriétés du charbon actif, des micropolluants organiques et des interactions avec la matrice sur les performances d'adsorption ?
- Peut-on améliorer l'élimination des micropolluants organiques, notamment les composés peu adsorbables, en couplant l'ozonation à l'adsorption sur charbon actif ?

- Peut-on prédire les performances d'élimination des micropolluants organiques par adsorption sur charbon actif à partir de mesures spectroscopiques (absorbance UV à 254 nm et fluorescence 3D) ?

Le travail de thèse de R. Guilloso (octobre 2016 – novembre 2019) a été réalisé au LEESU et mené à l'échelle du laboratoire et du pilote industriel, en collaboration étroite avec la direction innovation du SIAAP, l'équipe TRACES de l'Institut des Sciences Analytiques (UMR 5280), le laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon (UMR 5510) et l'Institut Européen des Membranes (UMR ). Comme il s'agissait de travailler sur un pilote développé par la Saur, la direction R&D de la Saur a été invitée à participer au comité de pilotage du projet.

Son objectif est de répondre aux différentes interrogations précédemment formulées pour mieux comprendre les processus à l'œuvre lors des procédés de traitement, en particulier par adsorption sur charbon actif, et *in fine* améliorer l'élimination par adsorption sur charbon actif des micropolluants organiques dans les effluents de station de traitement des eaux usées.

Lors du montage de cette action en début de phase d'OPUR 4, des discussions ont porté sur l'étude de l'élimination des micropolluants par MBBR. Ce volet, en accord avec le SIAAP, n'a pas été abordé, mais a permis de dégager du temps sur l'étude de l'adsorption des micropolluants sur charbon actif.

## Chapitre 1 - Elimination de micropolluants organiques dans une filière conventionnelle de traitement des eaux résiduaires urbaines suivie d'un traitement avancé par adsorption sur charbon actif

### Introduction et objectifs

Les stations de traitement des eaux usées sont le point de jonction entre les réseaux urbains collectant les eaux usées et les milieux aquatiques récepteurs. De par la présence des micropolluants organiques dans ces eaux et les inquiétudes concernant la contamination des milieux aquatiques (Schwarzenbach et al., 2006), de nombreuses études ont été réalisées pour déterminer les niveaux de concentration et l'élimination des micropolluants organiques le long des filières conventionnelles de traitement des eaux usées telles que les filières par boues activées (Loos et al., 2013; Luo et al., 2014; Papageorgiou et al., 2016).

La mise en place de traitements avancés est une des solutions envisagées, avec la réduction à la source et l'optimisation des filières de traitement des eaux usées existantes, pour limiter le transfert des micropolluants organiques vers les milieux aquatiques récepteurs. Cette approche a déjà été mise en place dans des pays comme la Suisse. La législation suisse (loi LEaux, RS 814.20) impose pour certaines stations de traitement des eaux usées un abattement moyen supérieur à 80 % pour 6 molécules indicatrices parmi une liste de 12 molécules (Tableau 1). Ces molécules ont été sélectionnées de par leur propriétés physico-chimiques et leur élimination aisée par traitement avancé contrairement aux traitements conventionnels (Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014).

Des procédés classiquement utilisés pour la production d'eau potable (ex. adsorption sur charbon actif, ozonation, nanofiltration) sont étudiés depuis plus d'une vingtaine d'années dans le but d'éliminer les micropolluants organiques en sortie de station de traitement des eaux usées et de répondre aux spécificités liées aux caractéristiques chimiques et physiques des eaux usées (Besnault et al., 2013; Bui et al., 2016; Wang and Wang, 2016). Si la plupart des procédés affichent des rendements supérieurs à 70 %, peu d'études ont été réalisées sur les performances d'une stations de traitement des eaux usée équipée d'un traitement avancé pour estimer la contribution de chaque étape de traitement dans l'élimination des micropolluants organiques. Il est donc difficile d'estimer si le gain de performances permis par l'ajout d'une étape de traitement avancé aux filières existantes est significatif. L'objectif de ce chapitre est de répondre à cette interrogation à travers un état des lieux de la littérature et une étude approfondie des performances d'une filière conventionnelle de traitement des eaux résiduaires urbaines suivie d'un traitement avancé par adsorption sur charbon actif pour l'élimination des micropolluants organiques.

Tableau 1. Substances indicatrices utilisées en Suisse pour le suivi des performances des stations de traitement des eaux usées.

Molécule	Usage
Amisulpride	Pharmaceutique
Benzotriazole	Anti-corrosif
Candésartan	Pharmaceutique
Carbamazépine	Pharmaceutique
Citalopram	Pharmaceutique
Clarithromycine	Pharmaceutique
Diclofénac	Pharmaceutique
Hydrochlorothiazide	Pharmaceutique
Irbésartan	Pharmaceutique
Mécoprop	Biocide
Métoprolol	Pharmaceutique
Venlafaxine	Pharmaceutique

L'étude réalisée sur l'usine de Seine-Centre (SIAAP, Colombes) suivie d'un pilote d'adsorption sur charbon actif en micro-grain en lit fluidisé (CarboPlus<sup>®</sup>, Saur) est présentée. Les concentrations de plus d'une quarantaine de micropolluants organiques ont été mesurées le long des différentes étapes de traitement de l'usine et sur le pilote industriel. Les performances d'élimination de chaque étape de traitement et du traitement global ont été déterminées et ont permis d'identifier les apports du traitement avancé par rapport au traitement biologique pour chaque molécule détectée. Les performances des filières globales et conventionnelles ont aussi été examinées au regard de la législation suisse.

## Matériel et méthodes

L'étude a été réalisée sur l'usine de Seine-Centre (SIAAP, Colombes) suivie d'un pilote d'adsorption sur charbon actif en micro-grain en lit fluidisé (CarboPlus<sup>®</sup>, Saur, Figure 1). Les concentrations de plus d'une quarantaine de micropolluants organiques ont été mesurées le long des différentes étapes de traitement de l'usine et sur le pilote industriel lors de 5 campagnes d'échantillonnage entre septembre et décembre 2017. Les performances d'élimination de chaque étape de traitement et du traitement global ont été déterminées et ont permis d'identifier les apports du traitement avancé par rapport au traitement biologique pour chaque molécule détectée. Les performances des filières globales et conventionnelles ont aussi été examinées au regard de la législation suisse.

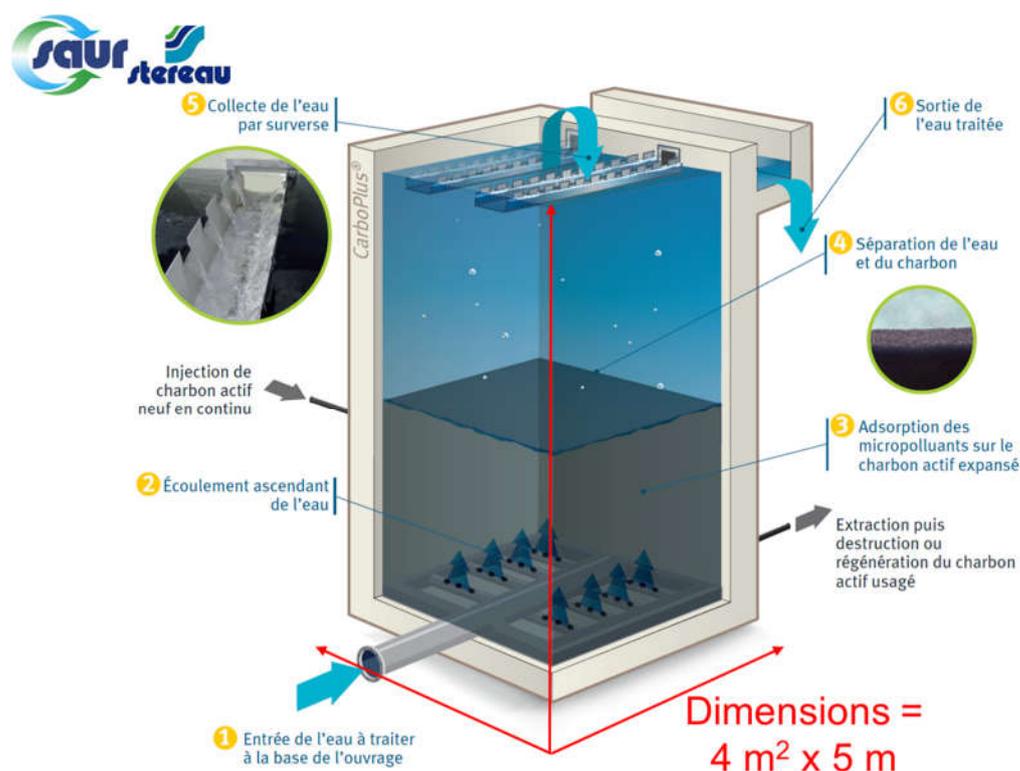


Figure 1. Schéma descriptif du pilote CarboPlus<sup>®</sup> (Saur).

## Résultats

L'étude réalisée sur l'usine de Seine-Centre et le pilote CarboPlus<sup>®</sup> a montré que le traitement primaire ne permet pas d'éliminer les micropolluants organiques hydrophiles tels que les résidus pharmaceutiques ou les pesticides (abattements < 20 %). Le traitement biologique par biofiltration a joué un rôle prépondérant dans l'élimination des micropolluants organiques, avec une part majoritaire dans l'abattement total de 12 molécules sur les 26 mesurées dans les eaux brutes et des concentrations inférieures à 100 ng/L après traitement pour 15 molécules. En accord avec la littérature, le traitement avancé par adsorption sur charbon actif est apparu complémentaire au traitement conventionnel, notamment pour les molécules peu ou pas éliminées par traitement conventionnel (Figure 2). Certaines molécules sont en effet uniquement éliminées grâce au charbon actif (ex. Erythromycine, Imidaclopride). Une dose de

charbon actif plus élevée serait nécessaire pour améliorer l'élimination de certaines molécules retrouvées à des concentrations supérieures à 100 ng/L après adsorption et pour obtenir un abattement total supérieur à 80 %.

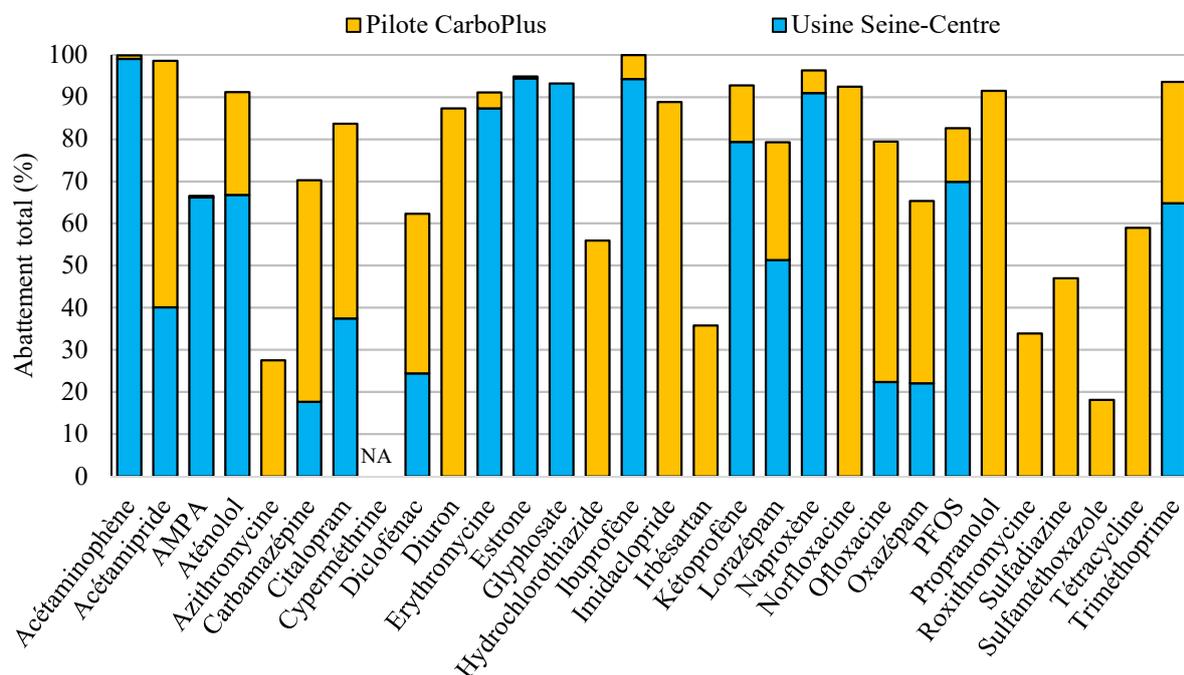


Figure 2. Elimination globale des micropolluants organiques retrouvés dans les eaux brutes. Donne la dose de charbon, les conditions, nb de campagnes...

### Perspectives de recherche

L'implémentation en France d'une législation similaire à celle de la Suisse nécessiterait une adaptation aux spécificités françaises à la fois sur des aspects réglementaires (molécules indicatrices choisies, concentrations/abattelements/flux visés), techniques (type de procédé employé) et analytiques (rapidité, reproductibilité et sensibilité des mesures). En effet, la liste des 12 substances indicatrices utilisées en Suisse a été définie après des campagnes d'analyses dans les filières d'épuration suisses pour déterminer les molécules les plus couramment présentes, afin que toute station de traitement des eaux usées puisse au moins retrouver 6 molécules indicatrices dans les eaux brutes (Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014). La majorité de ces molécules sont des principes actifs pharmaceutiques choisis pour leur fréquence de détection et leur facilité d'analyse, les biocides ou autres produits chimiques industriels n'étant pas retrouvés assez fréquemment dans les stations de traitement des eaux usées suisses. L'analyse des eaux usées françaises pourrait mener à une liste de molécules différente ou tout du moins à des proportions différentes entre les molécules, du fait de spécificités de consommation propres à la France mais également de variations potentielles entre les territoires.

## Chapitre 2 – Influence des propriétés du charbon actif, des micropolluants et de la présence de matière organique dissoute sur le processus d'adsorption

### Introduction et objectifs

L'adsorption sur charbon actif est l'un des principaux procédés envisagés pour l'élimination des micropolluants organiques des effluents de station de traitement des eaux usées. L'étude réalisée sur un pilote d'adsorption sur charbon actif en lit fluidisé CarboPlus® et présentée dans le chapitre 1 a montré que ce procédé était complémentaire à l'usine de Seine-Centre en améliorant significativement l'abattement des micropolluants organiques réfractaires au traitement primaire et biologique et en diminuant les concentrations ( $< 100$  ng/L) pour la majorité des molécules retrouvées en sortie de station de traitement des eaux usées. Néanmoins, l'abattement de certains micropolluants organiques tels que la carbamazépine, le diclofénac ou encore la sulfaméthoxazole est encore insuffisant (aux doses de charbon employées, i.e. 10 mg/L) pour respecter une législation similaire à celle mise en place en Suisse (Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014).

L'un des points à explorer pour améliorer les performances du traitement avancé est l'influence des propriétés du charbon actif et de celles des micropolluants sur leur élimination. Des charbons optimisés pour une application en sortie de station de traitement des eaux usées et l'élimination de molécules ciblées pourraient ainsi être développés et sélectionnés. Un autre aspect à prendre en compte est l'influence de la présence de matière organique dissoute sur le processus d'adsorption. La plupart des charbons actifs proposés sur le marché ont été développés pour des applications en filières de production d'eau potable, mais la matière organique dissoute retrouvée dans les eaux de surface est différente en termes de qualité et de quantité de celle retrouvée en sortie de station de traitement des eaux usées (de Ridder et al., 2011 ; Pernet-coudrier et al., 2008). Les charbons actuellement disponibles pourraient donc ne pas être adaptés pour le traitement avancé des eaux usées.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer l'influence des propriétés du charbon actif et des micropolluants organiques et de la présence de matière organique dissoute sur le processus d'adsorption des micropolluants organiques (Figure 3). Une première étude portant sur la caractérisation de 7 nouveaux charbons actifs en micro-grain pour l'élimination des micropolluants est présentée, suivi d'une seconde étude sur l'influence de la matière organique dissoute sur le processus d'adsorption.

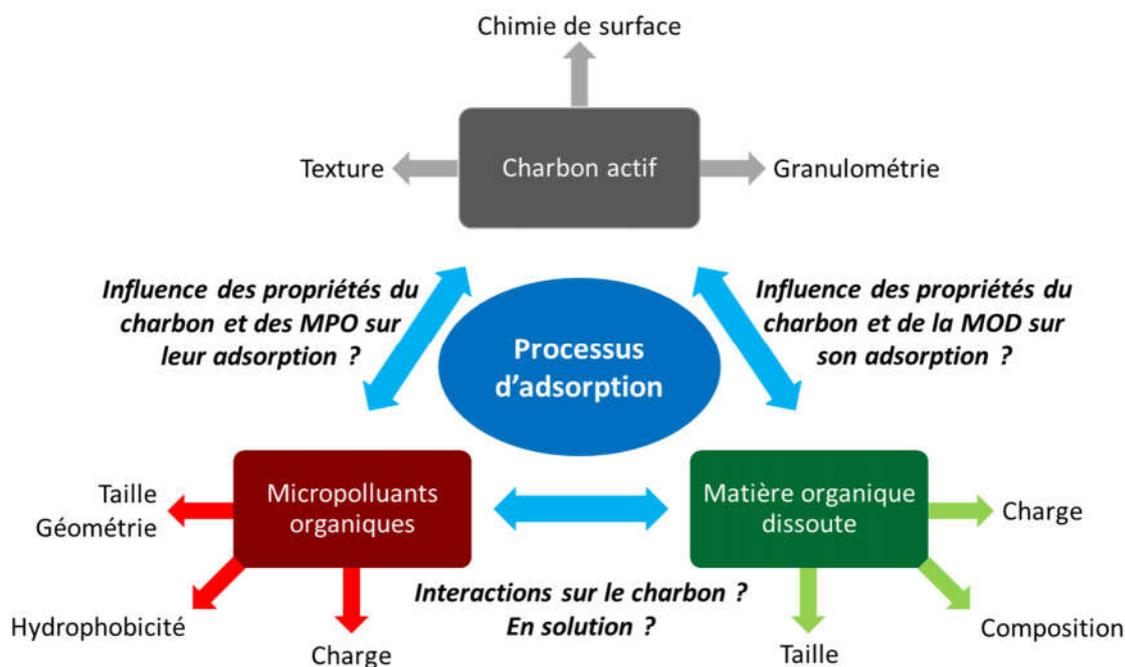


Figure 3. Schéma illustrant les problématiques scientifiques abordées dans ce chapitre.

### Matériel et méthodes

Pour la première étude, les propriétés chimiques, physiques et texturales de 7 charbons actifs en micro-grain ont été déterminées puis évaluées au regard de l'élimination de plus d'une vingtaine de micropolluants sur ces mêmes charbons lors de tests en batch (10 mg/L de charbon, 30 min de contact) réalisés avec l'effluent de l'usine de Seine-Centre. L'abattement de l'absorbance UV à 254 nm a également été évalué lors de tests d'adsorption en continu réalisés en colonne sur 10 jours afin de s'approcher de conditions opérationnelles réelles. Une analyse statistique des résultats a été menée pour mettre en évidence l'influence de certaines propriétés des charbons actifs en micro-grain et des micropolluants sur le processus d'adsorption.

Pour la seconde étude, des isothermes d'adsorption sur charbon actif en poudre (10 mg/L) ont été réalisées dans une précédente thèse (Soares Pereira-Derome, 2016) en présence d'eau ultrapure et d'eau de rejet de l'usine de Seine-Centre pour une douzaine de micropolluants organiques. L'interprétation de ces données a été approfondie afin d'évaluer l'influence de la matière organique dissoute sur l'adsorption des micropolluants. Des expériences complémentaires ont été menées pour étudier l'influence du pré-équilibre entre la matière organique dissoute et les micropolluants sur le processus d'adsorption.

### Résultats

Les deux études réalisées ont montré que l'adsorption sur charbon actif est un processus complexe dépendant à la fois des propriétés du charbon employé, des molécules à éliminer et de la qualité de l'eau à traiter. Il est nécessaire de considérer simultanément les propriétés du charbon, des micropolluants et de la matière organique dissoute pour interpréter et comprendre l'adsorption des molécules étudiées. Ces résultats, qui ont une portée à la fois d'un point de vue

fondamental et opérationnel, fournissent des critères pour le choix d'un charbon actif en vue d'une application en sortie de station de traitement des eaux usées, améliorent la compréhension de l'influence de la matière organique dissoute sur le processus d'adsorption et ouvrent des pistes d'étude pour réduire l'effet négatif engendré par la présence de matière organique dissoute.

Le premier critère à prendre en compte lors du choix d'un charbon actif est sa granulométrie qui va influencer la cinétique d'adsorption des micropolluants organiques, qui est plus rapide lorsque la taille des particules diminue. Une diminution de la granulométrie entraîne aussi une augmentation de l'expansion du lit de charbon actif, ce qui favorise le transfert des micropolluants organiques de la phase liquide à la phase solide et donc leur adsorption. Il est ainsi préférable d'utiliser un charbon avec une granulométrie la plus petite possible, tout en tenant compte des contraintes opérationnelles qui peuvent toutefois demander une granulométrie minimale (lit fluidisé ou non, vitesse ascensionnelle minimale ou maximale, emploi de coagulant/floculant ou non).

La surface spécifique n'est pas un critère déterminant pour le choix d'un charbon actif en raison de la présence de matière organique dissoute dont l'adsorption va limiter la diffusion des micropolluants à l'intérieur du charbon actif et leur accès aux micropores qui abritent une grande partie des sites d'adsorption. La connaissance du pourcentage de volume microporeux est en revanche nécessaire, une valeur trop élevée (> 65 %) conduisant à l'adsorption de la matière organique dissoute dans un volume restreint du charbon (macro- et mésopores) par rapport au volume total. Cette concentration de la matière organique dissoute dans un volume restreint mène à une augmentation du phénomène de blocage de pores et défavorise la diffusion des micropolluants vers les sites d'adsorption (Figure 4).

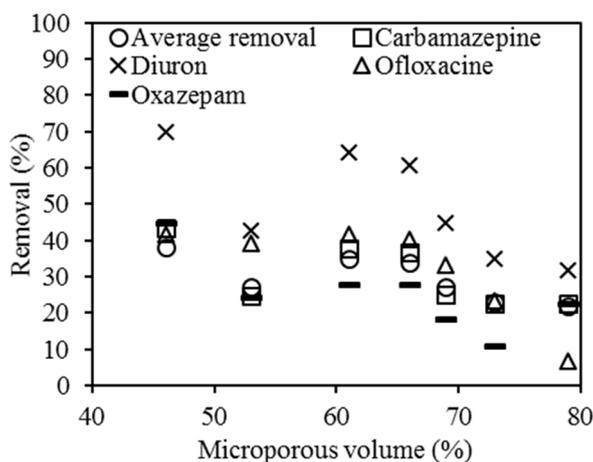


Figure 4. Abattement de plusieurs micropolluants organiques et abattement moyen des micropolluants en fonction du pourcentage de volume microporeux pour les 7 charbons actifs en micro-grain étudiés (10 mg/L, granulométrie 50-63  $\mu\text{m}$ ) après 30 min de contact avec de l'eau nitrifiée.

La comparaison des abattements des micropolluants organiques en eau-ultra pure et en eau usée à différents temps de contact (30 min et 72 h, Tableau 2) a permis de montrer que pour certaines molécules, le blocage des pores était le principal effet négatif de la matière organique dissoute

et non la compétition pour les sites d'adsorption comme l'affirmaient certaines études (Zietzschmann et al., 2014).

Cette dernière observation confirme l'importance de diminuer le phénomène de blocage de pores en utilisant des charbons actifs favorisant une adsorption répartie de la matière organique dissoute dans le charbon. Le meilleur des 7 charbons actifs en micro-grain étudiés pour l'adsorption des micropolluants organiques présente ainsi une répartition du volume total la plus équilibrée entre les macro-, les méso- et les micropores. Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique ont montré que les principales fractions de la matière organique dissoute adsorbées étaient les biopolymères et les molécules hydrophobes (Figure 5). Limiter la présence de ces deux fractions pourrait être une solution pour améliorer la diffusion et l'adsorption des micropolluants à l'intérieur du charbon actif.

Tableau 2. Abattement des micropolluants organiques étudiés par adsorption sur charbon actif en poudre (10 mg/L) en eau ultra-pure et en eau usée après 30 min et 72 h de temps contact.

Molécule	Abattement (%)			
	Eau ultra-pure		Eau usée	
	30 min	72 h	30 min	72 h
Acétaminophène	94	99	17	57
Aténolol	96	99	60	88
Carbamazépine	99	99	57	99
Diclofénac	89	97	-	27
Erythromycine	99	99	27	99
Ibuprofène	96	99	4	24
Lorazepam	99	99	34	73
Ofloxacin	77	91	11	86
Oxazepam	99	99	-	57
Roxithromycine	99	99	33	99
Sulfadiazine	94	99	15	31
Triméthoprime	99	99	36	89

Outre les propriétés texturales, la chimie de surface du charbon actif joue un rôle prépondérant lors de l'adsorption en raison d'interactions électrostatiques à la fois avec les micropolluants et la matière organique dissoute. Une surface globalement positive, comme pour les 7 charbons étudiés, favorise l'adsorption de la matière organique dissoute chargée négativement, conduisant à une augmentation de l'adsorption des molécules positives au contraire des molécules négatives.

Les deux études ont montré que la charge des molécules influence leur abattement, les molécules négatives étant moins bien adsorbées que les molécules positives en raison de la présence de matière organique dissoute chargée négativement. La combinaison des propriétés des micropolluants, incluant leur charge, leur hydrophobicité et leur aire de projection minimale, a permis d'expliquer les abattements observés. Il serait ainsi envisageable d'estimer *a priori* l'élimination de nouvelles molécules d'intérêt en se basant sur leurs propriétés physico-chimiques.

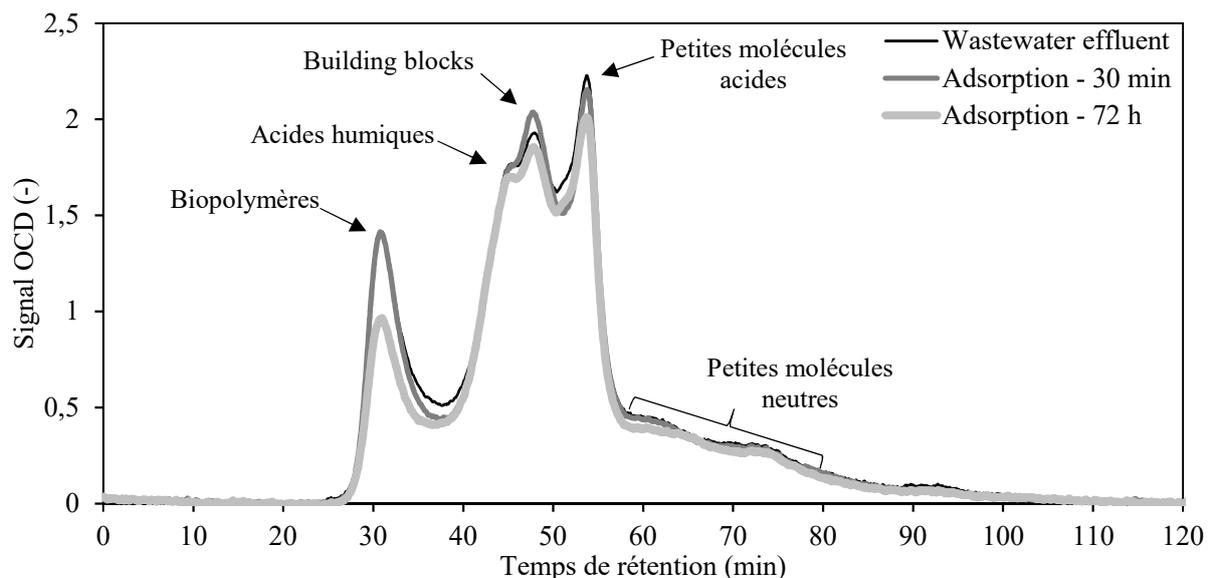


Figure 5. Résultats de la chromatographie d'exclusion stérique couplée à un détecteur de carbone organique pour l'eau usée avant et après adsorption sur charbon actif (10 mg/L) pendant 30 min et 72 h.

L'augmentation de l'adsorption des micropolluants sur le charbon actif suite à un pré-équilibre avec la matière organique dissoute (Tableau 3) est attribuée à la formation de complexes matière organique dissoute-micropolluants qui sont ensuite adsorbés. Ceci démontre que les micropolluants organiques n'interagissent pas seulement avec la matière organique dissoute sur le charbon actif mais aussi en solution. Néanmoins, ces interactions ne permettent pas de compenser les effets négatifs engendrés par la présence de matière organique dissoute et les abattements obtenus suite au pré-équilibre étaient inférieurs à ceux obtenus en eau ultra-pure.

Tableau 3. Abattement des micropolluants par adsorption sur charbon actif en poudre (10 mg/L) en eau usée après 30 min et 72 h de temps contact avec ou sans pré-équilibre de 24 h entre les micropolluants et la matière organique dissoute.

Molécule	Abattement (%)			
	Sans pré-équilibre de 24 h		Avec pré-équilibre de 24 h	
	30 min	72 h	30 min	72 h
Acétaminophène	9	89	35	90
Aténolol	34	91	49	92
Carbamazépine	41	93	48	95
Diclofénac	11	77	38	80
Erythromycine	20	79	35	83
Ibuprofène	4	36	17	64
Lorazepam	2	59	40	68
Ofloxacine	47	98	55	98
Oxazepam	23	86	41	88
Roxithromycine	0	68	22	76
Sulfadiazine	6	16	19	52
Triméthoprime	45	96	59	98

## Perspectives de recherche

Des charbons actifs avec des points de charge nulle plus variés (notamment inférieurs à 7) devraient être testés pour déterminer le point de charge nulle optimal en vue d'une application en traitement des eaux usées (pH ~ 7-8). Si la charge des molécules joue un rôle majeur dans leur adsorption, elle ne permet pas d'expliquer entièrement leur élimination. Le recours à d'autres propriétés, notamment l'aire de projection minimale et l'hydrophobicité, est nécessaire pour expliquer les différences d'abattement observées d'un micropolluant à l'autre.

Des études complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre la nature des interactions entre les micropolluants et la matière organique dissoute, à la fois en solution et sur le charbon. S'il semble difficile d'améliorer l'élimination directe des micropolluants (i.e. par sorption sur les boues et biodégradation) sur des filières déjà optimisées comme pour l'usine de Seine-Centre, il serait possible d'employer des procédés et des conditions opérationnelles (i.e. pH, température, temps de séjour) favorisant la formation et la stabilisation des complexes matière organique dissoute-micropolluants et donc l'élimination de certaines molécules par adsorption, ou des conditions limitant la formation de fractions de matière organique dissoute responsable du blocage de pores (ex. biopolymères) et de la compétition pour les sites d'adsorption (ex. molécules hydrophobes). La mise en place de procédés spécifiques pour modifier la qualité de la matière organique dissoute (ex. filtration, coagulation/floculation) avant traitement avancé pourrait aussi être envisagée.

## Chapitre 3 – Couplage ozonation et adsorption sur charbon actif pour l'élimination de micropolluants organiques

### Introduction et objectifs

Le chapitre 1 a montré à l'échelle d'un pilote industriel que l'adsorption sur charbon actif est un procédé efficace pour l'élimination des micropolluants organiques en sortie de station de traitement des eaux usées et complémentaire aux traitements conventionnels. Néanmoins, certaines molécules sont réfractaires à l'adsorption sur charbon actif et retrouvés en concentrations non-négligeables (> 100 ng/L) après traitement. Le chapitre 2 a mis en évidence l'influence négative de la matière organique dissoute et de certaines propriétés physico-chimiques des micropolluants qui défavorisent leur adsorption (ex. taille importante, charge négative ou faible hydrophobicité). La solution la plus simple pour améliorer l'élimination des micropolluants est d'augmenter la dose de charbon actif appliquée, mais cette solution a ses limites en raison du coût financier supplémentaire (lié à l'approvisionnement en charbon neuf et à l'élimination/régénération du charbon usagé) et ne permet pas d'atteindre des abattements satisfaisants pour toutes les molécules ciblées. Mailler et al. (2016) ont ainsi comparé l'élimination de micropolluants organiques sur un pilote CarboPlus® installé en sortie de l'usine de Seine-Centre avec des doses de charbon actif en micro-grain de 10 et 20 mg/L. L'augmentation de la dose de charbon a permis d'améliorer significativement l'adsorption des micropolluants, notamment pour 13 résidus pharmaceutiques présentant une augmentation de leur abattement moyen de 60 % à 85 %. Cependant, l'abattement de certaines molécules telles

que l'érythromycine, la gabapentine, la sulfaméthoxazole ou encore la sulfathiazole restait inférieur à 70 %.

Outre l'optimisation des propriétés chimiques, physiques et texturales des charbons actifs, une autre solution pour améliorer l'élimination des micropolluants organiques par adsorption sur charbon actif consiste à coupler l'adsorption avec d'autres procédés avancés. Parmi ces procédés figure l'ozonation, qui est actuellement le procédé le plus utilisé et étudié pour l'élimination des micropolluants organiques en sortie de station de traitement des eaux usées (cf. synthèse bibliographique chapitre 1). Néanmoins, l'ozonation peut favoriser la formation de sous-produits d'oxydation lors de la décomposition des micropolluants et de la matière organique, ou la formation d'ion bromate cancérigène lors de la réaction avec l'ion bromure.

Le couplage ozonation et adsorption sur charbon actif est déjà mise en œuvre sur certaines stations de traitement des eaux usées. L'ozonation est l'étape de traitement principale et l'adsorption sur charbon actif est utilisée comme post-traitement d'affinage et pour limiter le rejet de sous-produits d'ozonation. Les performances d'un couplage utilisant l'adsorption comme étape principale (ex. un procédé de type CarboPlus®) et l'ozonation avant adsorption ont en revanche été peu étudiées. Ce couplage pourrait se révéler bénéfique pour l'adsorption des micropolluants organiques en limitant l'adsorption de la matière organique dissoute et les phénomènes de blocage de pores et de compétition pour les sites d'adsorption en découplant.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer dans quelle mesure une étape d'ozonation avant adsorption sur charbon actif avec de faibles doses d'ozone appliquées permet d'améliorer l'élimination des micropolluants organiques et quelle dose d'ozone appliquer. Deux points d'études sont développés à travers cet objectif. Le premier concerne la complémentarité des deux procédés, c'est-à-dire si les micropolluants peu réactifs avec l'ozone sont facilement adsorbés et inversement si les micropolluants peu adsorbables sont réactifs avec l'ozone. Le second porte sur l'effet bénéfique apporté par l'ozonation sur l'adsorption des micropolluants par modification des caractéristiques et de l'adsorbabilité de la matière organique dissoute.

## Matériel et méthodes

L'étude du couplage ozonation et adsorption sur charbon actif réalisée en hall d'essai sur un pilote d'ozonation alimenté en continu avec de l'eau du 2<sup>nd</sup> étage de biofiltration de l'usine de Seine-Centre. L'influence de la dose d'ozone spécifique (0,09 – 0,18 – 0,22 – 0,24 – 0,32 – 0,60 – 0,67 – 0,90 – 0,94 - 0,97 – 1,29 gO<sub>3</sub>/gCOD) sur l'élimination des micropolluants organiques et la formation d'ion bromate a tout d'abord été étudiée. L'influence de l'ozonation sur l'adsorption des micropolluants a ensuite été investiguée pour déterminer dans quelle mesure l'ozonation permet d'améliorer l'adsorption des micropolluants et choisir la dose d'ozone la plus intéressante en vue d'un couplage.

## Résultats

L'ozonation est un procédé efficace pour l'élimination des micropolluants organiques des eaux résiduaires urbaines et comme pré-traitement avant une étape d'adsorption sur charbon actif.

L'ozonation permet d'améliorer l'adsorption des micropolluants uniquement à des doses d'ozone spécifiques élevées (0,94 et 1,29 gO<sub>3</sub>/gCOD) en favorisant la dégradation de la matière organique dissoute et donc la réduction des phénomènes limitant l'adsorption, notamment le blocage de pores. A ces doses spécifiques, les micropolluants sont cependant éliminés de manière très importante (> 99 %), ce qui diminue l'intérêt d'une utilisation ultérieure de charbon actif (mis à part l'élimination des sous-produits d'ozonation).

Les performances d'ozonation sont apparues très dépendantes de la qualité de l'effluent à traiter, notamment à faibles doses d'ozone spécifiques où la quantité d'ozone disponible n'est pas suffisante pour réagir avec toutes les espèces présentes en solution (matière organique dissoute, MES, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, micropolluants).

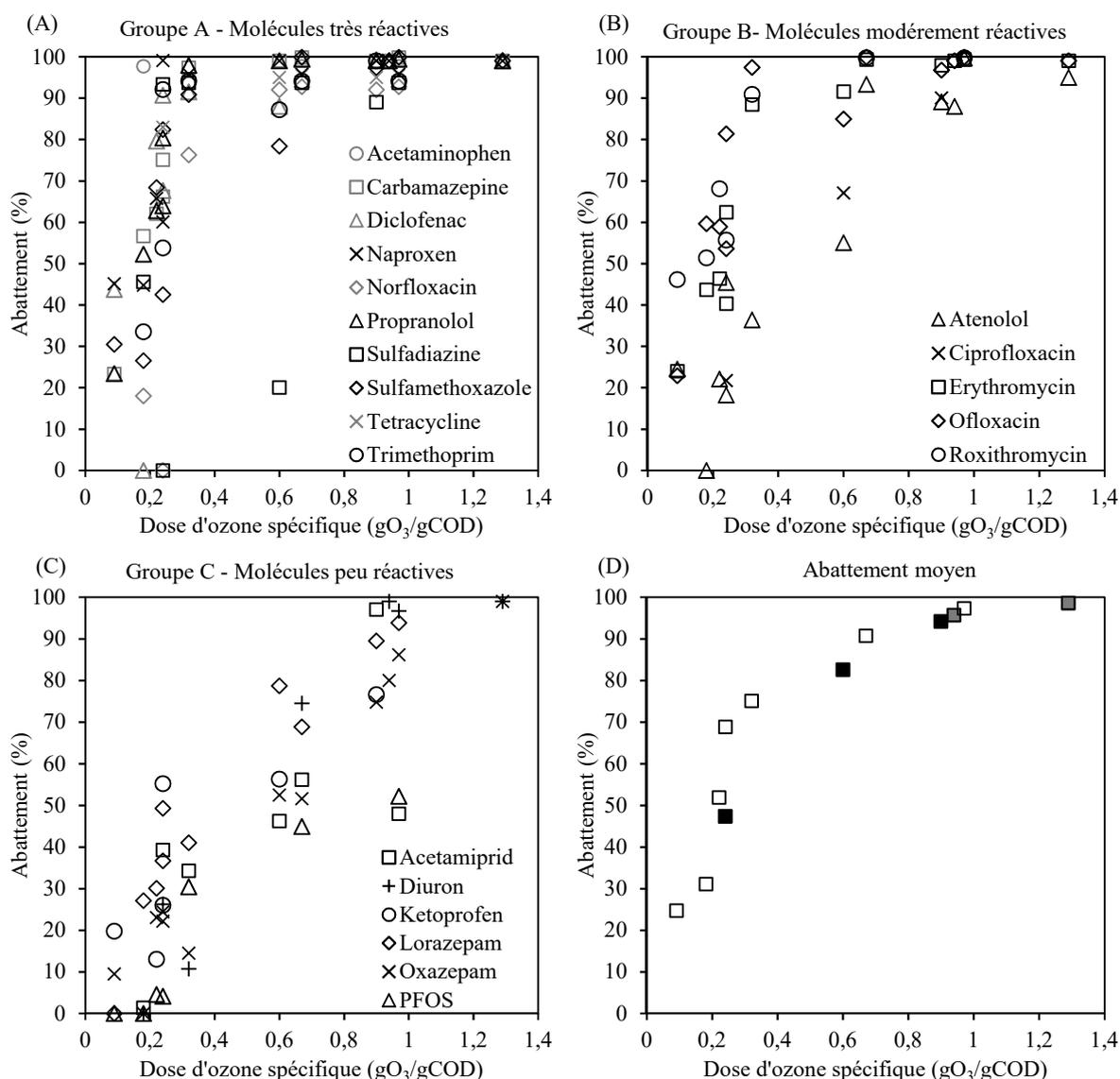


Figure 6. Abattement des micropolluants détectés dans l'eau nitrifiée (A, B et C) et de l'abattement moyen (D) en fonction de la dose d'ozone spécifique (carrés blancs MES = 2 mg/L, carrés gris MES = 4 mg/L, carrés noirs MES = 7 mg/L).

A de faibles doses spécifiques d'ozone (0.20-0.30 gO<sub>3</sub>/gCOD) et une dose conventionnelle de charbon (10 mg/L), les deux procédés sont apparus complémentaires : l'ozonation est efficace pour éliminer les molécules peu adsorbables (Figure 7), tandis que les molécules réfractaires à

l’ozone sont bien adsorbées (Figure 8). Un abattement satisfaisant (30 % en batch correspondant au minimum à 70 % sur le pilote CarboPlus®) a été obtenu pour chaque molécule étudiée avec une dose d’ozone spécifique de 0,22 gO<sub>3</sub>/gCOD et une dose de charbon actif de 10 mg/L.

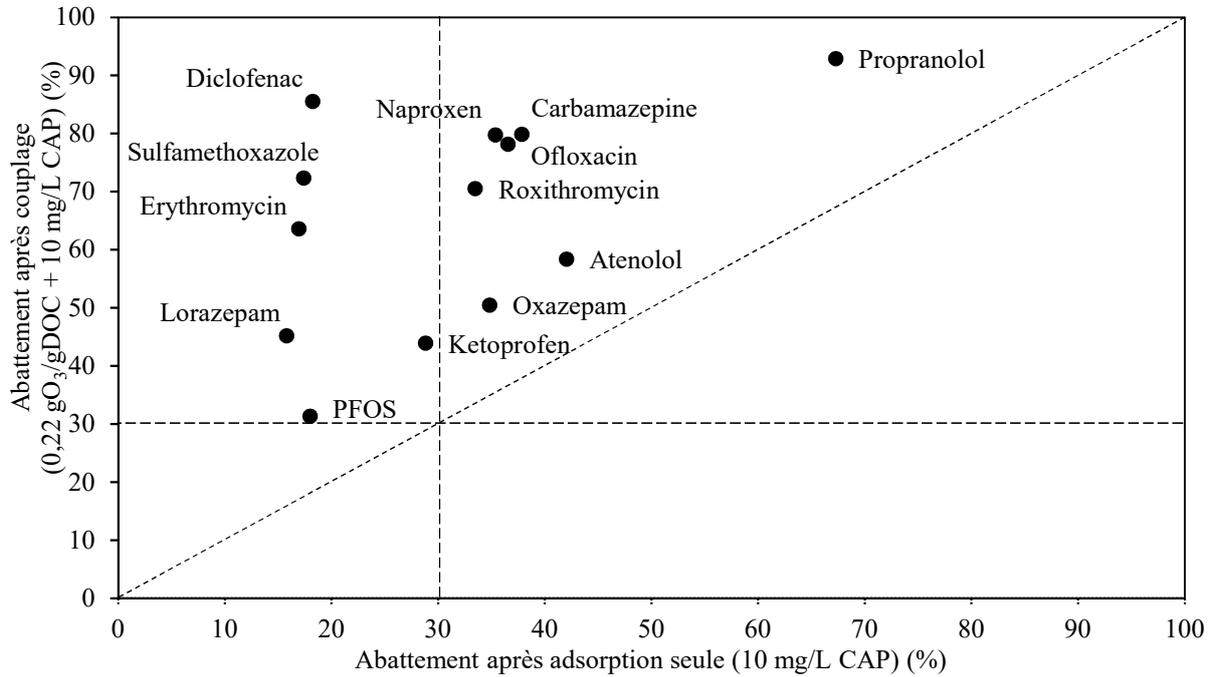


Figure 7. Abattement des micropolluants après couplage (0,22 gO<sub>3</sub>/gCOD + 10 mg/L CAP) en fonction de leur abattement par adsorption seule (10 mg/L CAP).

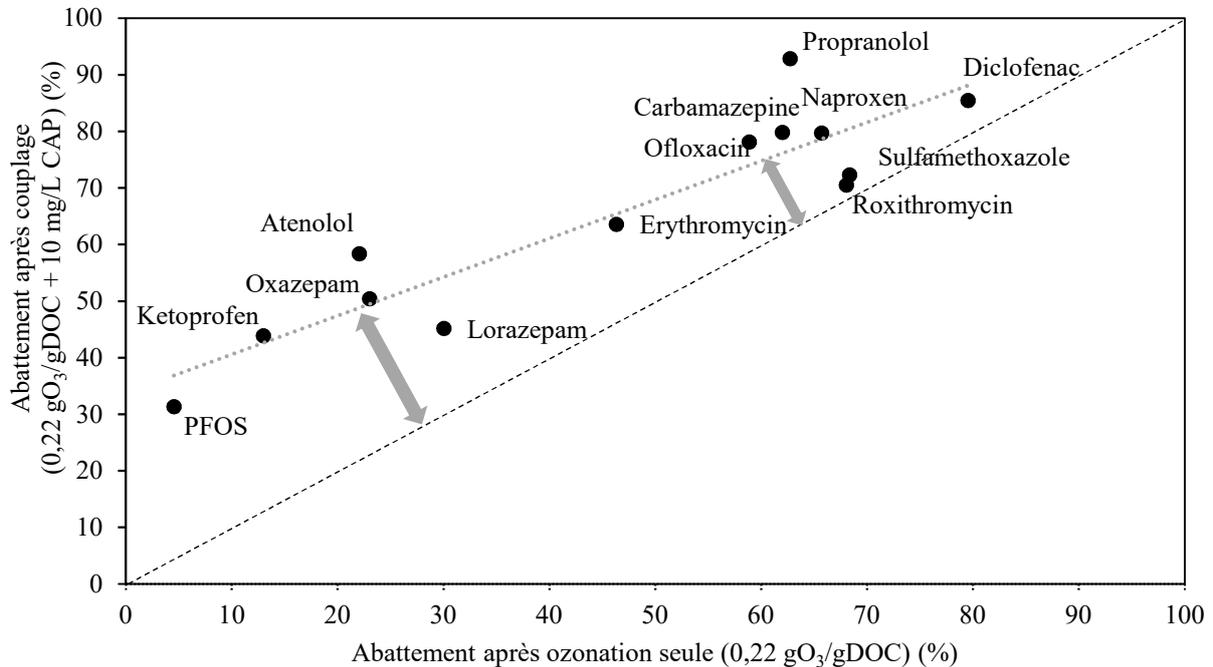


Figure 8. Abattement des micropolluants après couplage (0,22 gO<sub>3</sub>/gCOD + 10 mg/L CAP) en fonction de leur abattement par ozonation seule (0,22 gO<sub>3</sub>/gCOD).

Si une augmentation de l’adsorption des micropolluants a pu être observée pour une dose de 0,94 gO<sub>3</sub>/gCOD, la dose exacte où cette augmentation apparaît doit être déterminée. Cette augmentation de l’adsorption des micropolluants organiques a été attribuée à une baisse de l’adsorbabilité de la matière organique dissoute (diminution de la taille, l’aromaticité et

l'hydrophobicité) et donc du phénomène de blocage de pores, qui d'après les résultats du chapitre 2 est le principal effet négatif engendré par la matière organique dissoute à court terme (30 min).

### Perspectives de recherche

L'influence de l'ozonation sur le phénomène de blocage des pores par la matière organique dissoute doit être approfondie, ainsi que la compétition pour les sites d'adsorption et la stabilité des complexes matière organique dissoute-micropolluants. L'effet de l'ozonation sur le long terme reste aussi à étudier, en effet l'oxydation de la matière organique dissoute pourrait modifier les cinétiques d'épuisement d'un lit de charbon actif ou encore augmenter la biodégradabilité de la matière organique dissoute et donc l'activité biologique qui se développe dans les lits de charbon actif en grain et en micro-grain (ex. procédé CarboPlus<sup>®</sup>, Mailler et al., 2016a).

Un suivi en ligne de la qualité de l'eau à traiter est indispensable en vue d'un couplage avec l'adsorption sur charbon actif. Outre l'utilisation de sondes et d'analyseurs en ligne classiques, la fluorescence 3D (matrices d'excitation/émission) peut remplir cet objectif et fait l'objet d'un nombre croissant d'études dans la littérature (Massalha et al., 2018 ; Sgroi et al., 2016).

La formation de produits de transformation des micropolluants organiques et de sous-produits d'oxydation (ex. ion bromate, N-nitrosamines) et leur traitement par adsorption sur charbon actif n'a pas été étudiée, mis à part les bromates qui n'ont pas été détectés aux doses d'ozone spécifique employées. Des méthodes d'analyse non-ciblée par spectrométrie de masse haute résolution pourront être employées pour l'étude des produits de transformation. L'identification de nouvelles classes de composés chimiques, de métabolites et de sous-produits de d'oxydation et la catégorisation des produits selon plusieurs indices (ex. formule moléculaire, hydrophilicité/polarité, mécanismes de dégradation) sont ainsi envisagés à l'aide de ces méthodes émergentes (Schollée et al., 2018). Un suivi de la composition de l'eau résiduaire avant et après ozonation et adsorption serait ainsi possible et permettrait de mieux appréhender les interactions entre l'ozone et les composés présents dans l'eau, les performances du couplage pour l'élimination des micropolluants ainsi que la complémentarité entre les deux procédés employés. Un tel suivi associé à l'analyse de sous-produits d'oxydation spécifiques (ex. N-nitrosamines) sera essentiel avant d'envisager l'application industrielle du procédé.

Outre la mise en place d'une réglementation sur les concentrations/flux en micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines à l'échelle nationale ou européenne, l'utilisation du couplage ozonation-adsorption sur charbon actif en sortie de station de traitement des eaux usées dépendra du coût du traitement par rapport à une adsorption seule ou à une ozonation seule suivie d'un filtre à grain ou à sable (Choubert et al., 2018).

## Chapitre 4 - Prédiction de l'élimination de micropolluants organiques par adsorption sur charbon actif à l'aide d'outils spectroscopiques (UV<sub>254</sub> et fluorescence 3D)

### Introduction et objectifs

Les performances d'élimination des micropolluants organiques dans les ouvrages de traitement avancé des eaux usées sont déterminées en mesurant les concentrations de molécules cibles avant et après traitement. Si ces analyses ciblées sont précises et robustes, elles ont l'inconvénient d'être chronophages (résultats obtenus après plusieurs jours) car elles nécessitent plusieurs étapes de préparation des échantillons avant analyse (collecte, préconcentration, élimination des substances interférentes), du matériel lourd et cher pour l'étape de détection (ex. chromatographie liquide couplée à une spectrométrie de masse) et un personnel qualifié. Ces techniques analytiques ne sont pas adaptées pour contrôler et suivre en temps réel les performances d'un ouvrage de traitement avancé. Un mauvais contrôle peut amener à un abattement insuffisant des micropolluants organiques ou à un dosage trop élevé de réactifs (ex. ozone, charbon actif) associé à des coûts opérationnels plus élevés ou à la formation excessive de sous-produits réactionnels. Le développement et l'application d'outils pour estimer l'élimination des micropolluants organiques en temps réel est donc nécessaire.

Les techniques spectroscopiques offrent des opportunités intéressantes pour remplir cet objectif car elles sont rapides et applicables en ligne. L'UV<sub>254</sub> et la spectroscopie de fluorescence 3D (matrice d'excitation/émission) sont utilisées depuis plusieurs décennies pour caractériser la matière organique dissoute dans les milieux aquatiques naturels et les eaux usées (Carstea et al., 2016 ; Korshin et al., 1997). Leur utilisation pour le suivi des micropolluants organiques sur les stations de traitement des eaux usées et les ouvrages de traitement avancé en est encore au stade de développement en laboratoire mais est néanmoins prometteuse (Korshin et al., 2018). Peu d'études ont été réalisées pour l'adsorption sur charbon actif, notamment à l'échelle de pilotes ou d'ouvrages industriels. Seules des méthodes « basiques », basées sur des relations simples entre un éventail réduit de micropolluants organiques et les signaux spectroscopiques ont été appliquées ce qui limite le pouvoir prédictif des modèles développés. Des méthodes plus précises (intégration régionale de fluorescence, peak-picking) et de nouveaux algorithmes de détection des principaux fluorophores sont disponibles (ex. parallel factor analysis - PARAFAC) pour le traitement des spectres de fluorescence 3D et pourraient mener à des résultats plus précis et robustes.

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer le potentiel de l'UV<sub>254</sub> et la fluorescence 3D pour estimer l'élimination des micropolluants organiques des eaux usées par adsorption sur charbon actif à l'échelle d'un pilote industriel en lit fluidisé de type CarboPlus®.

### Matériel et méthodes

L'étude a été réalisée sur un pilote CarboPlus® installé en sortie de l'usine de Seine-Centre. Les abattements de 27 molécules détectées en sortie d'usine ont été déterminés conjointement à

celui de l'UV<sub>254</sub> et de plusieurs indicateurs issus de mesures de fluorescence 3D lors de 17 campagnes d'échantillonnage réalisées entre 2015 et 2019. Les indicateurs de fluorescence 3D ont été tirés de la littérature, ou obtenus de manière spécifique pour l'eau usée et le procédé considérés à l'aide de l'algorithme PARAFAC (Tableau 4).

Tableau 4. Indices de fluorescence utilisés dans cette étude.

Méthode	Indice	Excitation (nm)	Emission (nm)	Fraction composés organiques	Référence
Peak-picking	$\alpha$	330-350 (max)	420-480 (max)	Humique-like	Parlanti et al. (2000)
	$\alpha'$	250-260 (max)	380-480 (max)	Fulvique/Humique-like	
	$\beta$	310-320 (max)	380-420 (max)	Humique-like d'origine marine	
	$\gamma$	270-280 (max)	300-320 (max)	Tyrosine-like, protéine-like	
	$\delta$	270-280 (max)	320-350 (max)	Tryptophane-like, protéine-like or phénol like	
Peak-picking avec des indices provenant de composantes PARAFAC de l'eau brute de Seine-Centre	C1	275	304	Tyrosine-like	Goffin et al. (2018)
	C2	285	344	Mix d'acides aminés (tyrosine/tryptophane)	
	C3	275	378	Tryptophane-like	
	C4	295	404	Humique-like issus d'une activité biologique récente	
	C5	360	434	Humique-like	
	C6	275	464	Humique-like	
Peak-picking avec des indices provenant de composantes PARAFAC de l'effluent de Seine-Centre	F1	250	302	Protéines aromatiques	Cette étude
	F2	280	316	Tyrosine-like	
	F3	285	354	Tryptophane-like	
	F4	325	384	Humique-like, activité biologique récente	
	F5	250	420	Fulvique-like	
	F6	345	432	Humique-like	
	F7	385	472	Humique-like	

## Résultats

L'étude sur le pilote CarboPlus<sup>®</sup> a démontré que la fluorescence 3D est une technique capable de prédire l'abattement de plus d'une vingtaine de micropolluants organiques avec un large panel de propriétés physico-chimiques par adsorption sur charbon actif. L'algorithme PARAFAC a été employé pour identifier des indicateurs de fluorescence spécifiques à l'effluent de l'usine de Seine-Centre (Figure 9). Ces indicateurs se sont révélés être plus précis que ceux provenant de la littérature pour prédire l'abattement des micropolluants (Figure 10). La recherche d'indicateurs de fluorescence propres à l'effluent étudié est donc recommandée avant de développer des modèles pour prédire l'élimination des micropolluants. La prédiction reste toutefois possible avec les indicateurs spectroscopiques classiques, mais le pouvoir prédictif des modèles est moindre. Ce travail préliminaire d'obtention d'indicateurs spécifiques sera d'autant plus nécessaire pour les traitements avancés basés sur des techniques d'oxydation en raison des modifications structurales de la matière organique dissoute après oxydation.

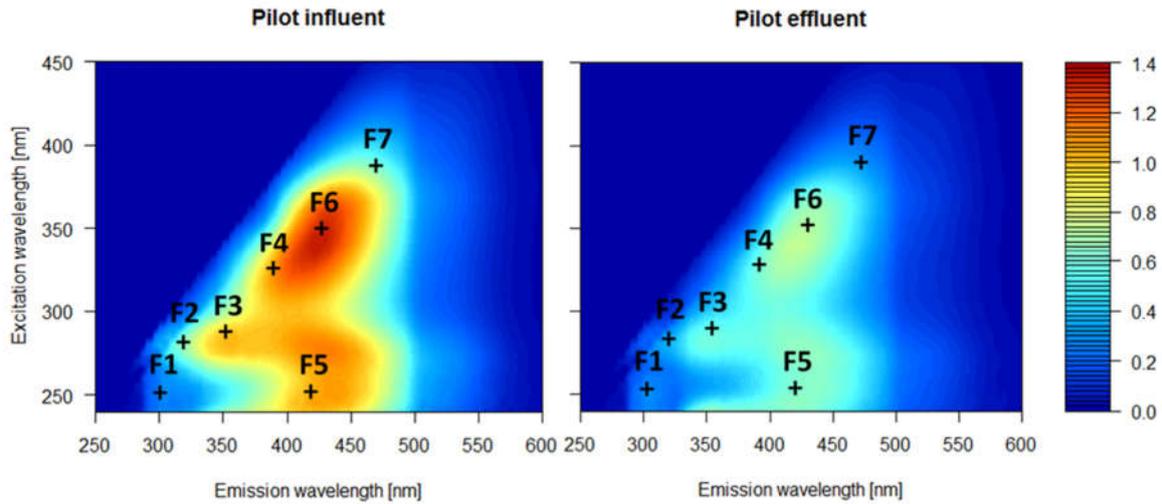


Figure 9. Spectre de fluorescence de l'effluent de Seine-Centre avant et après adsorption sur charbon actif sur le pilote CarboPlus®. Les croix F1-F7 représentent la position des 7 indices de fluorescence spécifique au pilote CarboPlus®.

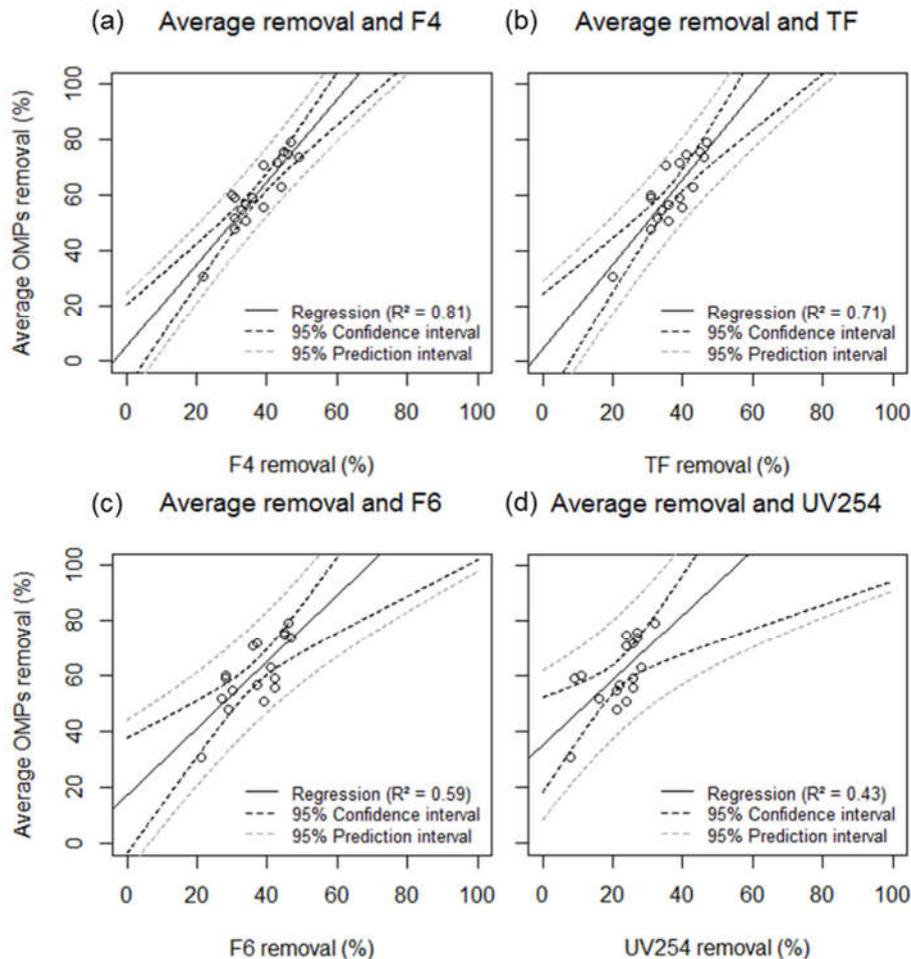


Figure 10. Exemple de régression linéaire pour la prédiction de l'abatement moyen des micropolluants à partir de l'abatement de (a) l'indice F4, (b) la fluorescence totale, (c) l'indice F6 et (d) l'UV<sub>254</sub>.

L'UV<sub>254</sub> et la fluorescence totale se sont avérées moins précises que ce qui est reporté dans la littérature pour prédire l'abatement des micropolluants. Cette différence pourrait être due soit au nombre de données limité dans cette étude ( $n = 17$ ) et à une gamme d'abattements plus

réduite (i.e. nuage de points peu étendu) que dans la plupart des publications de la littérature ( $n > 40$ ), soit aux conditions opérationnelles sur le pilote CarboPlus<sup>®</sup> telles que la qualité de l'eau usée, le charbon actif employé, la masse de charbon actif dans le lit et le développement d'une activité biologique. Ces différences ont pour conséquence une plus grande variabilité sur l'abattement des indicateurs spectroscopiques et des micropolluants organiques par rapport à des tests en laboratoire. Cette étude a tout de même permis de confirmer à l'échelle industrielle que les indicateurs spectroscopiques sont de bons candidats pour estimer en temps réel l'élimination des micropolluants organiques.

### Perspectives de recherche

L'étude sur le pilote CarboPlus<sup>®</sup>, qui est la première à avoir été menée à l'échelle industrielle et pour un grand nombre de molécules ( $n = 27$ ) avec un large panel de propriétés physico-chimiques, a démontré que la fluorescence 3D est une technique capable de prédire l'abattement des micropolluants organiques par adsorption sur charbon actif. L'algorithme PARAFAC a été employé pour trouver des indicateurs de fluorescence spécifiques à l'effluent de l'usine de Seine-Centre. Ces indicateurs se sont révélés être plus précis que ceux provenant de la littérature pour prédire l'abattement des micropolluants organiques. La recherche d'indicateurs de fluorescence spécifiques à l'effluent étudié est donc recommandée avant de développer des modèles pour prédire l'élimination des micropolluants organiques. La prédiction reste toutefois possible avec les indicateurs spectroscopiques classiques, mais le pouvoir prédictif des modèles est moindre. Le choix du modèle employé dépendra surtout du niveau de prédiction requis pour assurer le suivi et le bon fonctionnement de l'ouvrage considéré. L'absorbance UV à 254 nm et la fluorescence totale se sont avérées moins précises que ce qui est décrit dans la littérature pour prédire l'abattement des micropolluants organiques. Cette étude a néanmoins permis de confirmer que ces outils spectroscopiques sont de bons candidats pour estimer en ligne l'élimination des micropolluants organiques à l'échelle industrielle.

### Conclusion générale

Ces travaux de thèse, menés à l'échelle du laboratoire et du pilote industriel, se sont intéressés à l'élimination de MPO dans les eaux résiduaires urbaines par adsorption sur charbon actif. L'objectif était de mieux comprendre les processus à l'œuvre lors des procédés de traitement, en particulier par adsorption sur charbon actif, et *in fine* améliorer l'élimination par adsorption sur charbon actif des MPO dans les effluents de STEU. Cet objectif a été abordé sous 4 angles scientifiques ayant chacun fait l'objet d'un chapitre de ce manuscrit, avec des retombées à la fois d'un point de vue fondamental et opérationnel, et des implications communes en termes de compréhension des mécanismes d'adsorption et des interactions entre MOD et MPO.

- **Quels sont les bénéfices apportés par un traitement avancé par adsorption sur charbon actif par rapport à une filière conventionnelle de traitement des eaux usées pour l'élimination de MPO ?**

L'étude a été réalisée sur l'usine de Seine-Centre (Colombes, SIAAP) suivie d'un pilote industriel d'adsorption sur charbon actif en micro-grain et lit fluidisé (CarboPlus<sup>®</sup>, Saur) a montré que le traitement primaire par décantation physico-chimique lamellaire n'était pas efficace pour éliminer les micropolluants organiques dissouts, tandis que le traitement biologique par biofiltration permettait d'éliminer les molécules biodégradables. Si le gain d'élimination propre au traitement avancé n'a pas été significatif (en proportion) pour les molécules déjà bien traitées sur l'usine, l'adsorption sur charbon actif permet de diminuer de manière significative leurs concentrations et ainsi de limiter l'impact sur le milieu récepteur. L'élimination propre au traitement avancé est importante pour les composés récalcitrants aux traitements conventionnels et permet d'atteindre des abattements globaux satisfaisants pour la majorité des molécules suivies.

**Quelle est l'influence des propriétés du charbon actif, des MPO et de la matrice eau usée sur les performances d'adsorption ?**

Un pourcentage de volume microporeux trop élevé s'est avéré défavorable à l'élimination de plusieurs molécules en raison d'un blocage de pores plus important engendré par l'adsorption de la MOD. L'adsorption des micropolluants ne dépend pas d'une seule de leurs propriétés mais plutôt d'une combinaison de propriétés incluant leur charge, leur hydrophobicité et leur aire de projection minimale. Le processus d'adsorption est défavorisé en présence de MOD, et le blocage des pores est le principal effet négatif engendré par l'adsorption de la MOD plutôt que la compétition pour les sites d'adsorptions. La charge des molécules a influencé leur abattement, les molécules négatives étant moins bien adsorbées que les molécules positives, en raison de la présence de MOD chargée négativement. Les micropolluants organiques et la MOD sont capables d'interagir en solution par la formation de complexes MOD-micropolluant, ce qui favorise indirectement l'élimination des micropolluants et permet de réduire les effets négatifs engendrés par la présence de MOD.

- **Peut-on améliorer l'élimination des MPO en couplant l'ozonation à l'adsorption sur charbon actif, notamment les composés peu adsorbables ?**

L'ozonation permet d'améliorer l'adsorption des micropolluants en diminuant l'adsorbabilité de la MOD, et donc le blocage des pores du charbon et la compétition pour les sites

d'adsorption, mais seulement à de fortes doses. Ces fortes doses d'ozone sont cependant suffisantes pour éliminer la plupart des micropolluants à 99%, ce qui rend inutile l'utilisation ultérieure de charbon actif (mise à part l'élimination des sous-produits d'oxydation). A des doses d'ozone spécifiques moins élevées, les deux procédés sont apparus très complémentaires : l'ozonation est efficace pour éliminer les molécules peu adsorbables, tandis que les molécules réfractaires à l'ozone sont bien adsorbées. Un abattement satisfaisant (> 65% en moyenne) a été obtenu pour chaque micropolluant avec une dose d'ozone spécifique de 0,22 gO<sub>3</sub>/gCOD et une dose de charbon actif de 10 mg/L, mais les performances de l'étape d'ozonation sont très dépendantes de la qualité de l'effluent à traiter (présence de nitrite ou de MES).

- **Peut-on prédire les performances d'élimination des MPO par adsorption sur charbon actif à partir de mesures spectroscopiques (absorbance UV à 254 nm et fluorescence 3D) ?**

Des indices de fluorescence issus de la littérature ainsi que des indices spécifiques au pilote industriel utilisé dans cette étude, développés à l'aide de l'algorithme PARAFAC, ont été utilisés pour interpréter les données de fluorescence. Des corrélations positives ont été trouvées entre l'abattement des micropolluants organiques et de certains indices de fluorescence, et le développement de régressions linéaires multiples a permis d'améliorer significativement la prédiction de l'élimination de la majorité des molécules suivies. Les indices spécifiques au pilote industriel se sont avérés plus précis que ceux de la littérature. Ces résultats ont démontré que la prédiction des performances d'élimination des micropolluants organiques par adsorption sur charbon actif est possible à l'aide de la fluorescence 3D. Une mesure de ce paramètre spectrométrique offre le potentiel d'un suivi en ligne pour le pilotage d'ouvrages de traitement.

## Liste des publications et communications

### Publications

#### Internationales

- *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 Guillossou, Julien Le Roux, Romain Mailler, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Johnny Gasperi, Vincent Rocher. *Chemosphere* 218 (2019), 1050-1060.
- *Influence of the properties of 7 micro-grain activated carbons on organic micropollutants removal from wastewater effluent.* Ronan Guillossou, Julien Le Roux, Romain Mailler, Catherine Morlay, Emmanuelle Vulliet, Fabrice Nauleau, Vincent Rocher, Johnny Gasperi. *Chemosphere*, soumis.
- *Influence of dissolved organic matter on the removal of 12 organic micropollutants from wastewater effluent by powdered activated carbon adsorption.* Ronan Guillossou, Julien Le Roux, Romain Mailler, Caroline Soares Pereira-Derome, Gilles Varrault, Adèle Bressy, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Vincent Rocher, Johnny Gasperi. *Water Research*, soumis.
- *Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents.* Ronan Guillossou, Julien Le Roux, Stephan Brosillon, Romain Mailler, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Vincent Rocher, Johnny Gasperi. *Chemosphere*, soumis.
- *Using fluorescence excitation/emission matrix indexes as surrogates for the prediction of organic micropollutants removal from wastewater effluents in an activated carbon pilot at the industrial scale.* Ronan Guillossou, Julien Le Roux, Angélique Goffin, Romain Mailler, Gilles Varrault, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Sabrina Guérin, Vincent Rocher, Johnny Gasperi. En cours de préparation.

#### Nationales

- *Micropolluants dans les eaux usées : qu’apporte un traitement avancé par adsorption sur charbon actif après un traitement conventionnel ?* Ronan Guillossou, Julien Le Roux, Romain Mailler, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Johnny Gasperi, Vincent Rocher. *Techniques Sciences Méthodes*, numéro 7-8, Juillet-Août 2019, page 67-80.

### Communications

#### Internationales

- *Coupling ozonation and activated carbon adsorption for the removal of 28 trace organic micropollutants from wastewater effluents.* Ronan Guillossou, Julien Le Roux, Romain Mailler, Stephan Brosillon, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau,

Vincent Rocher, Johnny Gasperi, *EA3G 2018, IOA Conference & Exhibition*, Lausanne, 5-7 septembre 2018. Présentation orale.

## Nationales

- *Abatement de micropolluants par adsorption sur charbon actif en micro-grain en sortie de station d'épuration : caractérisation et suivi indirect par spectroscopie (UV<sub>254</sub> et fluorescence 3D).* Ronan Guilloso, Julien Le Roux, Romain Mailler, Catherine Morlay, Emmanuelle Vulliet, Fabrice Nauleau, Vincent Rocher, Johnny Gasperi, *12<sup>ème</sup> congrès du GRUTTEE*, Strasbourg, 24-26 octobre 2017. Présentation orale.
- *Micropolluants dans les eaux usées : qu'apporte un traitement tertiaire par adsorption sur charbon actif ?* Ronan Guilloso, Julien Le Roux, Romain Mailler, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Johnny Gasperi, Vincent Rocher. *97<sup>ème</sup> congrès de l'ASTEE*, Marseille, 5-8 juin 2018. Présentation orale.
- *Etude du couplage ozonation-adsorption sur charbon actif pour l'abatement de micropolluants prioritaires et émergents en traitement tertiaire.* Ronan Guilloso, Julien Le Roux, Romain Mailler, Stephan Brosillon, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Johnny Gasperi, Vincent Rocher, *8<sup>ème</sup> Journées Informations Eaux 2018*, Poitiers, 9-11 Octobre 2018. Présentation orale.
- *Critères pour la sélection de charbons actifs en micro-grain pour l'élimination de micropolluants organiques dans les eaux usées.* Ronan Guilloso, Julien Le Roux, Romain Mailler, Catherine Morlay, Emmanuelle Vulliet, Fabrice Nauleau, Vincent Rocher, Johnny Gasperi, *98<sup>ème</sup> congrès de l'ASTEE*, Saumur, 4-6 juin 2019. Poster.

## Bibliographie

- Besnault, S., Martin, S., Baig, S., Budzinski, H., Le, K., Esperanza, M., Noyon, N., Gogot, C., Miège, C., Roussel-Galle, A., Coquery, M., 2013. Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif ARMISTIQ – Action A 71.
- Bui, X.T., Vo, T.P.T., Ngo, H.H., Guo, W.S., Nguyen, T.T., 2016. Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. *Sci. Total Environ.* 563–564, 1050–1067. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.191>
- Carstea, E.M., Bridgeman, J., Baker, A., Reynolds, D.M., 2016. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review. *Water Res.* 95, 205–219. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.021>
- Choubert, J.-M., Penru, Y., Mathon, B., Guillon, A., Cretollier, C., Dherret, L., Daval, A., Lagarrigue, C., Miegé, C., Coquery, M., 2018. Rapport final du projet MICROPOLIS-PROCEDES.
- de Ridder, D.J., Verliefde, A.R.D., Heijman, S.G.J., Verberk, J.Q.J.C., Rietveld, L.C., van der Aa, L.T.J., Amy, G.L., van Dijk, J.C., 2011. Influence of natural organic matter on equilibrium adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon. *Water Sci. Technol.* 63, 416. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.237>
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, The second European PhD students workshop: Water and health ? Cannes 2010 214, 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>
- European Chemicals Agency, 2017. European Chemicals Inventory [WWW Document]. URL <https://www.echa.europa.eu/information-on-chemicals/ec-inventory>
- Goffin, A., Guérin, S., Rocher, V., Varrault, G., 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.* <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1205-1>
- Halling-Sorensen, B., Nielsen, S., Lanzky, P., Ingerslev, F., Luthoft, H., Jorgensen, S., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. *CHEMOSPHERE* 36, 357–394. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00354-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8)
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res.* 43, 363–380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>
- Korshin, G.V., Li, C.-W., Benjamin, M.M., 1997. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory. *Water Res.* 31, 1787–1795. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00006-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00006-7)
- Korshin, G.V., Sgroi, M., Ratnaweera, H., 2018. Spectroscopic surrogates for real time monitoring of water quality in wastewater treatment and water reuse. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health* 2, 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.11.003>
- Loos, R., Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D., Gawlik, B.M., 2013. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 47, 6475–6487. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.024>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 473–474, 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Mailler, R., 2015. Devenir des micropolluants prioritaires et émergents dans les filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines (files eau et boues), et au cours du traitement tertiaire par charbon actif. Paris Est.
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Buleté, A., Vulliet, E., Deshayes, S., Zedek, S., Mirande-Bret, C., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V., 2016. 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. *Sci. Total Environ.* 542, Part A, 983–996. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.153>
- Margot, J., Rossi, L., Barry, D.A., Holliger, C., 2015. A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants: Micropollutants in wastewater treatment plants. Wiley Interdiscip. Rev. Water 2, 457–487. <https://doi.org/10.1002/wat2.1090>
- Massalha, N., Dong, S., Plewa, M.J., Borisover, M., Nguyen, T.H., 2018. Spectroscopic Indicators for Cytotoxicity of Chlorinated and Ozonated Effluents from Wastewater Stabilization Ponds and Activated Sludge. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05510>
- Murray, K.E., Thomas, S.M., Bodour, A.A., 2010. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environ. Pollut.* 158, 3462–3471. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.08.009>
- Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014. Rapport explicatif concernant la modification de l'ordonnance sur la protection des eaux.
- Papageorgiou, M., Kosma, C., Lambropoulou, D., 2016. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. *Sci. Total Environ.* 543, 547–569. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.047>
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Org. Geochem.* 31, 1765–1781. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00124-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00124-8)
- Pernet-coudrier, B., Clouzot, L., Varrault, G., Tusseau-vuillemin, M.-H., Verger, A., Mouchel, J.-M., 2008. Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere* 73, 593–599. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.064>
- Schollée, J.E., Bourgin, M., von Gunten, U., McArdell, C.S., Hollender, J., 2018. Non-target screening to trace ozonation transformation products in a wastewater treatment train including different post-treatments. *Water Res.* 142, 267–278. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.045>
- Schwarzenbach, R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., von Gunten, U., Wehrli, B., 2006. The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science* 313, 1072. <https://doi.org/10.1126/science.1127291>
- Sgroi, M., Roccaro, P., Oelker, G., Snyder, S.A., 2016. N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of wastewater and water treatment polymers. *Chemosphere* 144, 1618–1623. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.023>
- Soares Pereira-Derome, C., 2016. Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation des micropolluants : de la station d'épuration au milieu récepteur. Université Paris-Est.
- Wang, J., Wang, S., 2016. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *J. Environ. Manage.* 182, 620–640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>
- Zietzschmann, F., Worch, E., Altmann, J., Ruhl, A.S., Sperlich, A., Meinel, F., Jekel, M., 2014. Impact of EfOM size on competition in activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *Water Res.* 65, 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.043>