



OPUR : Observatoire des Polluants URbains

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

*Thèse de doctorat de Ronan Guillosoy**

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

Thèse présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Paris-Est

Ecole doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

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

par

Ronan Guilloso

Thèse à défendre le 21/11/2019 à l'Ecole des Ponts ParisTech devant le jury composé de :

Marie-Hélène MANERO	Professeure, LGC	Rapporteure
Christelle WISNIEWSKI	Professeure, QualiSud	Rapporteure
Pierre LE CLOIREC	Professeur, ENSCR	Examinateur
Justine CRIQUET	Maître de conférences, LASIR	Examinatrice
Vincent ROCHER	Docteur, SIAAP	Invité
Tony MERLE	Docteur, HOLINGER SA	Invité
Johnny GASPERI	Maître de conférences, LEESU	Directeur de thèse
Julien LE ROUX	Maître de conférences, LEESU	Co-encadrant de thèse

Table des matières

Résumé	8
Remerciements	12
Liste des publications et communications	14
Liste des abréviations et des symboles.....	16
Liste des figures	18
Liste des tableaux	22
Liste des annexes	24

Introduction générale.....	26
----------------------------	----

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.....

1.1. Introduction	33
1.2. Synthèse bibliographique	35
1.2.1. Filières conventionnelles de traitement des eaux usées	35
1.2.1.1. <i>Prétraitement et traitement primaire</i>	35
1.2.1.2. <i>Traitement biologique</i>	36
1.2.2. Traitements avancés	38
1.2.2.1. <i>Etat de l'art</i>	38
1.2.2.2. <i>Synthèse des résultats</i>	44
1.2.3. Conclusion de la synthèse bibliographique	44
1.3. 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?	46
1.3.1. Introduction	47
1.3.2. Materials and methods	49
1.3.2.1. <i>Wastewater treatment plant and activated carbon advanced treatment descriptions</i>	49
1.3.2.2. <i>Sampling campaigns</i>	50
1.3.2.3. <i>Analytical procedures</i>	51
1.3.2.4. <i>Data processing</i>	51
1.3.3. Results and discussion.....	52
1.3.3.1. <i>Elimination of OMPs in the WWTP</i>	52
1.3.3.2. <i>Benefits provided by the advanced treatment</i>	59
1.3.4. Conclusion.....	66
1.4. Conclusion.....	67

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

2.1. Introduction	71
--------------------------------	-----------

2.2. Synthèse bibliographique	73
2.2.1. Généralités sur le charbon actif et l'adsorption.....	73
2.2.1.1. <i>Fabrication d'un charbon actif</i>	73
2.2.1.2. <i>Processus d'adsorption</i>	75
2.2.2. Influence des propriétés des charbons actifs sur l'adsorption des MPO.....	78
2.2.2.1. <i>Granulométrie</i>	78
2.2.2.2. <i>Propriétés texturales</i>	80
2.2.2.3. <i>Chimie de surface</i>	82
2.2.3. Influence de la MOD sur l'adsorption des MPO.....	85
2.2.3.1. <i>Description et adsorption de la MOD</i>	85
2.2.3.2. <i>Influence sur l'adsorption des MPO</i>	86
2.2.4. Influence des propriétés des MPO sur leur adsorption	90
2.2.4.1. <i>Taille et géométrie</i>	90
2.2.4.2. <i>Charge</i>	91
2.2.4.3. <i>Hydrophobicité</i>	92
2.2.5. Conclusion de la synthèse bibliographique.....	94
2.3. Influence of the properties of 7 micro-grain activated carbons on organic micropollutants removal from wastewater effluent.....	96
2.3.1. Introduction	97
2.3.2. Materials and methods	100
2.3.2.1. <i>μGACs</i>	100
2.3.2.2. <i>μGACs chemical, physical and textural characterization</i>	100
2.3.2.3. <i>Batch tests</i>	101
2.3.2.4. <i>Column tests</i>	102
2.3.2.5. <i>Statistical analysis</i>	102
2.3.3. Results	102
2.3.3.1. <i>μGACs characterization</i>	102
2.3.3.2. <i>OMPs adsorption test</i>	106
2.3.3.3. <i>UV₂₅₄ and DOC removal</i>	110
2.3.4. Conclusion.....	113
2.4. Influence of dissolved organic matter on the removal of 12 organic micropollutants from wastewater effluent by powdered activated carbon adsorption	115
2.4.1. Introduction	117
2.4.2. Materials and methods	119
2.4.2.1. <i>Materials</i>	119
2.4.2.2. <i>Experimental methods</i>	119
2.4.2.3. <i>Analytical procedures</i>	121
2.4.3. Results and discussion.....	122
2.4.3.1. <i>Adsorption pseudo-isotherms</i>	122
2.4.3.2. <i>Influence of the contact time with PAC</i>	125
2.4.3.3. <i>Influence of the pre-equilibrium between DOM and OMPs on adsorption</i>	130
2.4.4. Conclusion.....	131
2.5. Conclusion.....	133

Chapitre 3 – Couplage ozonation et adsorption sur charbon actif pour l'élimination de micropolluants organiques	136
3.1. Introduction	137
3.2. Synthèse bibliographique	139
3.2.1. Généralités sur l'ozone.....	139
3.2.1.1. <i>Propriétés physico-chimiques et production</i>	139
3.2.1.2. <i>Réactivité</i>	140
3.2.1.3. <i>Produits de transformation et sous-produits d'oxydation</i>	144
3.2.2. Elimination des MPO par ozonation	145
3.2.2.1. <i>Influence de la matrice organique et inorganique</i>	145
3.2.2.2. <i>Influence de la dose d'ozone spécifique</i>	147
3.2.3. Couplage ozonation et adsorption sur charbon actif.....	149
3.2.3.1. <i>Description du couplage</i>	149
3.2.3.2. <i>Intérêt du couplage</i>	150
3.2.4. Conclusion de la synthèse bibliographique.....	152
3.3. Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents	153
3.3.1. Introduction	155
3.3.2. Materials and methods	157
3.3.2.1. <i>Ozonation pilot</i>	157
3.3.2.2. <i>Experimental plan</i>	158
3.3.2.3. <i>Analytical procedures</i>	158
3.3.3. Results and discussion.....	160
3.3.3.1. <i>Influence of the specific ozone dose</i>	160
3.3.3.2. <i>Influence of the activated carbon dose</i>	165
3.3.3.3. <i>Influence of ozonation on adsorption performances</i>	166
3.3.3.4. <i>Comparison of coupled ozonation/adsorption with adsorption alone</i>	168
3.3.4. Conclusion.....	172
3.4. Conclusion.....	174
 Chapitre 4 – Potentiel de prédiction de l'élimination de micropolluants organiques par adsorption sur charbon actif à l'aide d'outils spectroscopiques (UV₂₅₄ et fluorescence 3D)	 176
4.1. Introduction	177
4.2. Synthèse bibliographique	179
4.2.1. Méthodes spectroscopiques.....	179
4.2.1.1. <i>Principes de l'UV₂₅₄ et de la fluorescence 3D</i>	179
4.2.1.2. <i>Propriétés de la matière organique fluorescente</i>	180
4.2.1.3. <i>Méthodes d'interprétation des spectres de fluorescence 3D</i>	182
4.2.2. Prédiction de l'abattement des MPO à partir de l'UV ₂₅₄ et de la fluorescence 3D.....	183
4.2.2.1. <i>Lien entre l'abattement de la MOD et des MPO</i>	183
4.2.2.2. <i>Traitement biologique</i>	184
4.2.2.3. <i>Adsorption sur charbon actif</i>	185
4.2.3. Conclusion de la synthèse bibliographique.....	192

4.3. Using fluorescence excitation/emission matrix indexes as surrogates for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents in an activated carbon pilot at the industrial scale	193
4.3.1. Introduction	195
4.3.2. Materials and methods	198
4.3.2.1. <i>Activated carbon advanced treatment descriptions</i>	198
4.3.2.2. <i>Sampling campaigns</i>	198
4.3.2.3. <i>Analytical procedures</i>	199
4.3.2.4. <i>Fluorescence data treatments</i>	199
4.3.2.5. <i>Data processing</i>	200
4.3.3. Results and discussion.....	201
4.3.3.1. <i>OMPs removal</i>	201
4.3.3.2. <i>Spectroscopic indexes removal</i>	202
4.3.3.3. <i>Linear regressions for the prediction of OMPs removal</i>	206
4.3.3.4. <i>Multiple linear regressions for the prediction of OMPs removal</i>	209
4.3.4. Conclusion.....	212
4.4. Conclusion.....	214
 Conclusion générale, discussion et perspectives	216
 Références bibliographiques	226
Annexes	252

Résumé

Les stations de traitement des eaux usées sont l'une des principales sources de micropolluants organiques dans les milieux aquatiques récepteurs. L'une des solutions envisagées pour limiter les rejets de micropolluants organiques est l'ajout d'une étape de traitement avancé aux stations de traitement des eaux usées, et parmi les principaux procédés figure l'adsorption sur charbon actif. Ces travaux de thèse s'intéressent à l'élimination de micropolluants organiques des eaux résiduaires urbaines par adsorption sur charbon actif.

Le premier chapitre de ce manuscrit porte sur l'évaluation des bénéfices apportés par un traitement avancé par adsorption sur charbon actif par rapport à une filière de traitement conventionnelle. 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[®], Saur). Le traitement primaire n'est pas efficace pour éliminer les micropolluants organiques, tandis que le traitement biologique permet d'éliminer les molécules biodégradables. Si le gain d'élimination propre au traitement avancé n'est pas significatif pour les molécules déjà bien traitées sur l'usine, l'élimination propre au traitement avancé est importante pour les composés récalcitrants aux traitements conventionnels et permet d'atteindre des abattements globaux satisfaisants.

Le deuxième chapitre s'intéresse à l'influence des propriétés des charbons actifs et des micropolluants organiques en présence de matière organique dissoute (MOD) sur le processus d'adsorption. Un pourcentage de volume microporeux trop élevé s'avère défavorable à l'élimination de plusieurs molécules en raison d'un blocage de pores plus important engendré par l'adsorption de la MOD. Le processus d'adsorption est défavorisé en présence de MOD, et le blocage de pores est le principal effet négatif engendré par l'adsorption de la MOD à court terme plutôt que la compétition pour les sites d'adsorption. Les molécules négatives sont 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 mais ne permet pas de compenser les effets négatifs engendrés par la présence de MOD.

Le troisième chapitre porte sur l'étude du couplage entre l'ozonation et l'adsorption sur charbon actif en vue d'améliorer l'élimination des micropolluants organiques. L'ozonation permet d'améliorer l'adsorption des micropolluants en diminuant l'adsorbabilité de la MOD mais seulement à de fortes doses. A des doses d'ozone spécifiques moins élevées, les deux procédés

sont 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) est obtenu pour chaque micropolluant avec une dose d’ozone spécifique de 0,22 gO₃/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).

Le dernier chapitre de ce travail est consacré au développement d’outils de suivi des performances en examinant le potentiel de l’UV₂₅₄ et de la fluorescence 3D pour la prédiction des performances d’élimination des micropolluants par adsorption sur charbon actif. Des corrélations positives sont observées entre l’abattement des micropolluants organiques et de certains indices de fluorescence, et le développement de régressions linéaires multiples permet d’améliorer significativement la prédiction de l’élimination de la majorité des molécules suivies. Ces résultats démontrent que la prédiction des performances d’élimination des micropolluants organiques par adsorption sur charbon actif est possible à l’aide de la fluorescence 3D.

Mots clés

Station de traitement des eaux usées ; Eaux résiduaires urbaines ; Micropolluants organiques ; Adsorption sur charbon actif ; Ozonation

Laboratoire

Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU) – UMR MA 102

École des Ponts ParisTech, 6-8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs sur Marne, 77 455 Marne-La-Vallée Cedex 2

Université Paris-Est Créteil, Faculté des Sciences et Technologie, MSE, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex

Removal of organic micropollutants in urban wastewater by activated carbon adsorption: understanding of processes and operational implications

Abstract

Wastewater treatment plants are one of the main sources of organic micropollutants in receiving aquatic systems. One of the solutions considered to limit the release of organic micropollutants is the addition of an advanced treatment step at wastewater treatment plants (WWTP), and one of the main processes is activated carbon adsorption. This work focuses on the elimination of organic micropollutants from urban wastewater by adsorption on activated carbon.

The first chapter of this manuscript deals with the evaluation of the benefits of advanced activated carbon adsorption treatment compared to a conventional treatment. The study was carried out at the Seine-Centre WWTP (Colombes, SIAAP) followed by an industrial pilot for adsorption on activated carbon in micro-grain and fluidized bed (CarboPlus[®], Saur). Primary treatment is not effective in removing organic micropollutants, while biological treatment removed biodegradable molecules. While the elimination gain provided by the advanced treatment is not significant for molecules already well treated on the WWTP, the elimination specific to advanced treatment is particularly important for compounds that are recalcitrant to conventional treatments and makes it possible to achieve satisfactory overall removals.

The second chapter focuses on the influence of the properties of activated carbons and organic micropollutants in the presence of dissolved organic matter (DOM) on the adsorption process. A high percentage of microporous volume is unfavorable to the elimination of several molecules due to a higher pore blockage effect caused by DOM adsorption. The adsorption process is disadvantaged in the presence of DOM, and pore blockage is the main negative effect caused by DOM adsorption in the short term rather than competition for adsorption sites. Negative molecules are less adsorbed than positive molecules due to the presence of negatively charged DOM. Organic micropollutants and DOM are able to interact in solution by forming DOM-micropollutant complexes, which indirectly promotes the elimination of micropollutants and reduces the negative effects caused by the presence of DOM.

The third chapter deals with the study of the coupling between ozonation and activated carbon adsorption in order to improve the removal of organic micropollutants. Ozonation improves the adsorption of micropollutants by reducing the adsorbability of DOM but only at high doses. At lower specific ozone doses, the two processes are complementary: ozonation is effective in removing poorly adsorbable molecules, while ozone-refractory molecules are well adsorbed. A

satisfactory removal of all micropollutants ($> 65\%$ on average) is obtained with a specific ozone dose of $0.22 \text{ gO}_3/\text{gCOD}$ and an activated carbon dose of 10 mg/L , but the performance of the ozonation step is highly dependent on the quality of the effluent to be treated (presence of nitrite or suspended solids).

The last chapter of this work is devoted to the development of performance monitoring tools by examining the potential of UV_{254} and 3D fluorescence for predicting the removal performance of micropollutants by adsorption on activated carbon. Positive correlations are found between the abatement of organic micropollutants and some fluorescence indexes, and the development of multiple linear regressions significantly improves the prediction. These results demonstrate the good potential of 3D fluorescence indexes to predict the removal performance of organic micropollutants by activated carbon adsorption.

Keywords

Wastewater treatment plant; Urban wastewater; Organic micropollutants; Activated carbon adsorption; Ozonation

Remerciements

Ce travail de doctorat a été réalisé entre 2016 et 2019 dans le cadre de la phase 4 du programme de recherche OPUR au sein du Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (UMR MA 102) à l'Ecole de Ponts ParisTech et à l'Université Paris-Est Créteil.

J'aimerais remercier Marie-Hélène Manero et Christelle Wisniewski, rapporteuses, Justine Criquet et Pierre Le Cloirec, examinateurs, et Tony Merle et Vincent Rocher, invités, qui ont accepté d'évaluer mon travail et ce manuscrit. Je tiens également à remercier Pierre Le Cloirec et Tony Merle pour leur participation au comité de suivi de cette thèse et pour leurs conseils lors de ces réunions.

Je tiens ensuite à remercier Johnny Gasperi, directeur de cette thèse, et Julien Le Roux, co-encadrant, qui ont encadré ce travail de thèse pendant trois ans. Travailler avec eux a été un réel plaisir et une chance, ils m'ont donné une grande autonomie et une liberté au quotidien tout en étant toujours disponibles et très réactifs pour organiser des réunions, discuter des derniers résultats ou du contenu des articles. J'ai beaucoup appris à leur côté et j'espère que nous aurons l'occasion de nous recroiser dans le futur.

Ces trois années de doctorat ont été marquées par les 8 comités de pilotage du projet CarboPlus 2 dans lequel s'inscrit cette thèse, où j'ai pu présenter mes résultats, en discuter et décider des nouvelles expériences à mener. Je tiens donc à remercier tous les collaborateurs ayant participé au projet CarboPlus 2 pour leur aide et leur disponibilité : Sam Azimi, Séverine Bareilles, Céline Briand, Stephan Brosillon, Yves Coquet, Romain Mailler, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Gilles Renaud, Vincent Rocher et Emmanuelle Vulliet. Je remercie aussi Adèle Bressy et Gilles Varrault pour leur aide dans l'étude sur l'influence de la matière organique dissoute sur l'adsorption des micropolluants. Je remercie particulièrement Romain Mailler pour sa disponibilité et son implication dans le projet, pour toutes les réunions où nous avons pu discuter des difficultés que je rencontrais et pour ses conseils et ses idées avisés, et Vincent Rocher qui porte le projet CarboPlus depuis plus de 7 ans et qui s'est assuré que je puisse travailler dans des conditions optimales à Colombes.

La majeure partie du travail expérimental a été réalisé au sein des locaux de la Direction Innovation du SIAAP à Colombes. Je tiens donc à remercier tout le personnel du SIAAP avec qui j'ai eu l'occasion de travailler et de discuter lors de mes déplacements hebdomadaires à Colombes. Une grande partie des résultats de cette thèse n'auraient pas été obtenus sans ma collègue de

bureau, Céline Briand, avec qui j'ai travaillé depuis le début et qui m'a formé à l'exploitation du pilote CarboPlus. Je la remercie pour toute l'aide qu'elle m'a apportée.

Je remercie Régis Moilleron, directeur du LEESU, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Travailler et être membre de ce laboratoire a été un vrai plaisir et j'ai appris beaucoup de choses sur le monde du travail, de la recherche et de la science. J'ai eu la chance d'être présent à la fois sur le site de Créteil et celui de Champs-sur-Marne et d'être représentant des doctorants pendant un an. Je remercie donc tous les membres du LEESU que j'ai côtoyés et que j'espère recroiser dans la futur. Je remercie particulièrement Claudia qui a commencé et terminé son doctorat en même temps que moi et avec qui j'ai partagé les hauts et les bas de la thèse lors de nos nombreuses discussions. Je souhaite remercier aussi Kheira et Martin, que j'ai encadrés pendant leurs stages de fin d'études, pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté en laboratoire, en hall d'essai et sur le pilote CarboPlus.

Je tiens ensuite à remercier tous mes amis de l'ENSCMu que je côtoies depuis plus de 7 ans pour toutes nos discussions quotidiennes, les soirées, les sorties et les bons moments passés ensemble et à venir !

Je remercie ma famille qui m'a toujours encouragé et soutenu dans mes études. Je ne serai pas ingénieur et bientôt docteur sans eux et l'éducation que j'ai reçue au quotidien. J'ai une pensée particulière pour mon grand-père, décédé en début d'année, qui aimait les sciences appliquées et était très intéressé par mon travail de thèse. Je remercie mon chat Boubou, qui malgré son mauvais caractère est toujours là pour me donner le sourire. Enfin, je remercie Shary avec qui je partage ma vie depuis 6 ans et qui a été d'un soutien sans faille pendant ces trois années. J'ai toujours pu compter sur toi lorsque le moral n'était pas au beau fixe mais aussi pour fêter les réussites, me changer les idées et me rappeler qu'il n'y avait pas que la thèse dans la vie mais d'autres choses bien plus importantes.

Un grand merci à tous,

Ronan.

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 Guillosoou, 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 Guillosoou, 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 Guillosoou, 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 Guillosoou, Julien Le Roux, Stephan Brosillon, Romain Mailler, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Vincent Rocher, Johnny Gaspéri. *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 Guillosoou, Julien Le Roux, Angélique Goffin, Romain Mailler, Gilles Varrault, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Sabrina Guérin, Vincent Rocher, Johnny Gaspéri. 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 Guillosoou, 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 Guilloso, 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 (UV₂₅₄ et fluorescence 3D).* Ronan Guilloso, Julien Le Roux, Romain Mailler, Catherine Morlay, Emmanuelle Vulliet, Fabrice Nauleau, Vincent Rocher, Johnny Gasperi, *12^{ème} 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^{ème} 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^{ème} 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^{ème} congrès de l'ASTEE*, Saumur, 4-6 juin 2019. Poster.

Liste des abréviations et des symboles

Français / Anglais

AMPA :	Acide aminométhylphosphonique
AS-2 :	AquaSorb 2000
AS-6 :	AquaSorb 630
BET :	Brunauer, Emmett et Teller
BM / MB :	Bleu de méthylène
CAP / PAC :	Charbon actif en poudre
CAG / GAC :	Charbon actif en grain
CA μ G / μ GAC:	Charbon actif en micro-grain
CC :	CycleCarb 305
COD / DOC :	Carbone organique dissous
COT / TOC :	Carbone organique total
DBO ₅ / BOD ₅ :	Demande biochimique en oxygène à 5 jours
DIO / IOD :	Demande instantanée en ozone
ISA :	Institut des Sciences Analytiques
K _L :	Constante de Langmuir
K _F :	Constante de Freundlich
k _{O3} :	Constante de réactivité avec l'ozone
LC-OCD :	Chromatographie liquide couplée à un détecteur de carbone organique
LEESU :	Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains
LQ / LOQ :	Limite de quantification
Log D :	Log K _{ow} à un pH donné
Log K _{ow} :	Coefficient de partage octanol/eau
MES / TSS :	Matières en suspension
MM / MW :	Masse molaire
MPO / OMP :	Micropolluant organique
<i>n</i> :	Paramètre de Freundlich
NDMA :	N-nitrosodiméthylamine
NG :	Norit GAC 2442

NR :	Norit REACT 2442
NTK / TNK :	Azote Kjeldahl
PARAFAC :	Parallel Factor Analysis
PC :	PC 1000 300
PFOS :	Acide perfluorooctanesulfonique
pH _{pzc} :	Point de charge nulle
pK _a :	Constante de dissociation d'un acide
r :	Coefficient de corrélation
R ² :	Coefficient de détermination
RS :	ReSorb MC
SIAAP :	Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne
STEU / WWTP :	Station de traitement des eaux usées
UV ₂₅₄ :	Absorbance UV à 254 nm

Liste des figures

Figure 1. Principaux mécanismes d'élimination des micropolluants lors du traitement conventionnel des eaux usées en STEU (Margot et al., 2015).....	36
Figure 2. Schéma de la STEU et du traitement avancé étudiés par Yang et al. (2011).	39
Figure 3. Schéma de l'installation de charbon actif en poudre avec séparation par ultrafiltration (Margot et al., 2013a).	40
Figure 4. Schéma de l'installation d'ozonation avec post-traitement sur filtre à sable (Margot et al., 2013a).	41
Figure 5. Schéma du traitement avancé de la station de Sophia-Antipolis (Choubert et al., 2018).	42
Figure 6. Flowchart of the studied WWTP (Seine-Centre, SIAAP, Colombes).	49
Figure 7. Scheme of the pilot studied (CarboPlus [®] , Saur).	50
Figure 8. Concentration of 30 OMPs in the WWTP influent for each sampling campaign and range of values found in the literature (grey bars). Logarithmic-scale. References for literature values are indicated in Table 3.	53
Figure 9. Overall removal of 30 OMPs over the WWTP and the activated carbon advanced treatment. The contribution of the WWTP (blue) and the activated carbon advanced treatment (yellow) to the overall removal are displayed for each OMPs. NA: no data are presented due to low concentrations in all samples (< 5 times LOQ).	63
Figure 10. Schéma illustrant les problématiques scientifiques abordées dans ce chapitre.	72
Figure 11. Représentation schématique de la structure d'un charbon activé (Rodríguez-Reinoso et Molina-Sabio, 1998).	75
Figure 12. Fragments de charbons actifs (Harris et al., 2008).	75
Figure 13. Schéma du transfert de la phase liquide au site d'adsorption à l'intérieur d'une particule de charbon actif (Merle, 2009).	76
Figure 14. Différents types d'isothermes d'équilibre d'adsorption en phase liquide (Giles et al., 1974). Schéma issu de Merle (2009).	77
Figure 15. Groupes acides et basiques supposés en surface du charbon actif (Montes-Morán et al., 2004).	82
Figure 16. Schéma illustrant la compétition pour les sites d'adsorptions et le blocage des pores lors de l'adsorption de MPO sur un charbon actif en présence de MOD. Adapté de Merle (2009).	87
Figure 17. Abattements relatifs de 5 MPO après 0,5 et 48 h de contact avec du CAP (20 mg/L) dans trois matrices différentes (Zietzschmann et al., 2014b).	88

Figure 18. Illustrations de l'aire de projection maximale (à gauche, cercle jaune, 131 Å ²) et minimale (à droite, cercle vert, 41 Å ²) de l'aténolol (illustrations obtenues avec le logiciel MarvinSketch).....	91
Figure 19. Evolution of the quantity of MB adsorbed (q_t , mg of methylene blue per g of μ GAC) on the seven μ GACs in batch tests during 186 h (initial MB concentration = 400 mg/L, activated carbon concentration = 0.625 g/L).	105
Figure 20. OMPs, UV ₂₅₄ , DOC removals and average OMPs removal for the 7 μ GACs studied (10 mg/L, crushed and sieved at 50-63 μ m, initial UV ₂₅₄ = 0.204 1/cm and initial DOC = 10.6 mgC/L) after 30 min of contact time with nitrified water.	107
Figure 21. Removal of selected OMPs and the average removal of the 18 OMPs according to the percentage of microporous volume for the 7 μ GACs studied (10 mg/L, crushed and sieved at 50-63 μ m) after 30 min of contact time with nitrified water.	108
Figure 22. Average OMPs removal (%) versus (a) UV ₂₅₄ removal (%) and (b) DOC removal (%) after 30 min of contact with nitrified water (10 mg/L of activated carbon, crushed and sieved at 50-63 μ m, initial value for UV ₂₅₄ = 0.204 1/cm and for DOC = 10.6 mgC/L).	111
Figure 23. UV ₂₅₄ breakthrough curves for the seven μ GACs in continuous-flow columns (115 g per column) with nitrified water (233 mL/min) for 11 days.	112
Figure 24. OMPs adsorption pseudo-isotherms after 30 min of contact time with PAC and a pre-equilibrium of 24 h between the matrix and OMPs before adsorption (experiment 1). ● Ultra-pure water. ▲ Wastewater effluent. Lines correspond to the best-fit obtained by the Freundlich model.	124
Figure 25. LC-OCD chromatograms of wastewater effluent before and after adsorption for 30 min and 72 h (PAC, 10 mg/L) (experiment 2) with fraction indicators (Huber et al., 2011). LMW : low molecular weight.	127
Figure 26. Structure des hybrides de résonance de l'ozone (Hoigné, 1998).	139
Figure 27. Cycloaddition dipolaire sur une double liaison C=C (issu de Merle, 2009).	140
Figure 28. Influence du pH sur la constante d'ozonation (k_{O_3}) de plusieurs composés organiques (Hoigné, 1998). La zone en gris correspond aux valeurs de k_{O_3} et de pH pour lesquelles la voie indirecte prédomine.	143
Figure 29. Structure de 3 MPO ayant différents niveaux de réactivité avec l'ozone. Sulfaméthoxazole : molécule très réactive, groupe A. Erythromycine : molécule modérément réactive, groupe B. Diuron : molécule peu réactive, groupe C.	144
Figure 30. Influence du seuil de filtration (en μ m) sur l'ozonation (0,17 gO ₃ /gCOD) de 3 MPO. NFE : effluent non-filtré (Zucker et al., 2015).	147

Figure 31. Influence de la dose d'ozone spécifique sur l'élimination de plusieurs MPO sur un réacteur d'ozonation à taille réelle (Hollender et al., 2009).	148
Figure 32. Influence de la dose d'ozone spécifique et du temps de contact avec du CAP sur la MOD d'effluent de STEU analysée par chromatographie d'exclusion stérique couplée à une détection du COD (gauche) et de l'UV ₂₅₄ (droite) (Zietzschmann et al., 2015).	151
Figure 33. Removals of the quantified OMPs (A, B and C) and average removal (D) at different specific ozone doses (white squares TSS = 2 mg/L, grey squares TSS = 4 mg/L, black squares TSS = 7 mg/L). The average removal was calculated from the removals of 10 OMPs that were systematically detected in each experiment.	164
Figure 34. Removals of the 10 OMPs quantified in the ozonated effluent (0.24 gO ₃ /gDOC) and the average removal at 3 different PAC doses (2, 5 and 10 mg/L) after 30 min of contact time (experiment 3). OMPs are ranked with respect to their k _{O3} value (increasing from left to right).	166
Figure 35. OMPs removal by adsorption onto PAC (10 mg/L) after ozonation of the nitrified water at various specific ozone doses.	168
Figure 36. Removals of the 13 quantified OMPs and the average removal at different ozone and PAC doses. OMPs are ranked with respect to their k _{O3} value (increasing from left to right)....	169
Figure 37. OMPs removal after coupling (0.22 gO ₃ /gCOD + 10 mg/L PAC) compared to ozonation alone (0.22 gO ₃ /gCOD).	171
Figure 38. OMPs removal after coupling (0.22 gO ₃ /gCOD + 10 mg/L PAC) compared to adsorption alone (10 mg/L).	171
Figure 39. Position des différents indicateurs utilisés dans la littérature pour l'interprétation des spectres de fluorescence 3D. Axe horizontal : longueur d'onde d'émission (nm). Axe vertical : longueur d'onde d'excitation (nm). Intensité de fluorescence en unité Raman. Croix grises (B, T, M, A et C) : indicateurs de Coble (1996). Zones en pointillés noirs (α, α', β, γ, δ) : indicateurs de Parlanti et al. (2000). Rectangles blancs (I-V) : indicateurs de Chen et al. (2003).	183
Figure 40. Corrélations entre l'abattement des MPO et des indicateurs de fluorescence lors d'un traitement biologique par boues activées (Sgroi et al., 2017).	185
Figure 41. Corrélations entre l'abattement des MPO et de l'UV ₂₅₄ pour 8 CAP (Zietzschmann et al., 2014a).	186
Figure 42. Corrélations entre l'abattement des MPO et de l'UV ₂₅₄ et de la fluorescence totale par adsorption sur CAG pour 4 effluents de STEU différents (Anumol et al., 2015).	187
Figure 43. Corrélations entre l'abattement des MPO et de l'UV ₂₅₄ par adsorption sur CAP en laboratoire et sur un pilote d'essai (Altmann et al., 2016).	188

Figure 44. Abattement du COD et abattement moyen de 13 MPO en fonction de l'abattement de l'UV ₂₅₄ sur des données obtenues en laboratoire et sur le pilote CarboPlus avec du CAP ou du CAμG (Mailler et al., 2016a).	189
Figure 45. Régressions à l'aide d'une fonction puissance entre l'abattement des micropolluants organiques et de l'UV ₂₅₄ et de la fluorescence totale après adsorption sur 4 CAP (Ziska et al., 2016).....	190
Figure 46. Relations entre l'abattement de 3 MPO et la composante PARAFAC C1, l'UV ₂₅₄ et la fluorescence totale (Sgroi et al., 2018).....	191
Figure 47. Typical fluorescence EEM of the influent and the effluent of the activated carbon pilot. F1-F7 crosses represent the position of the seven pilot-specific indexes obtained from PARAFAC analysis. The color scale is in Raman unit.	203
Figure 48. Selected linear regressions between the average removal of all OMPs and the removal of some indexes (F4 (a) and F6 (c) peaks, total fluorescence TF (b) and UV ₂₅₄ (d)).	208
Figure 49. Selected linear regressions between the removal of several individual OMPs (carbamazepine (a) and (b), diclofenac (c) and (d), ofloxacin (e) and (f) and oxazepam (g) and (h)) and the removal of some fluorescence indexes (peak-picking indexes C6, F4, F5, F7, β and A and total fluorescence TF).....	209
Figure 50. Comparison of measured removals and predicted removals obtained from multiple linear regression models for acetaminophen (a), benzotriazole (b), diuron (c) and the average removal (d).	212
Figure 51. Influence de la MOD sur les processus d'adsorption et d'ozonation des MPO et principales questions scientifiques soulevées à l'issue de ce travail.....	220

Liste des tableaux

Tableau 1. Substances indicatrices utilisées en Suisse pour le suivi des performances des STEU.	33
Tableau 2. Synthèse des résultats de la littérature sur les performances (abattements et concentrations en MPO) de différentes filières conventionnelles de traitement suivies d'un traitement avancé pour l'élimination des MPO des eaux usées.	43
Table 3. Concentration of 30 OMPs quantified in the WWTP influent and in the primary and WWTP effluents; removal rate achieved by primary treatment, biological treatment and the combination of both processes (WWTP removal); and values reported in the literature for similar processes. The OMPs used as indicator substances in Switzerland are in bold. SD = standard deviation between 5 campaigns.....	55
Table 4. Average concentrations (\pm standard deviation) of conventional wastewater quality parameters for the WWTP influent and the primary, secondary and pilot effluents during the five sampling campaigns.	56
Table 5. Average removal (\pm standard deviation) of conventional wastewater quality parameters for the WWTP in the primary, secondary and advanced treatments, the conventional and the upgraded WWTP during the five sampling campaigns.	56
Table 6. Concentration of 30 OMPs quantified in the effluents of the WWTP and of the pilot, removal rate achieved within the advanced treatment, and values reported in the literature for similar processes. The OMPs used as indicator substances in Switzerland are in bold. ^a SD = standard deviation between 5 campaigns.	62
Table 7. Concentration of 30 OMPs found in the WWTP influent and the pilot effluent; removal rate achieved within the WWTP and the advanced treatment combined; and values reported in the literature for similar processes. The OMPs used as indicator substances in Switzerland are in bold. ^a SD = standard deviation between 5 campaigns.....	64
Tableau 8. Propriétés les plus communes retrouvées dans la littérature pour 6 charbons actifs en grain et 6 charbons actifs en micro-grain.	83
Table 9. Properties of the seven μ GACs. CC = CycleCarb 305, PC = PC 1000 300, AS-2 = AquaSorb 2000, AS-6 = AquaSorb 630, RS = ReSorb MC, NG = Norit GAC 2442 and NR = Norit REACT 2442. *: MB adsorption after 30 min and an identical particle size for all μ GACs (50-63 μ m).	104
Table 10. Name, type and main physico-chemical properties of OMPs used in this study. LOQ: limit of quantification (ng/L); MW: molecular weight (g/mol); log K_{ow} : partition coefficient between water and octanol (MarvinSketch, ChemAxon); log D: log K_{ow} at pH = 8.0. Charge :	

average charge based on the presence percentage of each OMP species (anionic, cationic, neutral, zwitterionic) at pH 8 (MarvinSketch, ChemAxon).....	120
Table 11. Best-fit pseudo-isotherms parameters of OMPs adsorption after 30 min of contact time with PAC and a pre-equilibrium of 24 h between the matrix and OMPs before adsorption (Freundlich constant K_F , intensity parameter $1/n$ and coefficient of determination R^2 of the model) (experiment 1). <i>p-values</i> from the Student-test are given for each parameter.	125
Table 12. DOC, DOM fractions from LC-OCD, UV_{254} and fluorescence indexes removal after adsorption for 30 min and 72 h (PAC, 10 mg/L) (experiment 2).....	126
Table 13. Removal of pharmaceuticals by adsorption onto PAC (10 mg/L) in ultra-pure water and wastewater effluent after 30 min and 72 h of contact time (experiment 2). A pre-equilibrium of 24 h between the matrix and OMPs before adsorption was realized. N.A.: not-available due to high uncertainty of the remaining concentration after adsorption. *: removal calculated using LOQ/2 as concentration after adsorption.	129
Table 14. Removal of pharmaceuticals (initial concentration range: 0.04-1.7 $\mu\text{g/L}$, Annexe 11) by adsorption onto PAC (10 mg/L) with or without a pre-equilibrium time of 24 h between wastewater effluent and OMPs after 30 min and 72 h of contact time (experiment 3).....	130
Tableau 15. Principales propriétés physico-chimiques de l’ozone (Hoigné, 1998).....	139
Table 16. List of the 28 analysed OMPs, their reaction rate constant with ozone (k_{O_3}) at 20-25°C and pH = 7.0, and their limits of quantification (LOQ).	159
Table 17. DOC, TSS and NO_2^- levels in the nitrified water before ozonation and removal of DOC, UV_{254} and 6 fluorescence WWTP-specific indexes (C1-C6) obtained from PARAFAC analysis (Goffin et al. 2018) for different specific ozone doses.....	161
Tableau 18. Gamme de longueurs d’ondes d’excitation et d’émission et exemple de structure pour les principaux composés fluorescents de la matière organique dissoute.....	181
Table 19. Operating conditions and sampling campaigns carried out on the industrial pilot. ...	198
Table 20. Method, name, excitation and emission wavelengths, corresponding component type and reference for each fluorescence index studied.....	200
Table 21. Number of campaigns with quantification in the WWTP effluent (n), average removal in the activated carbon pilot with and without activated carbon renewal and standard deviation of the 27 compounds studied. ND : not detected.....	203
Table 22. Removal of fluorescence indexes on the activated carbon pilot with and without activated carbon renewal. SD = standard deviation.	205
Table 23. Results from multiple linear regressions obtained between pilot-specific indexes (F1-F7) and the removal of each OMP. n = number of campaigns with quantification in the WWTP	

effluent, R^2_{adj} = adjusted coefficient of determination. All variables coefficients are significant (p-value from t-test < 0.05)..... 211

Liste des annexes

Annexe 1. Méthodes analytiques - Paramètres globaux – Laboratoire SIAAP	253
Annexe 2. Méthodes analytiques - Micropolluants organiques – Institut des Sciences Analytiques	253
Annexe 3. Nom, usage, structure, méthode analytique, limite de quantification (LQ) et principales propriétés physico-chimiques des micropolluants organiques étudiés. Le volume de van der Waals, l'aire de projection minimale, le log D et la charge ont été déterminé à partir du logiciel MarvinSketch (ChemAxon).	256
Annexe 4. Physical, textural and chemical properties commonly reported in the literature for GACs and determined in this study for μ GACs.....	263
Annexe 5. Methods for the determination of textural and chemical properties.	263
Annexe 6. Setup used for the continuous column tests.....	265
Annexe 7. Nitrogen adsorption – desorption isotherms of the seven tested μ GACs.	265
Annexe 8. Particle size distribution obtained from sieving for the 7 μ GACs tested.	266
Annexe 9. Bed expansion (expressed as a percentage of the initial bed height) of the seven μ GACs with varying fluid velocity in continuous-flow columns.	266
Annexe 10. Physical-chemical properties of the powdered activated carbon (PB 170®, DaCarb) used in this study.	266
Annexe 11. Targeted pharmaceuticals concentrations for the adsorption isotherms.	267
Annexe 12. Diagram and photograph of the ozonation pilot used.	267
Annexe 13. TSS, TOC, DOC, NO_2^- , NO_3^- and NH_4^+ levels in the nitrified water for each experiment.....	267
Annexe 14. Excitation/emission matrices of the nitrified water before and after ozonation for different specific ozone doses (0.18, 0.32, 0.67 and 0.97 gO_3/gDOC). The position of the 6 fluorescence WWTP-specific indexes (C1-C6) obtained from PARAFAC analysis (Goffin et al. 2018) are displayed on each matrix.....	268
Annexe 15. OMPs concentration in the nitrified water for each experiment (ng/L). LOQ : limit of quantification.....	269

Annexe 16. Removal of DOC, UV ₂₅₄ and 6 fluorescence WWTP-specific indexes (C1-C6) obtained from PARAFAC analysis (Goffin et al. 2018) after adsorption at different PAC doses (2, 5 and 10 mg/L, 30 min, experiment 3).....	269
Annexe 17. DOC, TSS and NO ₂ ⁻ levels in the nitrified water before ozonation and removal of DOC, UV ₂₅₄ and 6 fluorescence WWTP-specific indexes (C1-C6) obtained from PARAFAC analysis (Goffin et al. 2018) by adsorption onto PAC after ozonation at different specific ozone doses.	270
Annexe 18. OMPs removal after coupling (0.09 gO ₃ /gCOD + 10 mg/L PAC) compared to ozonation alone (0.09 gO ₃ /gCOD).	270
Annexe 19. OMPs removal after coupling (0.09 gO ₃ /gCOD + 10 mg/L PAC) compared to adsorption alone (10 mg/L).	271
Annexe 20. Spectral fingerprints of the identified fluorescing components.	272
Annexe 21. Total fluorescence measured in the WWTP effluent for each sampling campaign.	272
Annexe 22. Coefficient of determination (R ²) values for the regressions between the removal of different fluorescence indexes. R ² > 0.7 are featured in a bold type.	273
Annexe 23. Coefficient of determination (R ²) values for the simple linear regressions between the removal of different fluorescence indexes and OMPs.	274
Annexe 24. Number of variables (<i>n</i>), coefficient of determination (R ²) and adjusted coefficient of determination (Adj. R ²) for the multiple linear regression of each micropollutant and for each methodology.	275

Introduction générale

Introduction générale

Les progrès de la chimie de synthèse au XX^e siècle ont permis le développement et la production de nombreuses molécules organiques d'intérêt. Ces molécules ont diverses applications et sont utilisées en médecine (produits pharmaceutiques), en agriculture (produits vétérinaires et phytosanitaires), en chimie (plastiques, solvants) ou encore en formulation (encres, peintures, produits cosmétiques et d'entretiens). 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. Les trois grands types de sources sont 1) les activités domestiques, artisanales, industrielles et le trafic routier, 2) les surfaces urbaines (toitures, voiries) par le ruissellement des eaux de pluie et le nettoyage des chaussées et 3) les pratiques d'entretien des espaces urbains (espaces verts, façades) et les actes illicites (vidanges, rejets sauvages, déchets) (Zgheib, 2009).

Le principal texte réglementaire concernant les micropolluants est la directive européenne cadre sur l'eau (DCE) qui liste les substances prioritaires et dangereuses prioritaires à réduire et supprimer pour atteindre le « bon état chimique » des masses d'eau. La modification de la DCE en 2013 a fixé des objectifs de préservation et de restauration des masses d'eaux superficielles et souterraines pour 2015 (EC, 2013). L'objectif de bon état chimique consiste à respecter les normes de qualité environnementale pour 45 substances prioritaires dont 21 dangereuses, comprenant des hydrocarbures, des métaux ou encore des pesticides. En revanche, il n'existe pas en France de réglementation concernant l'élimination des micropolluants en assainissement collectif et leur concentration dans les eaux usées traitées, contrairement à la réglementation suisse qui impose pour certaines stations de traitement des eaux usées (STEU) un abattement moyen supérieur à 80 % pour 6 molécules indicatrices parmi une liste de 12 molécules.

D'autres substances appelées micropolluants d'intérêt émergent se distinguent des substances prioritaires 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).

Introduction générale

L'Office français de la biodiversité et les Agences de l'eau ont financé 13 projets en 2014 ayant pour objectif de « lutter contre les micropolluants dans les eaux urbaines ». Ces actions viennent compléter les mesures du plan Micropolluants (2016-2021), élaboré par le ministère en charge de l'écologie en collaboration avec les ministères en charge de la santé et de l'agriculture. Il vise à préserver la biodiversité et à répondre aux objectifs de bon état des eaux fixés par la DCE et participe à ceux de la directive cadre stratégie milieu marin (DCSMM) en limitant l'apport de polluants via les cours d'eau au milieu marin. Il cible en particulier les collectivités et la réduction à la source des micropolluants pour lesquels les risques sont connus ou fortement suspectés et vise à améliorer les connaissances sur les micropolluants.

Les STEU, conçues pour éliminer les matières en suspension, le carbone organique, l'azote organique et ammoniacal et le phosphore, peuvent éliminer certains micropolluants organiques (MPO) hydrophobes et biodégradables (Luo et al., 2014 ; Margot et al., 2015). En revanche, les MPO hydrophiles et réfractaires à la biodégradation sont peu affectés par les traitements physico-chimiques ou biologiques conventionnels. Parmi ces MPO 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).

Face à ces limites des filières conventionnelles, plusieurs solutions sont envisagées pour limiter les rejets de MPO dans les milieux naturels : réduction à la source (Projet Cosmet'eau ; Projet Limieau-Stra ; Projet Regard), optimisation des filières de traitement des eaux usées existantes (Falås et al., 2016a ; Grandclément et al., 2017) et utilisation de traitements avancés (Choubert et al., 2011 ; Eggen et al., 2014).

Différents procédés utilisés depuis de nombreuses années pour la production d'eau potable peuvent être employés comme traitement avancé pour éliminer les MPO après un traitement conventionnel des eaux usées. Les procédés d'oxydation, tel que l'ozonation ou l'UV/H₂O₂, reposent sur la production d'espèces chimiques très réactives qui vont oxyder les molécules et les transformer en sous-produits voir les minéraliser (Kanakaraju et al., 2018). Certains matériaux avec une grande surface spécifique comme le charbon actif ou les zéolithes peuvent adsorber les MPO (Akhtar et al., 2015). La nanofiltration et l'osmose inverse peuvent aussi être employées pour séparer les MPO des eaux usées avant rejet dans le milieu naturel (Kim et al., 2018).

Les précédents travaux réalisés au Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU, UMR-MA 102) menés dans le cadre de l'Observatoire des Polluants Urbains (OPUR) se sont intéressés à l'élimination de MPO par adsorption sur charbon actif en sortie de STEU (Mailler, 2015). Ces travaux, réalisés en étroite collaboration avec le Syndicat Interdépartemental pour

l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) et la Saur, ont montré qu'un pilote industriel d'adsorption sur charbon actif en lit fluidisé (CarboPlus[®], Saur) permettait d'obtenir des abattements satisfaisants (> 70 %) pour la majorité des micropolluants prioritaires et émergents étudiés avec du charbon actif en poudre (CAP) ou en micro-grain (CAμG).

Néanmoins, plusieurs interrogations, qui constitueront le fil de ce manuscrit, subsistent vis-à-vis de l'élimination des MPO 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 MPO ?
- Quelle est l'influence des propriétés du charbon actif, des MPO et des interactions avec la matrice sur les performances d'adsorption ?
- Peut-on améliorer l'élimination des MPO, notamment les composés peu adsorbables, en couplant l'ozonation à l'adsorption sur charbon actif ?
- 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) ?

Cette thèse a été réalisée au LEESU et menée à l'échelle du laboratoire et du pilote industriel, en collaboration étroite avec la direction innovation du SIAAP, la direction R&D de la Saur, l'équipe TRACES de l'Institut des Sciences Analytiques (UMR 5280) et le laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon (UMR 5510). 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 MPO dans les effluents de STEU.

Le chapitre 1 établit une synthèse bibliographique sur l'élimination des MPO dans les filières conventionnelles de traitement des eaux usées et celles équipées d'un traitement avancé pour éliminer les MPO. Les limites actuelles des traitements conventionnels et les bénéfices apportés par les traitements avancés utilisés pour l'élimination des MPO, à la fois en termes d'abattement et de concentration, sont illustrés à travers l'étude réalisée sur l'usine de Seine-Centre et le pilote d'adsorption sur charbon actif en lit fluidisé CarboPlus[®] (article 1).

Article 1 : *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, Julien Le Roux, Romain Mailler, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Johnny Gasperi, Vincent Rocher. *Chemosphere* 218 (2019), 1050-1060.

Le chapitre 2 est consacré au processus d'adsorption sur charbon actif, avec pour objectif d'améliorer sa compréhension et ainsi l'élimination des MPO. Un état de l'art sur l'influence des propriétés chimiques et physiques des charbons actifs, des MPO et de la présence de matière organique dissoute sur l'adsorption des MPO est tout d'abord réalisé. L'étude portant sur la caractérisation et les tests de 7 nouveaux CA μ G commerciaux est ensuite présentée pour identifier les propriétés clefs des charbons actifs lors du processus d'adsorption (article 2). Une vingtaine de propriétés chimiques, physiques et texturales ont été déterminées pour chaque CA μ G et l'adsorption de 28 MPO retrouvés dans l'effluent de l'usine de Seine-Centre a été évaluée. L'impact de la matière organique dissoute est abordée dans une seconde étude intégrant des pseudo-isothermes d'adsorption et des tests d'adsorption à différents temps de contact, réalisés en eau ultra-pure et en rejet de STEU (article 3). L'effet du pré-contact entre la MOD et les MPO sur leur adsorption est aussi investiguée. L'influence des propriétés des MPO est examinée à travers ces deux études.

Article 2 : *Influence of the properties of 7 micro-grain activated carbons on organic micropollutants removal from wastewater effluent*

Ronan Guillosoou, Julien Le Roux, Romain Mailler, Catherine Morlay, Emmanuelle Vulliet, Fabrice Nauleau, Vincent Rocher, Johnny Gasperi. *Chemosphere*, soumis.

Article 3 : *Influence of dissolved organic matter on the removal of 12 organic micropollutants from wastewater effluent by powdered activated carbon adsorption*

Ronan Guillosoou, 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.

Le chapitre 3 a pour objectif d'évaluer si l'ajout d'une étape d'ozonation avant adsorption sur charbon actif permet d'améliorer l'élimination des MPO, notamment les molécules réfractaires à l'adsorption. Une synthèse bibliographique sur l'ozonation et le couplage avec le charbon actif est présentée, suivie des résultats obtenus sur un pilote d'ozonation en continu. Différentes doses d'ozone spécifiques et de charbon actif ont été testées pour déterminer la combinaison la plus intéressante pour l'élimination des MPO. L'influence de la dose d'ozone spécifique sur l'adsorption des micropolluants a été investiguée ainsi que la complémentarité des deux procédés étudiés et l'efficacité du couplage pour l'élimination des molécules étudiées (article 4). Cette étude

a été menée en collaboration avec l'équipe « Membranes pour le traitement de l'eau » de l'Institut Européen des Membranes (UMR 5635).

Article 4 : Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents.

Ronan Guilloso, Julien Le Roux, Stephan Brosillon, Romain Mailler, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Vincent Rocher, Johnny Gaspéri. *Chemosphere*, soumis.

Le chapitre 4 s'intéresse au développement de modèles statistiques pour prédire l'élimination des MPO par adsorption sur charbon actif à partir de mesures spectroscopiques telles que l'absorbance UV à 254 nm (UV₂₅₄) et la fluorescence 3D (matrices d'excitation/émission). Un état de l'art sur l'utilisation de ces indicateurs spectroscopiques pour la prédiction de l'abattement des MPO et le suivi des ouvrages de traitement avancé est établi. L'étude réalisée sur le pilote CarboPlus® est ensuite présentée pour évaluer si ces indicateurs spectroscopiques pourraient être utilisés pour le contrôle et l'optimisation de l'adsorption des MPO (article 5). Les abattements de l'UV₂₅₄, d'indicateurs de fluorescence issus de la littérature ou propres au pilote (obtenus à l'aide de l'algorithme PARAFAC) et de plus d'une vingtaine de MPO ont été déterminés lors de 17 campagnes d'échantillonnage et ont permis de développer des modèles de régression linéaire simple et multiple.

Article 5 : 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 Guilloso, Julien Le Roux, Angélique Goffin, Romain Mailler, Gilles Varrault, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Sabrina Guérin, Vincent Rocher, Johnny Gaspéri. En cours de préparation.

Enfin, les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse, ainsi que les retombées opérationnelles et les perspectives de recherche sont présentées dans la conclusion générale de ce manuscrit.

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

1.1. Introduction

Les STEU sont le point de jonction entre les réseaux urbains collectant les eaux usées et les milieux aquatiques récepteurs. De par la présence des MPO 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 MPO le long des filières conventionnelles de traitement des eaux usées telles que les filières 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 MPO 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 STEU 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).

Tableau 1. Substances indicatrices utilisées en Suisse pour le suivi des performances des STEU.

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

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 MPO en sortie de STEU 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 STEU équipée d'un traitement avancé pour estimer la contribution de chaque étape de traitement dans l'élimination des MPO. 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 MPO.

La première partie de ce chapitre propose une synthèse bibliographique présentant succinctement les traitements conventionnels utilisés pour l'épuration des eaux usées. L'efficacité, l'intérêt et les limites des différents procédés envisagés ou déjà utilisés dans certains pays pour le traitement avancé des eaux usées sont discutés à travers des retours d'expérience sur des filières opérationnelles complètes et existantes équipées de tels procédés.

L'étude réalisée sur l'usine de Seine-Centre (SIAAP, Colombes) suivie d'un pilote d'adsorption sur CAμG en lit fluidisé (CarboPlus[®], Saur) est ensuite présentée. Les concentrations de plus d'une quarantaine de MPO 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. Cette partie a été valorisée à travers l'article suivant :

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 Guillosoy, Julien Le Roux, Romain Mailler, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Johnny Gasperi, Vincent Rocher. *Chemosphere* 218 (2019) 1050-1060.

1.2. Synthèse bibliographique

1.2.1. Filières conventionnelles de traitement des eaux usées

Les filières conventionnelles de traitement des eaux usées comportent plusieurs étapes de traitement qui ont pour objectif d'éliminer les différentes formes de pollutions présentes dans les eaux usées. Ces étapes de traitement pourront selon les techniques employées éliminer ou non les MPO présents dans les eaux usées.

1.2.1.1. Prétraitement et traitement primaire

La première étape est le prétraitement qui a pour objectif de protéger le relèvement des eaux brutes, les conduites contre les obstructions et les autres appareils de traitement contre l'abrasion, et plus généralement pour éliminer tout ce qui pourrait gêner les traitements ultérieurs (Gaïd, 2008). Le traitement primaire a pour but d'éliminer par décantation les matières en suspension (MES), les colloïdes et parfois le phosphore qui ne sont pas affectés par les étapes de prétraitement.

Du fait de la nature des procédés employés (mécaniques ou physiques), le prétraitement est considéré comme n'ayant pas d'impact sur les MPO. De même, le traitement primaire n'est pas adapté pour l'élimination des MPO. Le programme de recherche AMPERES (Irstea, Suez et Université Bordeaux 1) s'est intéressé au devenir d'une centaine de substances prioritaires et émergentes sur plusieurs STEU françaises (Choubert et al., 2011). Un abattement moyen de 35 % a été obtenu sur le traitement primaire pour 20 substances prioritaires et 73 émergentes. De même, la synthèse bibliographique réalisée par Alexander et al. (2012) a montré que des abattements moyens d'environ 30 % sont obtenus après coagulation-floculation et décantation pour la plupart des produits pharmaceutiques et des pesticides et sont reliés à l'élimination des colloïdes. L'abattement d'un MPO va dépendre du type de coagulant utilisé, de la dose, des conditions physico-chimiques (pH, alcalinité, température) et de ses propriétés physico-chimiques. L'élimination des MPO semble dépendre de leur hydrophobicité, avec des abattements élevés ayant été observés pour les molécules hydrophobes ($\log K_{ow} > 4,5$) et faibles pour les molécules hydrophiles ($\log K_{ow} < 3,5$) (Gasperi et al., 2012, 2010). Le principal mécanisme d'élimination est une sorption des composés hydrophobes sur les particules en suspension qui sont ensuite éliminées par décantation. L'absence de corrélation observée entre l'abattement des MPO et leur hydrophobicité dans la revue d'Alexander et al. (2012) laisse supposer que l'hydrophobicité n'est pas le seul facteur gouvernant leur élimination lors de l'étape de coagulation.

1.2.1.2. Traitement biologique

Le traitement biologique intervient classiquement après le traitement primaire et permet d'éliminer les pollutions biodégradables carbonées et azotées des eaux usées à l'aide de micro-organismes. Ces micro-organismes vont croître sous forme libre dans l'eau (boues activées) ou bien de manière fixe sur un support solide en contact avec l'eau (biofiltre). La biomasse formée lors de leur croissance pourra ensuite être facilement extraite sous forme de MES et éliminée (incinération) ou valorisée (biodigestion, compostage, épandage). Plusieurs mécanismes d'élimination des MPO peuvent se produire lors du traitement biologique. Les mécanismes les plus importants sont la biodégradation, la sorption et la volatilisation (Figure 1) (Margot et al., 2015 ; Pomiès et al., 2013).

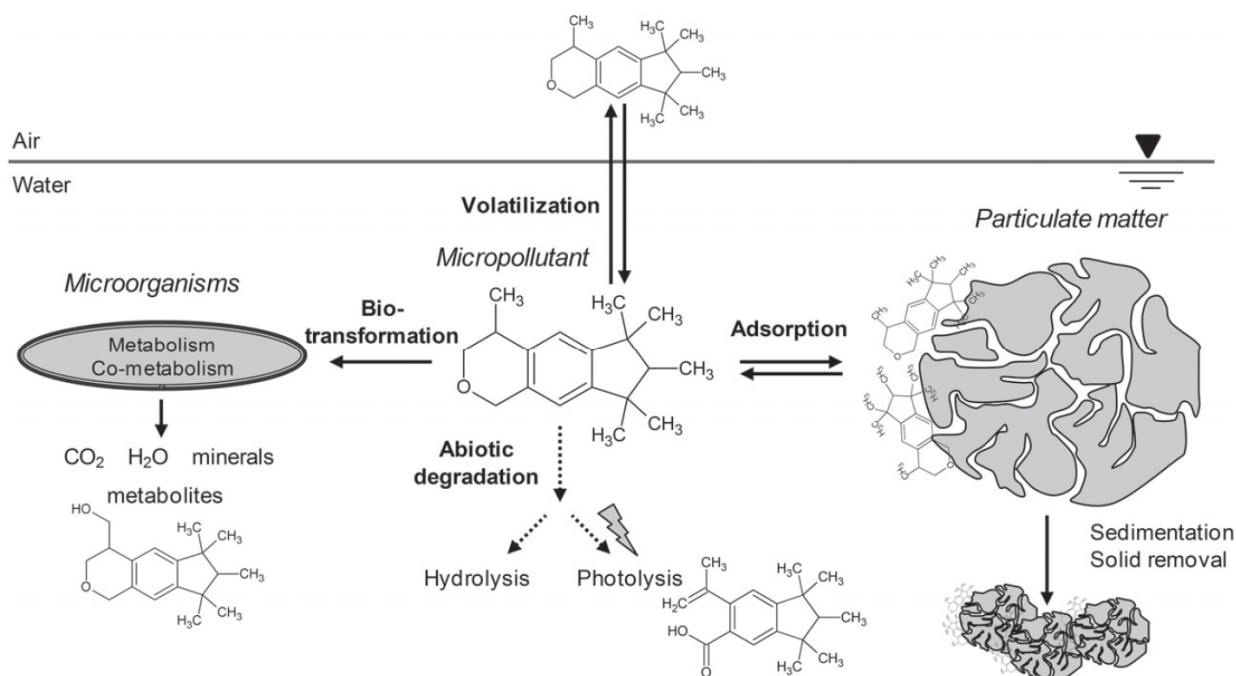


Figure 1. Principaux mécanismes d'élimination des micropolluants lors du traitement conventionnel des eaux usées en STEU (Margot et al., 2015).

Le premier mécanisme est la biodégradation, soit par voie métabolique où les bactéries vont utiliser les MPO comme source de carbone et d'énergie entraînant leur minéralisation, soit par voie cométabolique où les bactéries vont partiellement dégrader les MPO sans les utiliser comme source de carbone et d'énergie. La biodégradation peut avoir lieu en conditions aérobies, anoxiques et anaérobies. Le type de procédé utilisé (boues activées, bioréacteur à membrane, biofiltre) va dicter les conditions opérationnelles et avoir un impact sur la biodégradation des MPO (Cirja et al., 2008). Une augmentation de l'âge des boues dans les réacteurs biologiques permet de diversifier la flore bactérienne et ainsi d'augmenter le nombre de voies métaboliques de dégradation des composés complexes et donc des MPO (Clara et al., 2005 ; Joss et al., 2008).

L'acidité et l'alcalinité des eaux usées peuvent influencer la physiologie des micro-organismes (pH optimal de l'activité enzymatique microbienne) et la solubilité des MPO (Urase et al., 2005). La température des eaux usées influence l'activité microbiologique, le taux de croissance microbien étant relié à cette température (Price et Sowers, 2004). Son augmentation permet aussi d'accélérer les équilibres d'adsorptions sur les boues et les réactions de biodégradation. Enfin, la structure des MPO a un impact sur leur biodégradabilité. Les molécules de grande taille et hydrophobes sont plus difficiles à biodégrader que les molécules petites et hydrophobes (Cirja et al., 2008).

Le deuxième mécanisme pouvant entraîner une élimination des MPO est la sorption sur les boues/MES qui sont ensuite séparées de l'eau. D'une part, des interactions hydrophobiques peuvent avoir lieu entre les MPO et les MES ou certains composés des boues tels que les substances polymériques extracellulaires et la membrane cellulaire lipophile des micro-organismes. D'autre part, des interactions électrostatiques sont possibles entre les groupements chargés positivement des MPO et les surfaces chargées négativement des micro-organismes et de la matière organique (Joss et Ternes, 2006). Les MPO peuvent aussi se sorber sur la matière organique dissoute (MOD) et les colloïdes, entraînant une diminution de leur sorption sur les boues. Le principal facteur influençant la sorption sur les boues est l'hydrophobicité des MPO, elle-même influencée par la structure des MPO et le pH. Les molécules hydrophiles auront tendance à rester en phase liquide, tandis que les molécules hydrophobes se dirigeront vers la phase particulaire (Ternes et al., 2004).

Dans une moindre mesure, certains MPO peuvent se volatiliser (transfert de la phase liquide vers la phase gazeuse) lors de l'aération des réacteurs biologiques. Le processus va dépendre de la pression de vapeur des MPO (constante de Henry) et de la surface de contact entre les phases liquide et gazeuse (Cirja et al., 2008). Des réactions chimiques (ex. hydrolyse, oxydation) et physiques (ex. photolyse) peuvent aussi intervenir mais sont généralement considérées négligeables.

Les procédés biologiques apportent en moyenne une élimination supplémentaire des MPO de 30 % par rapport au traitement primaire (Choubert et al., 2011). Les abattements sont variables d'une molécule à l'autre et d'un procédé à l'autre, certaines molécules n'étant pas impactées par le traitement biologique (ex. diuron, diclofénac) tandis que d'autres sont éliminées à plus de 99 % (ex. acétaminophène, ibuprofène) (Martin Ruel et al., 2012 ; Verlicchi et al., 2012). De manière générale, les MPO hydrophobes, biodégradables ou volatiles seront bien éliminés (abattement > 60 %) tandis que les MPO hydrophiles seront moins bien abattus (< 30 %) (Mailler et al., 2014).

1.2.2. Traitements avancés

Les deux procédés les plus utilisés dans les filières de traitement avancé des eaux usées sont l'adsorption sur charbon actif et l'ozonation. De par sa surface spécifique importante (400 à 2500 m²/g) et sa distribution de pores variée garantissant l'adsorption d'une large gamme de molécules organiques, le charbon actif est un adsorbant reconnu et le plus utilisé pour l'élimination des MPO lors du traitement avancé des eaux usées (Tahar et al., 2013). Les MPO vont diffuser de la phase liquide vers des sites d'adsorptions à la surface du charbon et ainsi être séparés de l'eau à traiter. Le charbon actif est le plus souvent utilisé sous forme de poudre (CAP) avec un diamètre inférieure à 100 µm dans des réacteurs de contact ou bien sous forme de grain (CAG) avec un diamètre supérieur à 800 µm et utilisé dans des filtres fixes. L'ozonation est un procédé d'oxydation se basant sur la forte réactivité de la molécule d'ozone (O₃) et des radicaux hydroxyles (HO•) produits lors de sa décomposition dans l'eau pour dégrader les MPO et les transformer en sous-produits plus petits, biodégradables et potentiellement moins toxiques (von Gunten, 2003a).

Cette partie de la synthèse bibliographique présente les résultats d'études sur l'élimination de MPO sur des STEU équipées d'un traitement avancé par adsorption sur charbon actif ou ozonation. L'objectif est de faire un constat sur les performances de ces installations et d'estimer la part de chaque étape de traitement (conventionnel et avancé) dans l'élimination des MPO. Seules les études présentant des concentrations en MPO dans les eaux brutes, après traitement biologique et après traitement avancé sont présentées. Une synthèse bibliographique détaillée et spécifique à l'adsorption sur charbon actif est proposée au chapitre 2 ainsi que pour l'ozonation au chapitre 3.

1.2.2.1. Etat de l'art

Hollender et al. (2009) ont étudié le devenir de 58 MPO sur une STEU équipée d'un traitement primaire par clarification, d'un traitement biologique par boues activées suivi d'une seconde clarification et d'un traitement avancé par ozonation (dose d'ozone spécifique proche de 0,6 gO₃/gCOD) combinée à une filtration sur sable. Un abattement total sur la filière conventionnelle et le traitement avancé supérieur à 80 % (pourcentage d'abattement choisi en se basant sur la législation suisse) a été obtenu pour 24 molécules sur les 37 retrouvées dans les eaux brutes contre seulement 7 molécules pour la filière conventionnelle seule (Tableau 2). La filière conventionnelle et le traitement avancé ont néanmoins chacun joué un rôle important pour l'abattement des MPO, avec 15 molécules principalement éliminées par traitement biologique et 22 molécules par traitement avancé. Le filtre à sable n'a pas eu d'impact significatif sur les MPO déjà bien éliminés

par le traitement biologique et l’ozonation, mais des analyses par screening en mode suspect ont permis de montrer qu’il était efficace pour éliminer les sous-produits d’oxydation. Sur les 22 molécules détectées à des concentrations supérieures à 100 ng/L dans les eaux brutes, seules 3 avaient encore une concentration supérieure à 100 ng/L en sortie de traitement avancé contre 18 en sortie de traitement biologique.

Yang et al. (2011) se sont intéressés pendant 1 an au devenir de 16 MPO sur une STEU équipée d’un traitement primaire par clarification et d’un traitement biologique par boues activées suivi d’une seconde clarification. Le traitement avancé consistait en une microfiltration suivie par une adsorption sur des lits fixes de CAG en fonctionnement depuis 3 ans et un réacteur d’ozonation (Figure 2). Des échantillons ont été prélevés en sortie de traitement primaire, après microfiltration, après adsorption et après ozonation. Un abattement total supérieur à 80 % a été atteint pour 14 MPO, principalement par traitement biologique (part du traitement biologique dans l’abattement total > 50 % pour 13 molécules) (Tableau 2). La microfiltration n’a pas eu d’influence sur les MPO en phase dissoute, tandis que l’ozonation n’a pas eu d’impact significatif sur les MPO déjà bien éliminés par le traitement biologique et l’adsorption sur charbon actif. Le traitement avancé a permis de diminuer les concentrations des MPO, avec 15 molécules retrouvées à des concentrations inférieures à 100 ng/L contre 9 molécules après traitement biologique.

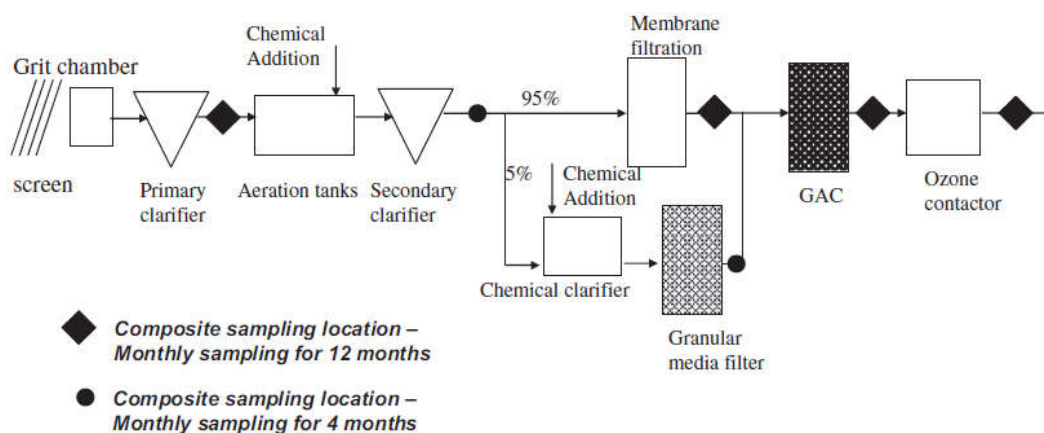


Figure 2. Schéma de la STEU et du traitement avancé étudiés par Yang et al. (2011).

Margot et al. (2013) ont étudié l’élimination de 120 MPO (perturbateurs endocriniens, pesticides, produits pharmaceutiques, métabolites, pesticides et autres composés chimiques) sur une STEU équipée d’une installation d’adsorption sur CAP suivie d’une séparation par ultrafiltration et d’une seconde filière en parallèle avec ozonation suivie d’un filtre à sable pour le traitement des sous-produits d’oxydation. Le traitement conventionnel consistait en un prétraitement suivi d’une décantation dans un clarificateur et d’un traitement biologique par boues activées (âge de boue de 2 jours) suivi d’un bioréacteur en lit mouvant pour la nitrification. Seuls 8 MPO sur les 70 retrouvés dans les eaux brutes avaient un abattement supérieur à 80 % après traitement biologique.

L'installation de traitement avancé par adsorption sur CAP consistait en un réacteur de contact de 30 m³ avec ajout en continu de CAP à une dose comprise entre 10 et 20 mg/L (Figure 3). Un coagulant (FeCl₃, 4-15 mg/L) a été ajouté pour améliorer la séparation du CAP lors de l'étape d'ultrafiltration. L'installation d'ozonation se composait d'un réacteur de 129 m³ divisé en 4 chambres (9 compartiments au total) avec un temps de séjour hydraulique d'au moins 20 min (Figure 4). 60 % du gaz ozoné (2-14 % en O₃) produit par le générateur d'ozone était injecté dans la première et la deuxième chambre et 40 % dans la troisième chambre, avec un temps de contact total dans le réacteur allant de 20 à 60 min. Le dosage en ozone (2 à 13 mgO₃/L injectés, 5,7 mgO₃/L en moyenne) était contrôlé automatiquement de manière à obtenir une concentration en ozone dissous résiduelle en sortie de réacteur inférieure à 0,1 mgO₃/L. Après ozonation, un filtre à sable éliminait les sous-produits d'oxydation. Les performances des deux filières (traitement conventionnel + adsorption sur CAP ou ozonation) étaient similaires en termes d'abattement total.

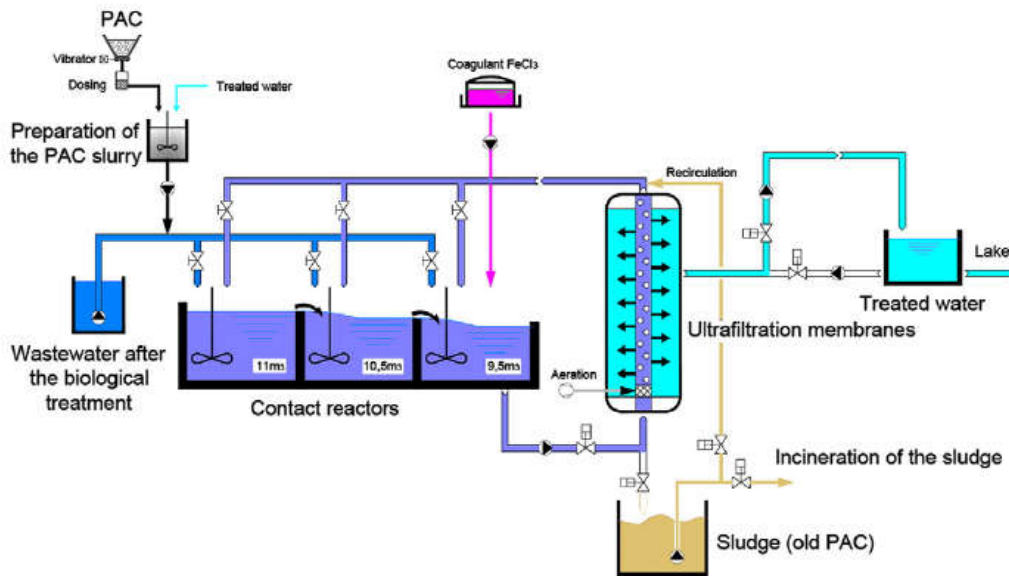


Figure 3. Schéma de l'installation de charbon actif en poudre avec séparation par ultrafiltration (Margot et al., 2013a).

Dans les deux cas, plus d'une quarantaine de MPO sur les 70 MPO détectés dans les eaux brutes avaient un abattement total supérieur à 80 % et compris entre 40 et 80 % pour plus d'une vingtaine d'autres molécules (Tableau 2). Les concentrations en sortie de traitement avancé étaient similaires entre les deux filières (41 et 43 molécules < 100 ng/L) et plus faibles qu'en sortie de traitement biologique (18 molécules < 100 ng/L). En revanche, la part du traitement avancé dans l'abattement total était plus importante dans la filière avec adsorption sur CAP (part traitement avancé > 50 % pour 42 molécules) que dans celle avec ozonation (part traitement avancé > 50 % pour 33 molécules).

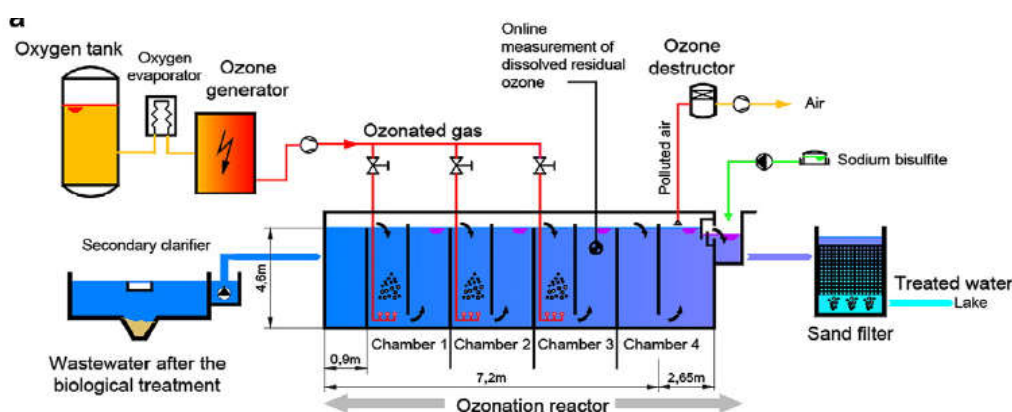


Figure 4. Schéma de l'installation d'ozonation avec post-traitement sur filtre à sable (Margot et al., 2013a).

Bourgin et al. (2018) ont étudié le devenir de 550 MPO sur une STEU équipée d'un traitement primaire par clarification, d'un traitement biologique par boues activées suivi d'une seconde clarification et d'un traitement avancé par ozonation ou par adsorption sur CAG. 5 procédés différents ont été utilisés pour éliminer les sous-produits d'oxydation après ozonation (dose d'ozone spécifique de $0,55 \text{ gO}_3/\text{gCOD}$) : une filtration sur sable, sur CAG neuf, sur CAG usagé et des réacteurs biologiques fluidisés ou fixes (seuls les résultats avec le filtre à sable sont présentés ici). Seuls 33 MPO sur les 156 retrouvés dans les eaux brutes avaient un abattement supérieur à 80 % après traitement biologique. Un abattement total supérieur à 80 % a été obtenu pour 91 MPO et entre 40 et 80 % pour 55 MPO pour la filière avec CAG (Tableau 2). La filière avec ozonation s'est montrée plus efficace, avec un abattement total supérieur à 80 % pour 117 MPO et entre 40 et 80 % pour 33 MPO. Une concentration inférieure à 100 ng/L a été mesurée en sortie de la filière d'adsorption sur CAG pour 132 MPO et en sortie de filière d'ozonation pour 141 MPO, contre 104 MPO en sortie de traitement biologique. Le filtre à sable n'a pas eu d'impact significatif sur les MPO déjà bien éliminés par le traitement biologique et l'ozonation, mais des analyses de screening en mode suspect ont montré qu'il était efficace pour éliminer les sous-produits d'oxydation. La part du traitement avancé dans l'abattement total était supérieure à 50 % pour environ 90 MPO sur chaque filière. Les deux traitements avancés se sont avérés efficaces pour éliminer les MPO, particulièrement l'ozonation.

Le projet MICROPOLIS-PROCEDES (Choubert et al., 2018) a étudié le devenir de 35 MPO sur une STEU équipée d'un traitement primaire par décantation lamellaire, d'un traitement biologique par biofiltration (traitement du carbone et nitrification) et d'un traitement avancé par ozonation ($0,39\text{-}1,58 \text{ gO}_3/\text{gCOD}$) suivi par une seconde étape de biofiltration (dénitrification et traitement des sous-produits d'oxydation) (Figure 5). Un abattement total supérieur à 80 % a été obtenu pour 28 molécules, avec une forte contribution du traitement biologique (part du traitement biologique > 50 % pour 21 molécules) (Tableau 2). L'étape de dénitrification n'a pas eu d'impact significatif

sur les MPO qui étaient déjà bien éliminés par traitement biologique et ozonation. Le traitement avancé a permis de diminuer les concentrations des MPO, avec 31 molécules retrouvées à des concentrations inférieures à 100 ng/L contre 20 molécules après traitement biologique.

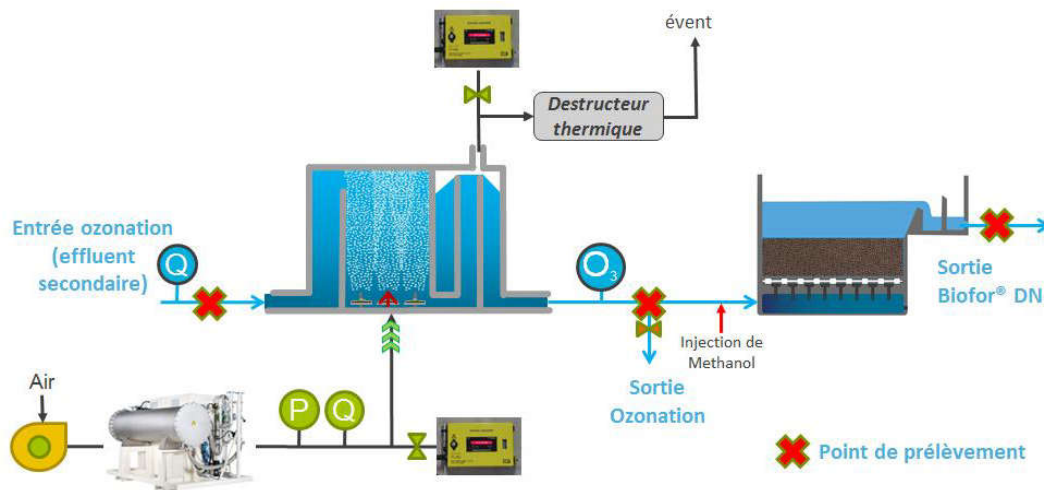


Figure 5. Schéma du traitement avancé de la station de Sophia-Antipolis (Choubert et al., 2018).

Chapitre 1

Tableau 2. Synthèse des résultats de la littérature sur les performances (abattements et concentrations en MPO) de différentes filières conventionnelles de traitement suivies d'un traitement avancé pour l'élimination des MPO des eaux usées.

Concentrations (en nombre de MPO par catégorie)							
Eaux brutes > 1000 ng/L	7	5	25		26		9
Eaux brutes >100 ng/L	15	10	36		62		8
Eaux brutes < 100 ng/L	15	1	9		68		18
Sortie biologie >100 ng/L	18	6	52		52		15
Sortie biologie < 100 ng/L	19	9	18		104		20
Traitement avancé >100 ng/L	3	1	29	27	24	15	4
Traitement avancé < 100 ng/L	34	15	41	43	132	141	31
Abattements traitement conventionnel (en nombre de MPO par catégorie)							
> 80 %	7	7	8		22		16
40-80 %	10	5	21		30		12
< 40 %	20	4	41		93		7
Abattements total traitement conventionnel + traitement tertiaire (en nombre de MPO par catégorie)							
> 80 %	24	14	43	41	91	117	28
40-80 %	7	2	23	25	55	33	3
< 40 %	6	0	2	4	10	6	4
Part de chaque étape de traitement dans l'abattement total (en nombre de MPO par catégorie)							
Traitement biologique > 75 %	10	8	18	19	48	46	11
Traitement biologique 50-75 %	5	5	11	18	17	15	10
Traitement avancé > 75 %	14	1	18	11	69	73	7
Traitement avancé 50-70 %	8	2	23	22	22	22	4

1.2.2.2. Synthèse des résultats

Il ressort des résultats de la littérature que la plupart des MPO détectés dans les eaux brutes ont une concentration comprise entre 100 et 1000 ng/L (42 %) ou inférieure à 100 ng/L (35 %) et dans une moindre mesure supérieure à 1000 ng/L (23 %) (pourcentages obtenus en réunissant toutes les études). Les traitements conventionnels ne permettent pas d'atteindre un abattement des MPO satisfaisant (> 80 % pour seulement 19 % des MPO retrouvés). Néanmoins, 54% des MPO atteignent une concentration inférieure à 100 ng/L en sortie de traitement biologique, indiquant que les traitements conventionnels amènent à une élimination non-négligeable des MPO.

En sortie de traitement avancé, la majorité des MPO (81 %) ont une concentration inférieure à 100 ng/L avec un abattement total supérieur à 80 %. L'ajout d'un traitement avancé est donc clairement bénéfique pour l'élimination des MPO et pour limiter leur rejet dans les milieux récepteurs. L'un des principaux inconvénients de l'ozonation est la formation de sous-produits d'oxydation potentiellement toxiques. Les études de Hollender et al. (2009) et Bourgin et al. (2018) ont montré que les sous-produits d'oxydation étaient correctement éliminés par un filtre à sable et donc que l'ozonation permettait une réelle amélioration de la qualité de l'effluent. La part du traitement avancé dans l'abattement total est légèrement supérieure à celle du traitement biologique sur les cinq études considérées (52 % des MPO contre 48 %, respectivement). Ceci confirme l'intérêt du traitement avancé qui n'apparaît pas comme un traitement de « polissage » mais comme un traitement à part entière.

1.2.3. Conclusion de la synthèse bibliographique

Les filières de traitement conventionnelles ne sont pas capables actuellement de traiter convenablement tous les MPO présents dans les eaux brutes. Le traitement primaire permet d'éliminer seulement les molécules hydrophobes ($\log K_{ow} > 4,5$), tandis que le traitement biologique n'est efficace que pour les molécules biodégradables, hydrophobes ou volatiles. Néanmoins, les cinq études présentées ont montré que ces deux étapes de traitement représentent près de la moitié de l'abattement total des filières conventionnelles équipées d'un traitement avancé. L'optimisation des traitements existants, principalement les procédés biologiques (âge de boues, design du procédé) est donc une voie possible d'amélioration des performances d'élimination des MPO. Cette optimisation permettrait ne pas se reposer uniquement sur de traitements avancés qui peuvent engendrer un coût supplémentaire non-négligeable à l'épuration des eaux usées (Besnault et al., 2013).

L'ajout d'une étape de traitement avancé aux filières conventionnelles semble prometteur avec des abattements satisfaisants ($> 80\%$) pour la majorité des MPO retrouvés dans les eaux brutes et des concentrations faibles ($< 100\text{ ng/L}$) en sortie de traitement. Les procédés utilisés (ozonation et adsorption sur charbon actif) se sont avérés complémentaires aux traitements déjà existants et indispensables pour atteindre des abattements satisfaisants, ce qui confirme l'intérêt des traitements avancés pour l'élimination des MPO.

Peu d'études complètes avec des concentrations en MPO dans les eaux brutes, après traitement biologique et après traitement avancé sont disponibles dans la littérature en comparaison au nombre d'études existantes sur les micropolluants dans les eaux usées. Le traitement biologique des eaux usées se fait majoritairement par boues activées, et les deux principaux procédés employés pour le traitement avancé des MPO sont l'ozonation et l'adsorption sur charbon actif en poudre ou en grain. Seule une étude est disponible sur les performances d'une filière de traitement conventionnelle avec biofiltration suivie d'un traitement avancé (Choubert et al., 2018), contrairement aux boues activées qui sont plus répandues et documentées et dont les performances pourraient être différentes des biofiltres. En revanche, aucune étude n'a été réalisée sur les bénéfices apportés par un traitement avancé par adsorption sur charbon actif avec du CA μ G en lit fluidisé tel que le procédé CarboPlus[®]. Des études séparées ont été menées sur la STEU de Seine-Centre (SIAAP, Colombes) (Gasperi et al., 2010 ; Mailler et al., 2014) et un pilote CarboPlus[®] alimenté par l'eau de rejet de la STEU (Mailler et al., 2015a, 2016a), mais jamais sur les deux ouvrages simultanément, complexifiant la comparaison des résultats.

L'étude présentée dans la troisième partie de ce chapitre a ainsi pour but de compléter les informations déjà existantes dans la littérature en fournissant et en interprétant des données sur les performances d'une filière de traitement des eaux usées conventionnelle avec traitement biologique par biofiltration. Le traitement avancé utilisé est un pilote d'adsorption sur CA μ G en lit fluidisé CarboPlus[®].

1.3. 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 Guilloso¹, Julien Le Roux¹, Romain Mailler², Emmanuelle Vulliet³, Catherine Morlay⁴, Fabrice Nauleau⁵, Johnny Gasperi¹, Vincent Rocher². *Chemosphere* 218 (2019) 1050-1060.

¹ Ecole des Ponts ParisTech, Université Paris-Est Créteil, AgroParisTech, Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, UMR MA 102, Créteil, France

² Service public de l'assainissement francilien (SIAAP), Direction Innovation et Environnement, Colombes, France

³ Université de Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, Villeurbanne, France

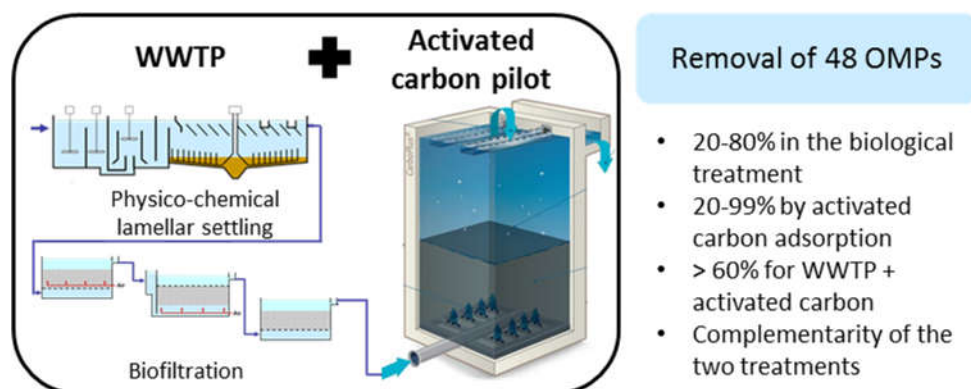
⁴ Université de Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA-Lyon, MATEIS, UMR 5510, Villeurbanne, France

⁵ Saur, Direction de la Recherche et du Développement, Maurepas, France

Highlights

- Full-scale study of micropollutants removal in a WWTP with an advanced treatment.
- Most micropollutants were partially removed (20-80%) in the biological treatment.
- All considered micropollutants were removed (20-99%) by activated carbon adsorption.
- Compounds not removed in the WWTP (< 50%) were well removed by activated carbon (> 70%).
- Removals were higher than 60% over the upgraded WWTP.

Graphical abstract



Abstract

Several advanced treatments, such as ozonation or activated carbon adsorption, are currently considered for the removal of organic micropollutants (OMPs) in wastewater treatment plants (WWTP). However, little is known on the overall performances of a WWTP upgraded with those processes and the benefits provided regarding the elimination of multiple families of OMPs. In this study, 5 sampling campaigns were performed to determine the removal of 48 OMPs in a WWTP followed by an activated carbon pilot. The primary treatment had no effect on OMPs (removals < 20%), whereas the biological treatment removed OMPs that can be easily sorbed onto sludges or biodegraded (> 60%). The additional elimination provided by the advanced treatment was not significant (< 10%) for OMPs already well removed in the WWTP but was substantial (> 30%) for recalcitrant OMPs. Removals higher than 60% were obtained for all OMPs (except azithromycin and sulfamethoxazole) over the WWTP and the activated carbon pilot. The adsorption conditions (10 g/m³ fresh activated carbon addition) were not sufficient to achieve the 80% removal targeted in Switzerland for compounds suggested as indicator substances for wastewater treatment. A higher dose of activated carbon or the combination with another advanced treatment should be used to achieve a satisfactory removal of those compounds.

Keywords

Organic micropollutants; Wastewater treatment plant; Activated carbon adsorption

1.3.1. Introduction

Many organic micropollutants (OMPs) are present in aquatic ecosystems and can lead to negative impacts (Luo et al., 2014). Treated effluents discharged by wastewater treatment plants (WWTP) are a major source for some OMPs families in aquatic ecosystems such as rivers, lakes and seas (Loos et al., 2013). WWTPs are designed to treat suspended particles and nutrients but not OMPs, which are found at concentrations ranging from ng/L to µg/L in raw wastewater. However, some removal can be achieved by conventional WWTPs for compounds exhibiting specific properties. In the primary treatment, hydrophobic compounds can be removed by sedimentation through sorption onto sludge particles and colloids (Alexander et al., 2012; Behera et al., 2011; Carballa et al., 2005). In biological processes, hydrophobic or positively charged compounds can be sorbed onto sludges, and biodegradable compounds can be degraded by metabolic or co-metabolic reactions (Falås et al., 2016b; Mailler et al., 2014; J. Park et al., 2017; Verlicchi et al., 2012). To a lesser extent, volatile compounds can be transferred from liquid to gaseous phase by surface volatilization or stripping during aeration (Pomiès et al., 2013). Hydrophilic and non-

biodegradable OMPs, such as household chemicals, pesticides or pharmaceuticals, are partially eliminated (Margot et al., 2015; Yang et al., 2017). Complementary treatments must be performed to remove recalcitrant compounds.

To achieve OMPs removal, the most frequently used advanced technologies include activated carbon adsorption (Benstoem et al., 2017; Boehler et al., 2012; Meinel et al., 2015), advanced oxidation processes (Bourgin et al., 2018; Miklos et al., 2018; Yao et al., 2018) and membrane processes (Garcia-Ivars et al., 2017; Sahar et al., 2011; Snyder et al., 2007). Adsorption performances vary according to the type and dose of activated carbon (Kårelid et al., 2017a), the operational conditions (Frank et al., 2015; Streicher et al., 2016) and the quality and composition of the water (Zietzschmann et al., 2014b). Average removals range generally between 60% and 90% (Kårelid et al., 2017a; Mailler et al., 2015a; Margot et al., 2013a) and are strongly dependent on the properties of molecules (e.g. charge, hydrophobicity or size) (Kovalova et al., 2013b; Ridder et al., 2009).

The first regulation in Europe about OMPs removal (Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014) fixes a removal of 80% in comparison to the raw wastewater for at least 6 compounds among 12 compounds selected based on their behavior in WWTP (amisulpride, benzotriazole, candesartan, carbamazepine, citalopram, clarithromycin, diclofenac, hydrochlorothiazide, irbesartan, mecoprop, metoprolol and venlafaxine). Nevertheless, to achieve such performances conventional installations should often be upgraded with an advanced treatment. Many studies were conducted on OMPs removal either in WWTP or in advanced treatments but only a few investigated an upgraded WWTP (Bourgin et al., 2018; Hollender et al., 2009; Margot et al., 2013a).

The aim of this study was to evaluate each treatment step in removing 48 OMP of a large conventional WWTP upgraded with an activated carbon pilot. Five sampling campaigns were conducted to (i) determine the efficiency of each treatment step to remove 48 OMPs, (ii) evaluate the benefits provided by activated carbon adsorption and (iii) assess if a WWTP upgraded with an advanced treatment could achieve a removal of 80% for substances suggested as indicators for regulation in Switzerland.

1.3.2. Materials and methods

1.3.2.1. Wastewater treatment plant and activated carbon advanced treatment descriptions

Seine Centre WWTP (Colombes, France), supervised by the Paris public sanitation service (SIAAP), treats wastewater of about 800,000 people equivalent with a flow of 240,000 m³/day (Figure 6). Screening, grit and oil removal units compose the pretreatment unit. A physico-chemical lamellar settling unit (Densadeg®) with addition of ferric chloride and anionic polymer removes particles and colloids. A first biofiltration stage (Biofor® filters – biolite media) in aerobic conditions treats the organic carbon, a second stage (Biostyr® filters – biostyrene media) ensures a total aerobic nitrification and a third stage (Biofor® filters – biolite media) in anoxic conditions allows a denitrification (Rocher et al., 2012). The WWTP switches to a degraded configuration with a flow of 405,000 m³/day during rain events (wet weather flow from Parisian combined sewer) ensuring a partial nitrification and no denitrification. After treatment, the effluent is discharged into the Seine River.

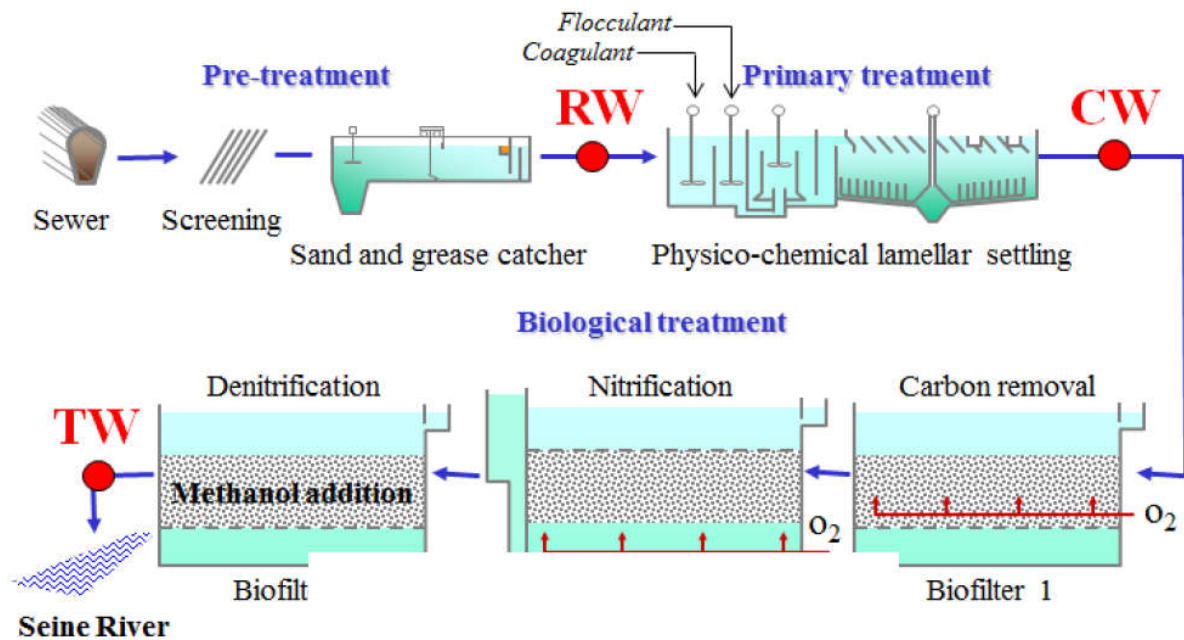


Figure 6. Flowchart of the studied WWTP (Seine-Centre, SIAAP, Colombes).

The advanced treatment is an activated carbon adsorption pilot (CarboPlus®, Saur) which receives part of the WWTP effluent at a flow of 860 m³/day. This process is based on a micro-grain activated carbon bed of 1000 kg which is continuously renewed by equivalent addition and extraction. A dose of 10 g of fresh activated carbon per m³ of water is applied. The bed is fluidized in a 5 m high and 2.39 m² surface reactor with an ascendant fluid velocity of 15 m/h and a hydraulic retention time of about 20 min (Figure 7). The physical and chemical properties of the micro-grain

activated carbon (CycleCarb 305[®], Chemviron Carbon) were previously determined (Table 9, chapter 2).

1.3.2.2. Sampling campaigns

Five sampling campaigns were carried out between September and December 2017. WWTP influent, primary treatment effluent, WWTP effluent and activated carbon pilot effluent were sampled. Operating conditions were similar as a previous study (Mailler et al., 2016a) and between each sampling campaign, except for the activated carbon pilot during the second campaign because the flow (ranging from 18 m³/h to 24 m³/h) and the flow velocity (10 m/h) were reduced after a technical problem on the pilot. Moreover, the WWTP operated in degraded configuration during the fourth campaign due to a rain event. For each campaign, 20 L of 24 h composite samples were collected by automatic samplers equipped with Teflon[®] pipes in cleaned glass bottles refrigerated at 4 °C.

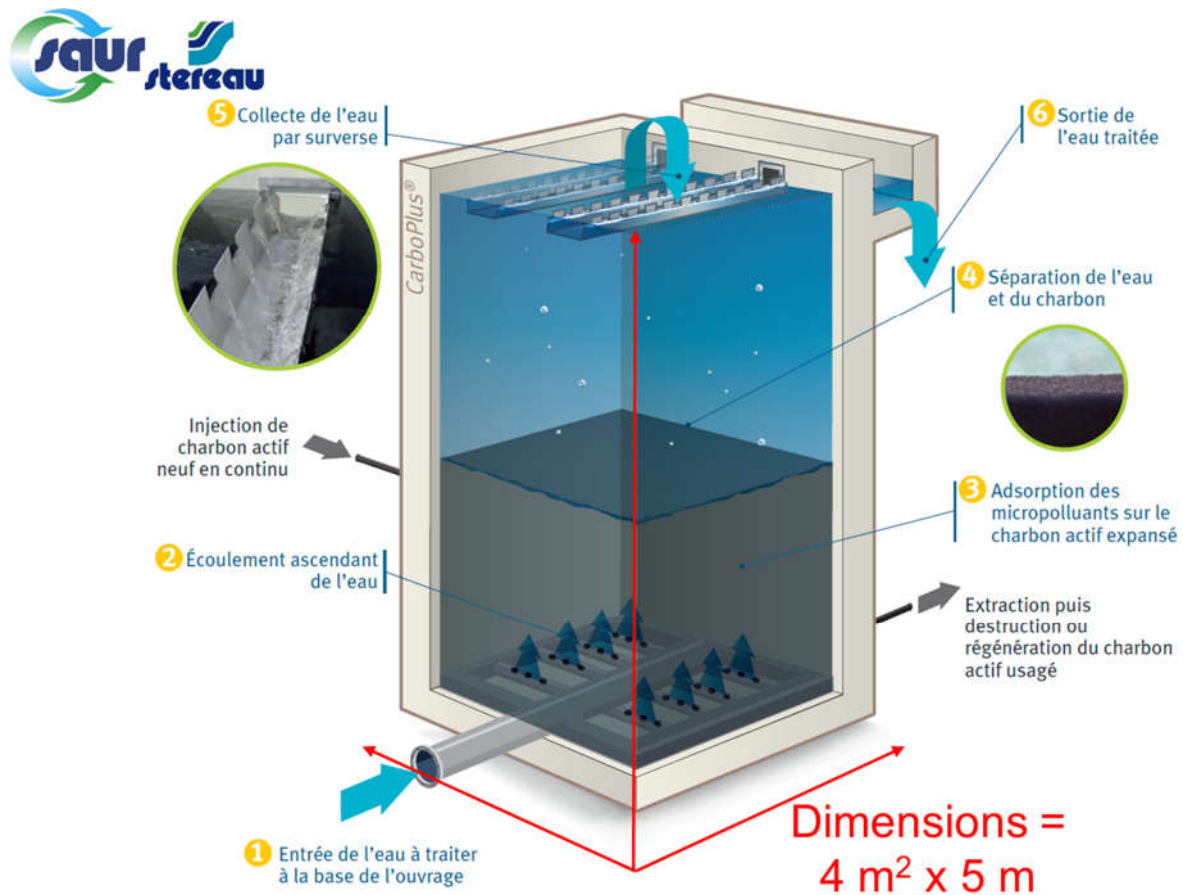


Figure 7. Scheme of the pilot studied (CarboPlus[®], Saur).

1.3.2.3. Analytical procedures

Conventional wastewater quality parameters were analyzed by the certified WWTP laboratory: pH, temperature, total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC), chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand in 5 days (BOD₅), total Kjeldahl nitrogen (TKN), NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, total phosphorus (TP), PO₄³⁻ and total suspended solids (TSS) (Annexe 1).

A total of 48 OMPs were studied. 28 OMPs (19 pharmaceuticals, 6 pesticides, 2 hormones, and 1 perfluorinated acid) were analyzed within 48 h at the Institute of Analytical Sciences (ISA – Villeurbanne, France). Prior to analysis, all samples were homogenized and filtered on 0.7 µm GF/F glass filters (Whatman). More information on the analytical methods can be found in the supporting material (Annexe 2) and in the literature (Barrek et al., 2009; Vulliet et al., 2011). 20 OMPs (12 pesticides, 6 pharmaceuticals, 1 hormone and 1 degradation product) were analyzed at the CARSO laboratory (Vénissieux, France) and all samples were homogenized before analysis. The samples from the pilot effluent were filtered on a 2.7 µm GF/D glass filter (Whatman) to remove activated carbon particles and to prevent residual adsorption.

1.3.2.4. Data processing

No direct assessment of uncertainties was performed, but limit concentrations were defined for each OMP to calculate their removal. Such an approach has already been adopted by Choubert et al. (2017), which stated that the uncertainty of a micropollutant concentration in wastewater generally ranges between 30% and 100% when the measured value is lower than 2.5 to 10 times the limit of quantification (LOQ) of the compound, and lower than 30% at higher concentrations. Therefore, when a compound was quantified at concentrations above 10 times its LOQ in primary and biological influents and above the LOQ in effluents, its removal was conventionally calculated. When a compound was quantified at levels above 5 times the LOQ in WWTP effluent, and above the LOQ in the pilot effluent, the removal was also conventionally calculated. When a compound concentration was below the LOQ in effluents, its removal was estimated using LOQ/2. Removals were not calculated when concentrations of both influents and effluents were measured between the LOQ and 10 times the LOQ for the primary and biological treatment and 5 times the LOQ for the advanced treatment. The removal of each micropollutant was determined for the primary treatment, the biological treatment, the WWTP, the activated carbon advanced treatment and the combination of the WWTP and the advanced treatment. The contribution of each treatment step to the removal of each OMP was also assessed to compare their respective performances.

1.3.3. Results and discussion

Among the 48 selected OMPs, 18 compounds were not quantified at each sampling point (concentrations under their limit of quantification): 9 herbicides (aclonifen, chlorotoluron, diflufenican, 2,4-MCPA, mecoprop, metazachlor, oxadiazon, terbutryn and triallate), 3 insecticides (clothianidin, thiaclopride and thiamethoxam), 2 antibiotics (ciprofloxacin and clarithromycin), 2 hormones (17-beta-Estradiol and ethinyl estradiol), 1 molluscicide (metaldehyde) and 1 beta-blocker (metoprolol). For most of those compounds, this was the first time they were analyzed in a WWTP of the Paris conurbation. They are expected to be at trace levels (< 50 ng/L), for example herbicides that are forbidden in France, and were therefore not detected because their LOQ were equal or higher to 100 ng/L. The physico-chemical properties of the 30 compounds quantified can be found in the supporting material (Annexe 3).

1.3.3.1. Elimination of OMPs in the WWTP

4 compounds (imidacloprid, propranolol, roxithromycin and tetracycline) were not quantified in WWTP influent and the primary effluent due to interferences with other compounds eluting at the same retention time. 4 other compounds (cypermethrin, irbesartan, norfloxacin and sulfadiazine) were quantified in the WWTP influent, the primary and the WWTP effluent but their removal was not calculated because of high uncertainty (values close to their respective LOQ).

a) OMPs concentration in the WWTP influent

As presented in Figure 8 and Table 3, average concentrations of OMPs in the raw influent ranged between the minimal and the maximal value found in other studies for most compounds. Variations of concentrations in the influent can be substantial, depending on the country and seasonal period. This is the first data reported for the concentrations of several molecules (acetamiprid, azithromycin, citalopram, cypermethrin, hydrochlorothiazide and irbesartan) in wastewaters of the Paris conurbation. The compounds with the highest average concentrations were analgesics (acetaminophen, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen and naproxen). Other commonly used pharmaceuticals (e.g. irbesartan, oxazepam, sulfamethoxazole) were found at concentrations higher than 1,000 ng/L. 7 other pharmaceuticals (atenolol, azithromycin, carbamazepine, citalopram, hydrochlorothiazide, ofloxacin and trimethoprim) had an average concentration ranging from 100 ng/L to 1,000 ng/L. 4 pharmaceuticals (estrone, lorazepam, norfloxacin and sulfadiazine) were found at concentrations below 100 ng/L, reflecting a lower consumption than other pharmaceuticals. Glyphosate was detected only during the fifth campaign at a high concentration (7,400 ng/L). Its degradation product, AMPA, was detected during each

campaign with a high average concentration (6,840 ng/L) and a maximal value during the fifth campaign (10,100 ng/L). Despite the absence of agricultural land, one herbicide (diuron) and two insecticides (acetamiprid and cypermethrin) were found at trace levels (< 100 ng/L). Diuron has been banned in France since 2003 for agricultural use but is still used as a biocide, especially in paints and plaster of facades (Bester et al., 2011; Schoknecht et al., 2016). Acetamiprid and cypermethrin are used in household chemicals and agriculture (Goulson, 2013). The surfactant PFOS was also found at trace levels (52 ± 24 ng/L).

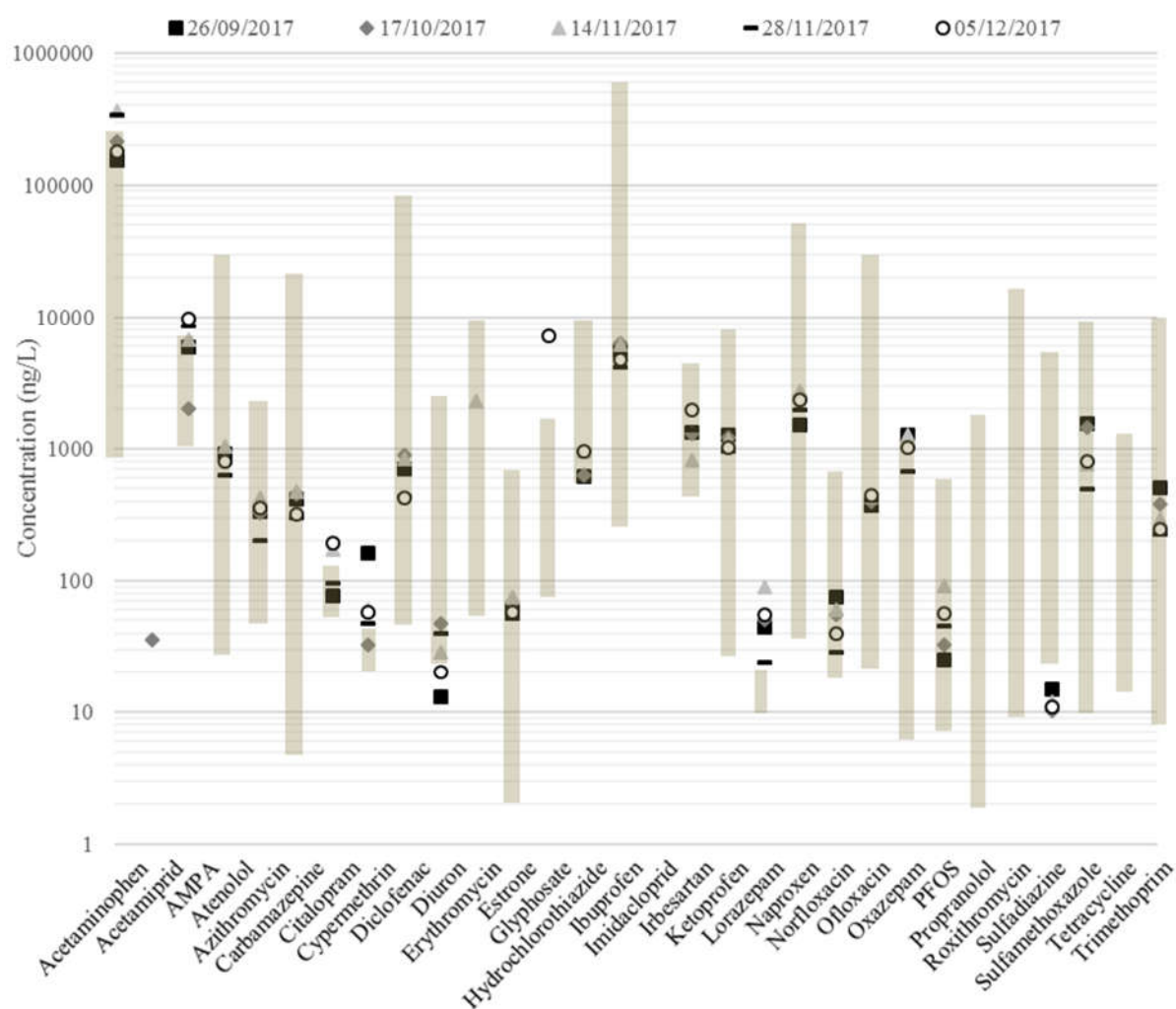


Figure 8. Concentration of 30 OMPs in the WWTP influent for each sampling campaign and range of values found in the literature (grey bars). Logarithmic-scale. References for literature values are indicated in Table 3.

b) Primary treatment

OMPs average concentration in the WWTP influent and the primary effluent and their average removal are presented in Table 3. Despite the elimination of suspended solids ($78 \pm 17\%$, Table 4 and Table 5), most OMPs were not affected by the primary treatment (removals between -10% and 13% for 14 compounds). Therefore, sorption onto particles is not an important removal

mechanism for most pharmaceuticals and pesticides. Gasperi et al. (2010) observed a trend between the removal of OMPs and their hydrophobicity in the same treatment unit, but here no correlation or trend were observed with the log D (corrected log K_{ow} at pH = 8). This different behavior is attributed to the difference in the type of OMP analyzed, mostly strong hydrophobic molecules such as PAHs in the previous study.

3 OMPs exhibited a moderate removal in the primary treatment with high variations among the 5 campaigns: azithromycin ($27 \pm 31\%$), citalopram ($31 \pm 14\%$) and glyphosate (58%, only in the fifth campaign), but their removal remains unclear. 5 OMPs exhibited negative removals with high variations (standard deviation – SD – between 10% and 48%): AMPA (-17%), erythromycin (-34%), PFOS (-32%), sulfamethoxazole (-34%) and trimethoprim (-19%). This increase of concentrations in the primary treatment has been previously observed for the same molecules (e.g. trimethoprim) and explained as a release from the particulate phase (fecal particles) when the physical and chemical properties of the wastewater varied after addition of coagulant and flocculant (Lindberg et al., 2006, 2005). Other authors suggested the transformation of metabolites or by-products to the original molecule. For example, the metabolite N⁴-acetylsulfamethoxazole can be transformed back to sulfamethoxazole (Gobel et al., 2007). The increase in AMPA concentrations could be attributed to glyphosate degradation but also to the degradation of detergent components (i.e. phosphonic acids) (Kolpin et al., 2006; Skark et al., 1998).

The removal of OMPs in the primary treatment was significantly higher (ANOVA, p-value < 0.001, R) during the fourth (28/11/17, average removal = 6%) and the fifth sampling campaigns (05/12/17, average removal = 13%) as compared to the first campaign (26/09/17, average removal = -24%) and the second campaign (17/10/17, average removal = -9%). This indicates that the performances of the primary treatment depend on the period of the year, probably due to the seasonal variation of OMPs concentration levels in WWTP influent. Moreover, the rain event that happened during the fourth campaign (28/11/17) didn't seem to have an impact, and removals were independent of the treated flow.

Chapitre 1

Table 3. Concentration of 30 OMPs quantified in the WWTP influent and in the primary and WWTP effluents; removal rate achieved by primary treatment, biological treatment and the combination of both processes (WWTP removal); and values reported in the literature for similar processes. The OMPs used as indicator substances in Switzerland are in bold. SD = standard deviation between 5 campaigns.

Molecule	This study						Literature			
	Concentrations (ng/L) (± SD ^a)			Removal (%) (± SD ^a)			Concentrations (ng/L)		Removal (%)	References
	WWTP influent	Primary effluent	WWTP effluent	Primary treatment	Biological treatment	WWTP	WWTP influent	WWTP effluent	WWTP	
Acetaminophen	260495 (± 89648)	25570 (± 59176)	2618 (± 4848)	-3 (± 16)	99 (± 2)	99 (± 1)	960-246000	2-20000	80-100	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
Acetamiprid	37	32	22 (± 3)	13	18	29	-	-	-	
AMPA	6840 (± 2754)	7860 (± 3 037)	460 (± 543)	-17 (± 28)	62 (± 33)	62 (± 33)	1164-7143	735-7000	0	11, 12, 13, 14
Atenolol	873 (± 142)	942 (± 173)	288 (± 61)	-8 (± 10)	69 (± 7)	67 (± 6)	30-33100	5-7600	0-85	1, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 15, 16
Azithromycin	342 (± 75)	258 (± 135)	698 (± 215)	27 (± 31)	-213 (± 126)	-100 (± 40)	56-2272	40-380	5-74	3, 4, 6, 9, 10, 16
Carbamazepine	410 (± 72)	391 (± 66)	337 (± 76)	4 (± 7)	14 (± 12)	19 (± 8)	5-21500	5-6300	0-97	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 18, 19
Citalopram	140 (± 51)	103 (± 34)	86 (± 21)	31 (± 14)	21 (± 12)	47 (± 3)	59-133	34-280	18	10, 15, 20, 21
Cypermethrin	75 (± 48)	37 (± 23)	20	-	-	-	21-44	-	-	22
Diclofenac	687 (± 209)	750 (± 260)	510 (± 128)	-8 (± 12)	29 (± 11)	24 (± 7)	50-94200	1-10670	0-81	1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 19
Diuron	31 (± 13)	36 (± 10)	42 (± 29)	-9 (± 21)	-2 (± 54)	-19 (± 85)	25-2530	2-2530	18-72	1, 4, 5, 10, 12
Erythromycin	2374	3191	245 (± 87)	-34	90	87	60-10020	9-2840	0-97	2, 3, 5, 6, 8, 16, 23
Estrone	65 (± 9)	66 (± 10)	5 (± 1)	-4 (± 13)	96 (± 2)	95 (± 3)	2-670	1-110	12-96	1, 3, 4, 5, 16, 18
Glyphosate	7400	3100	500	58	84	93	80-1 800	84-1380	0-40	11, 12, 14
Hydrochlorothiazide	856 (± 172)	886 (± 123)	1070 (± 124)	-6 (± 15)	-23 (± 20)	-31 (± 32)	610-10000	670-11000	-	3, 10
Ibuprofen	5 597 (± 851)	6127 (± 1439)	320 (± 213)	-8 (± 13)	95 (± 6)	95 (± 6)	268-603000	1-48240	52-100	1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 18, 19
Imidacloprid	-	-	25 (± 3)	-	-	-	-	3-166	-	24
Irbesartan	1412 (± 378)	1584 (± 529)	1792 (± 734)	-	-	-	490-4700	475-1700	79	4, 10, 20
Ketoprofen	1169 (± 121)	1261 (± 264)	240 (± 47)	-7 (± 14)	81 (± 3)	79 (± 4)	31-8560	3-3920	7-100	1, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 19,
Lorazepam	55 (± 22)	57 (± 22)	28 (± 9)	-10 (± 46)	54 (± 7)	48 (± 17)	10-20	11-196	-	3, 10, 15
Naproxen	2302 (± 450)	2259 (± 409)	205 (± 111)	0 (± 15)	91 (± 5)	91 (± 6)	40-52900	1-5200	35-100	1, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 18, 19
Norfloxacin	54 (± 17)	39 (± 82)	31 (± 10)	-	-	-	18-680	7-210	18-96	3, 4, 6, 9, 10, 16, 17, 23
Ofloxacin	429 (± 28)	402 (± 82)	333 (± 101)	5 (± 22)	18 (± 20)	21 (± 28)	22-31700	19-953	13-99	3, 4, 6, 16, 23
Oxazepam	1089 (± 226)	1135 (± 299)	844 (± 215)	-4 (± 12)	25 (± 4)	23 (± 10)	7-1200	8-499	13-25	4, 8, 10, 15
PFOS	52 (± 24)	67 (± 26)	16 (± 4)	-32 (± 10)	75 (± 6)	67 (± 9)	8-638	7-1057	-3	10, 20, 24
Propranolol	-	-	181 (± 45)	-	-	-	2-1900	2-560	0-78	1, 3, 4, 9, 10, 15, 16
Roxithromycin	-	-	157 (± 93)	-	-	-	10-17000	10-5000	0-75	1, 3, 6, 9, 16, 23
Sulfadiazine	13 (± 2)	13 (± 3)	11 (± 2)	-	-	-	25-5100	2-164	78-100	3, 6, 16
Sulfamethoxazole	1057 (± 432)	1581 (± 1079)	1312 (± 629)	-34 (± 48)	-4 (± 44)	-29 (± 53)	10-10000	3-5000	4-100	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 16, 18
Tetracycline	-	-	94 (± 53)	-	-	-	15-1344	2-5000	24-80	2, 3, 9, 16
Trimethoprim	344 (± 107)	429 (± 196)	118 (± 42)	-19 (± 25)	65 (± 18)	61 (± 17)	9-10500	10-6700	0-99	2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 18, 23

1: Ruel et al., 2011; 2: Yang et al., 2011; 3: Verlicchi et al., 2012; 4: Margot et al., 2013; 5: Luo et al., 2014; 6: Yan et al., 2014; 7: Papageorgiou et al., 2016; 8: Thiebault et al., 2017a, 2017b; 9: Park et al., 2017; 10: Bourgin et al., 2018; 11: Popp et al., 2008; 12: Martin Ruel et al., 2010; 13: Gardner et al., 2013; 14: Mailler et al., 2014; 15: Subedi and Kannan, 2015; 16: Ben et al., 2018; 17: Kostich et al., 2014; 18: Baalbaki et al., 2016; 19: Martínez-Alcalá et al., 2017; 20: Loos et al., 2013; 21: Golovko et al., 2014; 22: Weston Donald P. et al., 2013; 23: Leung et al., 2012; 24 : Yu et al., 2009

Table 4. Average concentrations (\pm standard deviation) of conventional wastewater quality parameters for the WWTP influent and the primary, secondary and pilot effluents during the five sampling campaigns.

Parameter	Unit	WWTP influent	Primary effluent	Secondary effluent	Pilot effluent
TOC	mg C/L	157 (\pm 52)	57 (\pm 8)	7 (\pm 1)	5 (\pm 0.5)
DOC	mg C/L	41 (\pm 13)	39 (\pm 8)	7 (\pm 0.5)	5 (\pm 0.5)
COD	mg O ₂ /L	550 (\pm 216)	168 (\pm 22)	26 (\pm 5)	16 (\pm 1)
BOD ₅	mg O ₂ /L	224 (\pm 81)	72 (\pm 14)	4 (\pm 1)	2 (\pm 1)
TKN	mg N/L	44.4 (\pm 4.4)	39.3 (\pm 3.7)	2.3 (\pm 1.2)	1.6 (\pm 1.2)
NH ₄ ⁺	mg N/L	30.7 (\pm 2.8)	32.7 (\pm 2.9)	1.5 (\pm 1.4)	1.2 (\pm 1.4)
NO ₂ ⁻	mg N/L	0.15 (\pm 0.25)	0.10 (\pm 0.16)	0.10 (\pm 0.03)	0.09 (\pm 0.05)
NO ₃ ⁻	mg N/L	0.5 (\pm 0.2)	0.4 (\pm 0.2)	13.7 (\pm 1.4)	14.5 (\pm 1.5)
TP	mg P/L	5.2 (\pm 1.2)	1.4 (\pm 0.5)	0.5 (\pm 0.2)	0.5 (\pm 0.2)
PO ₄ ³⁻	mg P/L	2.2 (\pm 0.4)	0.4 (\pm 0.3)	0.2 (\pm 0.1)	0.2 (\pm 0.1)
TSS	mg/L	338 (\pm 204)	43 (\pm 11)	4 (\pm 2)	3 (\pm 1)
pH		8.06 (\pm 0.11)	7.82 (\pm 0.02)	7.67 (\pm 0.07)	7.67 (\pm 0.07)
Temperature	°C	18.9 (\pm 2.2)			

Table 5. Average removal (\pm standard deviation) of conventional wastewater quality parameters for the WWTP in the primary, secondary and advanced treatments, the conventional and the upgraded WWTP during the five sampling campaigns.

Parameter	Primary removal (%)	Secondary removal (%)	Pilot removal %	WWTP removal (%)	WWTP + pilot removal (%)
TOC	59 (\pm 16)	87 (\pm 2)	27 (\pm 4)	95 (\pm 2)	96 (\pm 1)
DOC	1 (\pm 13)	82 (\pm 3)	28 (\pm 3)	82 (\pm 5)	87 (\pm 4)
COD	63 (\pm 17)	84 (\pm 4)	34 (\pm 9)	95 (\pm 2)	96 (\pm 1)
BOD ₅	61 (\pm 20)	94 (\pm 4)	39 (\pm 9)	98 (\pm 1)	99 (\pm 0)
TKN	11 (\pm 13)	94 (\pm 4)	36 (\pm 11)	95 (\pm 3)	96 (\pm 3)
NH ₄ ⁺	-7 (\pm 5)	95 (\pm 5)	52 (\pm 22)	95 (\pm 5)	96 (\pm 5)
NO ₂ ⁻	7 (\pm 15)	-344 (\pm 255)	14 (\pm 50)	-342 (\pm 257)	-214 (\pm 285)
NO ₃ ⁻	17 (\pm 21)	-3335 (\pm 339)	-6 (\pm 3)	-2728 (\pm 686)	-2896 (\pm 737)
TP	72 (\pm 9)	81 (\pm 8)	3 (\pm 6)	95 (\pm 2)	95 (\pm 2)
PO ₄ ³⁻	83 (\pm 11)	47 (\pm 25)	1 (\pm 9)	92 (\pm 5)	92 (\pm 6)
TSS	78 (\pm 17)	89 (\pm 5)	38 (\pm 2)	98 (\pm 2)	99 (\pm 1)

c) Biological treatment

As presented in Table 3, OMPs showed various removals in the biological treatment step, depending on their capacity to be sorbed onto sludges or to be degraded by microorganisms. No correlation or trend were observed with their hydrophobicity.

6 pharmaceuticals (acetaminophen, erythromycin, estrone, ibuprofen, ketoprofen and naproxen) and 1 pesticide (glyphosate) exhibited average removals higher than 80% with low variations (SD < 6%). Average concentrations in the WWTP effluent were below 1,000 ng/L except for acetaminophen (2,600 ng/L). Similar concentrations and removals were found in

other studies for those compounds (Table 3), and the removal of some analgesics (i.e. ibuprofen, ketoprofen and naproxen) was generally higher in our study (Margot et al., 2013a). Biodegradation is the main removal mechanism for these compounds (Jelic et al., 2011; Joss et al., 2005, 2004; Margot et al., 2015) but it remains unclear for glyphosate (no studies available about its biodegradation).

5 OMPs (AMPA, atenolol, lorazepam, PFOS and trimethoprim) were moderately eliminated with average removals from 50% to 80%. Low variations were observed (average SD = 7%) except for AMPA (SD = \pm 33%) and trimethoprim (SD = \pm 18%). Removals of these compounds were more diverse in other studies, ranging from 0 to 80% (Bourgin et al., 2018; Hollender et al., 2009; Luo et al., 2014; Margot et al., 2013a; Verlicchi et al., 2012). Contrary to our results, no elimination was previously reported for AMPA and PFOS (Bourgin et al., 2018; Gardner et al., 2013; Martin Ruel et al., 2010). Atenolol and trimethoprim are primarily biodegraded (Gobel et al., 2007; Jelic et al., 2011; Margot et al., 2015), while PFOS is the only substance preferentially removed by sorption onto sludges (Margot et al., 2015).

6 pharmaceuticals (acetamiprid, carbamazepine, citalopram, diclofenac, ofloxacin and oxazepam) were persistent with average removals lower than 30% and moderate variations (SD ranging from 10 to 20%) except for oxazepam (SD = 4%). Similar removals were reported for carbamazepine, diclofenac and oxazepam (Hollender et al., 2009; Luo et al., 2014; Margot et al., 2013a; Ruel et al., 2011), but lower removals for citalopram (Bourgin et al., 2018; Subedi and Kannan, 2015) and higher ones for ofloxacin (Margot et al., 2013a; Verlicchi et al., 2012; Yan et al., 2014). Carbamazepine and diclofenac are known as recalcitrant OMP in the biological treatment but higher removals (i.e 13-99%) were expected for ofloxacin via sorption onto sludges (Jelic et al., 2011; Joss et al., 2005).

2 OMPs (diuron and sulfamethoxazole) were not removed in the biological process and exhibited high variations (SD = 50%). Various removals were reported for sulfamethoxazole (from 4% to 100%), and Gobel et al. (2007) suggested that removal variations were due to the possible transformation of the metabolite N⁴-acetylsulfamethoxazole to the parent molecule.

Negative removals were found for 2 OMPs during each campaign: the antibiotic azithromycin (-213%) and to a lesser extent the diuretic hydrochlorothiazide (-23%). This was consistent with findings of Gobel et al. (2007) who observed a poor removal of azithromycin with lots of variations between studied WWTPs (from -26% to 55%). Hydrochlorothiazide was previously found in sludges but not in the dissolved phase, despite its low hydrophobicity (log D = -0.28) (Jelic et al., 2011). Similar to the primary treatment, negatives removals could be attributed to

desorption from sludges or metabolites recombination. However, no studies are available to support this hypothesis for these two compounds.

The differences in removal obtained for some OMPs between this study and the literature could be due to the different biological processes used (i.e. biofilters in our study as compared to conventional activated sludge or membrane bioreactor in most studies from the literature). The hydraulic retention time, the biomass structure (biodiversity and activity) and the biomass sorption capacity are not the same and can have an impact on OMPs removal (Mailler et al., 2014).

The removal of OMPs didn't seem to depend on the period of the year (i.e. removals among sampling campaigns were generally less variable than in the primary treatment) (ANOVA test, p -value = 0.927, R). The rain event of the fourth campaign (28/11/17) didn't have an impact either. Conventional water quality parameters did not show dramatic evolutions during this campaign (Table 4 and Table 5): NH_4^+ , TKN and BOD_5 removals were 85%, 85%, and 87%, respectively, compared to an average of 98%, 96% and 96% for the four other campaigns. This implies that the WWTP still achieved satisfactory performances (i.e. > 80%) despite an increased flow and a degraded configuration and explains why the removal of OMPs did not fluctuate significantly.

d) Overall WWTP

5 OMPs suggested as indicator substances in Switzerland (carbamazepine, citalopram, diclofenac, hydrochlorothiazide, irbesartan – Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014) were quantified in the WWTP influent and effluent and their removal are presented in Table 5 (except irbesartan due to values close to the LOQ). The Swiss regulation requires the removal of at least 80% of 6 indicator substances among a list of 12 molecules. In our case, removals below 50% were obtained for carbamazepine, citalopram and diclofenac. The average concentration of hydrochlorothiazide and irbesartan was even higher in the WWTP effluent than in the influent.

The degree of nitrification was shown to be positively correlated with the removal of some OMPs (Margot et al., 2013a). Since the degree of nitrification was already high in our study (average NH_4^+ removal = 95%, Table 5) even higher OMPs removal seems hardly feasible. Stable removals were observed for conventional wastewater quality parameters (e.g. nitrogen parameters related to the degree of nitrification) in both the primary treatment (Gasperi et al., 2010) and the biological treatment (Rocher et al., 2012) over a year. The same behavior can be

expected for OMPs since biodegradation (which is the main mechanism) is correlated with the degree of nitrification. Therefore, the conventional WWTP processes were not adapted to treat OMPs and would not comply with a similar regulation to the Swiss water act protection. An upgrade with an advanced treatment is thus necessary to achieve removals higher than 80% and to guarantee the protection of the receiving aquatic ecosystem.

1.3.3.2. Benefits provided by the advanced treatment

a) Elimination of OMPs in the activated carbon adsorption pilot

Average concentrations of OMPs in the WWTP effluent and in the pilot effluent are presented in Table 6 along with their average removal. The removal of three substances (cypermethrin, estrone, glyphosate) was not calculated due to concentrations too close to their LOQ.

Concentrations in the WWTP effluent were similar to values reported in the literature (i.e. average concentration below 500 ng/L for 85% of OMPs) except for acetaminophen (2600 ng/L compared to a maximum of 380 ng/L in the literature), irbesartan (1792 ng/L vs. 475 ng/L) and oxazepam (844 ng/L vs. 239 ng/L) (Table 6).

Most OMPs were moderately or well removed in the advanced treatment, but no correlation or trend were observed with the log D indicating that the hydrophobicity alone is not sufficient to estimate OMPs removal. No trend was observed between OMPs removal and their physico-chemical properties such as the size, the charge, the polarizability or some functional groups. The adsorption process cannot be described by a single parameter, but rather by a variety of physical and chemical interactions between OMPs, activated carbon and dissolved organic matter (Mailler et al., 2016a; Margot et al., 2013a; Zietzschmann et al., 2014b). Average removals higher than 80% were obtained for 8 OMPs (acetaminophen, acetamiprid, diuron, ibuprofen, imidacloprid, norfloxacin, propranolol and trimethoprim) with low variations among sampling campaigns (SD < 6%). To the best of authors' knowledge, this is the first data reported for the removal of the two insecticides acetamiprid and imidacloprid by activated carbon adsorption. A substantial elimination was observed for 11 pharmaceuticals (atenolol, azithromycin, carbamazepine, citalopram, diclofenac, hydrochlorothiazide, ketoprofen, naproxen, ofloxacin, oxazepam, tetracycline) with average removals ranging from 50% to 80% and moderate variations (SD ranging from 8% to 15%). Similar results were obtained for those 19 compounds (i.e. which were moderately or well removed) in different pilot configurations (powdered activated carbon in a contact reactor or a fluidized bed, or granular filters) (Beijer et

al., 2017; Bourgin et al., 2018; Mailler et al., 2016a; Margot et al., 2013a). Those OMPs have a good affinity with all types of activated carbon and their removal is not affected by the process configuration.

A low elimination was observed for 7 OMPs (erythromycin, irbesartan, lorazepam, PFOS, roxithromycin, sulfadiazine and sulfamethoxazole) with average removals ranging from 30% to 50% and more variability between campaigns (SD from 11% to 19%). Similar results were reported in the literature for erythromycin and sulfamethoxazole (Table 6). Erythromycin and roxithromycin are large molecules (minimal projection radius of 0.67 nm and 0.91 nm, Annexe 3) that could not access to micropores (average size of 0.6 nm, Table 9, chapter 2) but only to mesopores where a higher competition with the dissolved organic matter occurred (Zietzschmann et al., 2014b). Higher removals of lorazepam, roxithromycin and sulfadiazine were found in a previous study with the same pilot, micro-grain activated carbon, same dose (10 g/m³) and similar concentrations in the WWTP effluent (Mailler et al., 2016a), and the explanation to those differences is currently investigated. Similar removals of irbesartan were obtained with a textile filter combined with a granular activated carbon filter (Bourgin et al., 2018) but higher performances were achieved with a powdered activated carbon reactor combined with ultrafiltration membranes (Margot et al., 2013a) and granular activated carbon filters (Beijer et al., 2017). The by-product AMPA was the substance with the lowest removal in the pilot (13%), while a high removal (> 70%) was obtained by Ruel et al. (2011) with a granular activated carbon filter. The removal of those 7 OMPs appeared more variable and dependent on the type of activated carbon or process used.

OMPs removal were significantly higher (ANOVA, p-value < 0.01, R) during the first (26/09/17: total average removal = 75%) and second campaigns (17/10/17: 75%) than during the 3 others (63%, 56% and 56%). A first hypothesis would be that the performances of the pilot depend on the period of the year, mainly under the influence of the water temperature. However, the activated carbon bed mass was higher during the first campaign (1200 kg) and a reduced flow occurred during the second campaign, increasing contact time and the dose of activated carbon, which explains the higher removals. Moreover, the rain even that happened during the fourth campaign (28/11) had an effect on the removal of most OMPs. Lower removals were achieved in comparison to the other sampling campaigns, even if hydraulic conditions and activated carbon doses were identical. Similar results about the effect of rain events (i.e. degraded WWTP configuration) were found in a previous study (Mailler et al., 2015a), explained by the hypothesis of higher levels of organic matter and higher concentrations

of OMPs. However, the quality of the WWTP effluent in our study (i.e. DOC, TKN and OMP) didn't vary statistically from one campaign to another (ANOVA, p-value = 0.804, R). In the previous study (Mailler et al., 2016a), the removal of 13 pharmaceuticals was less impacted by the period (± 5 to 25%) than by the treatment rate (20 g/m³ vs 10 g/m³). Moreover, the UV₂₅₄ removal, used as surrogate for the removals of the 13 pharmaceuticals, was not affected by the period of the year (standard deviation $< \pm 2\%$). Therefore, the studied period can be considered representative of the performance of the process over the year.

b) Relative contribution of advanced treatment compared to the conventional process

The average concentration of OMPs in the WWTP influent and the pilot effluent are presented in Table 7, as well as their overall removal. No data are presented for cypermethrin due to low concentrations in all samples. The benefits provided by the activated carbon adsorption for the elimination of OMPs were minor for 7 compounds that were mostly eliminated ($>80\%$) in the WWTP (acetaminophen, erythromycin, estrone, glyphosate, ibuprofen, ketoprofen and naproxen) (Figure 9). As an example, acetaminophen was removed at 99% overall and the advanced treatment only contributed to 1% of its elimination. An advanced treatment was thus not necessary in terms of removal for those OMPs but was however effective at decreasing their concentration (e.g. 320 ng/L to 3 ng/L for ibuprofen) (Table 7). 4 OMP (atenolol, lorazepam, PFOS, trimethoprim) that were moderately removed in the WWTP (from 50% to 80%) were further removed by the advanced treatment (additional removal ranging between 13% and 29%).

Their overall removal reached values higher than 80%. The activated carbon adsorption had a higher impact on 7 substances (acetamiprid, AMPA, carbamazepine, citalopram, diclofenac, ofloxacin, oxazepam) that were partially eliminated in the WWTP (from 13% to 40%): their additional removal ranged from 38% to 59% in the advanced treatment, with a high overall removal (from 62% to 99%). 4 OMPs were not quantified in the WWTP influent (imidacloprid, propranolol, roxithromycin and tetracycline) and the overall removal of 3 other substances (irbesartan, norfloxacin and sulfadiazine) was not calculated due to low concentrations in the primary treatment effluent. Therefore, only the pilot contributed to the elimination (34% to 92%) of those 7 OMPs. Finally, 4 OMPs were negatively removed in the WWTP (azithromycin, diuron, hydrochlorothiazide and sulfamethoxazole) but the activated carbon adsorption was sufficient to obtain positive overall removals (18% to 87%).

Chapitre 1

Table 6. Concentration of 30 OMPs quantified in the effluents of the WWTP and of the pilot, removal rate achieved within the advanced treatment, and values reported in the literature for similar processes. The OMPs used as indicator substances in Switzerland are in bold. ^a SD = standard deviation between 5 campaigns.

Molecule	This study			Literature			References
	Concentrations (ng/L) (\pm SD ^a)		Removal (%) (\pm SD ^a)	Concentrations (ng/L)		Removal (%)	
	WWTP effluent	Pilot effluent	Pilot	WWTP effluent	Tertiary effluent	Tertiary	
Acetaminophen	2618 (\pm 4848)	363 (\pm 683)	85 (\pm 7)	33-380	32	99	Mailler et al., 2016, 2015; Margot et al., 2013; Ruel et al., 2011; Yang et al., 2011
Acetamiprid	22 (\pm 3)	1	98 (\pm 0)	-	-	-	
AMPA	460 (\pm 543)	420 (\pm 466)	13	360-5200	720	> 70	
Atenolol	288 (\pm 61)	73 (\pm 21)	73 (\pm 10)	102-448	< LQ-90	70-99	Beijer et al., 2017; Bourgin et al., 2017; Mailler et al., 2016, 2015; Margot et al., 2013; Ruel et al., 2011
Azithromycin	698 (\pm 215)	262 (\pm 142)	62 (\pm 15)	140-935	51	63-76	
Carbamazepine	337 (\pm 76)	119 (\pm 27)	63 (\pm 11)	66-640	< LQ-67	23-99	
Citalopram	86 (\pm 21)	19 (\pm 10)	69 (\pm 1)	30-212	< LQ-16	85-99	Beijer et al., 2017; Bourgin et al., 2017; Margot et al., 2013; Ruel et al., 2011; Yang et al., 2011
Cypermethrin	20	20	-	-	-	-	
Diclofenac	510 (\pm 128)	235 (\pm 35)	51 (\pm 13)	13-1350	< LQ-480	63-98	
Diuron	42 (\pm 29)	4 (\pm 5)	92 (\pm 6)	17-524	< LQ	70-91	Beijer et al., 2017; Bourgin et al., 2017; Grover et al., 2011; Mailler et al., 2016, 2015; Margot et al., 2013; Ruel et al., 2011; Yang et al., 2011
Erythromycin	245 (\pm 87)	151 (\pm 49)	35 (\pm 11)	124-270	28-156	24-90	
Estrone	5 (\pm 1)	5 (\pm 1)	-	6-20	< LQ-9	45-92	
Glyphosate	500	500	-	84-1100	< LQ	> 70	Mailler et al., 2016, 2015; Margot et al., 2013; Ruel et al., 2011
Hydrochlorothiazide	1070 (\pm 124)	378 (\pm 94)	64 (\pm 9)	930	185	80	
Ibuprofen	320 (\pm 213)	3	99 (\pm 1)	9-2500	9	38-95	
Imidacloprid	25 (\pm 3)	3 (\pm 2)	89 (\pm 7)	-	-	-	Mailler et al., 2016, 2015; Margot et al., 2013; Ruel et al., 2011; Yang et al., 2011
Irbesartan	1792 (\pm 734)	1102 (\pm 395)	36	54-475	< LQ-230	51-98	
Ketoprofen	240 (\pm 47)	83 (\pm 26)	66 (\pm 8)	34-640	< LQ-16	50-99	
Lorazepam	28 (\pm 9)	13 (\pm 4)	49 (\pm 19)	11-17	< LQ-6	63-97	Beijer et al., 2017; Bourgin et al., 2017; Margot et al., 2013
Naproxen	205 (\pm 111)	80 (\pm 59)	62 (\pm 10)	11-449	< LQ-47	67-81	
Norfloxacin	31 (\pm 10)	3	92 (\pm 2)	67-98	10-17	60-98	
Ofloxacin	333 (\pm 101)	89 (\pm 20)	71 (\pm 8)	3-953	< LQ-363	63-94	Beijer et al., 2017; Bourgin et al., 2017; Margot et al., 2013; Ruel et al., 2011
Oxazepam	844 (\pm 215)	362 (\pm 91)	54 (\pm 15)	20-257	< LQ-159	39-99	
PFOS	16 (\pm 4)	9 (\pm 4)	45 (\pm 11)	8-55	5	37-88	
Propranolol	181 (\pm 45)	14 (\pm 6)	91 (\pm 5)	37-160	4-40	17-99	Beijer et al., 2017; Bourgin et al., 2017; Mailler et al., 2016, 2015; Margot et al., 2013; Ruel et al., 2011
Roxithromycin	157 (\pm 93)	93 (\pm 46)	34 (\pm 18)	10-464	35	60-99	
Sulfadiazine	11 (\pm 2)	6 (\pm 2)	47 (\pm 6)	10-83	4	60-95	
Sulfamethoxazole	1312 (\pm 629)	758 (\pm 227)	34 (\pm 19)	27-1430	< LQ-670	0-64	Beijer et al., 2017; Bourgin et al., 2017; Margot et al., 2013; Yang et al., 2011
Tetracycline	94 (\pm 53)	30 (\pm 25)	59	47	33	61	
Trimethoprim	118 (\pm 42)	19 (\pm 9)	85 (\pm 6)	61-181	< LQ-9	87-94	

High eliminations were also achieved in studies using conventional activated sludge combined with ozonation or granular activated carbon filters for 8 OMPs present in our study (acetaminophen, atenolol, citalopram, erythromycin, ibuprofen, ketoprofen, naproxen and trimethoprim) (Bourgin et al., 2018; Hollender et al., 2009). Therefore, those compounds can be qualified as easily eliminated in conventional WWTP and advanced treatment. The same statement could be made for 6 other OMPs (hydrochlorothiazide, norfloxacin, propranolol, roxithromycin, sulfadiazine and tetracycline) based on the literature, but their elimination by biological treatment could not be estimated in this study. 6 molecules (carbamazepine, diclofenac, oxazepam, irbesartan, diuron, sulfamethoxazole) are generally well eliminated in upgraded WWTPs but show important variations depending mostly on the advanced treatment used. For example, diclofenac is well removed in WWTPs upgraded with activated carbon (around 65%) and very well removed by ozonation (> 90%) (Bourgin et al., 2018; Hollender et al., 2009; Yang et al., 2011).

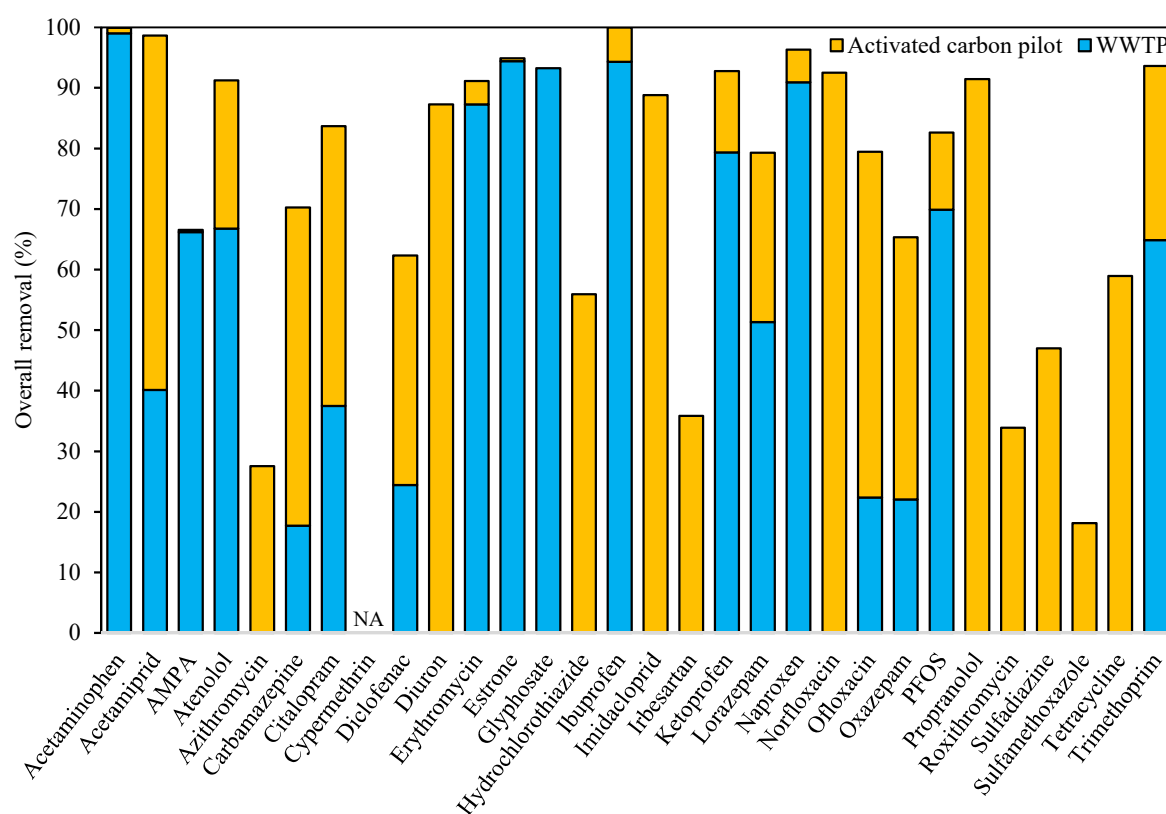


Figure 9. Overall removal of 30 OMPs over the WWTP and the activated carbon advanced treatment. The contribution of the WWTP (blue) and the activated carbon advanced treatment (yellow) to the overall removal are displayed for each OMPs. NA: no data are presented due to low concentrations in all samples (< 5 times LOQ).

Chapitre 1

Table 7. Concentration of 30 OMPs found in the WWTP influent and the pilot effluent; removal rate achieved within the WWTP and the advanced treatment combined; and values reported in the literature for similar processes. The OMPs used as indicator substances in Switzerland are in bold. ^aSD = standard deviation between 5 campaigns.

	This study			Literature			References
	Concentrations (ng/L) (\pm SD ^a)	Removal (%) (\pm SD ^a)	Removal (%) (\pm SD ^a)	Concentrations (ng/L)	Removal (%)	Removal (%)	
Molecule	WWTP influent	Pilot effluent	WWTP + pilot	WWTP influent	Tertiary effluent	WWTP + tertiary	
Acetaminophen	260495 (\pm 89648)	363 (\pm 683)	99 (\pm 0)	33764-80000	<LQ	100	Bourgin et al., 2017; Hollender et al., 2009; Yang et al., 2011
Acetamiprid	37	1	99	-	-	-	
AMPA	6840 (\pm 2754)	420 (\pm 466)	67 (\pm 28)	-	-	-	
Atenolol	873 (\pm 142)	73 (\pm 21)	91 (\pm 4)	860-2519	11-276	89-99	Bourgin et al., 2017; Hollender et al., 2009
Azithromycin	342 (\pm 75)	262 (\pm 142)	28 (\pm 27)	-	51	-	
Carbamazepine	410 (\pm 72)	119 (\pm 27)	70 (\pm 8)	150-509	1-67	63-99	Bourgin et al., 2017; Hollender et al., 2009; Yang et al., 2011
Citalopram	140 (\pm 51)	19 (\pm 10)	84 (\pm 0)	113	1-16	86-99	Bourgin et al., 2017
Cypermethrin	75 (\pm 48)	20 (\pm 0)	-	-	-	-	
Diclofenac	687 (\pm 209)	235 (\pm 35)	62 (\pm 13)	220-1466	7-480	67-99	Bourgin et al., 2017; Hollender et al., 2009; Yang et al., 2011
Diuron	31 (\pm 13)	4 (\pm 5)	87 (\pm 13)	111	2-54	67-93	Bourgin et al., 2017; Hollender et al., 2009
Erythromycin	2374	151 (\pm 49)	91	340	28	92	Yang et al., 2011
Estrone	65 (\pm 9)	5 (\pm 1)	93 (\pm 2)	-	-	-	
Glyphosate	7400	500 (\pm 0)	93	-	-	-	
Hydrochlorothiazide	856 (\pm 172)	378 (\pm 94)	56 (\pm 5)	980	13-185	81-99	Bourgin et al., 2017
Ibuprofen	5597 (\pm 851)	3 (\pm 0)	99	3860-11000	<LQ	100	Bourgin et al., 2017; Hollender et al., 2009; Yang et al., 2011
Imidacloprid	-	3 (\pm 2)	-	-	-	-	
Irbesartan	1412 (\pm 378)	1102 (\pm 395)	-	490	50-230	53-90	Bourgin et al., 2017
Ketoprofen	1169 (\pm 121)	83 (\pm 26)	93 (\pm 3)	275	16-50	82-94	Bourgin et al., 2017
Lorazepam	55 (\pm 22)	13 (\pm 4)	79 (\pm 1)	-	6	-	
Naproxen	2302 (\pm 450)	80 (\pm 59)	96 (\pm 3)	587-1035	47-79	95-98	Bourgin et al., 2017; Hollender et al., 2009
Norfloxacin	54 (\pm 17)	3 (\pm 0)	-	185	10	95	Bourgin et al., 2017
Ofloxacin	429 (\pm 28)	89 (\pm 20)	79 (\pm 4)	-	-	-	
Oxazepam	1089 (\pm 226)	362 (\pm 91)	65 (\pm 10)	102	11-45	56-90	Bourgin et al., 2017
PFOS	52 (\pm 24)	9 (\pm 4)	83 (\pm 4)	8	4-8	1-47	Bourgin et al., 2017
Propranolol	-	14 (\pm 6)	-	31-107	2-26	87-94	Bourgin et al., 2017; Hollender et al., 2009
Roxithromycin	-	93 (\pm 46)	-	21	-	91	Hollender et al., 2009
Sulfadiazine	13 (\pm 2)	6 (\pm 2)	-	130	-	80	Hollender et al., 2009
Sulfamethoxazole	1057 (\pm 432)	758 (\pm 227)	18 (\pm 34)	200-292	5-102	49-96	Bourgin et al., 2017; Hollender et al., 2009
Tetracycline	-	30 (\pm 25)	-	160	<LQ	97	Yang et al., 2011
Trimethoprim	344 (\pm 107)	19 (\pm 9)	94 (\pm 4)	91-610	9-31	90-98	Bourgin et al., 2017; Hollender et al., 2009; Yang et al., 2011

No data was available in the literature for others OMPs (acetamiprid, estrone, glyphosate, imidacloprid, lorazepam, ofloxacin) to suggest a general behavior in WWTP combined with advanced treatment, but some assumptions can be made based on removals in WWTP and advanced treatments separately. Glyphosate, lorazepam and ofloxacin were poorly eliminated in WWTP (Bourgin et al., 2018; Margot et al., 2013a; Martin Ruel et al., 2010; Verlicchi et al., 2012) but were well removed by activated carbon adsorption (granular, micro-grain and powdered) (Bourgin et al., 2018; Mailler et al., 2015a, 2016a; Margot et al., 2013a; Ruel et al., 2011), therefore good removals can be expected for these OMPs in a WWTP upgraded with an activated carbon treatment.

c) Relevance of the advanced treatment

Among the 5 molecules classified in Switzerland and found in this study, the targeted 80% removal was only obtained for citalopram (84%). In other studies, satisfactory removals were generally obtained for carbamazepine and citalopram (Table 7). A higher dose of activated carbon than that used in our study (i.e. 10 g/m³) should be employed in order to reach an average removal higher than 80% and comply with the Swiss water protection act. Removals higher than 80% were obtained for carbamazepine with an activated carbon dose of 20 g/m³ in a previous study using the same process (Mailler et al., 2016a). Another solution would be to use ozonation prior to or membrane filtration after the activated carbon adsorption process (Bourgin et al., 2018; Margot et al., 2013a; Yang et al., 2011).

The advanced treatment improved the quality of the effluent and most OMPs were moderately or substantially removed (final concentrations < 200 ng/L for 70% of OMP). A reduction in toxic impacts can be expected for the receiving aquatic ecosystem, especially because of the low residuals of compounds usually found at concentrations higher than 1000 ng/L in the treated effluent (e.g. acetaminophen, hydrochlorothiazide, irbesartan and sulfamethoxazole).

Ecotoxicological and economical studies as well as life-cycle assessment should be conducted to get an overall view of the benefits provided by the advanced treatment but also of its costs.

1.3.4. Conclusion

Most OMPs were not affected by the primary treatment, but 3 compounds were moderately removed. However, 5 compounds exhibited negative removals, possibly due to a release from fecal particles or transformation of metabolites and by-products. Various removals were observed in the biological treatment, depending on OMPs capacity to be sorbed onto sludges or to be biodegraded. 11 compounds were removed by more than 50%, while 10 compounds were not significantly eliminated. Activated carbon adsorption was used as an advanced treatment and substantially improved the quality of the WWTP effluent. Most compounds were removed by more than 50% and average concentrations in the pilot effluent were below 200 ng/L for 70% of OMPs.

The combination of the WWTP and the advanced treatment exhibited removals higher than 60% for all compounds except sulfamethoxazole. One molecule classified in Switzerland regulation (citalopram) was removed by more than 80% but not the 4 others included in our study (carbamazepine, citalopram, hydrochlorothiazide, irbesartan). A higher dose of activated carbon or a combination with another advanced treatment should be applied to achieve the targeted 80% removal. The impact of the advanced treatment was low for OMPs well removed in the WWTP. However, it improved the removal of the OMPs moderately eliminated in the WWTP to an overall removal higher than 80% and it removed (> 50%) the OMPs that were not eliminated in the WWTP.

1.4. Conclusion

L'étude réalisée sur l'usine de Seine-Centre et le pilote CarboPlus® a confirmé que le traitement primaire ne permet pas d'éliminer les MPO 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 MPO, 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 contre seulement 8 dans les eaux brutes. En accord avec la littérature, le traitement avancé par adsorption sur CAμG est apparu complémentaire au traitement conventionnel, notamment pour les molécules peu ou pas éliminées par traitement conventionnel. 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 %. Des études éco-toxicologiques et économiques ainsi qu'une analyse de cycle de vie devraient être menées pour obtenir une vue d'ensemble des bénéfices apportés par le traitement avancé mais aussi des coûts associés.

Il est difficile de juger de la pertinence du traitement avancé en se basant sur une législation étrangère qui pourrait ne pas être adaptée au contexte français ou parisien. Néanmoins, les molécules utilisées en Suisse comme en France (ex. citalopram et diclofénac) pourraient être un bon point de départ et permettre des comparaisons entre les STEU suisses et les procédés étudiés en France. Les deux molécules citées présentent des abattements partagés entre les traitements existant sur la STEU de Seine-Centre et le traitement avancé et sont donc représentatives de l'élimination globale sur l'ensemble de la filière, elles pourraient donc être de bons indicateurs globaux. Des molécules retrouvées à hautes concentrations dans l'eau brute et majoritairement éliminées sur la STEU telles que l'acétaminophène et l'ibuprofène pourraient être utilisées comme indicateurs du bon fonctionnement de la STEU. Le diuron et le sulfaméthoxazole, majoritairement éliminés par adsorption sur charbon actif et dont l'abattement est corrélé avec l'abattement moyen du pilote ($R^2 = 0,90$ et $0,68$), pourraient servir d'indicateurs du bon fonctionnement du pilote.

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/abattements/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

Chapitre 1

pour déterminer les molécules les plus couramment présentes, afin que toute STEU 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 STEU 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

2.1. Introduction

L'adsorption sur charbon actif est l'un des principaux procédés envisagés pour l'élimination des MPO des effluents de STEU. 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 la STEU de Seine-Centre en améliorant significativement l'abattement des MPO réfractaires au traitement primaire et biologique et en diminuant les concentrations (< 100 ng/L) pour la majorité des MPO retrouvés en sortie de STEU. Néanmoins, l'abattement de certains MPO tels que la carbamazépine, le diclofénac ou encore la sulfaméthoxazole est encore insuffisant 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 MPO sur leur élimination. Des charbons optimisés pour une application en sortie de STEU et l'élimination de MPO ciblés pourraient ainsi être développés et sélectionnés. Un autre aspect à prendre en compte est l'influence de la présence de MOD 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 MOD retrouvée dans les eaux de surface est différente en termes de qualité et de quantité de celle retrouvée en sortie de STEU (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 MPO et de la présence de MOD sur le processus d'adsorption des MPO (Figure 10). Une synthèse bibliographique est tout d'abord réalisée pour présenter les connaissances actuelles sur l'influence de chaque composant impliqué dans le processus d'adsorption (soluté, adsorbant et MOD) et déterminer quels aspects de ce processus ne sont pas suffisamment compris et maîtrisés.

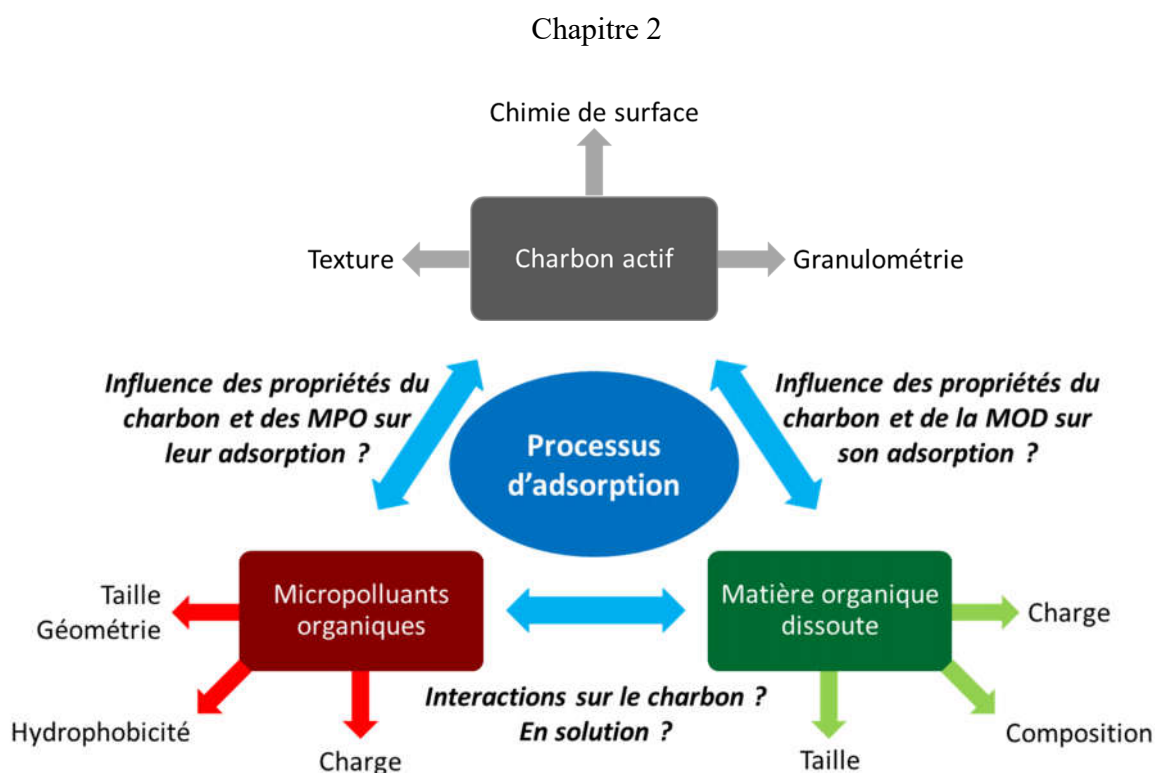


Figure 10. Schéma illustrant les problématiques scientifiques abordées dans ce chapitre.

Une étude portant sur la caractérisation de 7 nouveaux CA μ G pour l'élimination des MPO est ensuite présentée. Les propriétés chimiques, physiques et texturales de 7 CA μ G ont été déterminées puis évaluées au regard de l'élimination de plus d'une vingtaine de MPO sur ces mêmes charbons lors de tests en batch réalisés avec l'effluent de la STEU de Seine-Centre. L'abattement de l'absorbance UV à 254 nm (UV₂₅₄) a également été évalué lors de tests d'adsorption en continu réalisés en colonne 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 CA μ G et des MPO sur le processus d'adsorption. Cette étude a été valorisée à travers l'article suivant :

Influence of the properties of 7 micro-grain activated carbons on organic micropollutants removal from wastewater effluent

Ronan Guilloso, Julien Le Roux, Romain Mailler, Catherine Morlay, Emmanuelle Vulliet, Fabrice Nauleau, Vincent Rocher, Johnny Gasperi. *Chemosphere*, soumis.

Une seconde étude portant sur l'influence de la MOD sur le processus d'adsorption est ensuite présentée. Des isothermes d'adsorption sur CAP ont été réalisées dans une précédente thèse (Soares Pereira-Derome, 2016) en présence d'eau ultra-pure et de rejet de la STEU de Seine-Centre pour une

Chapitre 2

douzaine de MPO. L'interprétation de ces données a été approfondie afin d'évaluer l'influence de la MOD sur l'adsorption des MPO. Des expériences complémentaires ont été menées pour étudier l'influence du pré-équilibre entre la MOD et les MPO sur le processus d'adsorption. Cette étude a été valorisée à travers l'article suivant :

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

Ronan Guilloso, 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.

2.2. Synthèse bibliographique

2.2.1. Généralités sur le charbon actif et l'adsorption

2.2.1.1. Fabrication d'un charbon actif

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Le charbon actif est généralement produit à partir de matériaux carbonés à faible teneur en matières inorganiques comme la tourbe, le charbon, la lignite, le bois ou encore la coquille de noix de coco (Wigmans, 1989). Dans un objectif de valorisation et de baisse des coûts de production, des précurseurs tels que des sous-produits ou déchets agricoles peuvent aussi être utilisés (Savova et al., 2001). A partir de ces matières premières, le charbon actif est produit par une activation chimique ou physique permettant d'augmenter la surface interne du charbon et le nombre de sites disponibles pour l'adsorption de composés cibles. La méthode d'activation utilisée va aussi influencer la chimie de surface du charbon.

L'activation physique comprend deux étapes : la carbonisation et l'activation. Le matériau précurseur est d'abord carbonisé sous atmosphère inerte à 700-900°C. La plupart des éléments non carbonés vont alors être éliminés sous forme gazeuse et un solide amorphe riche en carbone mais ne possédant qu'une porosité rudimentaire est formé. Le matériau est ensuite activé à haute température à l'aide d'air, de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone. Les bulles de gaz sont évacuées de la structure du charbon créant une porosité bien développée et une grande accessibilité à la structure interne des pores. L'activation chimique quant à elle ne comprend qu'une seule étape. Le matériau précurseur est

Chapitre 2

imprégné avec un agent d'activation (acides, bases, métaux alcalinoterreux) et chauffé sous atmosphère, généralement inerte ou oxydante (air, dioxyde de carbone), entre 400 et 600°C. Ces agents d'activation sont des agents déshydratants qui influencent la décomposition pyrolytique et inhibent la formation de goudron (Wigmans, 1989).

Plusieurs techniques existent pour régénérer les charbons actifs usagés. Une première technique consiste à régénérer le charbon par déplacement de la pollution. Ce déplacement peut se réaliser par extraction avec un solvant (organique, fluide supercritique, tensioactif), par désorption à la vapeur d'eau ou par régénération ultrasonique. Le charbon peut aussi être régénéré par destruction de la pollution par voie thermique, chimique, électrochimique ou biologique. Les charbons régénérés présentent des surfaces spécifiques et des porosités plus faibles mais aussi, pour la plupart des méthodes de régénération, une quantité moins importante de groupements oxygénés à sa surface (Han et al., 2014a).

b) Structure et porosité d'un charbon actif

La surface d'un charbon actif est composée d'un arrangement irrégulier et aléatoire de feuillets proches d'une structure de type graphène dont les interstices correspondent aux pores du charbon (Figure 11). Un pore est une cavité profonde et étroite existant dans un matériau qui débouche obligatoirement à la surface du matériau et est accessible à un fluide. L'Union internationale de chimie pure et appliquée classifie la porosité d'un matériau selon trois catégories de pores (Lastoskie et al., 1993) :

- Les macropores dont la largeur est supérieure à 50 nm qui permettent à un fluide d'accéder à l'intérieur du matériau.
- Les mésopores dont la largeur est comprise entre 2 et 50 nm qui favorisent le transport du fluide.
- Les micropores dont la largeur est inférieure à 2 nm qui regroupent la majorité des sites d'adsorptions.

Chapitre 2



Figure 11. Représentation schématisée de la structure d'un charbon activé (Rodríguez-Reinoso et Molina-Sabio, 1998).

Harris et al. (2008) confirment que la surface des charbons actifs est composée d'un réseau hexagonal de type graphène, mais émettent l'hypothèse qu'elle contient aussi des anneaux pentagonaux et heptagonaux, ce qui lui procure une structure de type fullerène désorganisée (Figure 12).



Figure 12. Fragments de charbons actifs (Harris et al., 2008).

2.2.1.2. *Processus d'adsorption*

a) Transfert de la phase liquide au site d'adsorption

Le transfert d'un soluté de la phase liquide vers les sites d'adsorption d'un adsorbant se déroule en quatre étapes (Weber, 1984) (Figure 13):

- Etape 1 – Le transfert du soluté de la phase liquide vers le film liquide lié à l'adsorbant par diffusion. Le gradient de concentration en soluté entre le liquide et la surface de l'adsorbant est à l'origine de cette diffusion.
- Etape 2 – Le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant par diffusion dans les macropores et les mésopores.
- Etape 3 – Le transfert du soluté vers les micropores sous l'effet d'un gradient de concentration (1) à l'état libre dans le liquide intra-particulaire et (2) à l'état lié à la surface d'un site d'adsorption vers un site adjacent.

Chapitre 2

- Etape 4 – L'adsorption finale du soluté à la surface de l'adsorbant au sein d'un pore. L'adsorption se produit dans un premier temps sur les sites les plus actifs de l'adsorbant. Les micropores se remplissent ensuite complètement jusqu'à atteindre un palier. A partir de ce palier, l'adsorption peut éventuellement se poursuivre en multicouches.

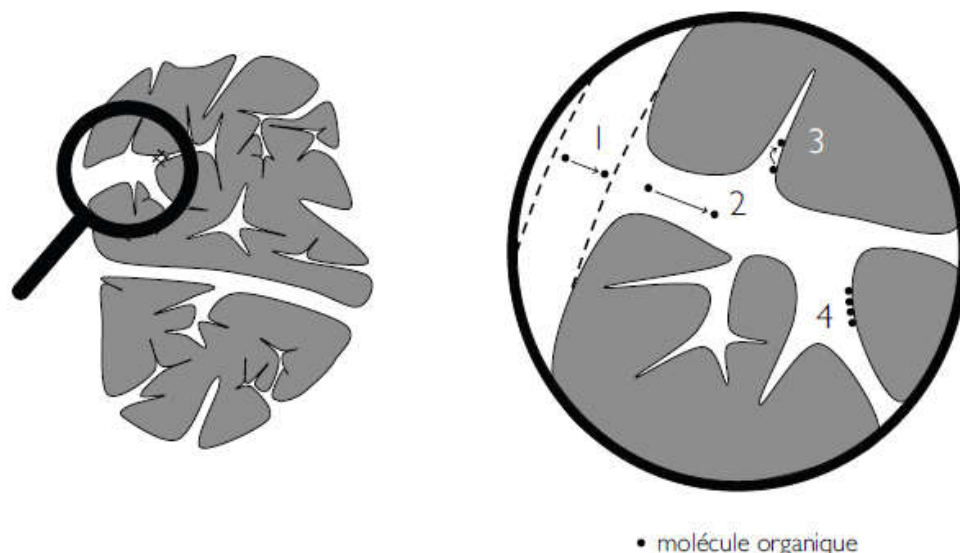


Figure 13. Schéma du transfert de la phase liquide au site d'adsorption à l'intérieur d'une particule de charbon actif (Merle, 2009).

L'adsorption peut être physique (physisorption) par l'intermédiaire de forces d'attraction de Van der Waals (forces de London, Debye et Keesom). Ces liaisons se forment très rapidement et peuvent être monocouches ou multicouches. Elles sont peu énergétiques (5-40 kJ/mol), réversibles et limitées par la diffusion du soluté dans le liquide. L'adsorption peut aussi être chimique (chimisorption) par la formation de liaisons covalentes, ioniques, ou encore de liaisons hydrogènes. Ces liaisons, d'énergie supérieure à celles des interactions physiques (> 100 kJ/mol), sont monocouches et difficilement réversibles avec des vitesses d'adsorption et de désorption très lentes.

b) Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbat est mis en contact avec un soluté, un équilibre thermodynamique apparaît entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption représente la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de cette même molécule en phase liquide lorsque le système est à l'équilibre. L'allure de cette courbe donne des informations sur les mécanismes mis en jeu. Il existe plusieurs façons de

Chapitre 2

distinguer les isothermes d'équilibre d'adsorption. Giles et al. (1974) en ont répertorié 4 dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide (Figure 14) :

- L'isotherme de type L est caractéristique d'adsorbants microporeux et reflète une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- L'isotherme de type S correspond à des solides dont la porosité est hétérogène et suggère une adsorption compétitive s'opérant avec des interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant.
- L'isotherme de type H est un cas extrême de l'isotherme de type L et indique une très forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- L'isotherme de type C ou isotherme linéaire traduit un partage linéaire du soluté entre la phase solide et la phase liquide.

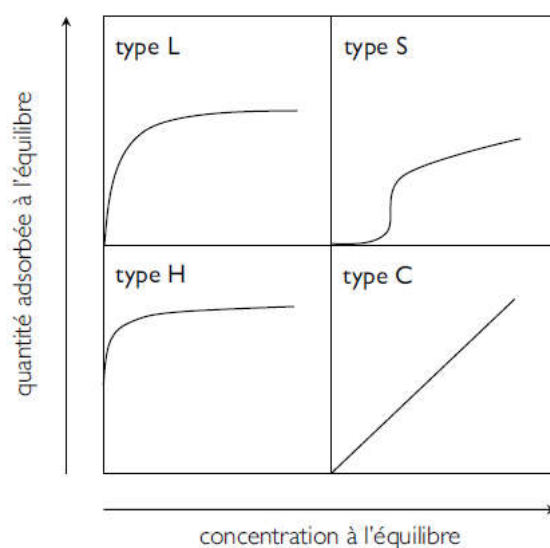


Figure 14. Différents types d'isothermes d'équilibre d'adsorption en phase liquide (Giles et al., 1974). Schéma issu de Merle (2009).

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H et sont fréquemment modélisées par les modèles de Langmuir (Équation 2.1) et de Freundlich (Équation 2.2).

Le modèle de Langmuir repose sur les hypothèses d'une homogénéité de la surface, de l'existence de sites d'adsorption définis, de la non-interaction entre les molécules adsorbées et d'une adsorption en

Chapitre 2

monocouche. Ce modèle est basé sur l'équilibre thermodynamique entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

$$q_{eq} = q_{max} \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2.1)$$

avec q_{eq} la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g), q_{max} la capacité maximale d'adsorption (mg/g), K_L la constante de Langmuir (L/mg), dépendante de la température et indiquant l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et C_{eq} la concentration du soluté dans le liquide à l'équilibre (mg/L).

Le modèle de Freundlich (Equation 2.2) décrit l'équilibre sur une surface hétérogène, sans association de molécules après leur adsorption. Une surface est dite hétérogène lorsque les énergies des sites actifs sont différentes les unes des autres. Ce modèle à l'inconvénient de ne pas prévoir de limite supérieure à la concentration sur la phase solide et n'est donc valable que pour des milieux dilués avec de faibles concentrations en soluté.

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (2.2)$$

Avec q_{eq} la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g), K_F (mg/g) et $1/n$ (sans dimension) les constantes de Freundlich, dépendantes de la température, et C_{eq} la concentration du soluté dans le liquide à l'équilibre (mg/L). La constante K_F donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que n est relié à l'hétérogénéité de la surface.

2.2.2. Influence des propriétés des charbons actifs sur l'adsorption des MPO

2.2.2.1. Granulométrie

Les charbons actifs employés pour la production d'eau potable ou le traitement des eaux usées sont le plus souvent sous la forme de charbon actif en grain (CAG) d'une taille supérieure à 800 μm ou de CAP d'une taille inférieure à 100 μm . D'autres types de charbons actifs plus récents sont déjà employés, notamment le CA μ G d'une taille comprise entre 100 et 800 μm . Le CA μ G a l'avantage de pouvoir être régénéré comme le CAG et de pouvoir être fluidifié comme le CAP sans nécessiter d'ajouter des réactifs (coagulant/floculant) ou une étape de séparation à la fin du procédé.

Chapitre 2

La capacité d'adsorption locale d'un MPO dans une particule de charbon actif diminue linéairement avec la distance à la surface externe jusqu'à une certaine profondeur, appelée distance de pénétration, qui est indépendante de la taille de la particule (Matsui et al., 2015). Au-delà de cette distance, la capacité d'adsorption est quasi nulle. Lorsque la taille de la particule de charbon actif diminue, la fraction de charbon actif comprise dans la distance de pénétration augmente et donc la quantité et le type de sites d'adsorption disponibles. Pour une masse donnée de charbon actif, la diminution de la taille des particules entraîne aussi une augmentation de la surface externe qui peut donc favoriser l'adsorption de certains solutés s'adsorbant sur la surface externe. Plusieurs études ont montré qu'avec la diminution de la taille des particules de charbon (aussi bien CAP que CAG), la capacité d'adsorption de certains macromolécules de MOD augmente, tandis que celle des molécules plus petites comme les MPO ne varie pas significativement (Ando et al., 2010 ; Matsui et al., 2012 ; Raposo et al., 2009 ; Shi et al., 2014a).

La cinétique d'adsorption d'un MPO est accélérée lorsque la granulométrie d'un charbon actif diminue. Raposo et al. (2009) ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur 3 charbons actifs (Filtrisorb 400 de Calgon Corporation, Norit de Fluka et Picacarb de Picacarbon) avec 5 fractions granulométriques différentes (1,6 – 1,2 – 0,855 – 0,605 et 0,428 mm après tamisage) et différents temps de contact (1 – 5 – 10 – 24 – 30 et 48 h). Pour chaque charbon et chaque granulométrie, la quantité de bleu de méthylène adsorbée a augmenté avec le temps. Lorsque la granulométrie diminue, la quantité adsorbée a augmenté et ce pour chaque charbon et chaque temps de contact.

La granulométrie a aussi un impact sur la fluidisation des particules de charbon actif. La vitesse ascensionnelle est un paramètre crucial dont va dépendre l'expansion d'un lit fluidisé et donc le transfert de masse des MPO et les coûts liés au pompage de l'eau. La formule d'Ergun et Orning (1949) issue de la loi de Darcy permet de décrire la perte de charge d'un lit de particules (Equation 2.3) :

$$p = 150 \cdot \frac{h \cdot \mu_e \cdot v}{d^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + 1,75 \cdot \frac{h \cdot \rho_e \cdot v^2}{d} \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (2.3)$$

avec Δp les pertes de charge à travers le lit (kg/m/s^2), h la hauteur du lit (m), μ_e la viscosité dynamique de l'eau (kg/m/s), ρ_e la masse volumique de l'eau (kg/m^3), v la vitesse ascensionnelle (m/s), ε la porosité du lit de charbon actif (%) et d la taille moyenne des particules de charbon (m).

Chapitre 2

La vitesse minimale de fluidisation est atteinte lorsque la perte de charge est égale au poids apparent du lit (Equation 2.4) :

$$p = h. (\rho_s - \rho_e). g. (1 - \epsilon) \quad (2.4)$$

avec ρ_s la masse volumique du charbon.

Il vient l'Equation 2.5 :

$$(\rho_s - \rho_e). g. (1 - \epsilon) = 150. \frac{h. \mu_e. v}{d^2} \cdot \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} + 1,75. \frac{h. \rho_e. v^2}{d} \cdot \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon^3} \quad (2.5)$$

Lorsque la taille des particules de charbon actif diminue, la vitesse ascensionnelle minimale nécessaire pour fluidiser un lit de charbon actif diminue. L'Equation 2.5 montre que la fluidisation dépend aussi de la masse volumique du charbon, de la porosité du lit de charbon actif et de la température de l'eau (influence sa masse volumique et sa viscosité).

2.2.2.2. Propriétés texturales

a) Surface spécifique

La surface spécifique, désignant la surface réelle d'un charbon actif tenant compte de la surface extérieure et de celle à l'intérieur des pores, est déterminée le plus souvent en utilisant la théorie Brunauer-Emmett-Teller (BET) à partir d'isothermes d'adsorption et de désorption de diazote à -196 °C. Elle est d'autant plus élevée que le volume de pores est élevé (Hao et al., 2010). La surface BET des charbons actifs est généralement comprise entre 700 et 1200 m²/g excepté pour les charbons issus de bases végétales qui ont des surfaces plus élevées (1400-2100 m²/g) (Tableau 8). Une forte corrélation entre la capacité d'adsorption d'un grand nombre de colorants en matrice simple et la surface spécifique BET a été observée dans plusieurs études (Dong et al., 2012 ; Hao et al., 2010). Mailler et al. (2016b) ont étudié l'élimination de 19 MPO en sortie de la STEU de Seine-Centre en fonction de la surface spécifique de 4 CAP et ont observé que les abattements augmentaient avec la surface spécifique. Si la surface BET a longtemps été considérée comme un paramètre clef pour l'adsorption des MPO, d'autres études ont montré qu'elle n'avait qu'une influence mineure. Hsieh et Teng (2000) ont ainsi trouvé que l'adsorption du phénol n'augmentait pas de manière linéaire avec la surface spécifique BET. De même, Zietzschmann et al. (2014a) ont observé que la surface spécifique

Chapitre 2

n'était pas corrélée avec l'élimination de 7 MPO par adsorption sur 8 CAP. Benstoem et Pinnekamp (2017) ont trouvé des résultats similaires après étude de l'adsorption de 3 MPO sur 5 CAG.

b) Taille des pores

Stoeckli et Houriet (1976) ont montré que les MPO s'adsorbent d'abord dans les micropores accessibles les plus petits, puis dans les micropores de plus grande taille, etc. : c'est la théorie du remplissage des micropores. Quinlivan et al., (2005) ont confirmé cette théorie en montrant que pour de faibles concentrations, seuls les sites de plus haute énergie sont occupés, c'est-à-dire les sites localisés dans les plus petits pores accessibles aux MPO. Selon Dubinin (1989), l'énergie d'adsorption est une fonction décroissante de la taille des pores. Plus l'adsorbat et l'adsorbant ont de points de contact, plus l'énergie d'adsorption est élevée (Newcombe et al., 1997a). Les potentiels d'adsorption des parois opposées se chevauchent – favorisant au maximum l'adsorption – lorsque la largeur du pore est inférieure à environ 2 fois la taille de l'adsorbat. Li et al. (2002) ont montré qu'il existe une forte corrélation entre la quantité de pores dont la largeur varie entre 1,3 et 1,8 fois la taille de l'adsorbat et la capacité d'adsorption. Quinlivan et al., (2005) ont avancé que ce sont les micropores dont la largeur correspond à environ 1,5 fois la taille de la molécule cible qui contrôlent la capacité d'adsorption. Pour Lorenc-Grabowska et al. (2016), l'adsorption du phénol est gouvernée par les micropores dont la largeur est égale à 1 à 2 fois sa taille, dans lesquels ont lieu des interactions très fortes. Les pores plus petits vont provoquer la répulsion stérique du phénol tandis que les pores les plus grands vont avoir un potentiel d'adsorption trop faible pour procéder à son adsorption. Pour éviter le phénomène de répulsion stérique, Li et al. (2002) ont émis l'hypothèse qu'il faut que la largeur de pore soit 1,7 fois plus élevée que la seconde plus grande dimension de l'adsorbat.

Malgré une adsorption préférentielle dans les micropores, le volume mésoporeux a aussi une influence sur l'adsorption des MPO. Hsieh et Teng (2000) ont montré à travers des isothermes d'adsorption que la capacité d'adsorption du phénol, de l'iode et de l'acide tannique augmentait avec le volume mésoporeux. Les auteurs ont avancé que les mésopores facilitaient l'adsorption des polluants dans les micropores. Mestre et al. (2009) ont utilisé un modèle cinétique de pseudo-second ordre pour décrire l'adsorption de l'ibuprofène sur différents charbons actifs. Ils ont observé que la cinétique d'adsorption était plus rapide pour les charbons avec un volume mésoporeux élevé favorisant la diffusion de l'ibuprofène dans la structure poreuse des charbons. Alves et al. (2018) ont étudié l'élimination de 23 résidus pharmaceutiques sur 6 CAμG (Tableau 8) et ont trouvé que les

Chapitre 2

propriétés texturales des charbons avaient le plus d'influence sur le processus d'adsorption en eau ultra-pure. La meilleure corrélation avec l'abatement des MPO a été obtenue pour le volume mésoporeux (corrélation positive) qui d'après les auteurs a joué un rôle clef lors de la diffusion des molécules à l'intérieur du charbon.

2.2.2.3. Chimie de surface

a) Description

Un charbon actif est principalement composé de carbone et dans une moindre mesure d'azote, d'hydrogène, d'oxygène et de soufre (Tableau 8). Cette composition va dépendre principalement du matériau précurseur et du mode d'activation utilisé pour sa fabrication. Les cendres peuvent représenter une part non négligeable de la masse totale d'un charbon actif (5-12 %, Tableau 8) et sont constituées d'éléments alcalins, alcalino-terreux et métalliques.

La surface d'un charbon peut contenir différents groupes fonctionnels contenant des atomes d'oxygène, d'azote, d'hydrogène, de soufre, etc. La densité de ces groupes fonctionnels à la surface du charbon dépend du matériau brut utilisé ainsi que de la méthode d'activation. L'oxygène est l'élément le plus présent formant une large gamme de groupes fonctionnels oxygénés. Parmi ces groupes fonctionnels, deux types peuvent être distingués : les groupes fonctionnels acides tels que les groupements carboxyles, lactoniques, phénoliques et lactoliques, et les groupes fonctionnels basiques tels que les groupements chromènes, dicétones et pyrones (Figure 15) (Montes-Morán et al., 2004).

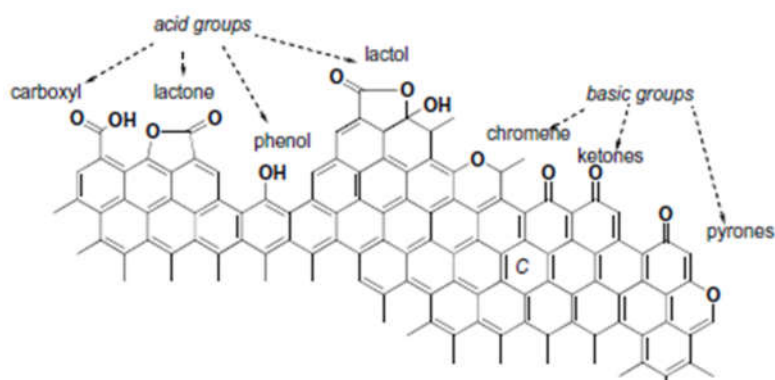


Figure 15. Groupes acides et basiques supposés en surface du charbon actif (Montes-Morán et al., 2004).

Chapitre 2

Tableau 8. Propriétés les plus communes retrouvées dans la littérature pour 6 charbons actifs en grain et 6 charbons actifs en micro-grain.

Propriétés	Charbons actifs en grain						Charbons actifs en micro-grain					
	FiltraSorb 400	AquaCarb 1240C	BPL	3-A-7472	K273	HD 3000	DST-2	NRT-2	CLG-1	CMW-1	MW2-1	MWV-2
Référence	a	b	c	d	d	e	f	f	f	f	f	f
Producteur	Calgon Carbon	Evoqua	CC	Cabot	Merck	Cabot	Desotec	Desotec	Calgon Carbon	Ingevity	Calgon Carbon	Calgon Carbon
Matière première	I	II	I	I	I	I	I	III	I	I	II	II
Méthode d'activation	Physique (vapeur)					Physique (vapeur)	Physique (vapeur)	Physique (vapeur)	Physique (vapeur)	Physique (vapeur)	Chimique (H ₃ PO ₄)	Chimique (H ₃ PO ₄)
Surface BET (m ² /g)	849-1100	1428	972-1200	1225	1084	642-676	933	1183	1276	850	1757	2142
Volume total (cm ³ /g)	0,505-0,580	0,64	0,525-0,710			0,711-0,775	0,46	0,53	0,75	0,52	1,19	1,52
Volume microporeux (cm ³ /g)	0,220-0,474		0,495	0,563	0,496	0,108-0,265	0,38	0,45	0,48	0,38	0,67	0,76
Volume mésoporeux (cm ³ /g)	0,019-0,300		0,03	0,044	0,034	0,449	0,08	0,08	0,27	0,14	0,52	0,76
Volume macroporeux (cm ³ /g)	0,260			0,481	0,259	0,100						
Taux de cendres (%)	6,6-12	5,1		6,1	1,7							
Taux C (%)	86,8-93,4	93,4	94,6	89,7	90,3	88,4						
Taux H (%)	0,1-0,18	0,13		0,3	1,1							
Taux N (%)	0,11-0,8	0,05		0,2	1,6	0,7						
Taux S (%)	0,65											
Taux O (%)	1-10,87	1,25	5,4	9,8	6,9	6,2-8,7						
Point de charge nulle	7,33-9,34	9,27	8,6-9,5	12,1	7,5	6,9	10,4	8,9	8,5	7,8	6,2	4,8
Groupes basiques (μmol/g)	397-1110	270	684	1285	399	223	554	690	267	460	818	340
Groupes acides (μmol/g)	200-420	90	276	271	460	565	448	803	295	1204	1820	2304

a : Al-Degs et al., 2000a ; Chen et Ni, 2017 ; Ersan et al., 2016 ; Karanfil et Dastgheib, 2004 ; Karanfil et Kilduff, 1999a ; Morlay et Joly, 2009 ; Rivera-Utrilla et Sánchez-Polo, 2002 ; Sotelo et al., 2012 ; Valdés et al., 2002 ; Wibowo et al., 2007 ; Zhi et Liu, 2016 / **b** : Zhi et Liu, 2016 / **c** : Karanfil et Kilduff, 1999a ; Wang et al., 2005 / **d** : Bautista-Toledo et al., 2005 / **e** : Cheng et al., 2005 ; Ersan et al., 2016 / **f** : Alves et al., 2018

I : Base minérale (houille ou anthracite) / **II** : Base végétale / **III** : Tourbe

Chapitre 2

Les groupements oxygénés (acides carboxyliques, phénols, lactones, quinones, etc.) sont des groupements accepteurs d'électrons, qui ont pour effet principal de casser l'aromaticité de la structure de graphène par la localisation des électrons, rendant ainsi la structure déficiente en électrons (Mattson et al., 1969). L'adsorption du phénol a majoritairement lieu grâce aux interactions π - π avec les noyaux aromatiques du graphène et l'oxydation de la surface défavorise son adsorption (Coughlin et Ezra, 1968).

Même s'il n'existe pas de consensus sur les groupements fonctionnels à l'origine de la basicité des charbons actifs (Montes-Morán et al., 2004), certains groupements sont supposés rendre la surface du charbon basique. Premièrement, les électrons π du système aromatique de la structure de type graphène donnent à la surface un caractère basique grâce à la délocalisation des électrons aromatiques (L. Li et al., 2002a). De plus, il a été supposé que la présence de chromènes (C_9H_8O) rendait la surface basique par la délocalisation des électrons et le concept de « base de Lewis » (Al-Degs et al., 2000). De même, les groupements de type pyrone ($C_5H_4O_2$) (Li et al., 2002 ; Menendez et al., 1999), dicétone ($2 \times RCOR_1$), quinone ($C_6H_4O_2$) et les groupes contenant de l'azote sont supposés participer à la basicité (Montes-Morán et al., 2004).

De par la présence de ces groupements fonctionnels divers, dont la charge dépend du pH du milieu, la surface d'un charbon a un caractère amphotère (qui agit à la fois comme un acide et une base selon le pH). Cette propriété est représentée par le point de charge nulle, qui est le pH auquel la charge de surface est majoritairement nulle. Le point de charge nulle permet de déterminer la charge électrostatique globale de la surface d'un charbon et donc son caractère acide ou basique. Au-dessus de ce pH, la charge de surface est globalement négative, au-dessous, elle est globalement positive. La plupart des charbons commercialisés ont un point de charge nulle compris entre 7 et 11 (Tableau 8).

b) Influence des groupements de surface sur l'adsorption des MPO

La distance de pénétration d'une particule de charbon actif dépend de sa chimie de surface. En effet, il existe une forte corrélation entre la distance de pénétration et la teneur en oxygène du charbon, ainsi que la teneur en groupes fonctionnels basiques. Elle augmente quand la teneur en composés hydrophiles diminue. Cette corrélation est plus ou moins forte selon la polarité de l'adsorbat (Matsui et al., 2015).

Chapitre 2

Lorsque la concentration en groupements acides augmente, il en va de même pour la polarité de la surface du charbon (Karanfil et Kilduff, 1999). De nombreuses études ont montré que la présence d'oxygène ou de groupements acides altère l'adsorption des composés organiques (Kaneko et al., 1989 ; Karanfil et Kilduff, 1999 ; Li et al., 2002), que ce soit des composés hydrophiles ou hydrophobes (Quinlivan et al., 2005a). Néanmoins, la surface doit être suffisamment polaire pour permettre le mouillage du charbon et donc son utilisation pour le traitement de l'eau. Selon Li et al. (2002) et Quinlivan et al. (2005), la concentration en groupements oxygénés et azotés à la surface ne doit pas excéder 2 à 3 mmol/g pour permettre une adsorption convenable. En effet, la polarité de la surface provoque l'attraction des composés polaires comme l'eau et donc la formation d'amas de molécules au niveau de la surface des pores, provoquant leur blocage. Tennant et Mazyck (2007) ont confirmé par leur étude que l'acidité de surface du charbon peut défavoriser l'adsorption de petites molécules non polaires telles que le MIB. La présence de charges électrostatiques à la surface du charbon va conduire à des interactions électrostatiques attractives ou répulsives avec les composés chargés présents dans l'eau à traiter (MOD, MPO, ions inorganiques) (Newcombe, 1994a).

2.2.3. Influence de la MOD sur l'adsorption des MPO

2.2.3.1. Description et adsorption de la MOD

La MOD des eaux résiduaires urbaines est un ensemble complexe et hétérogène de molécules organiques. Les principales macromolécules organiques retrouvées dans les eaux usées sont des biopolymères, des substances humiques et fulviques, des fragments de ces macromolécules et des molécules plus petites telles que des composés acides et neutres à faible masse moléculaire. de Ridder et al. (2011) ont caractérisé une eau de surface et une eau usée et ont montré que l'eau usée contenait moins de substances humiques (47 contre 67 % du carbone organique total) et plus de composés neutres à faible poids moléculaire (20 contre 11 %) et de biopolymères (5 contre 1 %) que l'eau de surface. Pernet-Coudrier et al. (2008) ont montré que l'effluent de la STEU de Seine-Aval (Achères, SIAAP) était composé à 35 % de composés organiques hydrophobes, 20 % de composés transphiliques et 45 % de composés hydrophiles. La MOD urbaine apparaît plus hydrophile que celle des eaux de surfaces généralement composée à 60-80 % de composés hydrophiles, 10-30 % de composés transphiliques et 8-15 % de composés hydrophobes (Croué, 2004 ; Violleau, 1999).

Newcombe (1994) a établi une corrélation forte entre le volume de mésopores et la capacité d'adsorption de la MOD à la surface d'un charbon actif, sous des conditions où les interactions

Chapitre 2

électrostatiques entre la MOD en solution et celle adsorbée peuvent être négligées. Cependant, à pH 7, où les interactions électrostatiques sont très fortes, la capacité d'adsorption est beaucoup plus faible et n'est plus liée au volume de mésopores. Newcombe et al. (1997) ont fractionné la MOD afin d'évaluer son adsorption selon les différentes tailles de molécules. Leur étude a montré que l'adsorption de la plus petite fraction de la MOD (< 500 Da) se fait principalement dans les micropores primaires ($< 0,8$ nm) et dans les micropores secondaires (0,8-2 nm). La MOD de haute masse moléculaire ($> 30\,000$ Da) quant à elle s'adsorbe principalement dans les mésopores. Les charbons comprenant majoritairement des micropores sont ainsi plus affectés par la MOD de faible masse moléculaire, et les charbons comprenant majoritairement des mésopores sont plus affectés par la MOD de plus haute masse moléculaire (Newcombe et al., 2002b).

2.2.3.2. Influence sur l'adsorption des MPO

La MOD présente dans les effluents de STEU est très hétérogène et en quantité beaucoup plus importante que les MPO (de l'ordre du mg/L contre $\mu\text{g/L}$ ou ng/L pour les MPO). L'abattement de ces derniers présente donc de grandes variations en fonction de la présence et de la nature de la MOD, impliquant des mécanismes de compétition différents et menant à un abattement des MPO variable (Margot et al., 2013b). Newcombe et al. (2002) ont montré que la compétition avec la MOD se produit selon deux mécanismes principaux (Figure 16) :

- Compétition directe – La MOD de taille et propriétés chimiques similaires aux composés cibles s'adsorbe sur les sites du charbon. La nature de la MOD présente dans l'effluent à traiter a donc une grande influence sur l'adsorption des MPO (de Ridder et al., 2011).
- Blocage des pores – La MOD de plus grande taille s'adsorbe près de l'ouverture des pores, entraînant leur blocage et empêchant l'adsorption des composés cibles (Li et al., 2003a ; Quinlivan et al., 2005a). Plus la particule de charbon sera de faible taille, moins le phénomène de blocage de pore aura d'influence sur la capacité d'adsorption car le volume de pores bloqué est d'autant plus faible que la particule est petite.

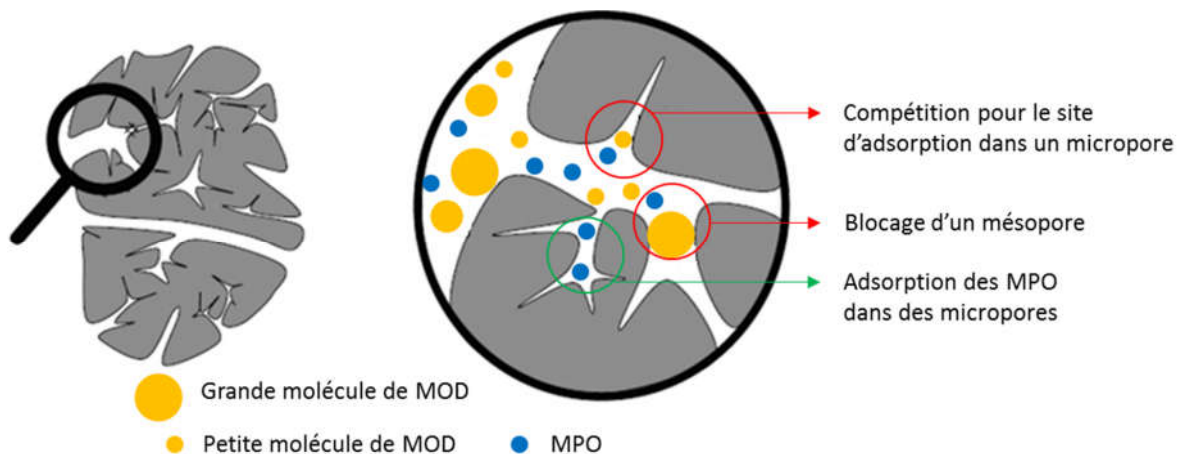


Figure 16. Schéma illustrant la compétition pour les sites d'adsorptions et le blocage des pores lors de l'adsorption de MPO sur un charbon actif en présence de MOD. Adapté de Merle (2009).

de Ridder et al. (2011) ont mis en contact des CAG avec un effluent de STEU et de l'eau de surface. Dans les deux cas, les auteurs ont observé une réduction d'environ 25% de la surface spécifique et d'environ 40% des indices d'iode et de bleu de méthylène par rapport à un CAG neuf. D'après leur étude, ce sont les substances humiques et les biopolymères qui s'adsorbent à la surface du charbon et bloquent les pores. L'élimination des MPO a diminué de 10 à 50 % lorsque le CAG était en contact avec un effluent urbain par rapport à de l'eau de surface. Selon Bonvin et al. (2016), l'eau à traiter après traitement biologique par boues activées contient au moins 20 % de composés dont la masse molaire est inférieure à 350 Da pouvant entrer en compétition directe avec les MPO, et 20 % de biopolymères de masse molaire très élevée (> 30 000 Da) qui vont provoquer un blocage des pores. Quinlivan et al. (2005) ont montré que si la valeur haute de la distribution de taille de pore de l'adsorbant correspond à la gamme de pore dans laquelle les MPO s'adsorbent, alors le blocage par la MOD qui s'effectuera sur ces pores défavorisera fortement leur adsorption. Pour éviter ce blocage, la gamme de pores doit s'étendre à environ 2 fois la taille du composé cible. Un charbon possédant plusieurs gammes de tailles de pores permet de minimiser la compétition, la MOD bloquant principalement les mésopores et les micropores secondaires et laissant ainsi les MPO accéder aux micropores primaires (Newcombe et al., 2002b). Zietzschmann et al. (2014b) ont fractionné par nanofiltration un effluent de STEU et ont montré que l'adsorption de MPO était réduite en présence du perméat (i.e. petites molécules de MOD) par rapport à l'effluent original, tandis qu'en présence du rétentat (i.e. absences de petites molécules de MOD) l'adsorption augmentait (Figure 17). La fraction la plus petite de la MOD présente dans le perméat peut s'adsorber sur les mêmes sites que les MPO, contrairement à la fraction du rétentat, ce qui défavorise leur adsorption. Les auteurs ont

avancé que le principal effet négatif de la MOD sur l'adsorption des MPO est donc la compétition pour les sites d'adsorption.

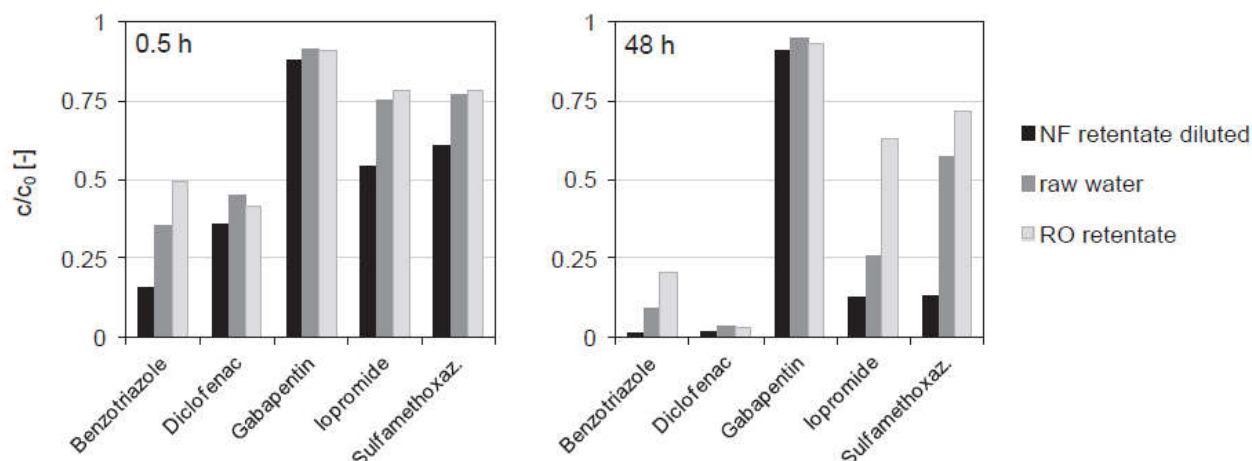


Figure 17. Abattements relatifs de 5 MPO après 0,5 et 48 h de contact avec du CAP (20 mg/L) dans trois matrices différentes (Zietzschmann et al., 2014b).

Newcombe (1994) a montré l'importance des interactions électrostatiques sur l'adsorption de la MOD à la surface du charbon, et plus particulièrement des acides humiques et fulviques qui se comportent comme des polyélectrolytes en solution. Au pH de l'effluent – compris généralement entre 7,6 et 8 pour un effluent comme celui de la STEU de Seine-Centre (source SIAAP) – la charge de la MOD est majoritairement négative du fait des groupements acides carboxyliques ou phénoliques. Cette charge négative va provoquer des interactions électrostatiques avec la surface du charbon mais aussi avec les autres composés présents dans l'effluent. L'adsorption de la MOD va être favorisée dans le cas d'un charbon chargé positivement, et défavorisée dans le cas d'un charbon chargé négativement. Les répulsions électrostatiques entre la MOD en solution et celle adsorbée peut aussi défavoriser et donc limiter son adsorption à la surface du charbon. Ce phénomène est d'autant plus marqué au fur et à mesure que la concentration en MOD adsorbée augmente (Newcombe et Drikas, 1997). L'augmentation de la charge négative nette de la surface du charbon suite à l'adsorption de la MOD entraîne la répulsion de toutes les substances chargées négativement comme certains composés pharmaceutiques et donc la diminution de leur adsorption (Margot et al., 2013b). Le phénomène inverse se produit pour les MPO chargés positivement. La MOD adsorbée peut ainsi diminuer ou bien augmenter l'affinité du charbon pour les composés cibles en modifiant les propriétés de surface par enrobage. Alves et al. (2018) ont observé qu'en présence d'eau usée la chimie de surface avait plus

Chapitre 2

d'influence que les propriétés texturales sur l'adsorption des MPO, et ce en raison de la modification de la chimie de surface par adsorption de la MOD des 6 CA μ G étudiés.

La force ionique de la solution est également un paramètre qui peut influencer l'adsorption de la MOD et des MPO sur le charbon. Une augmentation de la force ionique réduit les attractions électrostatiques ce qui défavorise l'adsorption des molécules dépendantes de ces attractions, mais réduit aussi les répulsions électrostatiques ce qui peut favoriser l'adsorption des molécules qui subissaient ces répulsions (Newcombe et Drikas, 1997b). La présence de certains ions inorganiques tels que le calcium (Ca^{2+}) et le magnésium (Mg^{2+}) peut aussi modifier les interactions électrostatiques entre le charbon, la MOD et les MPO (F. Li et al., 2002), similairement à ce qui a été observé pour les membranes (Bellona et Drewes, 2005), mais aussi favoriser l'adsorption de la MOD à travers l'établissement de ponts cations (Arnarson et Keil, 2000).

Dans la majorité des études abordant l'influence de la MOD sur l'adsorption des MPO, la possibilité d'interactions en solution entre les MPO et la MOD n'est pas évoquée ainsi que leur influence sur l'élimination des MPO. De nombreuses études ont été réalisées sur l'influence de la MOD sur le rejet des MPO par filtration membranaire. Outre la modification des propriétés de surface des membranes, le colmatage par la MOD peut favoriser la rétention des MPO à travers leur adsorption sur les cakes de MOD formés (Bellona et al., 2004). Des interactions en solution ont aussi été observées entre des MPO et la MOD, menant à une augmentation de la rétention des MPO par les membranes (Majewska-Nowak et al., 2002 ; Tödtheide et al., 1997). Plusieurs études ont aussi démontré que ces interactions avaient une influence sur la rétention dans le sol des pesticides et leur transfert vers les nappes phréatiques et les rivières (Caupos et al., 2015 ; Ilani et al., 2005 ; Lee et al., 2003), mais peu de données sont disponibles pour d'autres familles de composés tel que les résidus pharmaceutiques. Les interactions avec la MOD observées dans les études précédemment mentionnées sont de natures variées (électrostatique, hydrophobiques, liaisons hydrogènes) et vont dépendre de la nature de la MOD et des MPO. L'influence de ces interactions en phase dissoute sur l'adsorption sur charbon actif des MPO est en revanche très peu documentée, notamment en eaux usées. Jin et al. (2018) ont démontré que des composés zwitterioniques pouvaient interagir en phase dissoute avec des acides humiques, être adsorbés sur du charbon actif mais aussi interagir avec les acides humiques adsorbés. La présence d'acides humiques a ainsi augmenté l'abattement de la tétracycline et de la ciprofloxacine grâce à des interactions avec les acides humiques qui ont piégés ces deux molécules. Cependant, ces interactions entre les MPO et la MOD ont été observées dans des conditions spécifiques (faible dose

Chapitre 2

de charbon actif et concentrations très élevées en MOD et MPO) qui ne sont pas représentatives des conditions réelles rencontrées dans les usines de production d'eau potable ou en STEU.

2.2.4. Influence des propriétés des MPO sur leur adsorption

En plus des caractéristiques du charbon actif, les propriétés physico-chimiques des MPO influencent fortement leur adsorption. Selon Margot et al. (2013), la qualité de l'eau ou encore les propriétés des MPO sont les variables les plus importantes dans l'élimination des MPO par adsorption sur charbon actif, bien au-delà de la nature du charbon utilisé. L'hydrophobicité, la polarité, la charge des MPO sont reconnues comme paramètres très importants pour l'adsorption des MPO (de Ridder et al., 2011 ; Delgado et al., 2012 ; Margot et al., 2013).

2.2.4.1. Taille et géométrie

La taille d'une molécule va avoir une influence sur sa diffusion à l'intérieur des pores du charbon actif et sur les sites d'adsorption auxquels elle peut accéder. Plusieurs propriétés peuvent être employées pour traduire la taille d'une molécule. La masse molaire est la propriété la plus souvent utilisée, une augmentation de la masse molaire traduisant une augmentation du nombre d'atomes dans une molécule et donc de sa taille. Alves et al. (2018) ont trouvé qu'en présence d'effluent de STEU, la diminution de la masse molaire des MPO négativement chargés favorisait leur adsorption. Si cette relation est valable pour les molécules organiques usuelles composées d'atomes d'hydrogène, d'azote, de carbone et d'oxygène, elle n'est pas adaptée pour des molécules comprenant des atomes plus lourds et exerçant de plus forts encombrements stériques, comme les atomes de brome (ex. retardateurs de flamme) ou les atomes d'iode (ex. agents de contrastes). La masse molaire a aussi l'inconvénient de ne pas pouvoir décrire la structure tridimensionnelle d'une molécule contrairement au volume de van der Waals qui rend compte de l'espace occupé en 3 dimensions par le nuage électronique d'une molécule. L'aire de projection minimale d'une molécule est dérivée du volume de van der Waals et correspond à la surface minimale projetée par une molécule (Figure 18). Cette propriété semble particulièrement intéressante dans le cadre du processus d'adsorption car elle permet d'évaluer si une molécule a accès ou non à certains micropores en fonction de leur aire d'ouverture, mais aucune étude n'en fait mention.

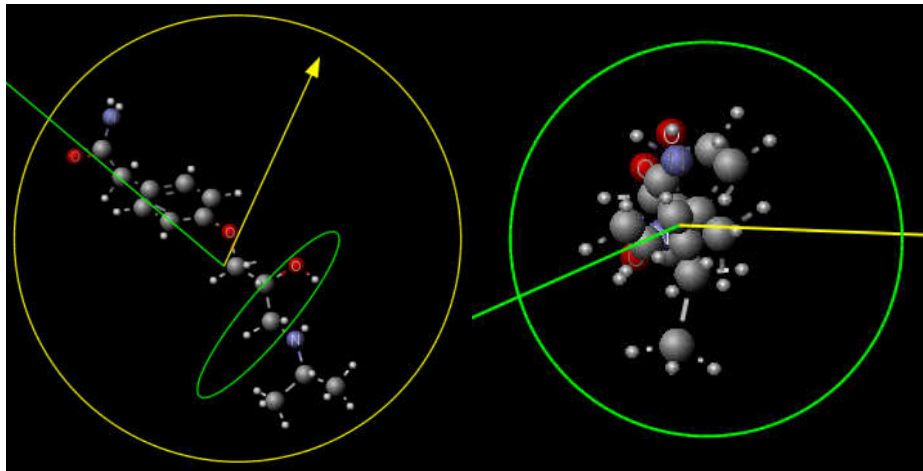


Figure 18. Illustrations de l'aire de projection maximale (à gauche, cercle jaune, 131 Å²) et minimale (à droite, cercle vert, 41 Å²) de l'aténolol (illustrations obtenues avec le logiciel MarvinSketch).

La planéité d'une molécule a une influence sur sa diffusion dans les pores du charbon. La présence de MOD ne va pas gêner de la même façon l'adsorption de molécules de structures différentes. Par exemple, l'accès aux pores du TCE (trichloroéthylène), molécule plane, est possible car il peut passer dans l'espace restreint entre la MOD qui bloque l'entrée et le pore, alors que le MTBE (méthyl tert-butyl éther), molécule tétraédrique et donc plus volumineuse, a un accès beaucoup plus difficile. L'adsorption du TCE est donc plus élevée que celle du MTBE (Quinlivan et al., 2005a).

2.2.4.2. Charge

En fonction du pH de l'eau, un soluté peut se dissocier ou se protoner et être chargé. La constante d'acidité (pK_a) représente le pH pour lequel 50 % du soluté est dissocié ou protoné. Lorsque le pH est différent de 2 unité du pK_a , plus de 99 % du soluté est dissocié ou protoné selon l'équation d'Henderson-Hasselbalch (Equation 2.6) :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \quad (2.6)$$

avec $[AH]$ la concentration en solution de soluté protoné et $[A^-]$ la concentration en solution de soluté dissocié. Pour les bases, ces deux termes peuvent être remplacés par $[AH^+]$ et $[A]$, respectivement.

La charge des MPO a une grande influence sur leur adsorption. Moreno-Castilla (2004) a montré que l'adsorption du phénol était réduite de 47 % à pH 12 par rapport à pH 2 en raison d'interactions électrostatiques répulsives car le phénol ($pK_a = 9.95$) et le charbon actif sont négativement chargés à

Chapitre 2

pH 12. A pH 2, le phénol est neutre et n'est donc pas sujet à des interactions électrostatiques répulsives avec la surface du charbon actif. Les MPO chargés positivement ont une plus forte affinité que les MPO neutres ou chargés négativement en raison de la présence de MOD négativement chargée à la surface du charbon (cf. paragraphe 2.2.3.2.). La plupart des MPO chargés positivement sont éliminés à plus de 80 % par un traitement par charbon actif, indépendamment de leur hydrophobicité ou de leur taille (Mailler et al., 2015b). Alves et al. (2018) ont également observé qu'en absence de MOD, l'adsorption des MPO positivement chargés sur les charbons actifs négativement chargés était supérieure à celle des MPO neutres et négatifs. Les mêmes observations ont été obtenues en présence d'effluent de STEU, les charbons étant chargés négativement car leur point de charge nulle était inférieur au pH de l'effluent. A l'inverse, l'élimination des composés chargés négativement est faible et d'autres propriétés influencent leur adsorption, notamment leur hydrophobicité (Margot et al., 2013b).

2.2.4.3. Hydrophobicité

L'hydrophobicité d'un composé chimique traduit sa capacité à interagir ou non avec les molécules d'eau. Un composé hydrophobe a une capacité limitée à interagir avec l'eau et cherchera à interagir avec d'autres molécules hydrophobes, tandis qu'un composé hydrophile peut interagir avec l'eau à travers l'établissement de liaisons hydrogène ou d'interactions polaires (forces de Keesom) engendrées par sa surface polaire (somme de la polarité de tous les atomes d'une molécule). L'hydrophobicité d'une molécule est usuellement appréciée à travers le $\log K_{ow}$, correspondant au logarithme du rapport des concentrations de la substance étudiée dans l'octanol et dans l'eau. Le $\log D$ est une mesure du $\log K_{ow}$ à un pH donné pour un acide (Equation 2.7) ou une base (Equation 2.8).

$$\log D_{\text{acide}} = \log K_{ow} + \log \left(\frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pKa}}} \right) \quad (2.7)$$

$$\log D_{\text{base}} = \log K_{ow} + \log \left(\frac{1}{1 + 10^{\text{pKa} - \text{pH}}} \right) \quad (2.8)$$

La présence de groupement chimiques donneurs (amines, alcools, thiols) ou accepteurs de liaisons hydrogènes (hétéroatomes avec un doublet non-liant comme l'azote, l'oxygène et le fluor) favorise l'établissement de liaisons hydrogène qui augmentent le caractère hydrophile d'un soluté et réduisent son adsorption (L. Li et al., 2002a). Des liaisons hydrogène peuvent aussi s'établir avec la MOD adsorbée sur le charbon actif et les groupements à la surface du charbon actif et ainsi favoriser

Chapitre 2

l'adsorption des MPO. L'adsorption de solutés polaires est énergétiquement moins favorable que l'adsorption de composés apolaires. En effet, les solutés polaires ont des liaisons soluté-solvant plus fortes, et ce pour tout type de charbon (i.e. issus de différentes activations et possédant différents groupements de surface) ce qui va défavoriser leur adsorption (L. Li et al., 2002a).

De manière générale, les composés hydrophobes ont une plus grande affinité avec le charbon actif que les composés hydrophiles. Le log D est un bon indicateur pour estimer l'adsorption des MPO neutres, contrairement aux MPO chargés dont l'adsorption va dépendre des interactions électrostatiques avec la MOD adsorbée et la surface du charbon (Kovalova et al., 2013b). de Ridder et al. (2010) ont étudié en présence d'eau ultra-pure l'adsorption sur CAG de MPO neutres aliphatiques et aromatiques avec ou sans groupements donneurs/accepteurs de liaisons hydrogène. Des corrélations positives entre l'adsorption des MPO et leur hydrophobicité ont été obtenues pour chacun des 4 groupes de MPO. Pour les MPO hydrophobes ($\log D > 3$), leur structure n'a pas d'influence sur leur adsorption. Pour les MPO plus hydrophiles ($\log D < 3$), la présence de cycles aromatiques favorise l'adsorption à travers l'établissement de liaisons π - π avec les cycles aromatiques à la surface du charbon. La présence de groupements donneurs/accepteurs de liaisons hydrogènes favorise aussi l'adsorption grâce aux liaisons formées avec les groupements de surface du charbon actif. Kovalova et al. (2013) ont observé sur un effluent de STEU une augmentation de l'adsorption sur CAP des MPO neutres lorsque leur hydrophobicité augmente.

2.2.5. Conclusion de la synthèse bibliographique

L'adsorption sur charbon actif est un processus complexe résultant de différents mécanismes physiques et chimiques et dépendant à la fois des propriétés du charbon employé, des MPO à éliminer et de la qualité de l'eau à traiter. Dans la plupart des études de la littérature, chaque propriété est très cloisonnée alors qu'il est nécessaire de considérer toutes les propriétés du charbon, des MPO et de la MOD en parallèle.

Les MPO possèdent des tailles et des structures variées, ce qui détermine la taille des pores dans lesquels ils peuvent s'adsorber. Il est donc préférable d'utiliser un charbon actif avec une large gamme de micropores pour garantir l'adsorption de tous les MPO. Si les MPO s'adsorbent préférentiellement dans les micropores des charbons actifs, les mésopores jouent un rôle clef dans la diffusion des MPO vers ces micropores. Les mésopores permettent aussi de répartir l'adsorption des fractions les plus grandes de la MOD et d'éviter un blocage trop important des micropores. Un charbon idéal pour une application en traitement des eaux usées doit donc être à la fois mésoporeux et microporeux avec une large gamme de tailles de pores, mais le ratio mésopores/micropores idéal n'est pas connu et doit probablement dépendre de la quantité de MOD présente dans l'effluent ainsi que de la taille des molécules de MOD. De plus, l'influence de la surface spécifique sur l'adsorption des MPO n'est pas claire, plusieurs études affichant des résultats contraires.

La chimie de surface joue un rôle important dans l'adsorption des MPO chargés, tandis que pour les composés neutres l'hydrophobicité semble diriger leur adsorption. Un charbon acide va défavoriser l'adsorption de la MOD négativement chargée au pH des eaux usées et des MPO négatifs et favoriser l'adsorption des MPO positifs. Un charbon basique va quant à lui favoriser l'adsorption de la MOD qui va modifier la chimie de surface du charbon et favoriser l'adsorption des MPO chargés positivement. L'emploi d'un charbon actif neutre semble donc préférable pour ne pas défavoriser l'adsorption des MPO négatifs.

Certaines études présentées dans la littérature ont été réalisées avec de l'eau ultra-pure (de Ridder et al., 2010 ; Li et al., 2002), les résultats obtenus pourraient donc ne pas être transférables en présence de MOD. D'autres études ont été menées avec un nombre restreint de MPO ($n < 5$) (Quinlivan et al., 2005 ; Zietzschmann et al., 2014b), et les conclusions tirées pourraient ne pas être valables pour d'autres MPO possédant des propriétés physico-chimiques différentes. De plus, la majorité des études de la littérature ont été réalisées en laboratoire dans des conditions éloignées des conditions

Chapitre 2

opérationnelles des ouvrages de traitement industriels. Seul un nombre restreint d'études s'intéressant au processus d'adsorption ont été réalisées sur des ouvrages de traitement avancé (Kovalova et al., 2013b ; Mailler et al., 2015b ; Margot et al., 2013b). Enfin, l'influence des interactions en solution entre les MPO et la MOD sur l'adsorption des MPO doit être examinée.

L'objectif des deux études présentées dans la troisième partie de ce chapitre est de répondre aux interrogations issues de cette synthèse bibliographique (rapport idéal micropores/mésopores pour une application en traitement des eaux usées, influence de la surface BET, interactions MPO-MOD) et de vérifier que certains résultats obtenus dans la littérature (ex. influence de la charge et de l'hydrophobicité des MPO, influence de la chimie de surface du charbon) sont valables en présence d'un effluent de STEU réel et pour un nombre plus élevé de MPO ($n > 20$) et de charbons actifs.

La première étude porte sur la caractérisation des propriétés chimiques, physiques et texturales de 7 nouveaux CA μ G. L'objectif est de déterminer à travers une analyse statistique lesquelles de ces propriétés ont une influence sur l'adsorption de plus d'une vingtaine de MPO en présence de MOD issue d'un effluent réel de STEU. L'influence des propriétés des MPO est aussi étudiée en parallèle. Un suivi de l'UV₂₅₄ est mené lors de tests d'adsorption en colonne en mode continu, afin d'évaluer le comportement des 7 CA μ G dans des conditions proches de celles rencontrées sur un procédé de type CarboPlus®.

La seconde étude s'intéresse à l'influence de la MOD sur l'adsorption des MPO. Une première partie a consisté en une interprétation approfondie de résultats obtenus lors d'une précédente thèse (Soares Pereira-Derome, 2016) à partir de pseudo-isothermes d'adsorption réalisées en absence et en présence d'effluent de STEU. Des expériences complémentaires ont été réalisées pour mettre en évidence la présence d'interactions en solution entre la MOD et les MPO, et leur influence sur les processus d'adsorption.

2.3. Influence of the properties of 7 micro-grain activated carbons on organic micropollutants removal from wastewater effluent

Ronan Guilloso¹, Julien Le Roux¹, Romain Mailler², Catherine Morlay³, Emmanuelle Vulliet⁴, Fabrice Nauleau⁵, Vincent Rocher², Johnny Gasperi¹

¹ Ecole des Ponts ParisTech, Université Paris-Est Créteil, AgroParisTech, Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, UMR MA 102, Créteil, France

² Service public de l'assainissement francilien (SIAAP), Direction Innovation et Environnement, Colombes, France

³ Université de Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA-Lyon, MATEIS, UMR 5510, Villeurbanne, France

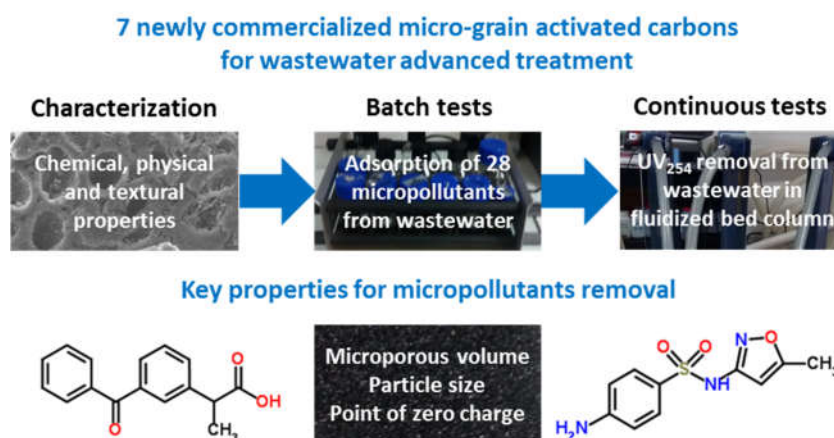
⁴ Université de Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, Villeurbanne, France

⁵ Saur, Direction de la Recherche et du Développement, Maurepas, France

Highlights

- 7 commercial μ GACs for advanced wastewater treatment were characterized and tested
- A percentage of microporous volume higher than 65% reduced OMPs adsorption
- The removal of several OMPs was correlated with μ GACs surface chemistry properties
- OMPs charge, hydrophobicity and minimal projection area influenced their adsorption
- The μ GACs particle size had an impact on UV₂₅₄ removal in continuous column tests

Graphical abstract



Abstract

Most studies dedicated to organic micropollutants (OMPs) removal from wastewater effluents by adsorption onto activated carbon (AC) only consider a few conventional AC properties. The link between OMPs removal and these properties is often missing, which limits the understanding of the adsorption process and the interpretation of the results. The chemical, physical and textural properties of seven newly commercialized micro-grain activated carbons (μ GACs) were determined to assess their influence on the removal of 28 OMPs. Conventional batch tests with wastewater effluent showed that a high percentage of microporous volume ($> 65\%$) was detrimental for the removal of 10 OMPs, probably due to a higher blockage of micropores by dissolved organic matter (DOM). The removal of 5 OMPs was correlated with μ GACs surface chemistry properties which were modified by DOM adsorption. A combination of OMPs properties including their charge, hydrophobicity and minimal projection area could explain their removal. Correlations were found between the removal of several OMPs and UV_{254} and dissolved organic carbon, suggesting that DOM and OMPs interacted with each other or followed similar adsorption mechanisms. A decrease in μ GACs particle size had a positive impact on UV_{254} removal under continuous-flow conditions in columns representative of a large-scale pilot due to better expansion.

Keywords

Wastewater advanced treatment; Organic micropollutants; Adsorption; Micro-grain activated carbon.

2.3.1. Introduction

Advanced processes from the drinking water industry have been increasingly transferred to wastewater treatment plants to find an adequate technology for organic micropollutants (OMPs) removal, and activated carbon (AC) adsorption is a promising solution as it is easy to use, flexible and doesn't produce byproducts as compared to oxidation processes (Bui et al., 2016). Two types of ACs are commonly employed for drinking water production and advanced wastewater treatment: powdered activated carbon (PAC) and granular activated carbon (GAC). PAC, with particle sizes smaller than $100\ \mu\text{m}$, can be used in conventional processes (Streicher et al., 2016) or in contact reactors followed by a separation step (i.e. membrane filtration or coagulation/flocculation) (Mailler et al., 2015a; Margot et al., 2013a). GAC, with particle sizes higher than $800\ \mu\text{m}$, is used in fixed bed filters (Benstoem et al., 2017; Ek et al., 2014; Paredes et al., 2016). Emerging types of ACs have been

studied in recent years, such as micro-grain activated carbon (μ GAC) with a particle size ranging from 100 to 800 μm (Alves et al., 2018; Guillosoy et al., 2019; Mailler et al., 2016a). μ GACs have the advantages of being regenerable like GACs and easily fluidized like PACs but without the need of a separation step. The properties of μ GACs are however poorly documented, especially in conjunction with their performances in terms of OMPs removal.

The adsorption of OMPs onto AC is a complex process that depends on many factors, including the chemical, physical and textural characteristics of the AC. These characteristics include particle density and size, surface area, pores sizes, pore volume distribution (micro-, meso- or macropores) and the presence of surface functional groups. Raposo et al. (2009) studied the adsorption of methylene blue on 3 GACs with 5 different particle sizes and found a decrease in methylene blue adsorption with an increase in particle size. The decrease in particle size allows, for an identical activated carbon mass, an increase of the available external surface area and thus facilitates the access to adsorption sites for OMPs. The particle size also influences AC expansion in fluidized bed reactors. An excessive expansion can lead to mass loss whereas an insufficient expansion increases the energy consumption and decreases the mass transfer (Bello et al., 2017).

The adsorption capacity depends on both textural and chemical characteristics of the AC. Mailler et al. (2016b) observed that the efficiency of 4 PACs was linked to their specific surface (Brunauer-Emmett-Teller, BET) which could be estimated from bulk density measurement. Contrarily, Benstoem and Pinnekamp (2017) showed that the BET surface was not correlated with the removal of 3 OMPs by 5 GACs. The iodine number and the methylene blue number were not correlated with the removal of OMPs, but a good correlation was observed with the apparent density. Moreover, Zietzschmann et al. (2014a) found that the BET surface and the iodine number of 8 PACs were not correlated with the removal of 7 OMPs. The pore size and the pore volume distributions of the AC also have an impact since the adsorption energy value is related to the pore size relatively to the size of the adsorbate (Hsieh and Teng, 2000b). OMPs are preferentially adsorbed onto high-energy adsorption sites which are primarily located in the smallest pores accessible (Quinlivan et al., 2005b). The average micropore size is a key parameter for OMPs removal because the largest OMPs can be subjected to size exclusion from the narrowest micropores (L. Li et al., 2002b; Yu et al., 2012). Alves et al. (2018) studied the removal of 23 pharmaceuticals onto 6 μ GACs and found that their textural properties played the most important role in the adsorption process in ultrapure water. The mesoporous volume was better correlated with OMPs removal than the microporous volume. Some

Chapitre 2

authors observed that a low mesoporous volume is problematic for OMPs adsorption because of a possible pore blockage in the presence of DOM which is preferentially adsorbed onto mesopores and large micropores (Li et al., 2003b; Newcombe et al., 2002b). Mesopores play a key role by adsorbing DOM and preventing micropores blockage which would further limit OMPs removal.

The surface chemistry of ACs (i.e. the presence of heteroatoms) leads to the presence of acidic and/or basic functional groups which may influence OMPs adsorption (Karanfil et al., 1996; L. Li et al., 2002b). The AC surface can be charged due to protonation or deprotonation of these functional groups, and the point of zero charge (pH_{pzc}) is defined as the pH value of the solution required to give a zero net surface charge. It is an important parameter controlling the electrostatic interactions between DOM, OMPs and the AC (Newcombe, 1994b; Yu et al., 2012). Alves et al. (2018) observed that in the presence of wastewater effluent, the surface chemistry of μGACs had more influence than textural properties due to the adsorption of DOM which modified μGACs surface chemistry. The presence of acidic functional groups (e.g. carboxylic acids, phenols, lactones) can also lead to the formation of water molecule clusters that can cause pore blockage and consequently prevent OMPs removal (Delgado et al., 2014; L. Li et al., 2002b; Quinlivan et al., 2005b).

Many studies have been carried out about the characterization of AC and the influence of their characteristics on the adsorption of OMPs, but most of the time only a limited number of OMPs were studied, or experimental conditions were far from those of wastewater treatment facilities (e.g. in deionized/ultra-pure water). On the other hand, studies have been conducted in advanced wastewater treatment facilities or in laboratory with real wastewater effluents, but AC characteristics are often lacking which limits the interpretation of the results.

The aim of this study was to fully characterize seven newly commercialized μGACs and to assess the influence of their properties on OMPs adsorption. First, a large diversity of chemical, physical and textural properties of the μGACs were determined. Then, conventional batch tests were conducted to determine the removal of 28 OMPs from a real wastewater effluent. A statistical analysis was assessed to explore possible correlations existing between the chemical, physical and textural properties of the μGACs and OMPs removal. The properties of OMPs (e.g. charge, hydrophobicity and minimal projection area) were also considered to understand their removal. Finally, column tests were conducted in the laboratory under operative conditions that can be considered as representative of a large-scale pilot (i.e. continuous-flow mode, fluidized bed and similar carbon/flow ratio) to estimate

bed expansion and optimal ascending velocity. Breakthrough curves of UV absorbance at 254 nm (UV_{254}) were obtained for each μ GAC to assess whether simple column tests carried out under operative conditions could be complementary to batch tests as an operational tool.

2.3.2. Materials and methods

2.3.2.1. μ GACs

The seven μ GACs were activated or reactivated by steam. Three μ GACs were regenerated: ReSorb MC (RS, Jacobi) regenerated from AquaSorb 630 (AS-6, from aggregated mineral base, Jacobi), Norit REACT 2442 (NR, Cabot) regenerated from Norit GAC 2442 (NG, from re-aggregated coal, Cabot) and CycleCarb 305 (CC, from bituminous coal, Calgon Carbon) also produced from a regenerated AC. The other μ GACs studied were PC 1000 300 (PC, from vegetal material, DaCarb) and AquaSorb 2000 (AS-2, from bituminous coal, Jacobi). μ GACs were dried for 24 h at 105 °C prior to each experiment.

2.3.2.2. μ GACs chemical, physical and textural characterization

The physical, textural and chemical properties commonly described in the literature for AC and determined in this study are listed in Annexe 4 along with the method used and the theory or model applied for calculations. Nitrogen at 77.4 K adsorption – desorption isotherms were obtained to examine textural properties. Tube tests measurements and helium pycnometry were performed to determine the apparent density and the density, respectively. Elemental analysis was performed to evaluate the carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, oxygen and ash contents. Mass titration was used to measure pH_{pzc} , and Boehm titration allowed the quantification of total basic and total acidic groups. The particle size distribution was determined using a sieve shaker (AS 200 digit, Retsch) with 8 sieves (800, 630, 500, 400, 315, 160, 100 and < 100 μ m). 200 g of μ GAC sample (100 g for PC 1000 300 and AS-2 because of a lack of sample) were shaken for 10 min and the mass retained by each sieve was weighed and the intercept for 50% of the cumulative mass (d_{50}) was calculated. More information about the methods and experimental details are available in the supplementary information (Annexe 5).

The methylene blue number, defined as the amount of methylene blue (MB) adsorbed on a porous material, is a common indicator to evaluate the adsorptive capacity of an AC for OMPs with a close

Chapitre 2

molecular size (Lussier et al., 1994; Raposo et al., 2009). 0.5 L of 400 mg/L MB solution (VWR) was placed in a beaker with 0.625 g of activated carbon at room temperature and under controlled stirring on a jar test bench. The experiment was stopped when the adsorption equilibrium was reached for each μ GAC (UV₂₅₄ removal variation < 1%) and the samples were then filtered on a 0.45 μ m PVDF filter before analysis. A second experiment was conducted with similar operational conditions and the same particle size for all μ GACs (crushed and sieved between 50 and 63 μ m) to overcome the influence of particle size and evaluate the effect of other characteristics. The contact time was reduced to 30 min (similar contact time to batch tests performed with OMPs) since adsorption kinetics are much faster for PAC than for μ GAC. Residual MB concentrations were determined with UV absorbance at 254 nm (Genesys 10S UV-VIS spectrophotometer, Thermo Scientific) based on a calibration range (0-400 mg/L).

2.3.2.3. Batch tests

Prior to the batch tests, μ GACs were crushed and sieved between 50 and 63 μ m to ensure proper adsorption after 30 min and to avoid the influence of particle size which would have masked the influence of other properties. Nitrified water (secondary wastewater effluent, pH = 7.2, temperature = 19 °C) was sampled before the denitrification stage from the Seine Centre WWTP (Colombes, France) (description in chapter 1). 1.5 L of the nitrified water was placed in a glass bottle with 15 mg of activated carbon (dose of 10 mg/L) at room temperature and under strong stirring (300 rotation per minute) on a stirring table during 30 min. At the end of the experiment, appropriate volumes of samples were homogenized and filtered on 0.7 μ m GF/F glass filters (Whatman) prior to analyses. Dissolved organic carbon (DOC) was analyzed by the certified SIAAP laboratory (NF EN 1484, limit of quantification = 0.3 mgC/L). 28 OMPs (21 pharmaceuticals, 6 pesticides and 1 perfluorinated acid) were analyzed within 48 h at the Institute of Analytical Sciences (ISA – Villeurbanne, France) by liquid chromatography coupled to tandem mass spectroscopy (Vulliet et al., 2011). Information about OMPs physico-chemical characteristics and the analytical procedures used are provided in the supporting information (Annexe 2 and Annexe 3). OMPs removal was calculated following the approach of Choubert et al. (2017), which stated that the uncertainty on OMP concentrations in wastewater generally ranges from 30% to 100% when the measured value is lower than 2.5 to 10 times the limit of quantification (LOQ) of the compound. Therefore, when a compound was quantified at levels above 5 times the LOQ in the nitrified water and above the LOQ after adsorption, the removal was conventionally calculated. When a compound concentration was above 5 times the LOQ in the

Chapitre 2

nitrified water but below the LOQ after adsorption, the removal was estimated using LOQ/2. Removals were not calculated when concentrations in both the nitrified water and after adsorption ranged between the LOQ and 5 times the LOQ. UV₂₅₄ was measured directly after sampling and filtration on 0.45 µm polyvinylidene fluoride filters (Milex[®], Merck) in a 1 cm quartz cuvette using a spectrophotometer (Genesys 10S UV-Vis, Thermo Scientific).

2.3.2.4. Column tests

Continuous-flow column tests were performed at the Seine Centre WWTP. The nitrified water was pumped at a controlled ascending flow (14 L/h) in polyvinyl chloride columns operated in parallel (height = 100 cm, diameter = 4.2 cm, cross section = 13.8 cm², volume = 1380 cm³) (Annexe 6). 115 g of µGAC were introduced to get the same mass per volume of water as in the large-scale pilot studied in previous researches (83.7 kg/m³, CarboPlus[®], Saur) (Mailler et al., 2016a). The fluidized carbon bed height was measured for various ascending water velocities (ranging from 0 to 20 m/h) to determine µGACs bed expansion. Due to excessive expansion in the case of PC µGAC, the ascending water velocity was limited to 10 m/h to avoid carbon mass loss. The results reported in literature show that UV₂₅₄ removal can provide a good estimation of organic matter adsorption and can be used to monitor OMPs removal (Altmann et al., 2016; Mailler et al., 2016a; Zietzschmann et al., 2014a; Ziska et al., 2016). Therefore, the adsorption performances of the 7 µGACs under operative conditions close to those of a full-scale application were evaluated by measuring UV₂₅₄ at the entrance and at the exit of the columns. UV₂₅₄ was first measured every hour (0-8h) then twice a day until the bed equilibrium was reached (UV₂₅₄ removal variation < 1%).

2.3.2.5. Statistical analysis

Data were treated with the R software (R Core Team, 2007) with the *Hmisc* package (E Harrel Jr, 2017) and the *rcorr* function in order to explore for possible correlations between µGACs properties, OMPs removal and column tests results.

2.3.3. Results

2.3.3.1. µGACs characterization

- a) µGACs physical, textural and chemical properties

Chapitre 2

The properties of the 7 μ GACs are summarized in Table 9. The values obtained for the BET surface were lower for CC, RS and NR (748, 527 and 885 m^2/g , respectively) which are regenerated μ GACs, showing as expected that reactivation had a substantial negative impact on ACs textural properties (Han et al., 2014b). The BET surface was positively correlated with both the total porous volume ($r_{\text{Pearson}} = 0.85$, $p\text{-value} = 0.014$), the microporous volume ($r_{\text{Pearson}} = 0.99$, $p\text{-value} < 0.001$), the percentage of microporous volume ($r_{\text{Pearson}} = 0.96$, $p\text{-value} < 0.001$) and negatively correlated with the average pore size ($r_{\text{Pearson}} = -0.95$, $p\text{-value} = 0.001$). As expected, the decrease of the average pore size induces the increase of both the BET surface and the microporous volume value and percentage. As indicated by the shape of the hysteresis loops from nitrogen adsorption-desorption isotherms (Annexe 7), these micro-mesoporous carbons (i.e. microporous + mesoporous volume $> 75\%$) exhibited different pore volume distributions. The microporous, mesoporous and macroporous volumes were similarly distributed for CC, AS-2, NG and NR. On the contrary, PC and AS-2 exhibited a higher microporous and macroporous volume but a lower mesoporous volume. Finally, RS exhibited the lowest microporous volume and the highest macroporous volume.

The ash content ranged from 4.4 to 18.5% and its variation among μ GACs may be due to differences in the nature of the raw materials used. The pH_{pzc} for the studied μ GACs ranged from 8.4 to 11.2. Consequently, the surface of the μ GACs should be globally positively charged at the pH of conventional WWTP effluents (i.e. $\text{pH} \sim 7$ to 8) and electrostatic interactions are thus expected between μ GACs surface, OMPs and DOM, the latter one being negatively charged in those pH conditions (Margot et al., 2013a; Yu et al., 2012). According to the measured pH_{pzc} values, μ GACs exhibited higher concentrations of basic groups than acidic groups (except for AS-2). The pH_{pzc} values of μ GACs were positively correlated with their basic group concentrations ($r_{\text{Pearson}} = 0.81$, $p\text{-value} = 0.027$) and negatively correlated with their acidic group concentrations ($r_{\text{Pearson}} = -0.84$, $p\text{-value} = 0.018$).

μ GACs apparent density was in the range 0.43-0.47 g/cm^3 (except for AS-2 with 0.53 g/cm^3), close to a value reported for a widely used GAC (Filtrisorb 400, 0.43 g/cm^3 , Al-Degs et al. (2000)), and their density was in the range 2.19-2.33 g/cm^3 . Sieving showed that the studied μ GACs have a particle size distribution ranging from 250 to 600 μm except PC (100 to 400 μm) and AS-2 (500 to $> 800 \mu\text{m}$) (Annexe 8).

Chapitre 2

Table 9. Properties of the seven μ GACs. CC = CycleCarb 305, PC = PC 1000 300, AS-2 = AquaSorb 2000, AS-6 = AquaSorb 630, RS = ReSorb MC, NG = Norit GAC 2442 and NR = Norit REACT 2442. *: MB adsorption after 30 min and an identical particle size for all μ GACs (50-63 μ m).

Properties	Micro-grain activated carbon						
	CC	PC	AS-2	AS-6	RS	NG	NR
BET surface (m^2/g)	748	1255	1006	954	527	1012	885
Total porous volume (cm^3/g)	0.33	0.38	0.32	0.37	0.25	0.35	0.33
Microporous volume (cm^3/g)	0.18	0.29	0.24	0.23	0.12	0.25	0.22
Mesoporous volume (cm^3/g)	0.15	0.05	0.03	0.11	0.08	0.09	0.11
Macroporous volume (cm^3/g)	< 0.01	0.03	0.05	0.03	0.06	0.02	< 0.01
Microporous volume (%)	53	79	73	61	46	69	66
Mesoporous volume (%)	46	12	10	30	31	25	34
Macroporous volume (%)	1	9	17	9	23	6	0
Average pore size (nm)	2.8	1.9	2.0	2.4	3.0	2.2	2.3
Average micropore size (nm)	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8
Average mesopore size (nm)	6.7	6.6	6.6	8.1	6.9	8.1	7.2
Ash content (%)	18.5	4.4	16.2	13.5	12.4	12.0	9.2
C content (%)	78.6	91.4	82.0	84.8	83.3	85.5	88.5
H content (%)	0.3	0.5	0.4	0.5	0.5	0.3	0.4
N content (%)	0.3	0.4	0.4	0.3	0.5	0.4	0.4
S content (%)	1.2	0.1	0.6	0.1	0.4	0.5	0.4
O content (%)	1.1	3.2	0.4	0.8	3.0	1.3	1.1
pH_{pzc}	10.9	9.8	9.3	10.5	11.2	8.4	9.4
Basic groups ($\mu\text{mol/g}$)	512	436	66	400	558	236	209
Acid groups ($\mu\text{mol/g}$)	62	88	71	45	59	156	96
d_{50} (μm)	517	198	689	362	357	439	439
Apparent density (g/cm^3)	0.47	0.44	0.53	0.43	0.46	0.45	0.47
Density (g/cm^3)	2.27	2.31	2.25	2.25	2.19	2.33	2.30
MB number (mg/g)	234	320	206	285	266	288	254
MB adsorption* (mg/g)	126	225	157	151	155	194	164

b) Methylene blue number

MB adsorption was fast until 18 h, then slowed down and reached equilibrium after 160 h with final values (i.e. MB numbers) ranging from 200 to 320 mg/g (Figure 19), similar to those obtained at $\text{pH} = 5.0$ after 160 h from commercial GACs prepared with similar raw material (Wang et al., 2005) or with different raw materials (Rafatullah et al., 2010), and from non-commercial GACs after 48 h (Raposo et al., 2009). The MB number was negatively correlated with the particle size (d_{50} , $r_{\text{Pearson}} = 0.93$, $p\text{-value} = 0.003$), confirming that MB and by extension OMPs adsorption kinetics are controlled by particle size (Delgado et al., 2012; Raposo et al., 2009; Shi et al., 2014a). The MB number was also negatively correlated with the ash content ($r_{\text{Pearson}} = -0.77$, $p\text{-value} = 0.041$). The presence of mineral elements (as measured by the ash content) seemed unfavorable to MB adsorption. Similar

Chapitre 2

observations were reported for the adsorption of bisphenol A which was more important when the mineral content decreased, which according to the authors of the study increased the hydrophobicity of the AC (Bautista-Toledo et al., 2005).

A second experiment was performed in the same operational conditions but using a similar particle size for all μ GACs (crushed and sieved between 50 and 63 μ m) to overcome the influence of the particle size. MB adsorption after 30 min was negatively correlated with the ash content ($r_{\text{Pearson}} = -0.86$, p -value = 0.013) but positively correlated with the carbon content ($r_{\text{Pearson}} = 0.85$, p -value = 0.017). Those results confirmed that the presence of mineral elements impaired MB adsorption. MB adsorption was correlated to a lesser extent with the BET surface ($r_{\text{Pearson}} = 0.73$, p -value = 0.063) which indicates that MB adsorption can only be used to compare the adsorption capacity of AC with a similar particle size.

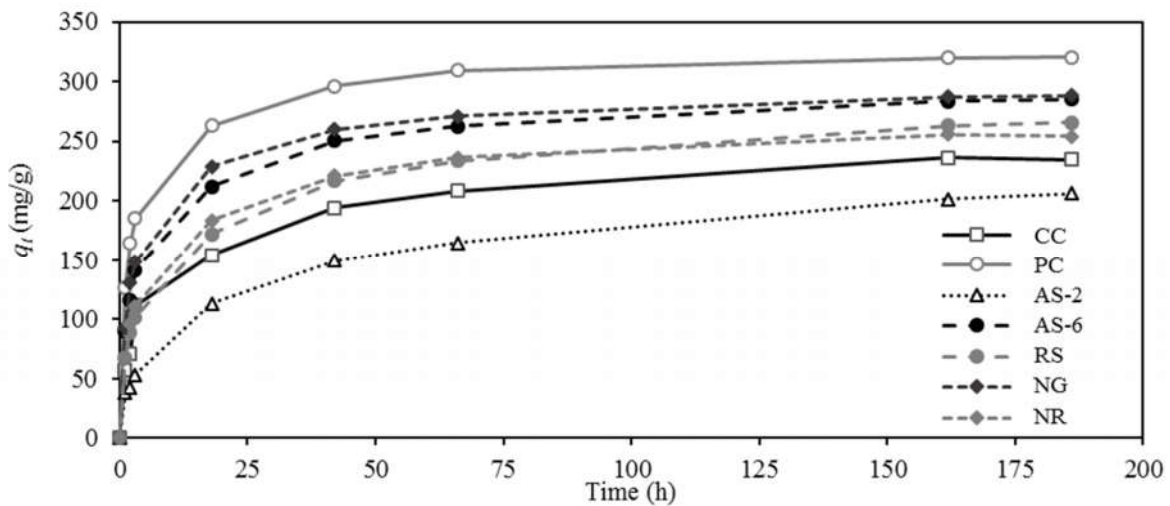


Figure 19. Evolution of the quantity of MB adsorbed (q_t , mg of methylene blue per g of μ GAC) on the seven μ GACs in batch tests during 186 h (initial MB concentration = 400 mg/L, activated carbon concentration = 0.625 g/L).

c) Expansion test

Bed expansion was measured in continuous-flow column experiments to determine the behavior of each μ GAC in conditions similar to those applied to a full-scale CarboPlus[®] process (i.e. continuous flow with up to 15 m/h fluid velocity). Bed expansion started to increase linearly above a fluid velocity of 4-6 m/h, except for PC (2 m/h) and AS-2 (10 m/h) (Annexe 9), and it was negatively correlated with the particle size (d_{50} , $r_{\text{Pearson}} = -0.97$, p -value < 0.001) as expected from the Ergun equation which is used for describing fluidized bed expansion (Ergun and Orning, 1949). The

particles density can also exert an influence on expansion, with dense particles requiring high up-flow velocity to achieve expansion (Bello et al., 2017). However, the density was not the main parameter controlling bed expansion in our experiments because all μ GACs had similar density. AS-2 exhibited a limited expansion (i.e. bed expansion of only ~ 10 -20% at 15 m/h), which would lead to insufficient particle mixing, heat and mass transfers in a reactor at the industrial scale and therefore to reduced adsorption performances (Bello et al., 2017). On the other hand, PC exhibited excessive expansion leading to mass loss at fluid velocities higher than 10 m/h, which would be detrimental for a use at the pilot scale (e.g. in the CarboPlus[®] process).

2.3.3.2. OMPs adsorption test

Out of the 28 OMP monitored, 7 OMPs (acetamiprid, clothianidin, estrone, ibuprofen, imidacloprid, thiacloprid and thiamethoxam) were not detected in the secondary wastewater effluent. The OMPs concentration ranged from 8 ng/L for PFOS to 805 ng/L for sulfamethoxazole. Ciprofloxacin, norfloxacin and tetracycline were quantified in the wastewater but their removal was not calculated (values close to their respective LOQ). The OMPs, UV₂₅₄, DOC removals and average OMPs removal for each μ GAG are illustrated in Figure 20.

Among the 18 OMPs considered, the highest OMPs removals were obtained for RS (average removal \pm standard deviation = $38 \pm 16\%$), NR ($34 \pm 16\%$), AS-6 ($35 \pm 15\%$) followed by CC ($27 \pm 7\%$) and NG ($27 \pm 14\%$), while the lowest average removals were obtained for PC ($22 \pm 6\%$) and AS-2 ($23 \pm 10\%$). These results could be surprising since PC showed the highest values of BET surface ($1\,255\text{ m}^2/\text{g}$), total porous volume ($0.376\text{ cm}^3/\text{g}$) and microporous volume ($0.295\text{ cm}^3/\text{g}$), while RS had the lowest values of BET surface ($527\text{ m}^2/\text{g}$), total porous volume ($0.252\text{ cm}^3/\text{g}$) and microporous volume ($0.117\text{ cm}^3/\text{g}$). There was actually a negative correlation between the average OMPs removal and the BET surface ($r_{\text{Spearman}} = -0.79$, p-value = 0.033), as well as with the microporous volume ($r_{\text{Spearman}} = -0.79$, p-value = 0.033) and the percentage of microporous volume ($r_{\text{Spearman}} = -0.81$, p-value = 0.027).

Chapitre 2

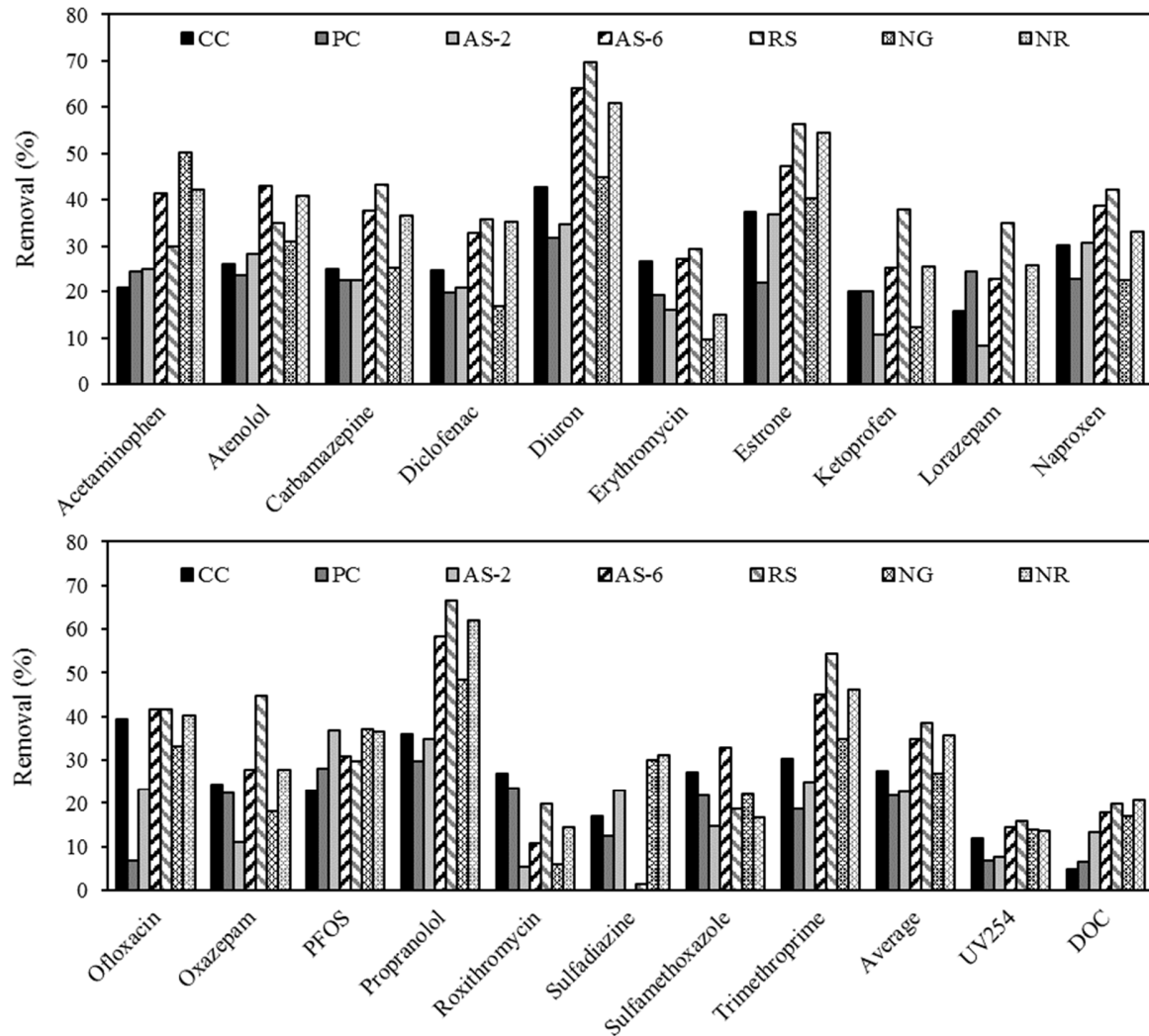


Figure 20. OMPs, UV_{254} , DOC removals and average OMPs removal for the 7 μ GACs studied (10 mg/L, crushed and sieved at 50-63 μ m, initial UV_{254} = 0.204 1/cm and initial DOC = 10.6 mgC/L) after 30 min of contact time with nitrified water.

As previously mentioned (part 3.1.1.), these 4 properties are all linked, which means that the correlations observed with the average removal may reflect a single phenomenon. The average removal decreased for μ GACs with microporous volumes above 65% (Figure 21), despite the fact that OMPs are generally considered to be preferentially adsorbed into micropores unlike DOM (L. Li et al., 2002b; Quinlivan et al., 2005b). An increase in the percentage of microporous volume leads to a decrease in macro- and mesoporous volumes, which play a key role in OMPs removal by adsorbing the DOM also present in the bulk water (Newcombe et al., 2002a). Therefore, for the same amount of DOM adsorbed, the surface coverage of DOM on AC is globally lower with an increase in the percentage of the microporous volume but is higher in macro- and mesopores (Li et al., 2003b). An increase of the AC surface coverage by DOM in macro- and mesopores was demonstrated to exert a

Chapitre 2

negative impact on OMPs surface diffusion, and the pore blockage it caused was higher for AC showing a higher percentage of micropores (Li et al., 2003b).

A positive correlation was observed with the average pore size ($r_{\text{Spearman}} = 0.81$, $p\text{-value} = 0.027$), but no correlation was found with MB adsorption for a similar particle size. A negative correlation was also observed between the percentage of micropores and the removal of carbamazepine ($r_{\text{Spearman}} = -0.78$, $p\text{-value} = 0.041$), diuron ($r_{\text{Spearman}} = -0.79$, $p\text{-value} = 0.048$), ofloxacin ($r_{\text{Spearman}} = -0.87$, $p\text{-value} = 0.012$) and oxazepam ($r_{\text{Spearman}} = -0.78$, $p\text{-value} = 0.041$) (Figure 21) and to a lesser extent diclofenac, estrone, ketoprofen, propranolol and trimethoprim ($r_{\text{Spearman}} = -0.75$, $p\text{-value} = 0.066$). The percentage of microporous volume should not exceed 65 % to ensure DOM adsorption in macro- and mesopores and to avoid micropores blockage.

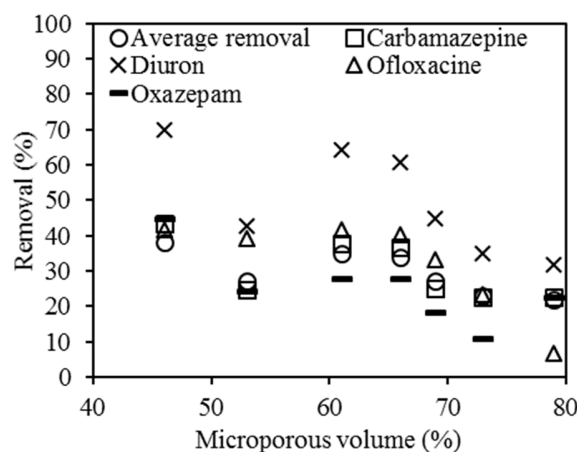


Figure 21. Removal of selected OMPs and the average removal of the 18 OMPs according to the percentage of microporous volume for the 7 μ GACs studied (10 mg/L, crushed and sieved at 50-63 μ m) after 30 min of contact time with nitrified water.

μ GACs surface chemistry also had an impact on OMPs adsorption. A positive correlation was observed between the pH_{pzc} and the removal of erythromycin ($r_{\text{Spearman}} = 0.93$, $p\text{-value} = 0.007$) and oxazepam ($r_{\text{Spearman}} = 0.76$, $p\text{-value} = 0.049$) while a negative correlation was found for PFOS ($r_{\text{Spearman}} = -0.82$, $p\text{-value} = 0.034$). The increase of the point of zero charge, thus the positive charges on the activated carbon surface, improved the adsorption of the DOM which was negatively charged at the pH of the effluent. Moreover, DOM adsorption can modify the global charge of the activated carbon surface to negative values and consequently increase the adsorption of erythromycin (positively charged) and decrease the adsorption of PFOS (negatively charged). However, the cause of the observed correlation between the point of zero charge and the removal of oxazepam (neutral compound) remains unclear. In the same way, a positive correlation was also found between the

Chapitre 2

quantity of basic groups and roxithromycine ($r_{\text{Spearman}} = -0.79$, $p\text{-value} = 0.048$) which is positively charged, while a positive correlation was observed between the quantity of acidic groups and sulfadiazine ($r_{\text{Spearman}} = -0.86$, $p\text{-value} = 0.024$) which is mostly negatively charged. The absence of correlation for other positively (atenolol, propranolol and trimethoprim) and negatively charged compounds (diclofenac, ketoprofen, naproxen, ofloxacin and sulfamethoxazole) indicated that other phenomena (e.g. size, hydrophobicity) influenced their adsorption.

No correlation was found between any specific OMPs property and the removal on each μGAC . Adsorption is a complex process resulting from the influence of several OMPs properties such as the charge, the size, the hydrophobicity or the presence of specific groups. The obtained removals can be explained by analyzing the physico-chemical properties of each targeted compound and their link with μGACs characteristics. For some OMPs, limiting and/or strongly drifting factors can be highlighted. Erythromycin and roxithromycin are large compounds (molar mass > 700 g/mol) with a minimal projection area of 55 and 69 \AA^2 , respectively. The average micropore size of most μGACs was 8 \AA , which gave an opening area of 50 \AA^2 based on the assumption that micropores are cylindrical. These two OMPs were therefore too large to access most micropores, which explained their reduced adsorption capacity and thus their low removal (i.e. the average removal for the 7 μGACs was 21% for erythromycin and 15% for roxithromycin). Moreover, they may have been subject to steric hindrance with the DOM during diffusion from the water to the activated carbon pores, as well as competition for adsorption sites on larger micropores and mesopores.

The positively charged compounds atenolol, propranolol and trimethoprim were among the best removed OMPs (average removal for the 7 μGACs of 33, 48 and 36%, respectively). However, no correlation was observed between their removal and pH_{pzc} values. This difference from other OMPs was attributed to the presence of DOM, which modified the surface chemistry and thus inhibited the effect of the pH_{pzc} of μGACs . Adsorption of the positively charged compounds was therefore favored by attractive electrostatic interactions with the negatively charged DOM adsorbed onto the activated carbon. Propranolol exhibited the highest removal, probably because its minimal projection area was lower (32 \AA^2 compared to 42 \AA^2 for atenolol and 38 \AA^2 for trimethoprim), thus it was less subjected to steric hindrance with DOM and could access to smaller micropores.

The negatively charged compounds diclofenac, ketoprofen, sulfadiazine and sulfamethoxazole were less removed than other OMPs (average removal between the 7 μGACs ranging from 16 to 27%).

Chapitre 2

This can be explained by the repulsive electrostatic interactions existing with the negatively charged DOM adsorbed onto the activated carbon surface. However, other negatively charged compounds (naproxen, ofloxacin and PFOS) were better removed (31-32%), which suggests that other properties played a role in their adsorption. Naproxen and ofloxacin have linked aromatic rings which may have created π - π interactions with μ GACs aromatic rings. PFOS is a fluorosurfactant with a hydrophilic sulfonate group and a hydrophobic fluorinated chain which may have favored its presence at the water/solid interface and thus its adsorption.

Various removals were obtained for neutral compounds: an important adsorption was observed for diuron and estrone (average removals for the 7 μ GACs were 50 and 42%, respectively), a medium adsorption for acetaminophen and carbamazepine (average removals of 33 and 30%, respectively) and a low removal for lorazepam and oxazepam (average removal of 19 and 25%, respectively). Carbamazepine, lorazepam and oxazepam (minimal projection area $> 33 \text{ \AA}^2$) are larger than acetaminophen, diuron and estrone ($< 28 \text{ \AA}^2$) and thus were probably subjected to a higher steric hindrance with DOM and could access to smaller micropores. Acetaminophen was less adsorbed and is less hydrophobic ($\log D = 0.91$ at pH 8) than diuron and estrone ($\log D = 2.53$ and 4.31 at pH 8, respectively), which suggests that the hydrophobicity could also play a role for the adsorption of neutral compounds.

2.3.3.3. *UV₂₅₄ and DOC removal*

a) Batch tests

UV₂₅₄ (initial value = 0.204 mgC/L) and DOC (initial value = 10.6 mgC/L) were measured in the batch experiments to study the adsorption of DOM in conjunction with OMPs. The highest UV₂₅₄ removals were obtained for AS-6, RS, NG and NR (14-15%), then CC (12%) and last PC and AS-2 (7-8%). The UV₂₅₄ removal was negatively correlated with the percentage of microporous volume ($r_{\text{Pearson}} = -0.75$, $p\text{-value} = 0.052$), which confirmed that a higher proportion of both meso- and macroporous volumes favored the adsorption of DOM. AS-6, RS, NG and NR were also the most efficient at removing DOC (17-21%), followed by AS-2 (13%), CC (5%) and PC (7%).

There was a strong positive correlation between the UV₂₅₄ removal and the OMPs average removal ($r_{\text{Pearson}} = 0.88$, $p\text{-value} = 0.010$), carbamazepine ($r_{\text{Pearson}} = 0.80$, $p\text{-value} = 0.032$), diuron ($r_{\text{Pearson}} = 0.89$, $p\text{-value} = 0.008$), estrone ($r_{\text{Pearson}} = 0.88$, $p\text{-value} = 0.010$), ofloxacin ($r_{\text{Pearson}} = 0.90$, $p\text{-value} =$

Chapitre 2

0.006), propranolol ($r_{\text{Pearson}} = 0.90$, p-value = 0.006) and trimethoprim ($r_{\text{Pearson}} = 0.93$, p-value = 0.003) (Figure 22). Those molecules were among the most removed, which suggested that UV_{254} could only be used to predict the removal of OMPs that were well adsorbed. Correlations were also obtained between the DOC removal and the average OMPs removal ($r_{\text{Pearson}} = 0.76$, p-value = 0.046) (Figure 22), atenolol ($r_{\text{Pearson}} = 0.83$, p-value = 0.020), diuron ($r_{\text{Pearson}} = 0.77$, p-value = 0.046), estrone ($r_{\text{Pearson}} = 0.020$, p-value = 0.83), propranolol ($r_{\text{Pearson}} = 0.89$, p-value = 0.007) and trimethoprim ($r_{\text{Pearson}} = 0.81$, p-value = 0.027).

These correlations suggested that DOM and OMPs followed similar adsorption mechanisms onto activated carbon or that they interacted (e.g. electrostatic interactions) and were adsorbed together as suggested by several studies (Aristilde and Sposito, 2013; Aschermann et al., 2019; Liu et al., 2014). Correlations between OMPs removal and UV_{254} were also observed in other studies (Anumol et al., 2015; Mailler et al., 2016a; Zietzschmann et al., 2014a), which confirmed the relevance of UV_{254} as a surrogate for the monitoring of μGACs performances regarding OMPs adsorption.

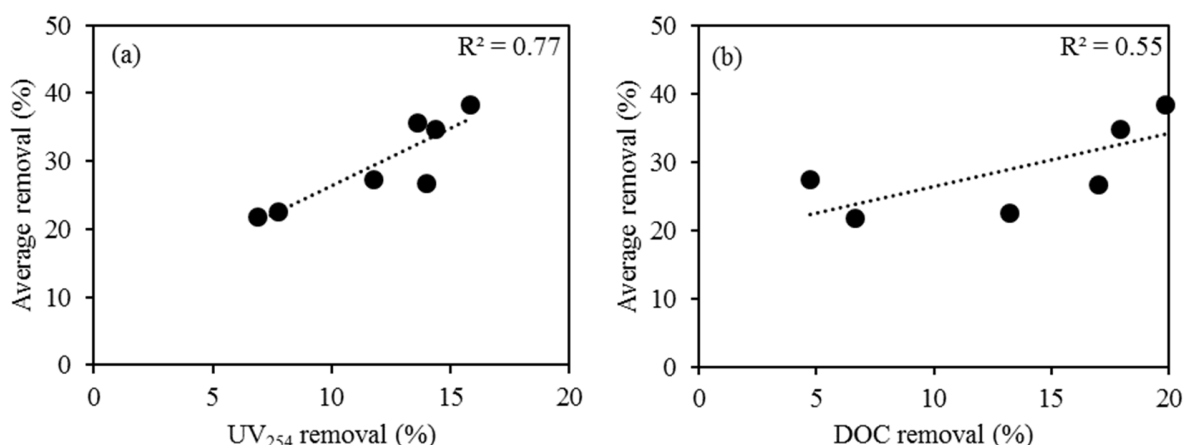


Figure 22. Average OMPs removal (%) versus (a) UV_{254} removal (%) and (b) DOC removal (%) after 30 min of contact with nitrified water (10 mg/L of activated carbon, crushed and sieved at 50-63 μm , initial value for $\text{UV}_{254} = 0.204$ 1/cm and for DOC = 10.6 mgC/L).

b) Column tests

UV_{254} removal was investigated in continuous-flow column tests in order to compare the performances of μGACs between batch experiments and operative conditions closer to full-scale application, and to obtain supplementary information on the influence of μGACs properties on UV_{254} removal. For each μGAC , the UV_{254} removal decreased rapidly during the first 20 hours and stabilized after 200 hours between 10 and 20% except for AS-2 (4%) for which it started to stabilize after only

7 hours (Figure 23). This plateau indicated that adsorption still took place in the columns even if the system reached the equilibrium. It could be due to slow diffusion in pores or to the development of a biological activity on μ GACs which degraded the adsorbed DOM and thus liberated some pores for further adsorption. At the end of the experiment, the UV_{254} removal was the highest for AS-6, RS, NG and NR (17-20%), then PC (15%), CC (11%) and last AS-2 (4%). This classification of μ GACs is different from batch tests where the highest UV_{254} removals were obtained for AS-6, RS, NG and NR, then CC and last PC and AS-2. No correlations were found with μ GACs characteristics.

The low performances of AS-2 were attributed to its limited expansion which reduced the mass transfer from the effluent to the AC surface. Its high percentage of micropores may have also impaired DOM adsorption. Despite higher expansion, surface area and total volume, PC exhibited a UV_{254} removal similar to those obtained with other μ GACs. This could be due to its relatively high ratio microporous volume/mesoporous volume which limited its ability to adsorb all DOM fractions and thus increased competition between OMPs and DOM and the pore blockage effect. In contrast to AS-2, the smaller particles size of PC allowed it to compensate the negative impact of its high percentage of microporous volume by a higher expansion and probably faster adsorption kinetics. The particles size is, as expected, an important characteristic to be considered when selecting an activated carbon for an industrial application in the case of a process in fluidized bed.

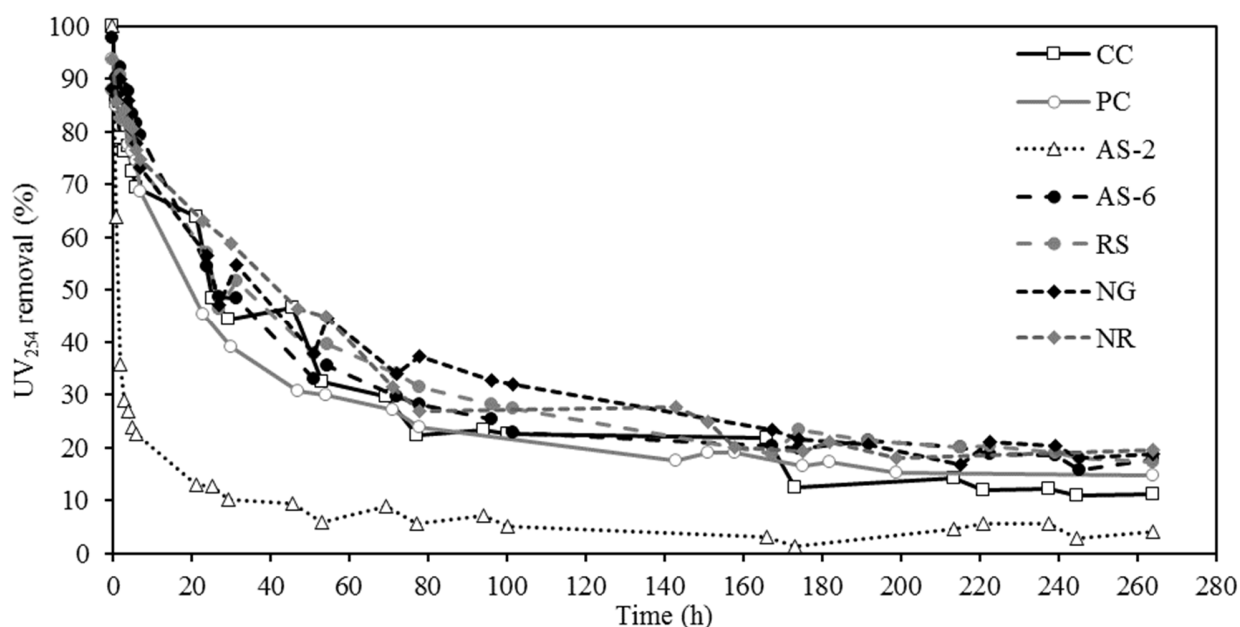


Figure 23. UV_{254} breakthrough curves for the seven μ GACs in continuous-flow columns (115 g per column) with nitrified water (233 mL/min) for 11 days.

2.3.4. Conclusion

The physical, textural and chemical characterization of the 7 μ GACs and the batch tests performed with secondary wastewater effluent revealed the influence of several μ GACs properties on OMPs adsorption. An increase in the percentage of microporous volume leads to a decrease in the percentages of macro- and mesoporous volumes which play a key role in OMPs removal by adsorbing DOM and thus reducing micropores blockage. As a recommendation, the percentage of microporous volume should not be higher than 65 % to ensure DOM adsorption in macro- and mesopores and hence to limit micropores blockage. The adsorption of DOM onto μ GACs modified their surface charge from positive to negative. This modification promoted the adsorption of positively charged OMPs in contrast to negatively charged OMPs.

In agreement with the literature, OMPs adsorption did not depend on a single specific OMPs property and their removal could rather be explained by a combination of their properties. The minimal projection area was a key property that conditioned the access of OMPs into micropores and influenced their diffusion into μ GACs due to steric hindrance and pore blockage with the adsorbed DOM. As a result, the largest molecules (i.e. erythromycin and roxithromycin) were subject to size exclusion and exhibited low removals. The highest removals were obtained with the neutral compounds that showed the highest hydrophobicity values (i.e. log D). Charge was then another parameter influencing OMPs adsorption through electrostatic interactions with DOM, positively charged OMPs being more retained on μ GACs covered with DOM than negatively charged OMPs. Other properties (e.g. the presence of hydrophobic functional groups) may explain the various removals obtained for negatively charged OMPs.

A different classification of μ GACs for UV₂₅₄ removal was obtained between batch tests and column tests under operative conditions representative of those of a large-scale process. The particle size appeared to be a key parameter controlling μ GACs expansion which had an impact on UV₂₅₄ and consequently on OMPs removal for μ GACs. It is therefore recommended, before an application on a full-scale installation, to perform column tests in order to anticipate these behaviors which cannot be observed in batch.

The observed trends between OMPs, UV₂₅₄ and DOC removals suggested that DOM and OMPs followed similar adsorption mechanisms on μ GACs or interacted and were adsorbed together. The important role of DOM in OMPs adsorption and the various mechanisms involved (i.e. pore blockage,

Chapitre 2

co-adsorption) will be further investigated (e.g. by using fluorescence spectroscopy or size exclusion chromatography) to improve the understanding of the adsorption process.

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

Ronan Guilloso¹, Julien Le Roux¹, Romain Mailler², Caroline Soares Pereira-Derome¹, Gilles Varrault¹, Adèle Bressy¹, Emmanuelle Vulliet³, Catherine Morlay⁴, Fabrice Nauleau⁵, Vincent Rocher², Johnny Gasperi¹

¹ Ecole des Ponts ParisTech, Université Paris-Est Créteil, AgroParisTech, Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, UMR MA 102, Créteil, France

² Service public de l'assainissement francilien (SIAAP), Direction Innovation et Environnement, Colombes

³ Université de Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA-Lyon, MATEIS, UMR 5510, Villeurbanne, France

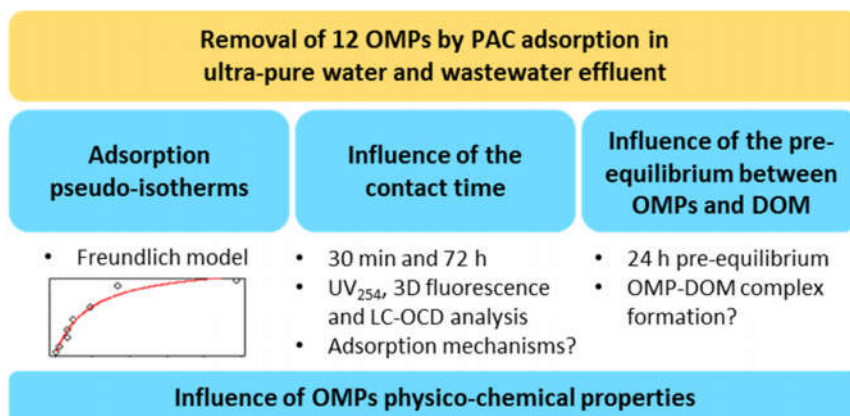
⁴ Université de Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, Villeurbanne, France

⁵ Saur, Direction de la Recherche et du Développement, Maurepas, France

Highlights

- OMPs removal was lower in WWTP effluent than ultra-pure water due to DOM adsorption
- Pore blockage was the main negative effect rather than competition for adsorption sites
- OMPs charge had an impact on their adsorption rate in presence of wastewater
- A pre-equilibrium between OMPs and DOM decreased DOM negative effects

Graphical abstract



Abstract

The presence of dissolved organic matter (DOM) in wastewater effluents is recognized as the main factor limiting the adsorption of organic micropollutants (OMPs) onto activated carbon. The degree of the negative effect that DOM, depending on its quality, exerts on OMPs adsorption is still unclear. The influence of the interactions between DOM and OMPs on their removal is also not fully understood. Adsorption isotherms and conventional batch tests were performed in ultra-pure water and in wastewater effluent to study the influence of DOM on the adsorption of 12 OMPs onto powdered activated carbon. Best fit of adsorption pseudo-isotherms was obtained with the Freundlich equation and showed, as expected, that OMPs adsorption was higher in ultra-pure water than in wastewater effluent due to the presence of DOM leading to pore blockage and competition for adsorption sites. LC-OCD analysis revealed that biopolymers and hydrophobic molecules were the most adsorbed fractions while humic acids were not removed after a contact time of either 30 min or 72 h. The presence of DOM had a negative impact on the removal of all OMPs after 30 min of adsorption, but similar removals to ultra-pure water were obtained for 6 OMPs after 72h of adsorption. This demonstrated that competition between DOM and OMPs for adsorption sites was not a major mechanism as compared to pore blockage, which only slowed down the adsorption and did not prevent it. The charge of OMPs had a clear impact: the adsorption of negatively charged compounds was reduced in the presence of wastewater effluent due to repulsive electrostatic interactions with the adsorbed DOM and the PAC surface. On the other hand, the removal of positively charged compounds was improved. A 24 h pre-equilibrium between OMPs and DOM improved their removal onto PAC, which suggest that OMPs and DOM interact in solution which decreased the negative effects caused by the presence of DOM, e.g. through co-adsorption of an OMP-DOM complex.

Keywords

Wastewater advanced treatment; Organic micropollutants; Dissolved organic matter; Activated carbon adsorption.

2.4.1. Introduction

The presence of organic micropollutants (OMPs) in aquatic bodies is a concern due to their potential persistence and suspected negative effects on ecosystems (Courtier et al., 2019; Desbiolles et al., 2018; Zenker et al., 2014). One of the main sources of OMPs are wastewater effluents since wastewater treatment plants (WWTPs) are not designed for their removal (Yang et al., 2017). Some compounds can however be well removed during the biological treatment (e.g. acetaminophen, ibuprofen, ketoprofen or naproxen), but their concentrations in the wastewater effluent is still an issue (ranging from ng/L levels up to tens or even hundreds of $\mu\text{g/L}$) (Guillossou et al., 2019; Jelic et al., 2011; Joss et al., 2005; Verlicchi et al., 2012). Different processes commonly employed to eliminate OMPs for drinking water production (e.g. activated carbon adsorption or oxidation processes such as ozonation) are gaining interest for wastewater treatment (Altmann et al., 2014; Bourgin et al., 2018; Margot et al., 2013a). Activated carbon adsorption offers the advantage of being able to remove a wide range of compounds, and of being easy to use and flexible, with no risk of toxic byproducts generation (Kårelid et al., 2017a; Mailler et al., 2015a, 2016a; Meinel et al., 2015).

Adsorption is a complex process driven by the properties of OMPs and the properties of activated carbon, and is also influenced by the water quality, mainly the presence of dissolved organic matter (DOM). Some authors proposed that activated carbon adsorption was driven by the hydrophobicity of OMPs (de Ridder et al., 2010; Westerhoff et al., 2005) but this was mostly observed for neutral compounds and not for charged compounds (D. J. de Ridder et al., 2011; Kovalova et al., 2013a; Mailler et al., 2015a; Margot et al., 2013a). DOM affects the adsorption of OMPs onto activated carbon through direct competition for available surface/adsorption sites and pore blockage, depending on its nature (i.e. average molecular weight, hydrophobicity) and the activated carbon porosity (Newcombe et al., 1997b). Newcombe et al. (2002) reported that low molecular weight DOM (≈ 200 Da) reduced the equilibrium adsorption capacity of 2-methylisoborneol by competition for adsorption sites and blockage of micropores. The medium (200-600 Da) and high molecular weight DOM (> 1000 Da) could not access micropores but reduced the adsorption rate by restricting direct access to adsorption sites through macro- and mesopores, necessitating a more tortuous diffusion path for 2-methylisoborneol. OMPs can also interact through electrostatic attraction/repulsion, van der Waals, π - π or hydrogen bonds with the DOM. Many studies have been conducted on the interactions between pesticides and DOM (Caupos et al., 2015; Ilani et al., 2005; Lee et al., 2003), but little data is available for other OMP families such as pharmaceuticals. Hernandez-Ruiz et al. (2012) demonstrated that

bisphenol-A could interact with microbial byproduct-like and humic acid-like DOM components from wastewater, and carbamazepine and ibuprofen with fulvic acid-like components. The influence of these interactions on the adsorption by activated carbon has been barely studied, especially with wastewater DOM. Jin et al. (2018) observed that zwitterionic compounds could interact with humic acids in solution, be adsorbed onto activated carbon and also interact with humic acids adsorbed on the activated carbon surface. The presence of humic acids increased the removal of tetracycline and ciprofloxacin thanks to interactions with humic acids which trapped OMPs. However, these interactions between OMPs and DOM were observed under specific conditions (low dose of activated carbon and very high concentrations of DOM and OMPs) that are not representative of the real conditions encountered in drinking water plants or wastewater treatment plants.

Only a few studies were conducted to assess the influence of DOM originating from wastewater effluents on the adsorption of OMPs onto activated carbon. Wastewater DOM is a complex mixture, generally considered to be composed of large organic molecules (biopolymers, humic substances and building blocks) and smaller molecules (low molecular weight acids and neutrals) (D. J. de Ridder et al., 2011; Pernet-coudrier et al., 2008). Some authors proposed that the main negative effect of DOM was the competition for adsorption sites rather than pore blockage: Zietzschmann et al. (2014) fractionated DOM using nanofiltration and obtained a lower adsorption of 5 OMPs in the presence of low molecular weight DOM (competition for adsorption sites phenomenon) compared to raw and high molecular weight DOM (pore blockage phenomenon). They reported that the impact of the small DOM molecules was more important for medium and weakly adsorbing OMPs. Moreover, the DOM adsorbed onto the activated carbon is globally negatively charged at the pH of the wastewater and can decrease the adsorption of negatively charged OMPs through repulsive electrostatic interactions (D. J. de Ridder et al., 2011). A negative influence of DOM on the adsorption of negatively charged compounds was also observed by Hu et al. (2016). Alves et al. (2018) reported that in the absence of DOM, the textural properties (i.e. the porosity) of micro-grain activated carbons (μ GACs) played the most important role in the adsorption of OMPs, while in the presence of DOM the surface chemistry of μ GACs (i.e. point of zero charge, surface functional groups) had a predominant impact and positively charged compounds were better removed.

While the negative effect of DOM on OMPs adsorption is known, the degree of this effect (i.e. quantification of the decrease in adsorption rates) in relation to the DOM composition is still unclear. The influence of OMPs-DOM interactions on OMPs adsorption is also not fully understood and was

not comprehensively studied in conditions close to realistic wastewater treatment applications (i.e. synthetic water, low OMPs concentrations and activated carbon doses). In this context, the present work evaluated the adsorption of 12 OMPs onto powdered activated carbon (PAC) under various conditions by following 3 approaches. As a first step, short-term adsorption capacity at various concentrations of the 12 OMPs (i.e. pseudo-isotherms) was evaluated in two different matrices (ultra-pure water and wastewater effluent) to assess the influence of DOM on OMPs removal. Batch tests in ultra-pure and wastewater effluent were then performed at short and long contact times with PAC (30 min and 72 h) to compare the short-term capacity with a long-term adsorption equilibrium and thus to characterize the underlying adsorption mechanisms. DOM adsorption was examined in parallel through LC-OCD, UV₂₅₄ and fluorescence excitation/emission analyses to better understand its adsorption and its effect on OMPs removal. Finally, the influence of a pre-equilibrium between OMPs and DOM before adsorption was examined to study the possible interactions between OMPs and DOM. The links between OMPs physico-chemical properties and their adsorption were discussed for each experiment.

2.4.2. Materials and methods

2.4.2.1. Materials

Wastewater effluent samples were punctually collected from the Seine Centre WWTP (SIAAP, Colombes, France), treating wastewater of about 800,000 inhabitant equivalents with a flow of 240,000 m³/day. After pre-treatment (screening, grit and oil removal), a physico-chemical lamellar settling unit removes particles and colloids, 3 biofiltration stages remove nutrients then the effluent is discharged into the Seine river (Rocher et al., 2012). The pH of the wastewater effluent ranges from 7.8 to 8 (SIAAP data). The PAC used for all adsorption experiments was PB-170 (DaCarb, see physico-chemical properties summarized in Annexe 10) and was previously studied in a large-scale pilot and in batch experiments (Mailler et al., 2016b, 2015a).

2.4.2.2. Experimental methods

The 12 employed OMPs were selected based on their occurrence and concentrations in Parisian wastewater effluents (Mailler et al., 2015a). Their physico-chemical properties are described in Table 10 (molecular weight, hydrophobicity/log D and charge) and Annexe 3 (van der Waals volume, minimal projection area, polar surface area and hydrogen bonds). They were commonly found in

Chapitre 2

WWTP effluents and present a broad range of physical and chemical properties (i.e. charge, size, hydrophobicity).

Table 10. Name, type and main physico-chemical properties of OMPs used in this study. LOQ: limit of quantification (ng/L); MW: molecular weight (g/mol); log K_{ow} : partition coefficient between water and octanol (MarvinSketch, ChemAxon); log D: log K_{ow} at pH = 8.0. Charge : average charge based on the presence percentage of each OMP species (anionic, cationic, neutral, zwitterionic) at pH 8 (MarvinSketch, ChemAxon).

Compound	Type	LOQ (ng/L)	MW (g/mol)	Log D (pH = 8)	Charge (pH = 8)
Acetaminophen	Analgesic	0.5	151	0.90	-0.03
Atenolol	Beta-blocker	1	266	-1.25	0.98
Carbamazepine	Anticonvulsant	1	236	2.77	0.00
Diclofenac	Analgesic	0.5	296	0.26	-1.00
Erythromycin	Antibiotic	4	734	2.07	0.71
Ibuprofen	Analgesic	6	207	0.69	-0.99
Lorazepam	Antidepressant	1.5	321	3.53	0.00
Ofloxacin	Antibiotic	1	361	-1.12	-0.99
Oxazepam	Antidepressant	2	287	2.92	0.00
Roxithromycin	Antibiotic	0.5	837	1.89	0.92
Sulfadiazine	Antibiotic	1	250	-0.66	-0.91
Trimethoprim	Antibiotic	2	290	1.22	0.12

Short-term adsorption capacity of the 12 OMPs was studied after 30 min at 8 different concentrations (ranging from 0.04-1.7 $\mu\text{g/L}$ to 1.2-52 $\mu\text{g/L}$ depending on the OMPs, concentrations C1-C8 in Annexe 11) in ultra-pure water and wastewater effluent, resulting in pseudo-isotherm curves (since an adsorption isotherm is assumed to be obtained at reaction equilibrium, which was not reached after 30 min) (experiment 1). The Freundlich equation (Freundlich, 1906) was used to model adsorption pseudo-isotherms (Equation 1):

$$q_t = K_F C_t^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

where q_t ($\mu\text{g/mg}$) is the amount of adsorbate uptake, K_F ($\mu\text{g/mg}/(\mu\text{g/L})^{1/n}$) is the Freundlich constant, C_t ($\mu\text{g/L}$) is the adsorbate concentration and $1/n$ (dimensionless) is the Freundlich intensity parameter related to the intensity of the adsorption driving force or the surface heterogeneity.

The modeling parameters (K_F and $1/n$) and p -values from the Student test were obtained for each OMP and each matrix (ultra-pure water or wastewater effluent) via non-linear least squares regression with the *nlstools* package (Baty et al., 2015) using *R* software (R Core Team, 2007).

Chapitre 2

The influence of contact time was studied by conducting comparative adsorption tests in ultra-pure water and wastewater effluent during 30 min and 72 h at an average OMPs concentration (0.48-20 µg/L depending on the OMPs, concentration C5 in Annexe 11) (experiment 2). DOC, DOM fractions from LC-OCD chromatograms, UV₂₅₄ and the intensity of 6 fluorescence indexes from excitation/emission matrices were determined before and after adsorption.

Finally, adsorption experiments were performed with and without a 24 h pre-equilibrium between the wastewater effluent and spiked OMPs (at the lowest working concentrations, i.e. 0.04-1.7 µg/L depending on the OMPs, concentration C1 in Annexe 11) to study the influence of the contact between DOM and OMPs prior to adsorption (during 30 min and 72h) (experiment 3).

A dose of 10 mg/L of PAC was added to the working solutions during all the experiments. Batch systems were placed under strong stirring during the required contact time. Pre-determined volumes of the stock solution containing the 12 OMPs were spiked in working solutions of 1.5 L to reach the targeted concentrations for each experiment. Volumes of the spiked solution were chosen to maintain a low percentage of solvent (methanol) added to the working solution (< 0.05%). The targeted concentrations of OMPs in the working solution were chosen to ensure that all OMPs were not completely adsorbed onto the PAC after the chosen contact times and that residual concentrations were above limits of quantification (LOQ, Table 10). Unless specifically mentioned, OMPs were always spiked in the wastewater effluent 24 h prior to PAC addition to simulate the interactions between DOM and OMPs occurring during sewer transfer and inside WWTPs.

2.4.2.3. Analytical procedures

OMPs were analyzed within 48 h at the Institute of Analytical Sciences (ISA – Villeurbanne, France) by liquid chromatography coupled to tandem mass spectroscopy. Prior to analysis, all samples were homogenized and filtered on 0.7 µm GF/F glass filters (Whatman). More information on the analytical methods can be found in the literature (Vulliet et al., 2011). LOQs of the 12 OMPs ranged between 0.5 and 6 ng/L (Table 10). If the concentration of some pharmaceuticals was below the LOQ after adsorption, their removal from the liquid phase and the quantity adsorbed onto the solid phase were estimated as if their concentration was equal to LOQ/2.

Dissolved organic carbon (DOC) was analyzed for each experiment by the certified SIAAP laboratory filtration on 0.45 µm polyvinylidene fluoride filters (Milex[®], Merck) (limit of quantification = 0.3

mgC/L). Liquid size-exclusion chromatography was coupled with organic carbon detection (LC-OCD, DOC-Labor Dr. Huber, Germany) to study the adsorption of different DOM fractions including biopolymers, humic acids, building blocks and low molecular weight acids and neutrals (Huber et al., 2011).

Spectroscopic measurements were performed for experiment 2 and 3 at room temperature directly after sampling and filtration on 0.45 μm polyvinylidene fluoride filters (Milex[®], Merck). UV_{254} was measured in a 1 cm quartz cuvette using a spectrophotometer (Genesys 10S UV-Vis, Thermo Scientific). Fluorescence emission-excitation matrices (EEMs) were obtained using a 1 cm quartz cuvette and a spectrofluorometer (FP-8300, 150-W Xenon lamp, Jasco) with excitation wavelengths ranging from 240 nm to 450 nm with an interval of 5 nm, and emission wavelengths ranging from 250 nm to 600 nm with an interval of 2 nm. When UV_{254} was higher than 0.080 1/cm, the samples were diluted with ultrapure water to avoid inner filter effects due to adsorbing species present in the wastewater (Alberts and Takács, 2004). EEMs of ultrapure water were subtracted from the sample EEMs, which were also normalized by the Raman peak of ultrapure water (excitation wavelength of 350 nm) to obtain fluorescence data in Raman units (R.U.) (Lawaetz and Stedmon, 2009). EEMs were characterized by using a set of excitation/emission wavelengths based on maximum localization of 6 specific PARAFAC components (C1-C6) that were previously obtained from wastewater samples of the Seine Centre WWTP (Goffin et al. 2018). The index C1 (275/304 nm) is related to tyrosine-like compounds, C2 (285/344 nm) to tyrosine/tryptophan-like compounds, C3 (275/378 nm) to tryptophan-like compounds, C4 (295/404 nm) to humic-like compounds from a recent biological activity and C5 (360/434 nm) and C6 (275/464 nm) to humic-like compounds.

2.4.3. Results and discussion

2.4.3.1. Adsorption pseudo-isotherms

Pseudo-isotherms representing the short-term (30 min) adsorption capacity of OMPs in each matrix are presented in Figure 24 and the best-fit isotherms parameters are summarized in Table 11 (experiment 1). Most pseudo-isotherms were correctly fitted with the Freundlich equation (Student-test, $p\text{-value} < 0.05$ for the estimated K_F or $1/n$). In ultra-pure water, only lorazepam could not be fitted by the Freundlich equation because no residual concentration was detected in most bottles after 30 min of contact time. In wastewater effluent, diclofenac, ibuprofen, oxazepam and roxithromycin

Chapitre 2

were not correctly fitted ($p\text{-value} > 0.05$ for the estimated K_F or $1/n$) and their Freundlich parameters were therefore not reported in Table 11.

As expected, the adsorption capacity (i.e. q_t value for a given initial concentration) was systematically higher in ultra-pure water than in wastewater effluent for all OMPs, and all Freundlich constants (K_F) obtained after fitting the data were higher in ultra-pure water than in wastewater effluent accordingly. For most OMPs, the Freundlich intensity parameter ($1/n$) was also higher in wastewater effluent than in ultra-pure water, which shows that the presence of DOM makes adsorption less favorable. The Freundlich intensity parameter was lower in wastewater effluent than in ultra-pure water only for carbamazepine and ofloxacin. This could be due to modelling issues because of analytical errors at some concentrations, leading to shifted points on the isotherm (C_t and q_t values). The adsorption isotherm is favorable when $1/n < 1$, which suggests a good affinity between the adsorbate and the adsorbent (i.e. chemisorption), while it is unfavorable when $1/n > 1$, the first adsorbate molecules are hardly adsorbed but improve the adsorption of the following, probably through multilayer adsorption favorized by van der Waals interactions (i.e. physisorption). The adsorption of sulfadiazine was unfavorable ($1/n = 1.44$) and the adsorption of erythromycin and lorazepam was almost linear ($1/n = 0.98$ and 1.05 , respectively). Erythromycin is positively charged and one of the largest molecules (MW > 700 g/mol) and could be more impacted by the presence of DOM (i.e. by pore blockage and steric hindrance). Attractive electrostatic interactions with the negatively charged DOM were probably not sufficient to counterbalance pore blockage. Sulfadiazine is negatively charged and thus was probably subjected to repulsive electrostatic interactions with the adsorbed DOM, as well as diclofenac and ibuprofen which would explain. No correlation was obtained between Freundlich parameters and any physico-chemical property of the 12 OMPs, suggesting that the adsorption of OMPs depends on various mechanisms and parameters governing their affinity with the PAC, and also their interactions with the DOM both present in solution and adsorbed at the surface of the activated carbon.

Chapitre 2

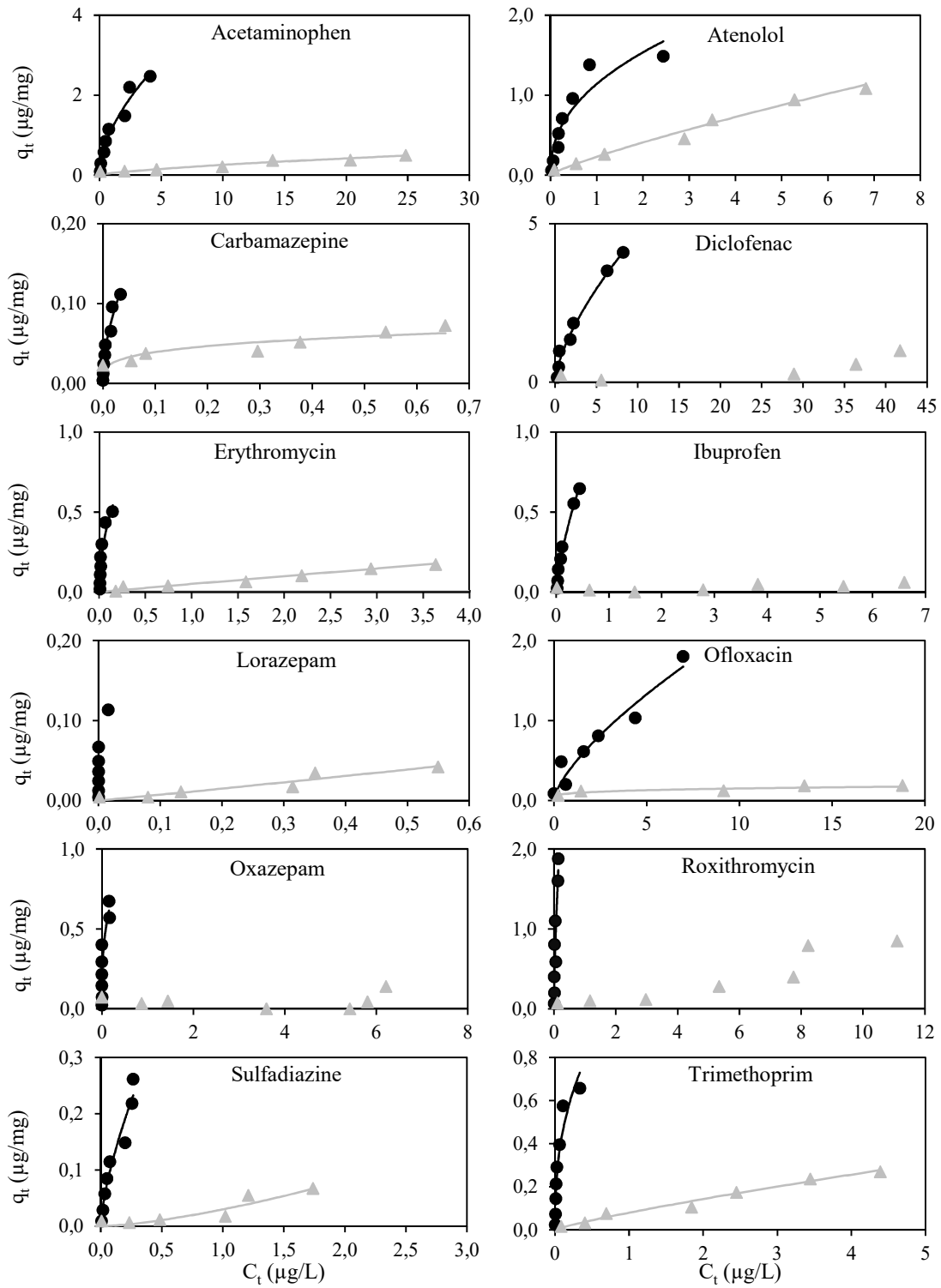


Figure 24. OMPs adsorption pseudo-isotherms after 30 min of contact time with PAC and a pre-equilibrium of 24 h between the matrix and OMPs before adsorption (experiment 1). ● Ultra-pure water. ▲ Wastewater effluent. Lines correspond to the best-fit obtained by the Freundlich model.

Chapitre 2

Table 11. Best-fit pseudo-isotherms parameters of OMPs adsorption after 30 min of contact time with PAC and a pre-equilibrium of 24 h between the matrix and OMPs before adsorption (Freundlich constant K_F , intensity parameter $1/n$ and coefficient of determination R^2 of the model) (experiment 1). *p-values* from the Student-test are given for each parameter.

Compound	Matrix	K_F ($\mu\text{g}/\text{mg})/(\mu\text{g}/\text{L})^{1/n}$	<i>p-value</i>	$1/n$	<i>p-value</i>	R^2
Acetaminophen	Ultra-pure water	1.16	<0.001	0.56	<0.001	0.96
	Wastewater effluent	0.05	0.042	0.71	0.003	0.96
Atenolol	Ultra-pure water	1.14	<0.001	0.43	0.001	0.88
	Wastewater effluent	0.23	<0.001	0.83	<0.001	0.98
Carbamazepine	Ultra-pure water	0.67	0.006	0.52	<0.001	0.96
	Wastewater effluent	0.07	<0.001	0.25	0.048	0.72
Diclofenac	Ultra-pure water	1.00	<0.001	0.67	<0.001	0.98
	Wastewater effluent	-	-	-	-	-
Erythromycin	Ultra-pure water	1.38	0.006	0.48	0.001	0.88
	Wastewater effluent	0.05	<0.001	0.98	<0.001	0.97
Ibuprofen	Ultra-pure water	1.17	<0.001	0.70	<0.001	0.99
	Wastewater effluent	-	-	-	-	-
Lorazepam	Ultra-pure water	-	-	-	-	-
	Wastewater effluent	0.08	0.017	1.05	0.019	0.92
Ofloxacin	Ultra-pure water	0.43	0.010	0.70	0.006	0.95
	Wastewater effluent	0.09	0.010	0.22	0.047	0.96
Oxazepam	Ultra-pure water	1.13	0.012	0.33	0.012	0.71
	Wastewater effluent	-	-	-	-	-
Roxithromycin	Ultra-pure water	6.08	0.040	0.64	0.007	0.83
	Wastewater effluent	-	-	-	-	-
Sulfadiazine	Ultra-pure water	0.58	0.002	0.69	<0.001	0.94
	Wastewater effluent	0.03	0.010	1.44	0.039	0.88
Trimethoprim	Ultra-pure water	0.13	<0.001	0.40	<0.001	0.90
	Wastewater effluent	0.08	<0.001	0.84	<0.001	0.98

2.4.3.2. Influence of the contact time with PAC

a) DOM adsorption

DOC removal was low (4%) after 30 min of adsorption and close to values obtained in a previous study (Mailler et al., 2016b) (Table 12). The DOC removal was higher after 72 h (15%) but was still low despite a longer contact time. LC-OCD analyses (see Figure 25) showed that the wastewater effluent DOM was mainly composed of humic-like substances (2.58 mgC/L), followed by biopolymers, building blocks and low molecular weight neutrals (1.26-1.38 mgC/L) and to a lesser extent of hydrophobic molecules (0.75 mgC/L). Only biopolymers (especially the smallest biopolymers eluted at 33-40 min of retention time) were significantly removed after 30 min of adsorption (11 %), while almost no removal (< 3%) was observed for humic acids, building blocks

Chapitre 2

and low molecular weight neutrals. The hydrophobic fraction, which is the remaining fraction of DOC retained on the chromatographic column and not eluted, reached similar removal as biopolymers (8 %). These results show that only specific DOM fractions are adsorbed and are thus responsible for the mechanisms preventing OMPs adsorption and occurring at the surface of the AC (i.e. competition for adsorption sites and pore blockage). The removal of most DOM fractions increased after a 72 h contact time with PAC. The most adsorbed fractions were again biopolymers (34%) and hydrophobic molecules (32%), followed by building blocks (10%) and low molecular weight neutrals (14%). However, humic acids were still not removed (2%) despite being the main DOM fraction. The LC-OCD effluent profile shows a much lower proportion of humic-like substances compared to a natural water (Martin Schulz et al., 2017) and conventional wastewater profile (Zietzschmann et al., 2014b) and humic acid adsorption was more important in these two studies. The lower adsorption in this study could be due to the presence of biopolymers, unlike the other studies, which are much larger and could hinder the diffusion of humic acids to the adsorption sites. The difference in PAC used could also explain the observed differences for the adsorption of humic acids, particularly the point of zero charge.

Table 12. DOC, DOM fractions from LC-OCD, UV_{254} and fluorescence indexes removal after adsorption for 30 min and 72 h (PAC, 10 mg/L) (experiment 2).

Dissolved organic matter fraction	Wastewater effluent level	Removal (%)	
		30 min	72 h
DOC	7.31 mgC/L	4	15
Biopolymers	1.35 mgC/L	11	34
Humic acids	2.58 mgC/L	2	2
Building blocks	1.26 mgC/L	0	10
LMW neutrals	1.38 mgC/L	3	14
Hydrophobic fraction	0.75 mgC/L	8	32
UV_{254}	0.167 l/cm	12	24
C1 – Tyrosine-like compounds	0.59 R.U.	18	44
C2 – Tyrosine/tryptophan-like compounds	1.40 R.U.	18	46
C3 – Tryptophan-like compounds	1.35 R.U.	16	39
C4 – Humic-like compounds from a recent biological activity	1.36 R.U.	15	34
C5 – Humic-like compounds	1.77 R.U.	18	41
C6 – Humic-like compounds	1.27 R.U.	6	35

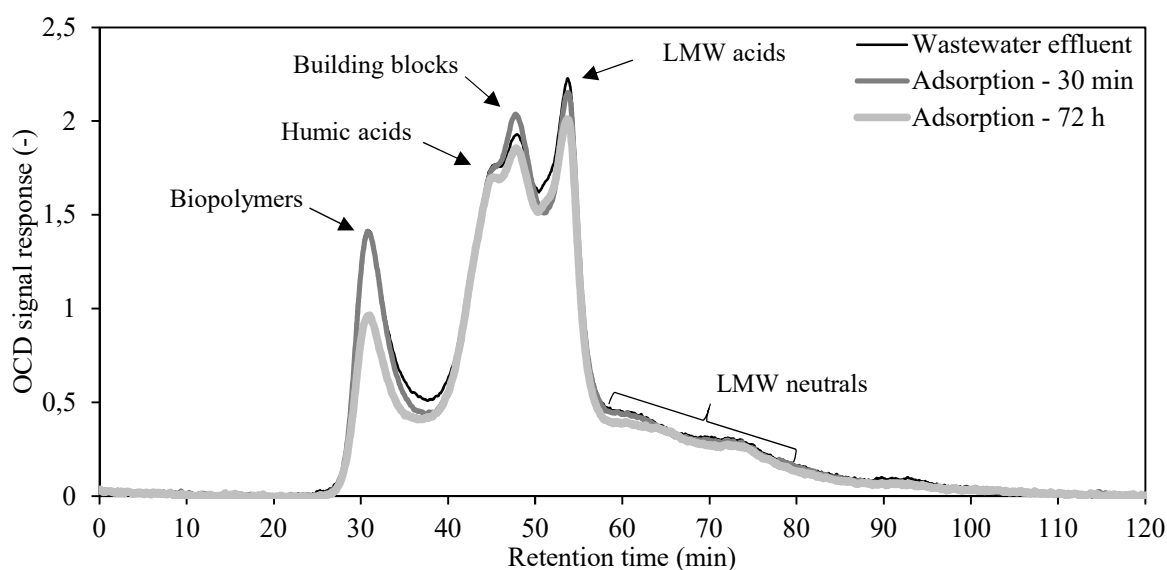


Figure 25. LC-OCD chromatograms of wastewater effluent before and after adsorption for 30 min and 72 h (PAC, 10 mg/L) (experiment 2) with fraction indicators (Huber et al., 2011). LMW : low molecular weight.

A removal of 12% was obtained for UV_{254} after 30 min of adsorption, while the intensity of fluorescence indexes was slightly more affected (15-18%) except for the index C6 (6%). After 72 h of adsorption, the decrease in UV_{254} intensity (24%) and fluorescence indexes (34-46%) was in agreement with the higher removal of DOM observed from DOC and LC-OCD measurements. However, at both contact time, the decrease in UV_{254} intensity and fluorescence indexes was proportionally higher than the removal of DOC and DOM fractions. Especially, 3 fluorescence indexes related to humic substances (i.e. C4, C5, C6) exhibited a decrease higher than 30% after 72h of adsorption while only 2% of humic acids as analyzed by LC-OCD were removed. Fluorescing molecules represent a very small portion of the DOM (Wünsch et al., 2015) and these results indicate that they were preferentially adsorbed as compared to the bulk of humic substances.

b) OMPs removal

The removal of OMPs by activated carbon was determined after 30 min and 72 h of contact time in ultra-pure water and wastewater effluent (Table 13) (experiment 2). In ultra-pure water, removals were important (> 94%) and similar between 30 min and 72 h (less than 6% difference) for almost all OMPs with the exception of diclofenac (89 and 97% at 30 min and 72 h, respectively) and ofloxacin (77 and 91%, respectively). Diclofenac and ofloxacin being negatively charged compounds, their lower removal at 30 min was possibly due to repulsive electrostatic interactions with the negatively charged PAC ($pH_{pzc} = 5.0$). However, ibuprofen and sulfadiazine are also negatively charged

Chapitre 2

molecules but their removal was not affected, which suggests that other mechanisms favored their adsorption. Ofloxacin has a higher MW than ibuprofen and sulfadiazine, and diclofenac comprises large chlorine atoms, so differences in the diffusion rates into the activated carbon pores due to both repulsive interactions and steric hindrance effects may explain the various removals obtained for these negatively charged compounds.

In the wastewater effluent and after 30 min, removals were low ($< 40\%$) except for atenolol and carbamazepine (60 and 57%, respectively). These low removals could be attributed to pore blockage and competition for adsorption sites caused by the presence of DOM. Biopolymers, consisting of very large molecules (> 10 kDa), were the main DOM fraction adsorbed onto PAC and thus are potentially responsible for the pore blockage. The hydrophobic fraction of DOM, which was also better adsorbed onto PAC and can be considered in the case of wastewater as a mixture of lipids, fatty acids and lipopolysaccharides of various sizes, could also be responsible of pore blockage but also competition for adsorption sites. The positively charged and the neutral compounds were better removed than the negatively charged compounds (average removal of 40, 36 and 10%, respectively). As already observed in ultra-pure water, the occurrence of repulsive interactions between anionic OMPs and the negatively-charged PAC surface can explain these results, and these interactions can be intensified by the negatively-charged DOM adsorbed onto PAC. Conversely, the better adsorption of atenolol (presenting a positive charge at the pH of the wastewater effluent) could be attributed to attractive electrostatic interactions with the negatively charged PAC surface and the adsorbed DOM. Erythromycin and roxithromycin were again poorly removed because of steric hindrance with the DOM adsorbed in the PAC pores. After 72 h, the removal of all OMPs increased and the highest removals (ranging from 86 to 99%) were achieved for atenolol, carbamazepine, erythromycin, ofloxacin, roxithromycin and trimethoprim, which indicates that, as expected, 30 min of contact time was not sufficient to reach the equilibrium. The difference between adsorption rates at 30 min and 72 h suggests that, for these 6 compounds, the negative effect of DOM was negligible and that the adsorbed fractions of DOM (which should exacerbate higher pore blockage and competition for adsorption sites) did not prevent their adsorption in the long term. The access to adsorption sites was thus not totally prevented by DOM and no competition inside the pores occurred in the long term. Another possible mechanism is the formation of DOM-OMPs complexes that are progressively adsorbed onto the PAC surface. Pore blockage was thus the main negative effect of DOM inhibiting the adsorption of these OMPs at 30 min, which was finally counterbalanced by their slow diffusion

Chapitre 2

either through the adsorbed DOM or inside PAC pores. The removal of the 6 other OMPs was lower, which indicates that DOM still had a negative effect on their adsorption, either by pore blockage, competition for adsorption sites, or electrostatic repulsion from DOM moieties. The positively charged and the neutral compounds were better removed than the negatively charged compounds (average removal of 95, 75 and 42%, respectively). Erythromycin and roxithromycin were well removed despite their size, probably because of attractive interactions with both the adsorbed DOM and the PAC rather than diffusion into the PAC pores. On the contrary, low removals (ranging from 24 to 31%) were still observed for the negatively charged compounds (diclofenac, ibuprofen and sulfadiazine) and may be attributed to repulsive electrostatic interactions with both the adsorbed DOM and the PAC in addition to competition for adsorption sites. Even after a longer contact time, the presence of DOM had a higher negative effect on the adsorption of negatively charged compounds. Despite its predominant negative charge, ofloxacin was well removed in the presence of DOM (86% after 72 h) and it could be due to interactions with DOM favored by its high polar surface and number of possible hydrogen bonds in comparison to other negative OMPs. No trend was observed between the physical and chemical properties of neutral pharmaceuticals and their removals after 30 min and 72 h.

Table 13. Removal of pharmaceuticals by adsorption onto PAC (10 mg/L) in ultra-pure water and wastewater effluent after 30 min and 72 h of contact time (experiment 2). A pre-equilibrium of 24 h between the matrix and OMPs before adsorption was realized. N.A.: not-available due to high uncertainty of the remaining concentration after adsorption. *: removal calculated using L0Q/2 as concentration after adsorption.

Compound	Removal (%)			
	Ultra-pure water		Wastewater effluent	
	30 min	72 h	30 min	72 h
Acetaminophen	94	99*	17	57
Atenolol	96	99*	60	88
Carbamazepine	99	99	57	99*
Diclofenac	89	97	N.A.	27
Erythromycin	99	99	27	99
Ibuprofen	96	99	4	24
Lorazepam	99*	99*	34	73
Ofloxacin	77	91	11	86
Oxazepam	99*	99*	N.A.	57
Roxithromycin	99	99	33	99
Sulfadiazine	94	99*	15	31
Trimethoprim	99	99*	36	89

Chapitre 2

2.4.3.3. Influence of the pre-equilibrium between DOM and OMPs on adsorption

The removal of OMPs by adsorption onto PAC for 30 min and 72 h was examined with and without a pre-equilibrium time of 24 h between the wastewater effluent and OMPs (Table 14) (experiment 3). The 24 h pre-equilibrium between DOM and OMPs increased the removal of all OMPs after 30 min of adsorption. The increase was particularly high for lorazepam (+38%) but also acetaminophen (+26 %), diclofenac (+27 %) and roxithromycin (+22%), which were poorly removed without precontact with DOM (0-11%). A significant increase was observed for atenolol (+14 %), erythromycin (+14 %), ibuprofen (+13 %), oxazepam (+18%), sulfadiazine (+13%) and trimethoprim (+14%). These OMPs were also poorly removed without a pre-equilibrium with DOM (4-23%) except atenolol (34%) and trimethoprim (45%). However, the pre-equilibrium with DOM had little impact on the removal of carbamazepine (+7%) and ofloxacin (+9%) which were already well adsorbed without a pre-equilibrium with DOM (41 and 47 %, respectively). Those results confirm that OMPs and DOM interacted in solution. A DOM-OMP complex could then be adsorbed onto the PAC, increasing the overall OMPs removal. The pre-equilibrium with DOM thus decreases the negative effects caused by DOM presence.

Table 14. Removal of pharmaceuticals (initial concentration range: 0.04-1.7 µg/L, Annexe 11) by adsorption onto PAC (10 mg/L) with or without a pre-equilibrium time of 24 h between wastewater effluent and OMPs after 30 min and 72 h of contact time (experiment 3).

Compound	Removal (%)			
	Without 24 h precontact		With 24 h precontact	
	30 min	72 h	30 min	72 h
Acetaminophen	9	89	35	90
Atenolol	34	91	49	92
Carbamazepine	41	93	48	95
Diclofenac	11	77	38	80
Erythromycin	20	79	35	83
Ibuprofen	4	36	17	64
Lorazepam	2	59	40	68
Ofloxacin	47	98	55	98
Oxazepam	23	86	41	88
Roxithromycin	0	68	22	76
Sulfadiazine	6	16	19	52
Trimethoprim	45	96	59	98

The precontact of 24 h between DOM and OMPs had no impact on the removal of most OMPs after 72 h of adsorption. An increase was only observed for ibuprofen (+29%) and sulfadiazine (+36%) and in a lesser extent for lorazepam (+10%) and roxithromycine (+7%). The removal of these 4 OMPs

Chapitre 2

after 72 h of adsorption and without a precontact with DOM was low (16-68%) in comparison to the other OMPs (77-98%), which didn't need interactions with DOM to be well adsorbed.

These results suggest that the precontact time between DOM and OMPs occurring during sewer transfer and inside WWTPs, therefore the processes used for primary and biological treatment, could have an impact on OMPs removal by activated carbon adsorption. DOM-OMPs complexes could also be formed at the surface of the PAC after long contact times, allowing the high removals obtained after 72 h even without the 24 h pre-equilibrium. These results also imply that a pre-equilibrium time between DOM and OMPs may be necessary in laboratory experiments when OMPs are spiked (e.g. adsorption isotherms) in order to have similar DOM-OMPs interactions to what can be expected in wastewater effluents.

2.4.4. Conclusion

- Adsorption pseudo-isotherms showed, as expected, that OMPs adsorption was higher in ultra-pure water than in wastewater effluent due to the presence of DOM leading to pore blockage and competition for adsorption sites. Various molecular properties (e.g. charge, MW, solubility, hydrophobicity) are involved in the adsorption mechanisms of OMPs, leading to differences in the adsorption capacity of different OMPs.
- LC-OCD analysis revealed that biopolymers and hydrophobic molecules were the two major fractions of DOM adsorbed on the PAC (~ 30% after 72h). Other fractions were adsorbed after a contact time of 72 h (~ 10%) except humic acids despite being the main DOM fraction. The removal of DOM as analyzed by UV₂₅₄ and fluorescence indexes was higher than the removal calculated from LC-OCD analyses, which could be explained by different adsorption behaviors between the spectroscopically active DOM and the non-active one.
- The presence of DOM had a negative impact on the removal of all OMPs after 30 min of adsorption, but similar removals to ultra-pure water were obtained after a contact time of 72 h for 6 OMPs. A sufficient contact time was thus able to allow high removals of these OMPs despite an increase of DOM adsorption, either by slow diffusion of OMPs through the adsorbed DOM or the PAC pores. Another possible mechanism is the formation of DOM-OMPs complexes that are progressively adsorbed at the PAC surface. Competition for adsorption sites is thus not always the main negative effect in the presence of DOM. Pore blockage, due to the adsorption of biopolymers, hydrophobic molecules of DOM, first

Chapitre 2

strongly prevents the adsorption of OMPs, but is compensated at longer contact times by the potential mechanisms described above.

- OMPs charge had an impact on their adsorption both in the presence and absence of DOM. The adsorption rate of negatively charged compounds in the presence of wastewater effluent was reduced due to repulsive electrostatic interactions with the adsorbed DOM and the PAC surface (i.e. both negatively charged). Positively charged compounds were globally better adsorbed, possibly due to attractive electrostatic interactions, but steric hindrance hindered the adsorption rate of some large molecules.
- A pre-equilibrium of 24 h between OMPs and DOM improved their removal onto PAC, which confirm that OMPs and DOM interact in solution. These results are in accordance with the formation of DOM-OMPs complexes in solution which increased the overall removal of OMPs, especially at short contact times..
- Additional studies should be conducted to identify the nature of the interactions between DOM and OMPs, to determine the influence of various pre-equilibrium times (i.e. a kinetic study) between DOM and OMPs and optimal conditions of pre-equilibrium and adsorption contact times, as well as the influence of DOM quality (i.e. wastewater from activated sludges, biofilters, membrane bioreactors) and fractions (e.g. biopolymers or hydrophobic molecules).

Acknowledgments

This study has been performed within the framework of the OPUR research program. The authors would like to thank Céline Briand (SIAAP) and Martin Maréchal (LEESU) for their help in the laboratory, Barbara Giroud (ISA), the SIAAP laboratory and DOC-Labor for the chemical analyses.

2.5. Conclusion

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 MPO à éliminer et de la qualité de l'eau à traiter. Il est nécessaire de considérer simultanément les propriétés du charbon, des MPO et de la MOD pour interpréter et comprendre l'adsorption des MPO étudiés. 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 STEU, améliorent la compréhension de l'influence de la MOD sur le processus d'adsorption et ouvrent des pistes d'étude pour réduire l'effet négatif engendré par la présence de MOD.

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 MPO, 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 MPO 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 amener à 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 MOD dont l'adsorption va limiter la diffusion des MPO 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 MOD dans un volume restreint du charbon (macro- et mésopores) par rapport au volume total. Cette concentration de la MOD dans un volume restreint mène à une augmentation du phénomène de blocage de pore et défavorise la diffusion des MPO vers les sites d'adsorption. La comparaison des abattements des MPO à différents temps de contact a permis de montrer que pour certaines molécules, le blocage des pores était le principal effet négatif de la MOD et non la compétition pour les sites d'adsorption comme l'affirmaient certaines études (Zietzschmann et al., 2014b). 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 MOD dans le charbon. Le meilleur des 7 CA μ G étudiés pour l'adsorption des MPO présente ainsi une répartition du volume

Chapitre 2

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 MOD adsorbées étaient les biopolymères et les molécules hydrophobes. Limiter la présence de ces deux fractions pourrait être une solution pour améliorer la diffusion et l'adsorption des MPO à l'intérieur du charbon actif.

Outre les propriétés texturales, la chimie de surface du charbon actif joue un rôle prépondérant lors de l'adsorption des micropolluants en raison d'interactions électrostatiques à la fois avec les MPO et la MOD. Une surface globalement positive, comme pour les 7 CA μ G étudiés, favorise l'adsorption de la MOD chargée négativement, conduisant à une augmentation de l'adsorption des MPO positifs au contraire des MPO négatifs. Des charbons actifs avec des point 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 \sim 7-8). Si la charge des MPO joue un rôle majeur dans leur adsorption, elle ne permet pas d'expliquer entièrement leur élimination. Le recourt à d'autres propriétés, notamment l'aire de projection minimale et l'hydrophobicité, est nécessaire pour expliquer les différences d'abattement observées d'un MPO à l'autre.

L'augmentation de l'adsorption des MPO sur le charbon actif suite à un pré-équilibre avec la MOD est attribuée à la formation de complexes MOD-MPO qui sont ensuite adsorbés. Ceci démontre que les MPO n'interagissent pas seulement avec la MOD sur le charbon actif mais aussi en solution. Néanmoins, ces interactions ne permettent pas de compenser les effets négatifs engendrés par la présence de MOD et les abattements obtenus suite au pré-équilibre étaient inférieurs à ceux obtenus en eau ultra-pure. Des études complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre la nature des interactions entre les MPO et la MOD, à la fois en solution et sur le charbon.

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

3.1. Introduction

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 MPO en sortie de STEU et complémentaire aux traitements conventionnels. Néanmoins, certains MPO 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 MOD et de certaines propriétés physico-chimiques des MPO qui défavorisent leur adsorption (ex. taille importante, charge négative ou faible hydrophobicité). La solution la plus simple pour améliorer l'élimination des MPO 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 tous les MPO ciblés. Mailler et al. (2016) ont ainsi comparé l'élimination de MPO sur un pilote CarboPlus[®] installé en sortie de la STEU de Seine-Centre avec des doses de CA μ G de 10 et 20 mg/L. L'augmentation de la dose de CA μ G a permis d'améliorer significativement l'adsorption des MPO, notamment pour 13 résidus pharmaceutiques présentant une augmentation de leur abattement moyen de 60 % à 85 %. Cependant, l'abattement de certains MPO tels 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 MPO par adsorption sur charbon actif consiste à coupler l'adsorption avec d'autres procédés utilisés pour le traitement avancé des MPO. Parmi ces procédés figure l'ozonation, qui est actuellement le procédé le plus utilisé et étudié pour l'élimination des MPO en sortie de STEU (cf. synthèse bibliographique chapitre 1). Néanmoins, l'ozonation peut favoriser la formation de sous-produits d'oxydation lors de la décomposition des MPO 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 STEU, 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 relever

Chapitre 3

bénéfique pour l'adsorption des MPO en limitant l'adsorption de la MOD et les phénomènes de blocage de pores et de compétition pour les sites d'adsorption en découlant.

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 MPO 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 MPO peu réactifs avec l'ozone sont facilement adsorbés et inversement si les MPO peu adsorbables sont réactifs avec l'ozone. Le second porte sur l'effet bénéfique apporté par l'ozonation sur l'adsorption des MPO par modification des caractéristiques et de l'adsorbabilité de la MOD.

La première partie du chapitre est consacrée à une synthèse bibliographique sur l'ozonation. La réactivité de l'ozone (mécanismes réactionnels et cinétiques) envers les composés organiques est d'abord présentée, suivie de l'influence de la composition de l'effluent à traiter (MOD, ion nitrite, matières en suspension – MES) et de la dose d'ozone utilisée sur l'élimination des MPO. Le couplage ozonation et adsorption sur charbon actif est ensuite présenté ainsi que ses avantages par rapport à une adsorption seule.

La seconde partie du chapitre présente 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 2nd étage de biofiltration de la STEU de Seine-Centre. L'influence de la dose d'ozone spécifique sur l'élimination des MPO et la formation d'ion bromate a tout d'abord été étudiée. L'influence de l'ozonation sur l'adsorption des MPO a ensuite été investiguée pour déterminer dans quelle mesure l'ozonation permet d'améliorer l'adsorption des MPO et choisir la dose d'ozone la plus intéressante en vue d'un couplage. Les résultats de cette étude ont été valorisés à travers l'article suivant :

Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents

Ronan Guilloso, Julien Le Roux, Stephan Brosillon, Romain Mailler, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Vincent Rocher, Johnny Gaspéri. *Chemosphere*, soumis.

3.2. Synthèse bibliographique

3.2.1. Généralités sur l'ozone

3.2.1.1. Propriétés physico-chimiques et production

a) Propriétés physico-chimiques

L'ozone est un gaz très réactif et un puissant oxydant (potentiel d'oxydo-réduction de 2,07 V) formé de trois atomes d'oxygène. L'ozone peut être décrit comme un hybride de résonance de 4 structures (Figure 26). La densité et la distribution des électrons à travers la molécule d'ozone la rendent très instable et réactive envers une variété de composés présents dans l'eau.

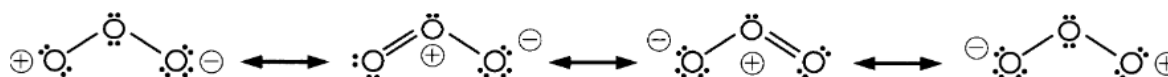


Figure 26. Structure des hybrides de résonance de l'ozone (Hoigné, 1998).

Les principales propriétés physico-chimiques de l'ozone sont résumées dans le Tableau 15.

Tableau 15. Principales propriétés physico-chimiques de l'ozone (Hoigné, 1998).

Propriété	Valeur
Formule brute	O ₃
Couleur	Incolore
Masse molaire	48 g/mol
Potentiel d'oxydo-réduction	2,07 V
Coefficient d'extinction molaire à 258 nm	3150 L/mol/cm
Coefficient d'extinction molaire à 600 nm	1,2 L/mol/cm - Les solutions concentrées en ozone ont une couleur bleu pâle

La quantité d'ozone dissous dans l'eau va dépendre principalement de la température et de la concentration d'ozone en phase gazeuse. Elle augmente lorsque la concentration en phase gazeuse augmente et la température diminue (Hoigné, 1998). Les conditions opérationnelles d'une installation d'ozonation, comprenant le temps de contact entre la phase gazeuse et la phase liquide, le sens du contact (contre-courant ou co-courant) et la taille des bulles de gaz, vont aussi avoir une influence sur la quantité d'ozone dissous (Xu et al., 2002). La qualité de l'eau à traiter (alcalinité, quantité de

matière organique, pH) n'a pas d'influence directe sur sa solubilité mais va influencer sa décomposition.

b) Production

En raison de son instabilité, l'ozone ne peut pas être stocké comme d'autres gaz et doit être produit sur place. L'ozone est généré à partir d'oxygène de l'air ambiant ou d'oxygène concentré provenant d'un concentrateur d'air ambiant ou de bouteilles sous pression. Les principales méthodes de production d'ozone sont la photolyse de l'oxygène par irradiations UV ou l'utilisation de décharges électriques (Baig et Mouchet, 2010). La génération d'ozone par décharge corona dans un gaz contenant de l'oxygène est la plus courante en raison d'une production en grande quantité et durable. Le courant électrique circulant dans un espace étroit rempli d'oxygène sépare les molécules de dioxygène en atomes d'oxygène. Ces atomes se combinent avec d'autres molécules de dioxygène pour former de l'ozone.

3.2.1.2. Réactivité

a) Mécanismes réactionnels

Les réactions d'oxydation initiées par l'ozone dans une solution aqueuse sont généralement complexes et vont dépendre de paramètres comme le pH, l'alcalinité ou la nature des molécules ciblées (Hoigné et Bader, 1983 ; von Gunten, 2003a). L'ozone peut réagir directement avec les MPO et la MOD de manière sélective. Les trois principaux mécanismes réactionnels sont la cycloaddition dipolaire avec les composés possédant des liaisons insaturées (réaction de Criegee, Figure 27), les réactions électrophiles avec les composés de forte densité électronique (ex. composés aromatiques substitués de groupements donneurs d'électrons en position ortho ou para) et plus rarement les réactions nucléophiles avec des molécules possédant une double ou une triple liaison entre deux atomes ayant une différence d'électronégativité significative.

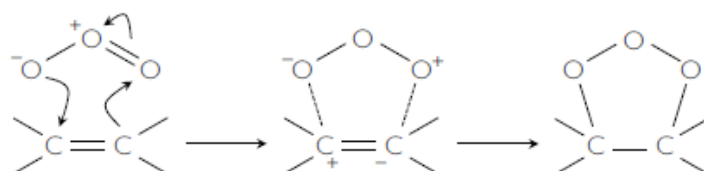


Figure 27. Cycloaddition dipolaire sur une double liaison C=C (issu de Merle, 2009)

Chapitre 3

L'ozone étant un gaz particulièrement instable dans l'eau, une partie de l'ozone peut se décomposer avant réaction directe avec la matière organique. Des composés secondaires hautement réactifs et moins sélectifs que l'ozone sont formés, le principal étant le radical HO^\bullet issu d'un cycle de réaction initié par la présence d'anions hydroxydes. Les radicaux HO^\bullet formés réagissent ensuite avec la matière organique (R) à travers une chaîne de réactions radicalaires (Staehelin et Hoigne, 1982) :

- Initiation – Formation de radicaux organiques R^\bullet
- Propagation – Réaction des radicaux R^\bullet avec la matière organique ou l'oxygène pour former des radicaux ROO^\bullet très instables
- Terminaison – Recombinaison de radicaux R^\bullet et HO^\bullet

b) Cinétiques réactionnelles

Les réactions d'oxydation suivent généralement une cinétique de second ordre, la vitesse de réaction est proportionnelle aux concentrations en oxydant et du composé à oxyder (von Gunten, 2003a). L'Equation 3.1 décrit la cinétique d'ozonation directe d'un composé :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{O_3} \cdot [O_3] \cdot [C] \quad (3.1)$$

avec k_{O_3} la constante de vitesse de réaction directe de l'ozone sur le composé ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), $[C]$ la concentration du composé à oxyder en phase liquide (mol/L) et $[O_3]$ la concentration en ozone dissous en phase liquide (mol/L).

L'Equation 3.2 décrit la cinétique d'ozonation indirecte d'un composé par les radicaux HO^\bullet :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{\text{HO}^\bullet} \cdot [\text{HO}^\bullet] \cdot [C] \quad (3.2)$$

avec k_{HO^\bullet} la constante de vitesse de réaction indirecte du radical hydroxyle sur le composé ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et $[\text{HO}^\bullet]$ la concentration en radicaux hydroxyle en phase liquide (mol/L).

Une augmentation de la température augmente les constantes de vitesse de réaction directe et indirecte (loi d'Arrhénius) mais diminue la solubilité de l'ozone en solution (Hoigné, 1998). Les constantes d'ozonation proposées dans la littérature ont le plus souvent été mesurées à température ambiante (20°C).

c) Voies réactionnelles

Plusieurs études ont montré que l’ozone ne réagit qu’avec certains groupements fonctionnels organiques tels que les cycles aromatiques (ex. phénols), les anilines, les alcènes, les amines secondaires et tertiaires déprotonées et les espèces soufrées réduites (Hoigné and Bader, 1983 ; Huber et al., 2003 ; von Gunten, 2003a). En revanche, les radicaux hydroxyles montrent une réactivité avec presque tous les composés organiques ($k_{HO\bullet}$ allant de 10^8 à 10^{10} L.mol⁻¹.s⁻¹) mais limitée en raison de la faible concentration en radicaux en solution (Jin et al., 2012). Pour les composés avec un k_{O_3} inférieur à 10^2 L.mol⁻¹.s⁻¹, la principale voie d’élimination est la réaction indirecte avec les radicaux [HO•]. Pour les composés avec un k_{O_3} compris entre 10^2 et 10^3 L.mol⁻¹.s⁻¹, la contribution des deux voies d’oxydation est comparable. Pour les composés avec un k_{O_3} supérieur à 10^3 L.mol⁻¹.s⁻¹, la réaction directe avec l’ozone est suffisante pour obtenir des abattements élevés (von Gunten et Laplanche, 2000).

d) Influence du pH

L’ozonation est influencée par le pH de l’eau à traiter, qui affecte le taux de décomposition et la durée de vie de l’ozone dans l’eau (Hoigné, 1998 ; von Gunten, 2003a). Lorsque le pH augmente de 1 unité, la réaction entre l’anion HO⁻ et l’ozone produisant des radicaux HO• est 10 fois plus élevée. Ainsi, la durée de vie de l’ozone à pH = 8 est inférieure à 1 min tandis qu’elle est d’environ 10 min à pH = 5. La principale voie d’oxydation est alors la réaction indirecte ce qui conduit à une compétition importante avec la MOD du fait de la non-spécificité du radical HO•. Lorsque le pH diminue, la stabilité en solution de l’ozone augmente et la réaction directe devient progressivement la voie principale ce qui conduit à une plus faible compétition avec la matière organique (El-taliawy et al., 2017).

Le pH détermine aussi la charge des groupements acides et basiques des MPO qui influence leur réactivité avec l’ozone (Figure 28). Les acides déprotonés et les bases non-protonées sont plus réactifs que leurs formes protonées du fait d’une plus haute densité électronique et d’un encombrement stérique réduit facilitant l’accès de l’ozone aux sites réactifs (Hoigné, 1998).

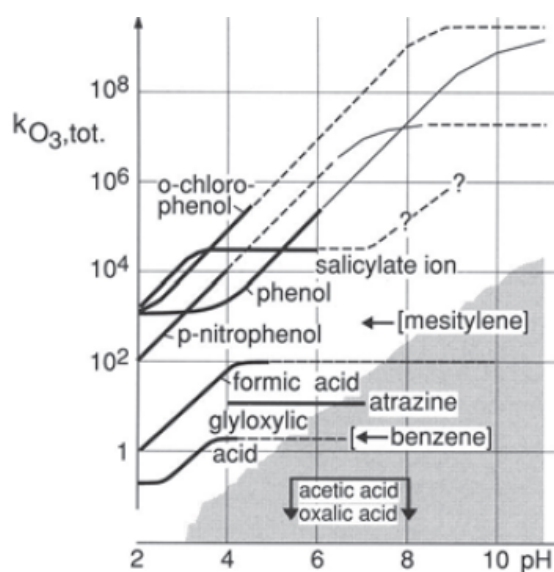


Figure 28. Influence du pH sur la constante d'ozonation (k_{O_3}) de plusieurs composés organiques (Hoigné, 1998). La zone en gris correspond aux valeurs de k_{O_3} et de pH pour lesquelles la voie indirecte prédomine.

e) Classification en groupes de réactivité

Il est courant de classer les composés organiques en fonction de leur réactivité avec l'ozone (Gerrity et al., 2012 ; Hollender et al., 2009 ; Jin et al., 2012) (Figure 29) :

- Groupe A – Ce groupe contient des composés réagissant rapidement avec l'ozone par voie directe avec des constantes d'ozonation supérieures à $10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Ces composés contiennent plusieurs groupes fonctionnels riches en électrons et très réactifs avec l'ozone tels que des éther-oxydes, des phénols, des anilines, des alcènes ou des amines (ex. sulfaméthoxazole, $k_{O_3} = 1,1.10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, Choubert et al., 2017) (Lee and von Gunten, 2012).
- Groupe B – Les composés organiques de ce groupe sont peu oxydables avec des constantes d'ozonation comprises entre 10^2 et $10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Ces composés contiennent moins de groupes fonctionnels riches en électrons que les composés du groupe A et sont donc moins réactifs par voie directe avec l'ozone (ex. érythromycine, $k_{O_3} = 1,4.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, Choubert et al., 2017).
- Groupe C – Ce groupe contient des composés récalcitrants à l'ozonation avec des constantes d'ozonation inférieures à $10^2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Ces composés contiennent des cycles aromatiques désactivés tels que les phtalates ou les composés halogénés (ex. diuron, $k_{O_3} = 2,8.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, Choubert et al., 2017). Leur élimination est principalement attribuée à la voie indirecte

Chapitre 3

avec les radicaux HO^\bullet et est variable selon la qualité de l'eau à traiter qui influence la formation des radicaux (Margot et al., 2013a).

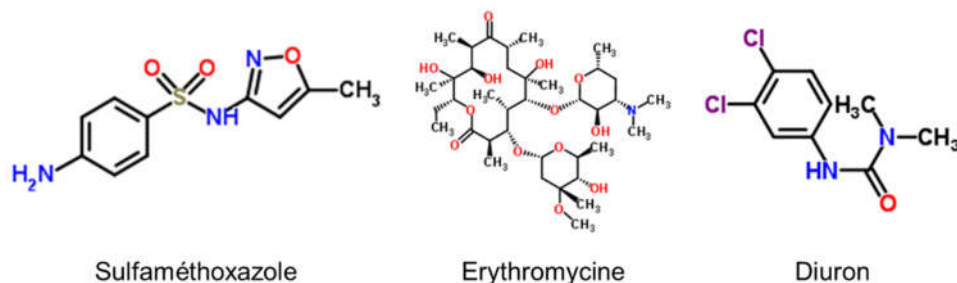


Figure 29. Structure de 3 MPO ayant différents niveaux de réactivité avec l'ozone. Sulfaméthoxazole : molécule très réactive, groupe A. Erythromycine : molécule modérément réactive, groupe B. Diuron : molécule peu réactive, groupe C.

3.2.1.3. Produits de transformation et sous-produits d'oxydation

a) Produits de transformation

Les composés organiques peuvent ne pas être complètement minéralisés après ozonation, notamment à faibles doses, et sont transformés en substances le plus souvent inconnues avec un degré de toxicité lui aussi inconnu. Certains de ces produits de transformation peuvent être plus toxiques que les composés parents, mais dans la majorité des cas l'ozonation permet de diminuer la toxicité des effluents de STEU. Völker et al. (2019) ont ainsi réalisé une étude bibliographique sur la toxicité *in vivo* (20 espèces) et *in vitro* (100 tests) d'effluents de STEU avant et après traitement par ozonation (2464 publications analysées). Les auteurs ont montré que l'ozonation permet de réduire significativement la toxicité des effluents malgré la présence de produits de transformation. Pour minimiser les risques liés à la présence de ces produits, il est nécessaire de mettre en œuvre une étape de post-traitement après ozonation. Des procédés tels que des filtres à sable ou des filtres à GAC sont les plus utilisés (Bourgin et al., 2018 ; Knopp et al., 2016 ; Völker et al., 2019).

b) Sous-produits d'oxydation

Des sous-produits d'oxydation peuvent se former lors de l'ozonation des eaux usées. Certains sous-produits tels que l'ion bromate (BrO_3^-) et les nitrosamines (par exemple la N-Nitrosodiméthylamine – NDMA) sont connus pour être des composés cancérigènes. Le bromate se forme lors de l'oxydation de l'ion bromure (Br^-) selon un mécanisme complexe dans lequel l'ozone, le radical hydroxyle et de nombreux intermédiaires sont impliqués (von Gunten, 2003b). Une concentration importante en ion

Chapitre 3

bromure dans l'eau à traiter ($> 100 \mu\text{g/L}$ dans les eaux utilisées pour la production d'eau potable) peut amener à ne pas utiliser un traitement avancé par ozonation pour ne pas prendre le risque de former d'ions bromates. La ville de Lausanne a ainsi été amenée à annuler la mise en place d'une installation de traitement avancé des eaux usées par ozonation en raison d'incertitudes élevées sur les sources actuelles et futures en ion bromure et les niveaux en temps réel dans les eaux usées (Mechouk et al., 2018).

3.2.2. Elimination des MPO par ozonation

Estimer l'efficacité d'élimination des MPO par ozonation a été l'objectif principal de plusieurs études ces dernières années, menées à l'échelle du laboratoire ou sur des pilotes en STEU. Elles se sont intéressées aux performances globales d'élimination des MPO (Bourgin et al., 2018 ; Choubert et al., 2018 ; Margot et al., 2013a), aux mécanismes et aux cinétiques d'oxydation (Dodd et al., 2006 ; Lee et von Gunten, 2016 ; Zimmermann et al., 2011), à la formation de produits de transformation et de sous-produits d'oxydation (Knopp et al., 2016 ; Schollée et al., 2018 ; Wert et al., 2007) et à l'influence de la qualité de la matrice sur l'ozonation des MPO (Chys et al., 2018 ; El-taliawy et al., 2017 ; Zucker et al., 2015).

3.2.2.1. Influence de la matrice organique et inorganique

En raison de la compétition entre les MPO et les autres composés de la matrice, un MPO possédant une constante d'ozonation élevée peut tout de même avoir un abattement faible, notamment dans les eaux usées qui sont des matrices complexes. La dose d'ozone à appliquer pour atteindre l'abattement désiré varie en fonction de la réactivité du MPO avec l'ozone et de la composition des eaux usées. Il est donc difficile de prédire la dose d'ozone nécessaire pour le traitement d'un effluent sans connaître sa composition. Différents composés peuvent interagir avec l'ozone, les principaux étant la MOD, l'ion nitrite et les MES.

a) Influence de la MOD

L'ozone réagit avec la MOD présente dans les effluents de STEU, ce qui diminue la quantité d'ozone disponible pour réagir avec les MPO, notamment pour la voie réactionnelle indirecte qui n'est pas spécifique. De manière à faciliter la comparaison des résultats d'une étude à une autre et d'un effluent à un autre, notamment pour des installations recevant une qualité d'eaux usées variable en fonction

Chapitre 3

du temps, la quantité d’ozone dissous (gO_3/L) est usuellement normalisée par la concentration en carbone organique dissous (gCOD/L). Cette valeur est nommée dose d’ozone spécifique et s’exprime en gO_3/gCOD . Le carbone organique total (COT) peut aussi être employé pour normer la quantité d’ozone dissous (Gerrity et al., 2012).

b) Influence de l’ion nitrite

L’ion nitrite (NO_2^-) réagit avec l’ozone pour former principalement un ion nitrate (NO_3^-) et une molécule de dioxygène. Le rendement de cette réaction très rapide ($k_{\text{O}_3} = 3,7 \cdot 10^5 \text{ L/mol/s}$) est de 96 %, ce qui signifie que pour oxyder 1 g de nitrite il faut 1,04 g d’ozone (Naumov et al., 2010). Si cette consommation d’ozone par les ions nitrite n’est pas prise en compte, la dose d’ozone spécifique appliquée sera surestimée et l’élimination des MPO sera plus faible que prévue. Il convient donc de soustraire la quantité d’ozone ayant réagi avec les ions nitrites à la quantité d’ozone transférée dans la phase liquide avant de calculer la dose d’ozone spécifique.

c) Influence des MES

La MOD et l’ion nitrite sont considérés comme les principaux composés ayant une influence sur l’ozonation des MPO, mais l’influence des MES est rarement prise en compte. Les interactions entre l’ozone et les MES ont été investiguées principalement pour l’influence d’une pré-ozonation sur l’élimination des MES (Jekel, 1994 ; Zhu et al., 2008) et leur impact sur la désinfection par ozonation (Dietrich et al., 2007). L’ozone peut entraîner la désorption de matière organique de la surface des MES, déstabiliser et coaguler des particules, ou bien diviser de grandes particules en plus petites simultanément (Jekel, 1994 ; Yan et al., 2007). L’influence des MES sur les performances d’ozonation des MPO est en revanche peu connue. Zucker et al. (2015) ont étudié l’influence des MES ($< 50 \mu\text{m}$) sur l’élimination de MPO dans un effluent de STEU par ozonation. La filtration progressive ($11 \mu\text{m}$ puis $0,45 \mu\text{m}$) de l’effluent a amélioré l’élimination de MPO réactifs et réfractaires à l’ozone (Figure 30). L’effet négatif des MES est attribué à leur réaction avec l’ozone réduisant la quantité d’ozone et de radicaux HO^\bullet disponibles. La filtration des MES a entraîné une diminution de la demande instantanée en ozone et une augmentation de l’abattement de l’absorbance UV à 254 nm (UV_{254}), confirmant que l’ozone réagit avec les MES. Les auteurs ont aussi montré que l’ozone pouvait réagir durant les premières secondes du process avec les particules, similairement à certaines fractions de la MOD très réactives. Zhang et al. (2018) se sont intéressés à l’influence des MES sur l’ozonation catalytique d’effluents pétrochimiques après traitement biologique. Une

corrélation négative a été observée entre la concentration en MES et l'élimination du COD, tandis qu'une filtration à 0,45 µm a permis d'améliorer significativement l'élimination du COD et de 12 MPO (+ 20 %).

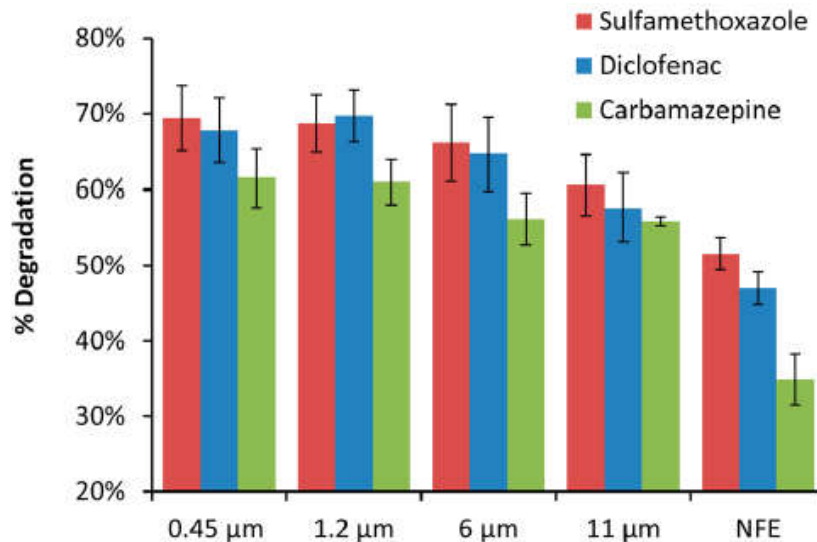


Figure 30. Influence du seuil de filtration (en µm) sur l'ozonation (0,17 gO₃/gCOD) de 3 MPO. NFE : effluent non-filtré (Zucker et al., 2015).

3.2.2.2. Influence de la dose d'ozone spécifique

La dose d'ozone spécifique est un paramètre clef dont va dépendre l'efficacité du traitement et son coût. Le choix de la dose d'ozone spécifique utilisée va se baser sur les caractéristiques de l'effluent, la réactivité des MPO à éliminer, les exigences réglementaires ainsi que les objectifs visés (réutilisation de l'eau ou rejet dans le milieu naturel). Les doses d'ozone spécifiques utilisées pour le traitement des eaux usées sont généralement comprises entre 0,2 et 1,2 gO₃/gCOD.

Hollender et al. (2009) ont suivi l'élimination par ozonation de 220 MPO à l'échelle d'une STEU équipée d'un traitement avancé par ozonation. Les MPO très réactifs avec l'ozone ($k_{O_3} > 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) n'étaient plus détectés après ozonation à une dose d'ozone spécifique de 0,40 gO₃/gCOD (Figure 31). Un abattement supérieur à 80 % a été obtenu avec une dose d'environ 0,62 gO₃/gCOD pour les composés modérément réactifs ($10^2 < k_{O_3} < 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). L'abattement des composés réfractaires à l'ozonation ($k_{O_3} < 10^2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) était en revanche inférieur et variable d'un MPO à l'autre (16-70 %) après ozonation à une dose d'environ 0,62 gO₃/gCOD.

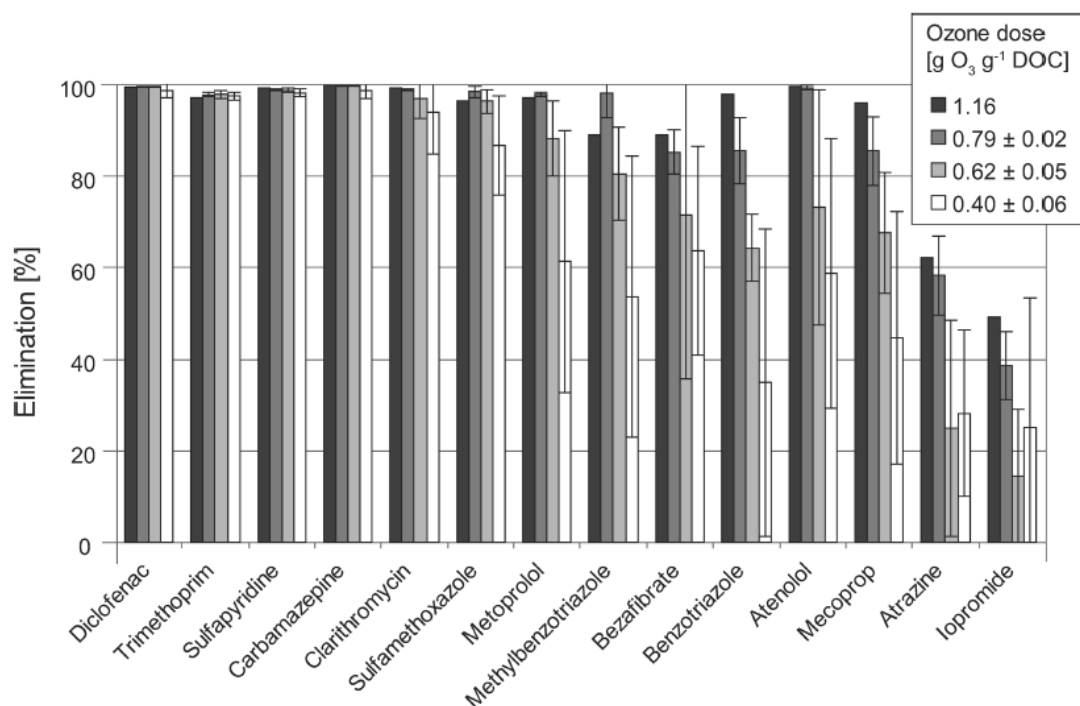


Figure 31. Influence de la dose d'ozone spécifique sur l'élimination de plusieurs MPO sur un réacteur d'ozonation à taille réelle (Hollender et al., 2009).

Zimmermann et al. (2011) ont testé sept doses d'ozone spécifiques (0,21 à 1,24 gO₃/gCOD) pour l'élimination de 22 MPO sur un pilote d'ozonation en sortie de STEU. Les MPO réagissant rapidement avec l'ozone ($k_{O_3} > 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ont été éliminés à plus de 90 % avec une dose de 0,21 gO₃/gCOD et n'étaient plus détectés pour des doses supérieures. Pour les composés modérément réactifs ($k_{O_3} < 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), une dose de 0,41 gO₃/gCOD était nécessaire pour atteindre un abattement de 90 %, tandis que pour ceux peu réactifs ($k_{O_3} < 10^2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), une dose supérieure à 0,60 gO₃/gCOD a été employée pour atteindre le même abattement.

Reungoat et al. (2012) ont étudié l'élimination de 41 MPO sur trois STEU équipées d'un traitement avancé par ozonation. Une dose d'ozone de 0,2-0,3 gO₃/gCOD est suffisante pour obtenir un abattement supérieur à 80 % pour les MPO réactifs avec l'ozone ($k_{O_3} > 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) tels que le diclofénac, le propranolol ou la roxithromycine. Pour les autres MPO moins réactifs avec l'ozone ($k_{O_3} < 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) un abattement inférieur à 80 % est obtenu pour des doses comprises entre 0,2 et 0,8 gO₃/gCOD. Des résultats similaires ont été obtenus par Margot et al. (2013) pour l'élimination de 70 MPO sur un pilote d'ozonation en sortie de STEU. 12 MPO réactifs avec l'ozone ($k_{O_3} > 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ont été abattus à plus de 90 % avec une dose de 0,3 gO₃/gCOD. Pour les autres MPO moins

Chapitre 3

réactifs avec l’ozone, des abattements variables ont été obtenus en fonction de la dose d’ozone spécifique (0,3-1,2 gO₃/gCOD) et de la qualité de la matrice.

Antoniou et al. (2013) ont déterminé en laboratoire la dose d’ozone spécifique requise pour obtenir un abattement supérieur à 90 % pour 42 MPO après dopage à 1 µg/L dans six effluents de STEU différents. 15 MPO ont été considérés très réactifs avec l’ozone avec un abattement supérieur à 90 % pour des doses d’ozone spécifiques inférieures à 0,7 gO₃/gCOD. Une dose d’ozone spécifique comprise entre 0,7 et 1,4 gO₃/gCOD était nécessaire pour 19 MPO modérément réactifs avec l’ozone, tandis qu’une dose supérieure à 1,4 gO₃/gCOD a dû être utilisée pour 8 composés réfractaires.

Bourgin et al. (2018) ont appliqué différentes doses d’ozone spécifiques comprises entre 0,35 et 0,97 gO₃/gCOD sur un pilote d’ozonation en sortie de STEU. Pour une dose de 0,35 gO₃/gCOD, 23 MPO sur les 43 considérés pertinents pour le suivi de la qualité des eaux usées ont été abattus à plus de 80 %. Ce nombre monte à 30, 32 et 38 pour des doses de 0,55, 0,67 et 0,97 gO₃/gCOD, respectivement. Une dose d’ozone spécifique de 0,5-0,6 gO₃/gCOD est recommandée pour assurer une élimination moyenne supérieure à 80% des douze substances indicatrices utilisées en Suisse (Office fédéral de l’environnement, Division Eaux, 2014).

3.2.3. Couplage ozonation et adsorption sur charbon actif

3.2.3.1. Description du couplage

Le couplage ozonation et adsorption sur charbon actif peut être simultané avec un contact dans un même réacteur entre l’eau à traiter, l’ozone et le charbon actif (Ferreira de Oliveira Penalver, 2012 ; Merle, 2009), ou bien en deux temps avec d’abord un contact entre l’eau à traiter et l’ozone puis un contact entre l’eau ozonée et le charbon actif. Cette dernière configuration est la plus courante et est utilisée sur les filières de production d’eau potable (Legube et Mouchet, 2010 ; Ternes et al., 2002) et plus récemment pour le traitement avancé des eaux usées (Bourgin et al., 2018 ; Knopp et al., 2016 ; Reungoat et al., 2012). L’étape de traitement principale est l’ozonation (> 0,5 gO₃/gCOD) et l’adsorption sur charbon actif (filtres CAG) est une étape de post-traitement utilisée pour éliminer les produits de transformation et les sous-produits d’oxydation par adsorption et dégradation biologique (les filtres CAG sont propices au développement d’une biomasse). En revanche, aucune étude n’a été réalisée sur une configuration en deux étapes avec comme étape de traitement principale l’adsorption sur charbon actif et l’ozonation comme pré-traitement.

3.2.3.2. Intérêt du couplage

L'ajout d'une étape d'ozonation avant adsorption sur charbon actif présente plusieurs avantages recensés dans cette sous-partie.

a) Ozonation des MPO

L'ozonation est un procédé reconnu pour l'élimination des MPO et certains MPO sont mieux éliminés par ozonation que par adsorption. Margot et al. (2013) ont étudié l'élimination de 70 MPO en sortie de STEU par ozonation et adsorption sur CAP en parallèle. L'abattement de plusieurs MPO tels que le benzotriazole, diclofénac, la sulfaméthoxazole et la venlafaxine était supérieur d'au moins 30 % pour l'ozone par rapport à l'adsorption sur CAP. Bourgin et al. (2018) ont aussi montré que l'ozonation était plus efficace que l'adsorption sur charbon actif pour l'élimination de plusieurs MPO tels que la carbamazépine, le diclofénac et la sulfaméthoxazole en sortie de STEU. Un couplage ozonation et adsorption sur charbon actif doit donc permettre d'améliorer l'abattement des MPO lors du traitement avancé.

b) Amélioration de l'adsorption des MPO

La présence de MOD est le principal facteur inhibant l'adsorption sur charbon actif des MPO en raison d'une compétition pour les sites d'adsorption et d'un blocage des pores (Newcombe et al., 1997b). Lors de l'ozonation des eaux usées, la composition de la MOD subit des changements (diminution de l'aromaticité, l'hydrophobicité ou de la taille des molécules de MOD) qui peuvent influencer son adsorption sur charbon actif et donc de manière indirecte l'adsorption des MPO (Matsui et al., 1999 ; Świetlik et al., 2004). Zietzschmann et al. (2015) ont étudié l'élimination de 12 MPO par adsorption sur CAP dans un effluent de STEU après ozonation à différentes doses d'ozone spécifiques (de 0,18 à 1,64 gO₃/gCOD, dopage en MPO après ozonation). Les auteurs ont montré que l'aromaticité, la taille de la MOD et la quantité de composés neutres de faible poids moléculaire diminuent lorsque la dose d'ozone spécifique augmente tandis que la quantité des composés acides de faible poids moléculaire augmente (Figure 32). Les auteurs ont montré à travers une analyse d'adsorption (modélisation de l'adsorption de fractions théoriques de la MOD avec l'équation de Freundlich) et des analyses par chromatographie d'exclusion stérique couplée à des détecteurs UV₂₅₄ et COD que l'adsorbabilité de la MOD diminuait avec l'augmentation de la dose d'ozone spécifique. Cette diminution est attribuée à la diminution de l'aromaticité, de l'hydrophobicité et de la taille de

Chapitre 3

la MOD et conduit à une augmentation de l'adsorption des MPO sur le CAP, particulièrement pour les MPO normalement réfractaires à l'adsorption sur charbon actif (ex. iopromide). L'ozonation a permis pour tous les MPO étudiés de diminuer la dose de charbon actif nécessaire pour atteindre un abattement de 80 %.

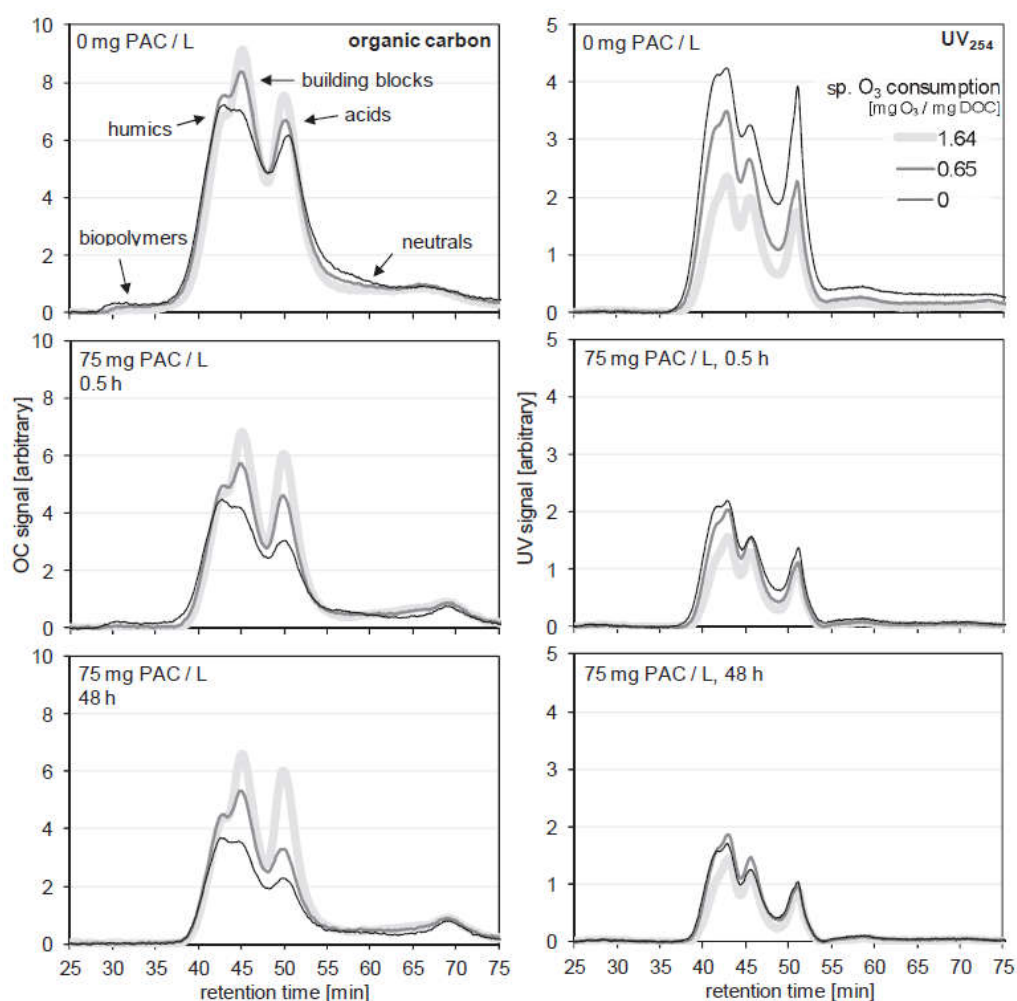


Figure 32. Influence de la dose d'ozonation et du temps de contact avec du CAP sur la MOD d'effluent de STEU analysée par chromatographie d'exclusion stérique couplée à une détection du COD (gauche) et de l'UV₂₅₄ (droite) (Zietzschmann et al., 2015).

3.2.4. Conclusion de la synthèse bibliographique

L'ozonation est un procédé efficace et reconnu pour l'élimination des MPO, mais en raison de la spécificité de la voie réactionnelle directe, certaines molécules sont peu éliminées. L'adsorption sur charbon actif est aussi un procédé capable d'éliminer une large gamme de MPO, mais tout comme l'ozonation certaines molécules sont réfractaires à ce processus. Le couplage entre l'ozonation et l'adsorption sur charbon actif apparaît donc comme une solution idéale pour l'élimination des MPO des eaux usées.

L'ozonation est classiquement l'étape de traitement principale et l'adsorption sur charbon actif (CAG en lit fixe) est employée comme post-traitement. Peu d'informations sont disponibles sur la configuration du couplage avec comme étape de traitement principale l'adsorption sur charbon actif (ex. une installation similaire au pilote CarboPlus®) et l'ozonation comme pré-traitement. Cette configuration atypique pourrait se révéler intéressante pour améliorer les performances des ouvrages d'adsorption sur charbon actif. L'ozonation permettrait d'améliorer l'élimination des MPO ou bien de diminuer les doses de charbons actifs employées tout en atteignant l'abattement voulu. Le pré-traitement par ozonation peut en effet apporter une première élimination des MPO, notamment de composés réfractaires à l'adsorption, et peut aussi favoriser l'adsorption des MPO sur le charbon actif en réduisant l'impact de la MOD, ce qui entrainerait également un allongement de la cinétique d'épuisement du charbon. Le charbon actif peut ensuite éliminer les sous-produits d'ozonation et les MPO, notamment les molécules n'ayant pas été éliminées lors de la première étape d'ozonation.

L'étude présentée dans la partie 3.3 de ce chapitre vise donc à 1) vérifier l'efficacité du couplage pour l'élimination des MPO, 2) évaluer la complémentarité des deux procédés employés vis-à-vis des MPO suivis, et 3) estimer le potentiel bénéfique d'une ozonation de la matrice organique sur le processus d'adsorption. La dose d'ozone spécifique en vue d'un couplage avec une dose de charbon et un temps d'adsorption classiques (i.e. 10 mg/L pendant 30 min) sera déterminée. L'effet bénéfique de l'ozonation de la MOD sur l'adsorption des MPO a été clairement démontré à fortes doses ($> 0,5 \text{ gO}_3/\text{gCOD}$) par Zietzschmann et al. (2015), mais l'existence de cet effet bénéfique pour les plus faibles doses envisagées dans cette étude reste à confirmer. Le risque de former des ions bromates doit aussi être examiné pour savoir si une ozonation pourrait être réalisée sur l'effluent étudié.

3.3. Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents

Ronan Guilloso¹, Julien Le Roux¹, Stephan Brosillon², Romain Mailler³, Emmanuelle Vulliet⁴, Catherine Morlay⁵, Fabrice Nauleau⁶, Vincent Rocher³, Johnny Gaspéri¹

¹ Ecole des Ponts ParisTech, Université Paris-Est Créteil, AgroParisTech, Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, UMR-MA 102, Créteil, France

² Institut Européen des Membranes, IEM – UMR 5635, ENSCM, CNRS, CC047 Université de Montpellier, Montpellier, France

³ Service public de l'assainissement francilien (SIAAP), Direction Innovation et Environnement, Colombes, France

⁴ Université de Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, Villeurbanne, France

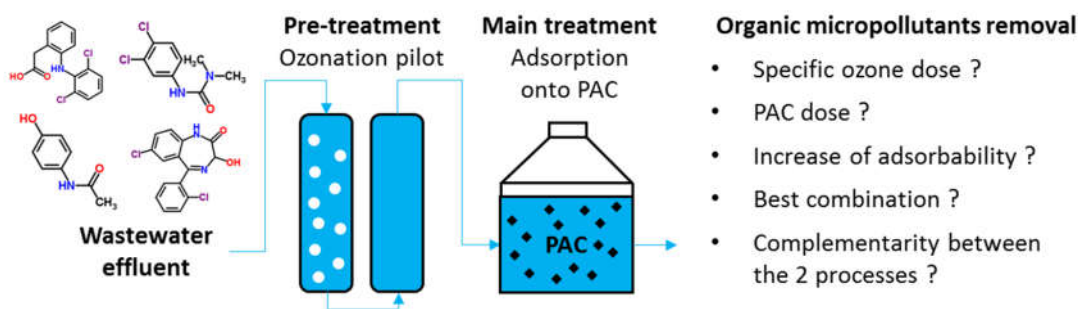
⁵ Université de Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA-Lyon, MATEIS, UMR 5510, Villeurbanne, France

⁶ Saur, Direction de la Recherche et du Développement, Maurepas, France

Highlights

- OMPs adsorption increased after ozonation at high specific ozone doses only
- Ozonation performances were impacted by the presence of TSS
- Low specific ozone doses allowed the removal of OMPs refractory to adsorption
- Non-reactive OMPs toward ozone were well adsorbed onto PAC
- The best combination was 0.20-0.30 gO₃/gDOC and 10 mg/L PAC

Graphical abstract



Abstract

Advanced processes for the removal of organic micropollutants (OMPs) from wastewater effluents include adsorption onto activated carbon, ozonation, or a combination of both processes. However, ozonation is rarely considered as a pre-treatment before adsorption, which could provide complementary removals for OMPs that are difficult to adsorb. The removal of 28 OMPs present in a real wastewater effluent was studied by ozonation coupled to activated carbon adsorption and compared to a sole adsorption. The influence of the specific ozone dose (0.09-0.97 gO₃/gDOC) and the influence of the powdered activated carbon (PAC) dose (2, 5 and 10 mg/L) were first studied separately. OMPs removal increased with both the specific ozone dose (up to 80% for a dose higher than 0.60 gO₃/gDOC) and the PAC dose. Ozonation performances decreased in presence of suspended solids, which were converted to dissolved organic carbon. A correction of the specific ozone dose according to the suspended solids levels, in addition to nitrite, should be considered. The influence of ozonation (0.09, 0.22, 0.94 and 1.29 gO₃/gDOC) on OMPs adsorption was then assessed. OMPs adsorption didn't change at low specific ozone doses but increased at higher specific ozone doses due to a decrease in DOM adsorption and competition with OMPs. At low ozone doses followed by adsorption (0.22 gO₃/gDOC and 10 mg/L PAC), the two processes appeared complementary as OMPs with a low reactivity toward ozone were well absorbed onto PAC while most OMPs refractory to adsorption were well eliminated by ozone. Improved removals were obtained for all compounds with these selected doses, reaching more than 80% removal for most OMPs (e.g. carbamazepine and diclofenac which are used as indicator substances in the Swiss legislation), while limiting the formation of bromate ion.

Keywords

Wastewater advanced treatment; Organic micropollutants; Ozonation; Activated carbon adsorption.

3.3.1. Introduction

Activated carbon adsorption is widely used for drinking water production and is transferred to wastewater advanced treatment to remove organic micropollutants (OMPs) and particularly pharmaceuticals compounds that are refractory to biological treatments before reuse or discharge in aquatic ecosystems (Altmann et al., 2015b; Guillosoy et al., 2019; Meinel et al., 2015; Ruel et al., 2011). Diverse types of activated carbon with different granulometries can be used, either powdered activated carbon (PAC) (Altmann et al., 2015a; Kårelid et al., 2017b; Meinel et al., 2016), micro-grain activated carbon (μ GAC) (Alves et al., 2018; Mailler et al., 2016a) or granular activated carbon (GAC) (Benstoem et al., 2017; Grover et al., 2011; Zietzschmann et al., 2016b). The use of μ GAC in fluidized bed was previously demonstrated to reach similar removals of OMPs to PAC (~80-90%) (Mailler et al., 2016a, 2015a) with a simpler and easier operation. However, some pharmaceuticals such as diclofenac, erythromycin or sulfamethoxazole were poorly removed (< 50%) by fluidized-bed μ GAC, due to specific physico-chemical properties decreasing their adsorption (e.g. size, charge, hydrophobicity). The presence of dissolved organic matter (DOM) in wastewater effluents also limits OMPs removal through competition for adsorption sites and pore blockage (Newcombe et al., 2002b; Zietzschmann et al., 2014b).

Ozonation is currently the most used oxidation process for OMPs removal in drinking water production and is also recently transferred to the advanced treatment of wastewater effluents (Hollender et al., 2009; Margot et al., 2013a; Zimmermann et al., 2011). Bourgin et al. (2018) obtained removals higher than 80 % for the 12 OMPs used as indicator substances in the Swiss legislation (Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014) over a whole wastewater treatment plant upgraded with an ozonation step (0.55 gO₃/gCOD). Ozone is a powerful oxidant which reacts rapidly with electron-rich moieties such as alkenes, amines and aromatic rings (von Gunten, 2003a). The self-decomposition of ozone forms hydroxyl radicals (\bullet OH) which can react with non-activated aromatic compounds, amides and alkanes. DOM and OMPs are usually not mineralized but rather transformed into smaller compounds called ozonation transformation products which are most of the time more biodegradable and less toxic (Hübner et al., 2015; Völker et al., 2019). Oxidation by-products such as bromate (BrO₃⁻) and N-nitrosodimethylamine (NDMA), which

are suspected to be human carcinogens, can however be formed depending on the ozone dose applied and on the presence of precursors. BrO_3^- can be produced from the reaction of ozone with bromide ion and NDMA from specific precursor compounds (e.g. anthropogenic organic compounds containing dimethylamine groups) (Sgroi et al., 2016; von Gunten, 2003b). An additional treatment step after ozonation such as sand filtration or activated carbon filters is therefore required to reduce transformation products and oxidation by-products.

In combination with activated carbon adsorption, ozonation appears as a complementary process to remove compounds that are refractory to adsorption, as well as to oxidize DOM in order to reduce the competition with OMPs onto activated carbon and then to limit the decrease of activated carbon adsorption capacity over time. Indeed, Muller et al. (1996) reported that the adsorption of the herbicide atrazine increased after pre-ozonation of DOM in river water. Matsui et al. (1999) studied the effect of ozonation on the adsorption of DOM from peat water and biological wastewater effluent and found a decreased in DOM adsorbability due to the formation of weakly adsorbing compounds after ozonation. Zietzschmann et al. (2015) observed a decrease in DOM adsorbability after the ozonation of a wastewater effluent due to a reduction of DOM aromaticity, molecular size and hydrophobicity. This decrease led to a reduced adsorption competition with OMPs and as a consequence improve the adsorption of OMPs on activated carbon over time.

The coupling of ozonation and activated carbon is well known and already in use at full scale in some wastewater treatment plants (WWTP) where ozonation is the main step for OMPs removal and adsorption (mostly GAC) is an additional step for post-treatment. However, a coupled process consisting of ozonation as a pre-treatment step (i.e. at lower doses than commonly employed) followed by activated carbon adsorption as the main treatment step has never been considered. The coupling could be an interesting option to increase the removal of OMPs refractory to adsorption and for disinfection purposes while limiting the production of oxidation by-products, but knowledge of its efficiency for real wastewater effluents, which are composed of a more complex matrix than surface water, is limited. Moreover, available studies only investigated a small number of OMPs spiked in wastewater effluents at relatively high concentrations ($> 10 \mu\text{g/L}$). The aim of this study was to evaluate the removal of 28 OMPs present in wastewater effluents by ozonation coupled to adsorption onto activated carbon as the main treatment step, and to estimate the benefits provided by the coupling in comparison to activated carbon adsorption alone. The influence of various specific ozone doses on OMPs removal was first studied. The effect of the activated carbon dose was then

evaluated with a preliminary ozonated effluent. DOM evolution during ozonation and adsorption were examined in parallel through UV₂₅₄ and fluorescence excitation/emission analyses. Different combinations of specific ozone doses and activated carbon doses were tested to assess the potential beneficial effect of ozonation on OMPs adsorption through DOM oxidation, to evaluate the complementarity between both processes toward OMPs that are refractory to ozonation or adsorption and to find the most promising combination of specific ozone and PAC doses.

3.3.2. Materials and methods

3.3.2.1. Ozonation pilot

The ozonation experiments were conducted on a pilot comprising a cylindrical stainless-steel transfer column (height = 100 cm, diameter = 25 cm, volume = 56 L) and a contact column of similar dimensions (Annexe 12). The ozone gas was produced in a corona-discharge tube from an oxygen-enriched gas stream (90% O₂) produced by an oxygen concentrator (OnyxUltra, CAIRE Inc.). The gas was sent to the transfer column from a porous diffuser at the bottom at counter-current flow in the transfer column. The concentration of the ozone inlet and outlet gas of the transfer column was measured by an ozone gas analyser (BMT 964, BMT Messtechnik GMBH). The ozone gas flow was maintained at a constant value (2 NL/min) and the concentration of ozone ranged from 8 to 45 g/Nm³. The ozonated water was sampled after the contact column. The water flow was maintained constant (10 L/min) and measured by a flowmeter. The hydraulic retention time in each column was about 5 min. The water pH and temperature were monitored by probes (Endress+Hauser, Germany).

The pilot was fed continuously by nitrified water directly pumped from the second biofiltration stage from the Seine-Centre WWTP (Colombes, France). The plant is operated by the Paris public sanitation service (SIAAP) and treats wastewater for 800 000 inhabitants with a flow of 240 000 m³/day. The treatment is composed of a pre-treatment step (screening, grit and oil removal) followed by the primary treatment (physico-chemical lamellar settling for the removal of suspended particles, colloids and phosphorus) and the biological treatment (3 stages of biofiltration for the removal of carbon and nitrogen). After treatment, the effluent is discharged in the Seine River. The ozone dose transferred in the liquid phase was normalized by the dissolved organic carbon concentration (DOC) after subtraction of the ozone consumption by nitrite ion (NO₂⁻) to obtain the value of the parameter “specific ozone doses” used all along the article. An instantaneous ozone demand (IOD) of the nitrified water in nominal conditions was evaluated at 3.8 ± 0.5 mgO₃/L (DOC = 6 mgC/L, TSS < 2

mg/L, $\text{NO}_2^- < 0.06$ mg/L) following the method developed by Roustan et al. (1998). The IOD was satisfied for specific ozone dose up to 0.7 gO₃/gDOC.

Apart from the water quality, the operating conditions did not change during the experiments except the concentration of the ozone gas sent to the transfer column. An equilibration time of 15 min was allowed between the application of each specific ozone dose.

3.3.2.2. *Experimental plan*

The removal performances of 28 OMPs (19 pharmaceuticals, 6 pesticides, 2 hormones and 1 perfluorosulfonic acid – Table 16) were studied. A set of 5 experiments was conducted at various specific ozone doses (ranging from 0.09 to 1.29 gO₃/gDOC) (Table 17). Nitrified water from the Seine Centre WWTP was sampled on 2018-05-02, 2018-05-23, 2018-07-06, 2019-04-09 and 2019-08-07 (experiments 1 to 5, respectively). For experiments involving PAC adsorption (experiments 3, 4 and 5), a μ GAC (CycleCarb 305, Chemviron Carbon) was crushed and sieved to keep only particles between 50 and 63 μm to guarantee a fast adsorption. This activated carbon was chosen due to its previous use in a fluidized-bed industrial pilot (CarboPlus[®], Saur) (Mailler et al., 2016a). An average OMPs removal of 70% in this pilot was equivalent to 30% in batch with a similar PAC dose (10 mg/L) (Mailler et al., 2016b, 2015a). Each desired PAC dose (2, 5 or 10 mg/L) was added to 10 L of nitrified or ozonated water in 20 L flasks then adsorption tests were performed under fast stirring for 30 min using a stainless-steel blades stirrer. The range of PAC doses was chosen from a previous work which reported that the removal gain obtained when increasing the PAC dose from 5 mg/L to 10 mg/L was more important than when increasing from 10 mg/L to 20 mg/L (Mailler et al., 2016b). Prior to adsorption in experiment 5, the 28 studied OMPs were spiked at a concentration of 100 ng/L to ensure their presence in the effluent after ozonation (high specific ozone doses).

3.3.2.3. *Analytical procedures*

For each experiment, the concentrations of the 28 studied OMPs were analysed within 48 h (Institut des Sciences Analytiques – Villeurbanne, France) by liquid chromatography coupled to tandem mass spectroscopy (Annexe 2). Prior to analysis, all samples were homogenized and filtered on 0.7 μm GF/F glass filters (Whatman). Details of the analytical methods are described elsewhere (Vulliet et al., 2011). OMPs removal was calculated following the approach of Choubert et al. (2017), which stated that the uncertainty of OMPs concentrations in wastewater generally ranges between 30% and

Chapitre 3

100% when the measured value is lower than 2.5 to 10 times the limit of quantification (LOQ) of the compound. Therefore, when a compound was quantified at levels above 5 times the LOQ in the nitrified water and above the LOQ after treatment, the removal was conventionally calculated. When a compound concentration was above 5 times the LOQ in the nitrified water but below the LOQ after treatment, the removal was estimated using LOQ/2. Removals were not calculated when concentrations in the nitrified water and after treatment ranged between the LOQ and 5 times the LOQ.

Table 16. List of the 28 analysed OMPs, their reaction rate constant with ozone (k_{O_3}) at 20-25°C and pH = 7.0, and their limits of quantification (LOQ).

Compound	Use	k_{O_3} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Reference for k_{O_3}	LOQ (ng/L)
Acetaminophen	Analgesic	2.6x10 ⁶	Hamdi El Najjar et al., 2014	0.5
Acetamiprid	Insecticide	0.25	Cruz-Alcalde et al., 2017	1
Atenolol	Betablocker	3.1x10 ³	Choubert et al., 2017b	1
Carbamazepine	Anticonvulsive	3.0x10 ⁵	Choubert et al., 2017b	1
Ciprofloxacin	Antibiotic	1.9x10 ⁴	Dodd et al., 2006	35
Clothianidin	Insecticide	-	-	3
Diclofenac	Analgesic	5.3x10 ⁵	Choubert et al., 2017b	0.5
Diuron	Pesticide	2.8x10 ¹	Choubert et al., 2017b	1
Erythromycin	Antibiotic	1.4x10 ³	Choubert et al., 2017b	4
Estradiol	Hormone	2.2x10 ⁶	Choubert et al., 2017b	7
Estrone	Hormone	2.3x10 ⁶	Choubert et al., 2017b	2.5
Ibuprofen	Analgesic	9.6	Huber et al., 2003	6
Imidacloprid	Insecticide	1.1x10 ¹	Choubert et al., 2017b	2
Ketoprofen	Analgesic	1.5	Choubert et al., 2017b	1
Lorazepam	Anxiolytic	-	-	1.5
Naproxen	Analgesic	2.0x10 ⁵	Huber et al., 2005	2
Norfloxacin	Antibiotic	4.5x10 ⁵	Ling et al., 2018	5
Ofloxacin	Antibiotic	2.6x10 ³	Choubert et al., 2017b	1
Oxazepam	Anxiolytic	1.0	Lee et al., 2014	2
PFOS	Additive	1.0	Arias Espana et al., 2015	0.5
Propranolol	Betablocker	1.5x10 ⁵	Choubert et al., 2017b	1.5
Roxithromycin	Antibiotic	7.0x10 ⁴	Huber et al., 2003	0.5
Sulfadiazine	Antibiotic	1.0x10 ⁵	Garoma et al., 2010	1
Sulfamethoxazole	Antibiotic	1.1x10 ⁵	Choubert et al., 2017b	1
Tetracycline	Antibiotic	1.9x10 ⁶	Dodd et al., 2006	22
Thiaclopride	Insecticide	-	-	2.5
Thiamethoxam	Insecticide	-	-	0.5
Trimethoprim	Antibiotic	2.7x10 ⁵	Choubert et al., 2017b	2

Chapitre 3

Conventional wastewater quality parameters were analyzed by the certified SIAAP laboratory: total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC), NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- and total suspended solids (TSS) (Annexe 1). Bromide (LOQ = 50 $\mu\text{g/L}$) and bromate (LOQ = 5 $\mu\text{g/L}$) concentrations were measured for the first experiment after filtration on 0.7 μm GF/F glass filters (Whatman) by ion chromatography (CARSO laboratory, Vénissieux, France).

Spectroscopic measurements were performed at room temperature directly after sampling and filtration on 0.45 μm polyvinylidene fluoride filters (Milex[®], Merck). UV_{254} was measured in a 1 cm quartz cuvette using a spectrophotometer (Genesys 10S UV-Vis, Thermo Scientific). Fluorescence emission/excitation matrices (EEMs) were obtained using a spectrofluorometer (FP-8300, 150-W Xenon lamp, Jasco) with excitation wavelengths ranging from 240 nm to 450 nm at an interval of 5 nm and emission wavelengths from 250 nm to 600 nm at an interval of 2 nm. The samples were diluted with ultrapure water if the UV_{254} was higher than 0.080 1/cm to avoid inner filter effects due to adsorbing species present in the wastewater (Alberts and Takács, 2004). EEMs of ultrapure water were subtracted from the sample EEMs, which were also normalized by the Raman peak of ultrapure water (excitation wavelength of 350 nm) to obtain fluorescence data in Raman units (Lawaetz and Stedmon, 2009). EEMs were characterized by using a set of six indexes (excitation/emission wavelengths) based on maximum localization of 6 specific PARAFAC components (C1-C6) that were previously obtained from wastewater samples of the Seine Centre WWTP (Goffin et al. 2018). The C1 index (275/304 nm) is related to tyrosine-like compounds, C2 (285/344 nm) to tyrosine/tryptophan-like compounds, C3 (275/378 nm) to tryptophan-like compounds, C4 (295/404 nm) to humic-like compounds from a recent biological activity and C5 (360/434 nm) and C6 (275/464 nm) to humic-like compounds.

3.3.3. Results and discussion

3.3.3.1. Influence of the specific ozone dose

a) DOM removal

DOC removal globally increased with an increase of the specific ozone dose when TSS concentration was below LOQ (experiment 1): 2, 5, 14 and 17% at 0.18, 0.32, 0.67 and 0.97 gO_3/gDOC , respectively. When TSS were detected (2-7 mg/L), DOC removal only reached 4% at 0.94 gO_3/gDOC , and was even negative during experiment 2 with yields removal about 10, -25, and -14%

Chapitre 3

for doses of 0.24, 0.60 and 0.90 gO₃/gDOC, respectively (Table 17). The reaction of suspended solids (7 mg/L) with ozone during experiment 2 likely converted particulate organic matter contained in TSS to DOC, as suggested by the decrease in TSS concentration (from 7 to 3 mg/L) while TOC remained stable (~ 7 mgC/L). The effect of TSS was also clearly observed during experiment 5 (TSS = 4 mg/L), exhibiting almost no removal of DOC, 4 and 2% at 0.94 and 1.29 gO₃/gDOC, respectively, while TOC and TSS concentrations decreased from 6 to ~ 4.5 mgC/L and 4 to 2 mg/L, respectively. Similar effects of suspended solids on DOC removal by ozonation were observed in other studies (Jekel, 1994; Zhang et al., 2018).

Table 17. DOC, TSS and NO₂⁻ levels in the nitrified water before ozonation and removal of DOC, UV₂₅₄ and 6 fluorescence WWTP-specific indexes (C1-C6) obtained from PARAFAC analysis (Goffin et al. 2018) for different specific ozone doses.

Specific ozone dose (gO ₃ /gDOC)	Experiment	Nitrified water global parameters				Removal (%)							
		TSS (mg/L)	TOC (mgC/L)	DOC (mgC/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	DOC	UV ₂₅₄	C1	C2	C3	C4	C5	C6
0.18	1	< 2	6	5.9	< 0.06	2	3	25	32	33	35	43	27
0.32						5	18	79	79	79	80	82	73
0.67						14	37	91	91	90	91	90	83
0.97						17	49	98	96	95	95	94	90
0.24	2	7	7.2	5.9	0.49	-10	15	25	42	45	41	43	35
0.60						-25	36	64	77	75	73	73	62
0.90						-14	49	91	91	89	87	85	77
0.24	3	< 2	5.1	4.8	< 0.06	2	15	34	39	37	36	44	28
0.09	4	< 2	4.6	4.5	0.26	2	12	-66	9	9	20	29	13
0.22						0	19	24	42	44	41	45	30
0.94	5	4	6.1	4.5	< 0.06	4	46	90	91	89	86	84	81
1.29						2	54	94	95	93	91	89	87

Unlike DOC, the effective destruction of the unsaturated structures during ozonation, caused by the electrophilic addition of ozone lead to a regular UV₂₅₄ decrease with the specific ozone dose (~ 10 to ~ 50%), no effect of the TSS concentration was noted (Table 17). The absence of plateau at high ozone doses was attributed to aromatic molecules (i.e. absorbing at 254 nm) present in important quantity in the nitrified water. All WWTP-specific fluorescence indexes strongly reacted with ozone, exhibiting a regular loss of intensity in all regions of EEMs (Annexe 14) at increasing ozone doses (Table 17). The loss of intensity was > 70% for specific ozone doses from 0.32 gO₃/gDOC and higher. At low specific ozone doses (0.18 and 0.24 gO₃/gDOC), tyrosine-like organic compounds (C1 index) were less removed than other fluorescing DOM components, while humic-like compounds (C5 index) were better removed at a dose of 0.18 gO₃/gDOC than other components. The high reactivity of

humic-like substances would be due to their high aromaticity, conferring a high electron donating capacity and hence a high extent of the ozone-reactive sites. Those results suggest a different reactivity of the various DOM components at low ozone doses but a high removal of all fluorescing compounds at higher doses. Fluorescing moieties can therefore be considered more reactive toward ozone than the DOM moieties absorbing at 254 nm.

b) Bromate formation

The concentration of bromide ion in the nitrified water was 90 µg/L and did not vary significantly after ozonation at all specific ozone doses used in experiment 1 (0.18-0.97 gO₃/gDOC). No bromate ion was detected at any specific ozone doses (i.e. < 5 µg/L) despite bromide levels in the range 50-100 µg/L where bromate formation may become a problem (von Gunten, 2003b). The absence of bromate formation can be explained by the low reaction rate constant of bromide ion with ozone (160 L.mol⁻¹.s⁻¹, von Gunten, 2003b) in comparison to more reactive compounds such as DOM and OMPs. Zimmermann et al. (2011) observed bromate formation only at specific ozone doses higher than 0.90 gO₃/gDOC. The authors also observed NDMA formation at a specific ozone dose of 1.24 gO₃/gDOC and no N-nitrosomorpholine (NMOR). Contrary to bromate for which formation is mostly related to the specific ozone dose, NDMA formation rather depends on the concentrations and the conversion rate of precursors as well as matrix composition (i.e. presence of bromide ion?) (Hollender et al., 2009). N-nitrosamines were not monitored in our study but future work will investigate their occurrence in similar conditions.

c) OMPs removal

Among the 28 analysed compounds, 7 OMPs were never quantified in the nitrified water (clothianidin, estradiol, estrone, ibuprofen, imidacloprid, thiaclopride and thiamethoxam), 11 OMPs were occasionally detected (acetaminophen, acetamiprid, ciprofloxacin, diuron, ketoprofen, norfloxacin, PFOS, roxithromycin, sulfadiazine, tetracycline and trimethoprim) and 10 OMPs were always present (atenolol, carbamazepine, diclofenac, erythromycin, lorazepam, naproxen, ofloxacin, oxazepam, propranolol and sulfamethoxazole) (Annexe 15). Removals of the quantified OMPs were calculated at each specific ozone dose employed (Figure 33). Negative removals were obtained for diuron and PFOS at low specific ozone doses (< 0.30 gO₃/gDOC). They were attributed to matrix effects during analyses and were not subsequently considered.

Chapitre 3

As proposed by Margot et al., (2013), OMPs were categorized in 3 groups depending on their expected reactivity and observed removals. Group A contained 10 OMPs (acetaminophen, carbamazepine, diclofenac, naproxen, norfloxacin, propranolol, sulfadiazine, sulfamethoxazole, tetracycline and trimethoprim) exhibiting removals higher than 80% at specific ozone doses higher than 0.30 gO₃/gDOC (Figure 33.A). These results were in agreement with reaction rate constants from the literature, compounds from group A being rapidly oxidized by ozone ($k_{O_3} > 1 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

5 OMPs (atenolol, ciprofloxacin, erythromycin, ofloxacin and roxithromycin, listed as group B) were supposed to react moderately with ozone ($1 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1} < k_{O_3} < 1 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Atenolol and ciprofloxacin did react poorly with ozone at specific doses lower than 0.50 gO₃/gDOC (removals < 40%) while high removals (> 80 %) were achieved for erythromycin, ofloxacin and roxithromycin for a dose of 0.32 gO₃/gDOC, similarly to group A (Figure 33.B). The removal of OMPs from group B thus did not depend solely on their reaction rate with ozone. As an example, ciprofloxacin ($k_{O_3} = 1.90 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) was less degraded than erythromycin (67% and 92% removal at 0.60 gO₃/gDOC, respectively) while this latter was supposed to be less reactive ($k_{O_3} = 1.40 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). The removal of atenolol and ciprofloxacin only reached 90% at specific ozone doses higher than 0.80 gO₃/gDOC.

Finally, group C comprised 4 OMPs (diuron, ketoprofen, oxazepam and PFOS) that were demonstrated to be recalcitrant to ozone ($k_{O_3} < 1 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) and 2 OMPs (acetamiprid and lorazepam) which ozone rate constants were not found in the literature but exhibited low removals (< 50% at doses < 0.5 gO₃/gDOC) (Figure 33.C). High specific ozone doses (> 0.90 gO₃/gDOC) allowed to achieve high removals (> 80%) for most OMPs of group C, but low removals were still obtained for acetamiprid and PFOS (48% and 52% at 0.97 gO₃/gDOC, respectively).

Chapitre 3

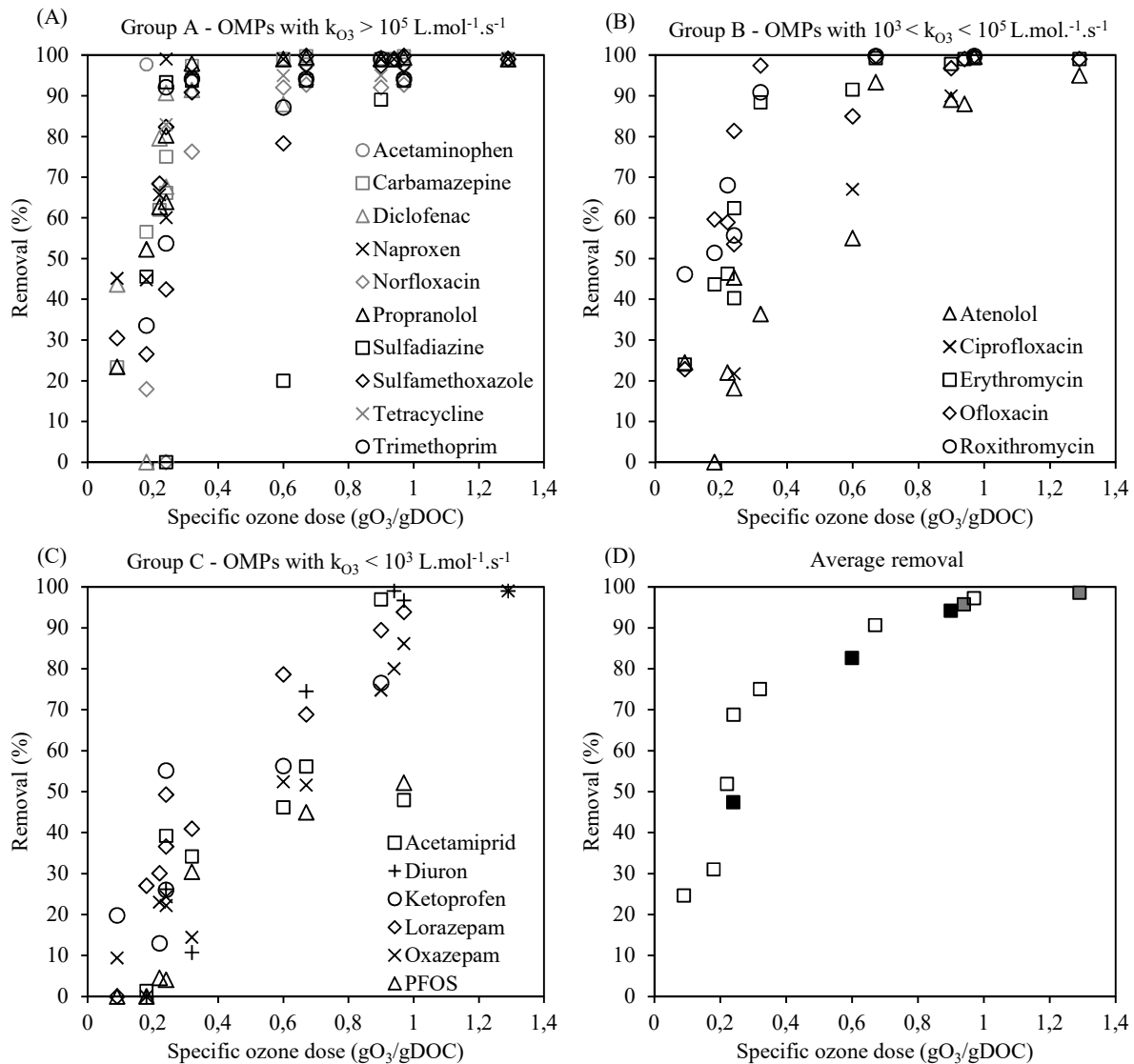


Figure 33. Removals of the quantified OMPs (A, B and C) and average removal (D) at different specific ozone doses (white squares TSS = 2 mg/L, grey squares TSS = 4 mg/L, black squares TSS = 7 mg/L). The average removal was calculated from the removals of 10 OMPs that were systematically detected in each experiment.

The average removal at each specific ozone dose was determined based on the removals of the 10 OMPs systematically quantified in each experiment (Figure 33.D). The average removal was low (< 40%) at the lowest specific ozone doses and increased up to 90% with the higher specific dose. The removal of many OMPs from groups A and B (i.e. 13 compounds) reached a plateau above 0.3 gO₃/gDOC (> 80%). Going further this specific ozone dose only provided major gains of removal for the remaining 8 OMPs (group C, atenolol and ciprofloxacin). The average removal obtained at a specific ozone dose of 0.60 gO₃/gDOC (83%) in experiment 2 was lower than the average removal obtained for a dose of 0.67 gO₃/gDOC (91%) in experiment 1. This difference can be explained, to some extent, by the small difference between specific ozone doses, but also by the presence of TSS

during experiment 2 (as previously mentioned). As proposed above, ozone probably reacted with the TSS, which decreased the quantity of ozone available to react with OMPs, thus reaching a similar average removal than the one at 0.32 gO₃/gDOC (75%, experiment 1 in the absence of TSS). The presence of TSS had a significantly negative impact on the ozonation of atenolol (-38%), sulfadiazine (-74%) and sulfamethoxazole (-22%) despite high k_{O₃} values for sulfadiazine and sulfamethoxazole (> 10⁵ L.mol⁻¹.s⁻¹). A high variability was also observed at a specific ozone dose of 0.24 gO₃/gDOC showing average removals of 47 and 69 % in the presence and absence of TSS, respectively. The degradation of all OMPs was affected at this specific ozone doses by TSS, especially naproxen (-39%), sulfadiazine (-93%), sulfamethoxazole (-40%) and trimethoprim (-38%). Such a negative effect of suspended solids on OMP removal from wastewater effluents by ozonation was also reported elsewhere (Zucker et al., 2015), but the reason why some molecules are more impacted than others is not yet known.

3.3.3.2. *Influence of the activated carbon dose*

a) DOM removal

Before adsorption, the nitrified water was ozonated at a dose of 0.24 gO₃/gDOC. The removal of DOC, UV₂₅₄ and fluorescence WWTP-specific indexes increased with the PAC dose (Annexe 16). At the lowest PAC dose of 2 mg/L, all removals were low and similar (0-6 %), the highest removal being attained for the C2 index related to tyrosine and tryptophan-like compounds. At a PAC dose of 5 mg/L, the C2 index exhibited again the highest removal (20%) and other removals ranged between 1 and 11%. A low removal was observed for UV₂₅₄ with a PAC dose of 10 mg/L, while the best removals were obtained for indexes C1, C2, C3 and C4 (18-23%). These 4 indexes are related to small DOM fractions (aromatic proteins-like, tyrosine-like, tryptophan-like and humic-like from a recent biological activity) which had probably a better access to the PAC porosity in 30 min.

b) OMPs removal

Among the 28 compounds analyzed, 10 OMPs (acetaminophen, acetamiprid, clothianidin, estradiol, ibuprofen, imidacloprid, norfloxacin, tetracycline, thiacloprid and thiamethoxam) were not quantified in the ozonated water (0.24 gO₃/gDOC). 8 compounds (ciprofloxacin, estrone, ketoprofen, lorazepam, naproxen, sulfadiazine, sulfamethoxazole and trimethoprim) were quantified at concentrations close to their LOQ so their removal was not calculated. Removals of the 10 remaining

Chapitre 3

OMPs at the 3 different PAC doses (2, 5 and 10 mg/L) are presented in Figure 34. OMPs removals were all lower than 30% at a PAC dose of 2 mg/L. At 5 mg/L of PAC, removals remained between 10 and 30% except for diuron (42%) and propranolol (43%). Those 2 compounds showed a better adsorption than other OMPs in a previous study at a similar dose (Mailler et al., 2015a) and their removal was higher than 60% at a dose of 10 mg/L while those of other OMPs remained between 20 and 60%. As a result, the average removal increased regularly with the dose (14, 25 and 42%). A PAC dose of 10 mg/L provided the highest removals after ozonation and was thus selected for the subsequent experiments. Notably, substantial removals (> 30%) were obtained for compounds presenting a low k_{O_3} (e.g. PFOS, oxazepam, diuron) which would guarantee their removal during a coupled ozonation/adsorption process.

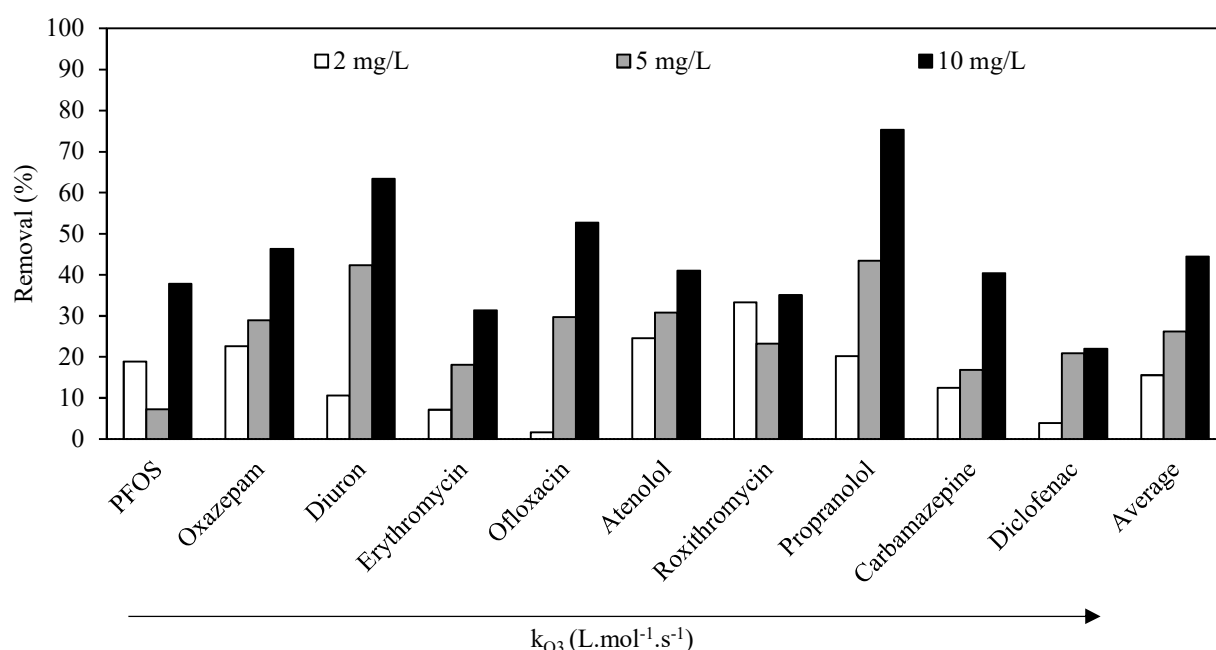


Figure 34. Removals of the 10 OMPs quantified in the ozonated effluent (0.24 gO₃/gDOC) and the average removal at 3 different PAC doses (2, 5 and 10 mg/L) after 30 min of contact time (experiment 3). OMPs are ranked with respect to their k_{O_3} value (increasing from left to right).

3.3.3.3. Influence of ozonation on adsorption performances

a) Influence of ozonation on DOM adsorption

DOC and UV removals by adsorption after ozonation at low specific doses (0.09 and 0.22 gO₃/gDOC) remained low (< 12%) and were not significantly different from nitrified water, while a slight increase was observed for fluorescence indexes (Annexe 17). However, the removal of DOC, UV₂₅₄ and all fluorescence indexes by adsorption after ozonation at 0.94 and 1.29 gO₃/gDOC decreased, which

suggests that DOM adsorbability decreased at high specific ozone doses. These results are in accordance with the observations of Zietzschmann et al. (2015) who found a decrease in DOM adsorbability at high specific ozone consumptions (0.65 and 1.64 gO₃/gDOC) due to a reduction of DOM aromaticity, molecular size and hydrophobicity.

b) Influence of ozonation on OMPs adsorption

Removals by adsorption onto PAC (10 mg/L) after ozonation at 4 different specific ozone doses were obtained for the 13 OMPs quantified before adsorption (Figure 35). The average removal after adsorption was similar between the nitrified water (31-36%) and the ozonated water at low specific ozone doses (33 and 36% at 0.09 and 0.22 gO₃/gDOC, respectively) suggesting no effect of pre-ozonation on OMP adsorption at these specific doses.

OMPs adsorption increased at higher specific ozone doses (Figure 35.A) with an average removal of 52% for a dose of 0.94 gO₃/gDOC and 61% for a dose of 1.29 gO₃/gDOC (Figure 35.D), confirming the positive effect of high ozone doses (> 0.50 gO₃/gDOC) on the subsequent adsorption, as previously suggested by Zietzschmann et al. (2015). The decrease in DOM adsorbability (also observed in this study) probably involves a reduction of the competitive adsorption with OMPs. For some OMPs (diclofenac, PFOS and sulfamethoxazole, Figure 35.C), the increase of their removal was only observed at the highest specific ozone dose (1.29 gO₃/gDOC), while ozonation at any dose had no effect on the adsorption of erythromycin, naproxen and roxithromycin (Figure 35.D). The adsorption of erythromycin and roxithromycin was previously demonstrated to be impacted by steric hindrance because of their high molecular weight, and thus are not subject to competition with DOM.

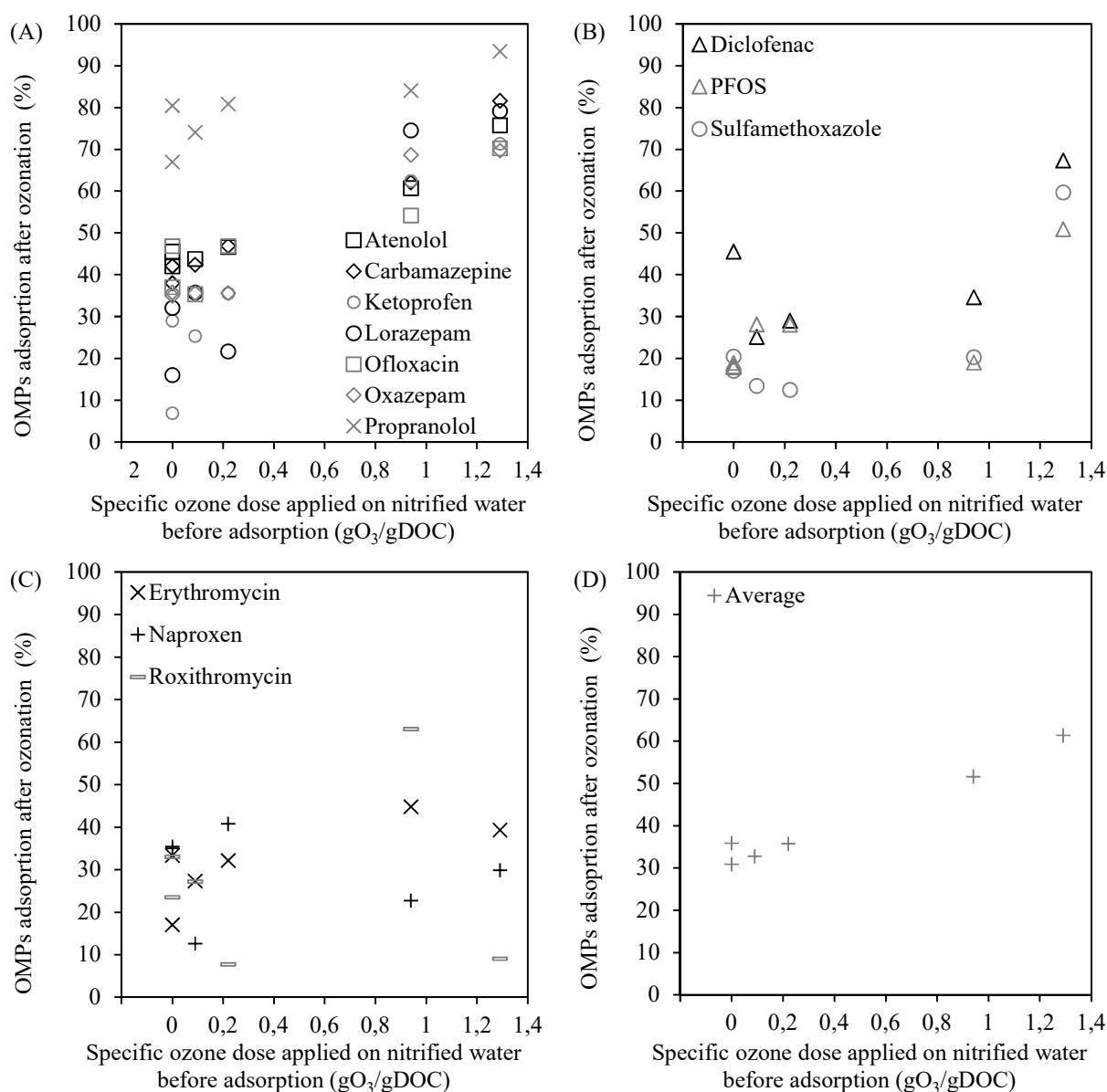


Figure 35. OMPs removal by adsorption onto PAC (10 mg/L) after ozonation of the nitrified water at various specific ozone doses.

3.3.3.4. Comparison of coupled ozonation/adsorption with adsorption alone

a) OMPs removal

Among the 28 analyzed compounds, 7 OMPs (acetamiprid, clothianidin, estradiol, estrone, imidacloprid, thiacloprid and thiamethoxam) were not quantified in the nitrified water during experiment 4 (Annexe 15). In addition, the removal of 8 OMPs (acetaminophen, ciprofloxacin, diuron, estrone, ibuprofen, norfloxacin, sulfadiazine and trimethoprim) was not calculated because their concentrations in the nitrified water were close to their respective LOQ. As expected, higher

overall removals were obtained with ozonation coupled to adsorption (average removal of 49 and 66% with 0.09 and 0.22 gO₃/gDOC + 10 mg/L of PAC, respectively) than the sole adsorption (average removal of 31% with a PAC dose of 10 mg/L) (Figure 36). The highest removals were achieved when combining 0.22 gO₃/gDOC and 10 mg/L of PAC, reaching more than 80% for 4 OMPs (carbamazepine, diclofenac, naproxen and propranolol). 5 OMPs exhibited moderate removals ranging from 58 to 72% (atenolol, erythromycin, ofloxacin, roxithromycine and sulfamethoxazole) and 4 OMPs were less removed than the average with removals ranging from 31 to 50% (ketoprofen, lorazepam, oxazepam and PFOS). At higher ozone doses (0.94 and 1.29 gO₃/gDOC), all OMPs reached removals > 99%, except atenolol and oxazepam with 88 and 80% removal at 0.94 gO₃/gDOC (data not shown on Figure 36).

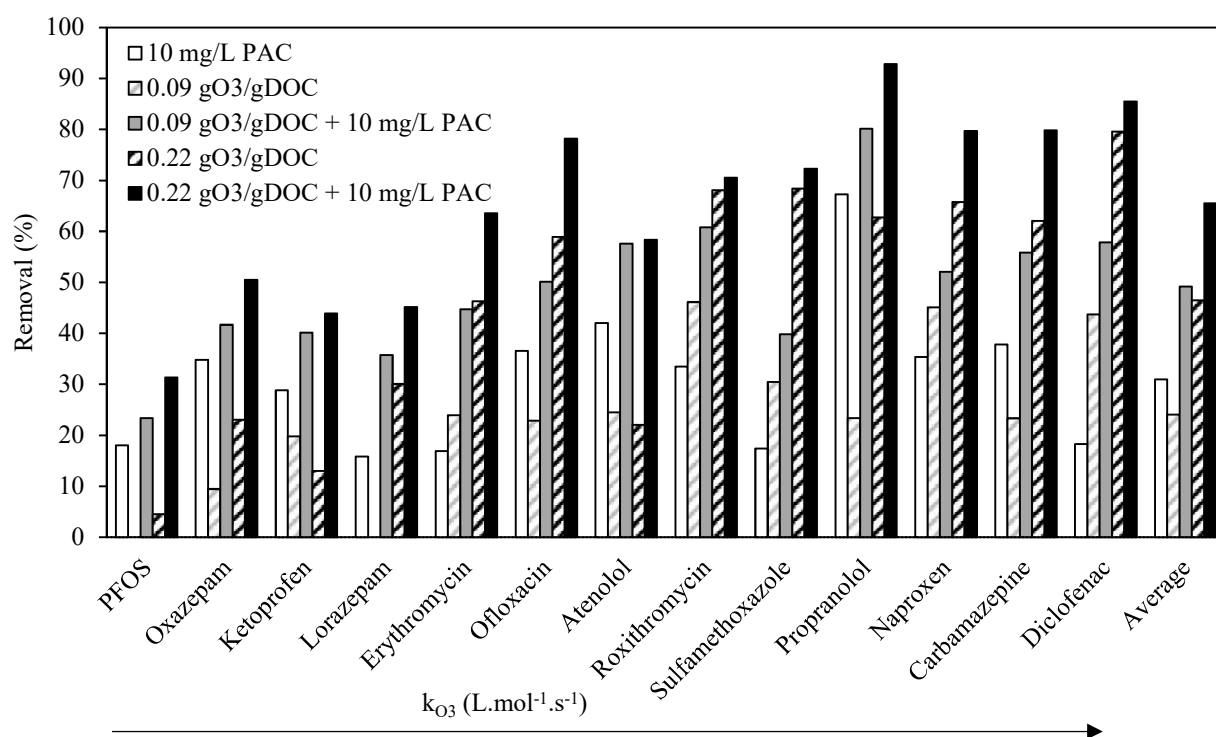


Figure 36. Removals of the 13 quantified OMPs and the average removal at different ozone and PAC doses. OMPs are ranked with respect to their k_{O_3} value (increasing from left to right).

b) Complementarity of the two processes

As illustrated in Figure 37, a general increase in removals was provided by the coupling of ozonation with adsorption, especially for molecules that were not well removed by ozonation alone. After ozonation at 0.22 gO₃/gDOC, PAC adsorption improved the removal of OMPs with low k_{O_3} values (e.g. ketoprofen, oxazepam, PFOS, $k_{O_3} < 10^4$ L.mol⁻¹.s⁻¹) with an addition removal of 25% in average.

Chapitre 3

OMPs with high k_{O_3} values (e.g. diclofenac, naproxen, ofloxacin, $k_{O_3} > 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) exhibited an additional removal by adsorption of only 12% in average. At the lower ozone dose of $0.09 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$, overall removals of compounds reacting slowly with ozone were also higher (additional removal by PAC of 28% in average) as compared to the ozone-reactive OMPs (additional removal by PAC of 22% in average) (Annexe 18). At higher ozone doses (0.94 and $1.29 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$), the removal of OMPs by ozone was largely predominant ($> 99\%$ for almost all molecules), so the gain provided by the adsorption was insignificant (data not shown).

Conversely, ozonation coupled to activated carbon adsorption was also interesting for OMPs exhibiting a low affinity with PAC such as diclofenac, erythromycin, lorazepam, PFOS and sulfamethoxazole (Figure 38 and Annexe 19). The addition of an ozonation step before adsorption provided an additional removal, for OMPs refractory to adsorption (i.e. removal $< 30\%$ for the sole adsorption), of 21 and 38% in average for specific ozone doses of 0.09 and $0.22 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$, respectively. For compounds that were better adsorbed such as atenolol, carbamazepine, ketoprofen, naproxen, ofloxacin, oxazepam, propranolol and roxithromycin (removals $> 30\%$ by PAC), the additional removal provided by ozonation was lower but still significant (16 and 32% in average at 0.09 and $0.22 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$, respectively). The removal of all the quantified OMPs was higher than 30% after ozonation and adsorption. These results are particularly interesting because they highlight a possible optimum in the operating conditions when ozonation is combined with activated carbon adsorption to treat OMPs in real wastewater effluents. In addition, the use of activated carbon should allow the adsorption of ozonation byproducts.

Chapitre 3

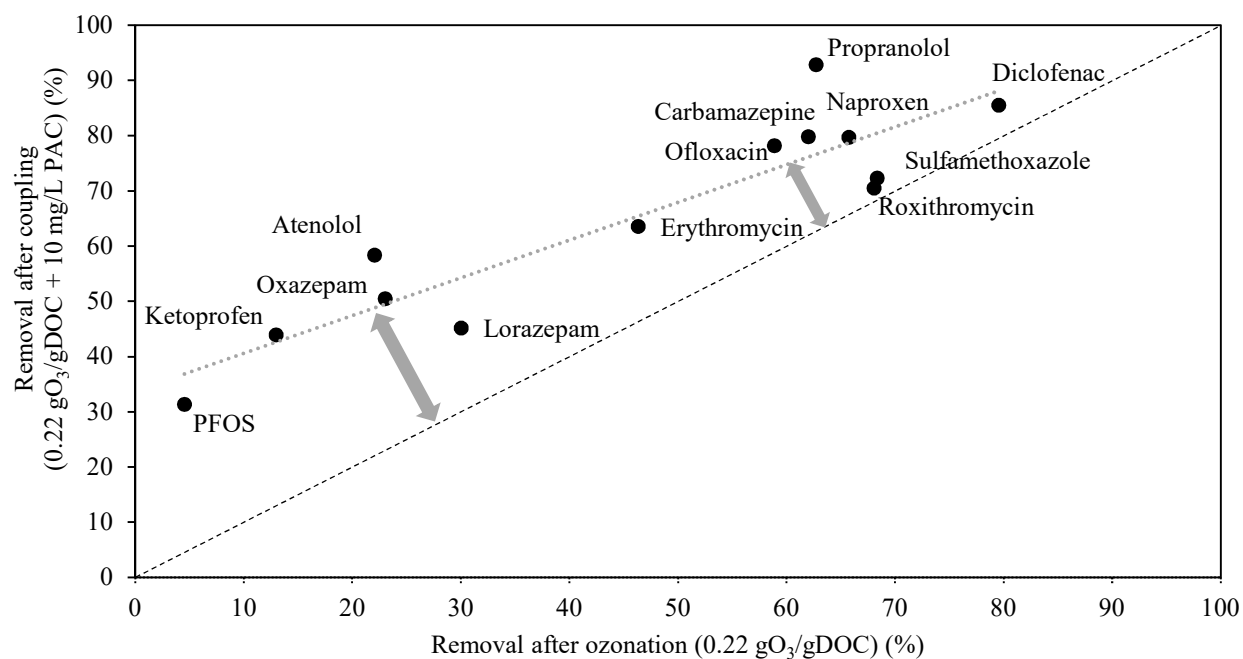


Figure 37. OMPs removal after coupling (0.22 gO₃/gCOD + 10 mg/L PAC) compared to ozonation alone (0.22 gO₃/gCOD).

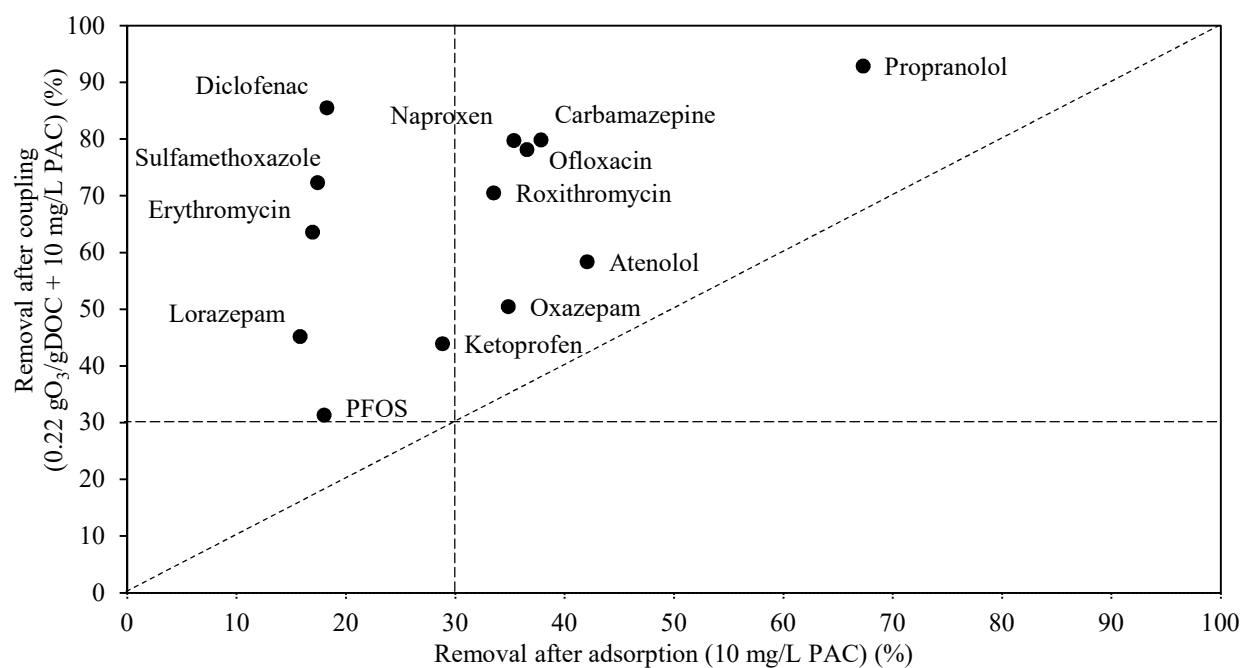


Figure 38. OMPs removal after coupling (0.22 gO₃/gCOD + 10 mg/L PAC) compared to adsorption alone (10 mg/L).

3.3.4. Conclusion

- Ozonation is an efficient process for OMPs elimination from wastewater effluents, with average removals higher than 80% for specific ozone doses higher than 0.60 gO₃/gDOC. An increase in the average removal was observed with the increase of the specific ozone dose and the removals of 13 reactive compounds reached a plateau above 0.30 gO₃/gDOC. Higher doses (> 0.80 gO₃/gDOC) were necessary for less reactive compounds.
- The ozonation performances for OMPs removal thus seemed to be dependent of the wastewater quality, especially for low specific ozone doses where a higher competition between OMPs and the matrix for ozone can be expected. Online monitoring of the quality of the matrix (DOC, TSS, NO₂⁻) therefore seems interesting to achieve stable ozonation performances. Further study is needed to better understand the negative influence of TSS on ozonation performances and the conversion of TSS to DOC. A correction of the specific ozone dose according to the TSS concentration, as for nitrites, could then be considered. No bromate was detected at any specific ozone doses in this study.
- The influence of ozonation on adsorption performances was not significant at low specific ozone doses (0.09 and 0.22 gO₃/gDOC) but an increase in OMPs adsorption was observed at higher doses (0.94 and 1.29 gO₃/gDOC). This increase was attributed to the decrease in DOM adsorbability which led to a reduced adsorption competition with OMPs.
- A better adsorption of OMPs that were poorly reactive toward ozone was observed as compared to the adsorption of highly ozone-reactive OMPs. Conversely, OMPs refractory to adsorption were well removed by ozonation. As a result, the removal of all OMPs were substantially improved with the addition of ozonation prior to adsorption. Even if low specific ozone doses did not improve OMPs adsorption in comparison to higher doses, low ozone doses coupled to activated carbon adsorption appear as complementary and an adequate process for the removal of various micropollutants in wastewater effluents. Such a process makes it possible to limit the activated carbon dose and to avoid excessive electricity consumption (i.e. ozonation at high doses).
- Based on the quality of the wastewater studied, a specific ozone dose of 0.20-0.30 gO₃/gDOC and a PAC dose of 10 mg/L is recommended to achieve satisfactory performances for a wide range of OMPs (e.g. a removal higher than 80% for carbamazepine and diclofenac which are used as indicator substances in the Swiss regulation).

Chapitre 3

- Further studies are needed on the effect of ozonation on the adsorption of MOD and OMPs in the long term and their breakthrough curves.

Acknowledgments

This study was performed within the framework of the OPUR research program. The authors would like to thank the SIAAP laboratory, Céline Briand, Kheira Dahou and Perrine Meche (SIAAP), Martin Maréchal (LEESU) and Barbara Giroud (ISA) for the analyses and their help in the laboratory.

3.4. Conclusion

L'ozonation est un procédé efficace pour l'élimination des MPO 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 gO₃/gCOD) en favorisant la dégradation de la MOD 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). A de faibles doses spécifiques d'ozone (0.20-0.30 gO₃/gCOD) et une dose conventionnelle de CAP (10 mg/L), les deux procédés sont apparus 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 (30 % en batch correspondant au minimum à 70 % sur le pilote CarboPlus[®]) a été obtenu pour chaque MPO étudié avec une dose d'ozone spécifique de 0,22 gO₃/gCOD et une dose de charbon actif de 10 mg/L.

Si une augmentation de l'adsorption des MPO a pu être observée pour une dose de 0,94 gO₃/gCOD, la dose exacte où cette augmentation apparaît doit être déterminée. Cette augmentation de l'adsorption des MPO a été attribuée à une baisse de l'adsorbabilité de la MOD (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 MOD à court terme (30 min). L'influence de l'ozonation sur ce phénomène de blocage des pores doit être approfondie, ainsi que sur les phénomènes de compétition pour les sites d'adsorption et la stabilité des complexes MOD-MPO. L'effet de l'ozonation sur le long terme reste aussi à étudier, en effet l'oxydation de la MOD pourrait modifier les cinétiques d'épuisement d'un lit de charbon actif ou encore augmenter la biodégradabilité de la MOD et donc l'activité biologique qui se développe dans les lits de CAμG et de CAG (ex. procédé CarboPlus[®] en configuration CAμG, Mailler et al., 2016a).

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 (MOD, MES, NO₂⁻, MPO). Un suivi en ligne de la qualité de l'eau à traiter est donc 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

Chapitre 3

(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 MPO 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 MPO 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 STEU dépendra du coût du traitement par rapport à une adsorption seule ou à une ozonation seule suivie d'un filtre à CAG ou à sable (Choubert et al., 2018).

Chapitre 4 – Potentiel de prédiction de l'élimination
de micropolluants organiques par adsorption sur
charbon actif à l'aide d'outils spectroscopiques (UV₂₅₄
et fluorescence 3D)

4.1. Introduction

Les performances d'élimination des MPO dans les ouvrages de traitement avancé des eaux usées sont déterminées en mesurant les concentrations de MPO 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 MPO 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 MPO 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'UV₂₅₄ et la spectroscopie de fluorescence 3D (matrice d'excitation/émission) sont utilisées depuis plusieurs décennies pour caractériser la MOD dans les milieux aquatiques naturels et les eaux usées (Carstea et al., 2016 ; Korshin et al., 1997). Leur utilisation pour le suivi des MPO sur les STEU 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 MPO 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'UV₂₅₄ et la fluorescence 3D pour estimer l'élimination des MPO des eaux usées par adsorption sur charbon actif à l'échelle d'un pilote industriel en lit fluidisé de type CarboPlus®.

Chapitre 4

La première partie de ce chapitre est dédiée à un état de l'art sur l'utilisation de l'UV₂₅₄ et de la fluorescence 3D pour prédire l'élimination des MPO par adsorption sur charbon actif. Les principes de l'UV₂₅₄ et de la fluorescence 3D sont présentés brièvement ainsi que les techniques d'interprétation des spectres de fluorescence 3D. Les différentes études utilisant ces deux techniques spectroscopiques pour le suivi de l'élimination des MPO par adsorption sur charbon actif sont ensuite présentées.

La seconde partie du chapitre est consacrée à l'étude réalisée sur un pilote CarboPlus® installé en sortie de la STEU de Seine-Centre. Les abattements de 27 MPO détectés en sortie de STEU ont été déterminés conjointement à celui de l'UV₂₅₄ 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. Cette étude a été valorisée à travers l'article suivant :

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 Guilloso, Julien Le Roux, Angélique Goffin, Romain Mailler, Gilles Varrault, Emmanuelle Vulliet, Catherine Morlay, Fabrice Nauleau, Sabrina Guérin, Vincent Rocher, Johnny Gaspéri. En cours de préparation.

4.2. Synthèse bibliographique

4.2.1. Méthodes spectroscopiques

4.2.1.1. Principes de l'UV₂₅₄ et de la fluorescence 3D

a) UV₂₅₄

L'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. L'absorbance diffère selon la nature du milieu étudié, selon la longueur d'onde sous laquelle il est analysé, et selon la concentration en espèces chimiques dans le milieu traversé. L'absorption de la lumière visible et du rayonnement UV dans les eaux de surface et les eaux usées est largement attribuée aux chromophores aromatiques des molécules composant la MOD et principalement les substances humiques (Korshin et al., 1997 ; Leenheer et Croué, 2003). Plusieurs longueurs d'ondes d'absorbance UV-visible ont été proposées pour caractériser le profil spectrométrique de la MOD. La mesure de l'UV₂₅₄ est la plus utilisée comme indicateur de concentration en MOD (Korshin et al., 1997).

b) Fluorescence 3D

Bien que moins de 1 % des groupements aromatiques de la matière organique naturelle fluorescent, la spectroscopie de fluorescence tridimensionnelle est un outil analytique intéressant offrant une sensibilité plus élevée que l'absorbance UV (Leenheer and Croué, 2003).

Lorsqu'une molécule est exposée à un photon d'énergie E égale à la différence d'énergie entre l'état excité (E_1) et l'état fondamental (E_0), la molécule va basculer de l'état fondamental vers l'état excité (Equation 4.1).

$$E = E_1 - E_0 = h \frac{1}{\lambda} \quad (4.1)$$

avec E l'énergie du photon absorbé, h la constante de Planck et λ la longueur du photon absorbé.

Ce phénomène de transition énergétique est appelé absorption moléculaire. Le retour à l'état fondamental peut se faire soit par désactivation thermique sans émettre de photon si la molécule possède des degrés de rotation et de vibration, soit par fluorescence qui correspond à l'émission d'un photon depuis l'état excité vers l'état fondamental sans changement d'état de spin. Ce photon émis

Chapitre 4

possède une énergie égale ou inférieure à celle du photon initialement absorbé et donc une longueur d'onde identique ou plus élevée. Les molécules qui fluorescent sont ainsi appelées fluorophores. Pendant l'émission de fluorescence qui accompagne le retour à l'état fondamental, la molécule peut conserver une partie de l'énergie reçue sous forme d'énergie vibrationnelle. Cet excès d'énergie de vibration est dissipé par collisions ou autres processus non radiatifs baptisés mécanismes de relaxation vibrationnelle (Lakowicz, 2007).

L'intensité du rayonnement produit par un échantillon à une longueur d'onde d'émission après excitation à une longueur d'excitation est mesurée avec un spectrofluoromètre. Une matrice d'excitation-émission de fluorescence en trois dimensions, appelée aussi spectre de fluorescence 3D, est obtenue en mesurant l'intensité de fluorescence produite pour chaque couple de longueur d'onde d'excitation et d'émission sur des intervalles définis.

4.2.1.2. Propriétés de la matière organique fluorescente

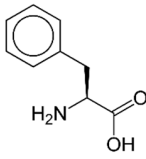
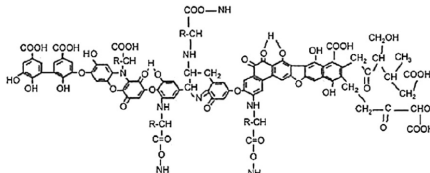
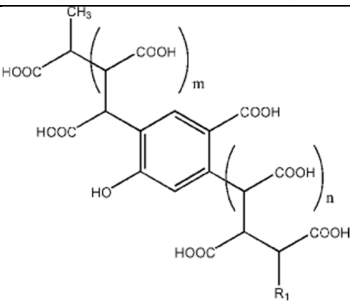
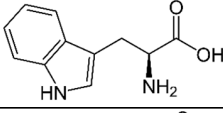
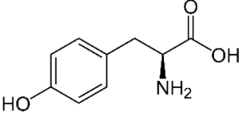
Une molécule doit contenir des doubles liaisons et des électrons délocalisables pour absorber dans l'UV-visible, tels que ceux associés aux cycles aromatiques, aux halogènes, à l'oxygène et aux sulfures (MacCarthy and Rice, 1985). La MOD comporte ainsi une fraction capable d'absorber la lumière dans le spectre visible (400-700 nm) et ultra-violet (200-400 nm) (Korshin et al., 1997). L'absorption est maximale dans l'ultraviolet et diminue jusqu'à une absorption proche de zéro dans la partie rouge du spectre.

La fluorescence permet de différencier les fractions de la MOD via la présence de fluorophores ayant chacun des longueurs d'ondes d'excitation et d'émissions spécifiques. L'intensité de fluorescence émise par les fluorophores va dépendre principalement des propriétés physico-chimiques intrinsèques de la MOD mais aussi de celles de l'échantillon (pH, salinité, température, etc.) (Hudson et al., 2007). Les variations de composition chimique et de structures moléculaires de la MOD peuvent ainsi être visualisées via la mesure de paramètres tels que l'intensité maximale de fluorescence (Coble, 1996), les ratios de fluorescence entre différents couples de longueurs d'ondes (McKnight et al., 2001) ou encore la localisation des bandes d'excitation et d'émission. Ces méthodes permettent ainsi d'obtenir des informations sur la quantité, les sources et le caractère (ex. substances de type humique) de la MOD (Stedmon et al., 2003).

Chapitre 4

Les spectres de fluorescence 3D d'échantillons de MOD contiennent les contributions simultanées de différents fluorophores ce qui complexifie leur identification. Les maximums d'intensités de fluorescence observés ont été attribués à différents groupes de composés chimiques constitutifs de la MOD par comparaison aux spectres de fluorescence obtenus à partir de composés standards mesurés individuellement (Henderson et al., 2009). Les principaux composés sont des protéines aromatiques, des acides humiques et fulviques et des produits microbiens solubles (subdivisés en deux groupes dont la structure est proche des acides aminés tryptophane ou tyrosine). Le Tableau 18 présente les domaines de fluorescence (gamme de longueurs d'onde d'excitation et d'émission) et un exemple de structure chimique pour chaque fraction fluorescente de la MOD.

Tableau 18. Gamme de longueurs d'ondes d'excitation et d'émission et exemple de structure pour les principaux composés fluorescents de la matière organique dissoute.

Type de composés		Excitation (nm)	Emission (nm)	Exemple de structure
Protéines aromatiques		240-250	280-380	
Acides humiques		300-380	380-480	 (de Melo et al., 2016)
Acides fulviques		240-280	380-480	 (Plancque et al., 2001)
Produits microbiens solubles	Type tryptophane	260-280	320-360	
	Type tyrosine	260-280	300-320	

4.2.1.3. Méthodes d'interprétation des spectres de fluorescence 3D

Différentes méthodes d'interprétation des matrices d'excitation-émission de fluorescence peuvent être employées avec chacune leurs avantages et inconvénients.

Le peak-picking est la méthode la plus couramment utilisée pour l'interprétation de données de fluorescence et consiste à extraire l'intensité maximale de fluorescence mesurée dans une zone du spectre de fluorescence ou pour un couple d'excitation-émission de fluorescence prédéfini d'après la littérature. Cette méthode est simple mais peut induire des erreurs d'interprétations si les longueurs d'onde des maxima d'intensité des pics observés ne correspondent pas aux pics de fluorescence prédéfinis dans la littérature. La majorité des pics décrits dans la littérature ont été définis à partir de composés organiques constitutifs de la MOD naturelle et peuvent ainsi présenter des caractéristiques différentes des fluorophores observés dans les eaux usées. Coble (1996) a établi une première classification : les indices A et C correspondent aux composés de type acides humiques, les indices B et C aux composés protéiniques de type tyrosine et tryptophane, respectivement, et enfin l'indice M aux composés de type acides humiques marins (Figure 39, croix grises). Parlanti et al. (2000) ont proposé une classification similaire : l'indice α correspond aux composés de type acides humiques, l'indice α' aux composés de type acides humiques et fulviques, l'indice β aux composés de type acides humiques marins et les indices γ et δ aux composés protéiniques de type tyrosine et tryptophane, respectivement (Figure 39, zones en pointillés noirs).

La seconde méthode est l'intégration régionale des spectres de fluorescence 3D développée par Chen et al. (2003) qui consiste à intégrer un volume de fluorescence total pour cinq zones de fluorescences attribuées à différents types de MOD (Figure 39, rectangles blancs). Les zones I et II sont reliées aux protéines aromatiques, la zone III aux acides fulviques, la zone IV au matériel microbien soluble et la zone V aux acides humiques.

Les techniques précédentes présentent l'inconvénient de reposer sur l'application de fluorophores préalablement identifiés dans les milieux naturels. D'autres approches de traitement ont été proposées pour ne pas omettre certains pics de fluorescence et étudier la fluorescence d'échantillons de diverses origines. Des algorithmes basés sur des techniques statistiques ont été développés pour décomposer les spectres de fluorescence 3D en composantes de fluorescence. Le plus courant est « PARAllel FACtor analysis » communément appelé PARAFAC (Murphy et al., 2013 ; Stedmon et al., 2003). Ce

modèle mathématique trilineaire déconvolue un ensemble de spectres de fluorescence 3D en composantes statistiquement significatives.

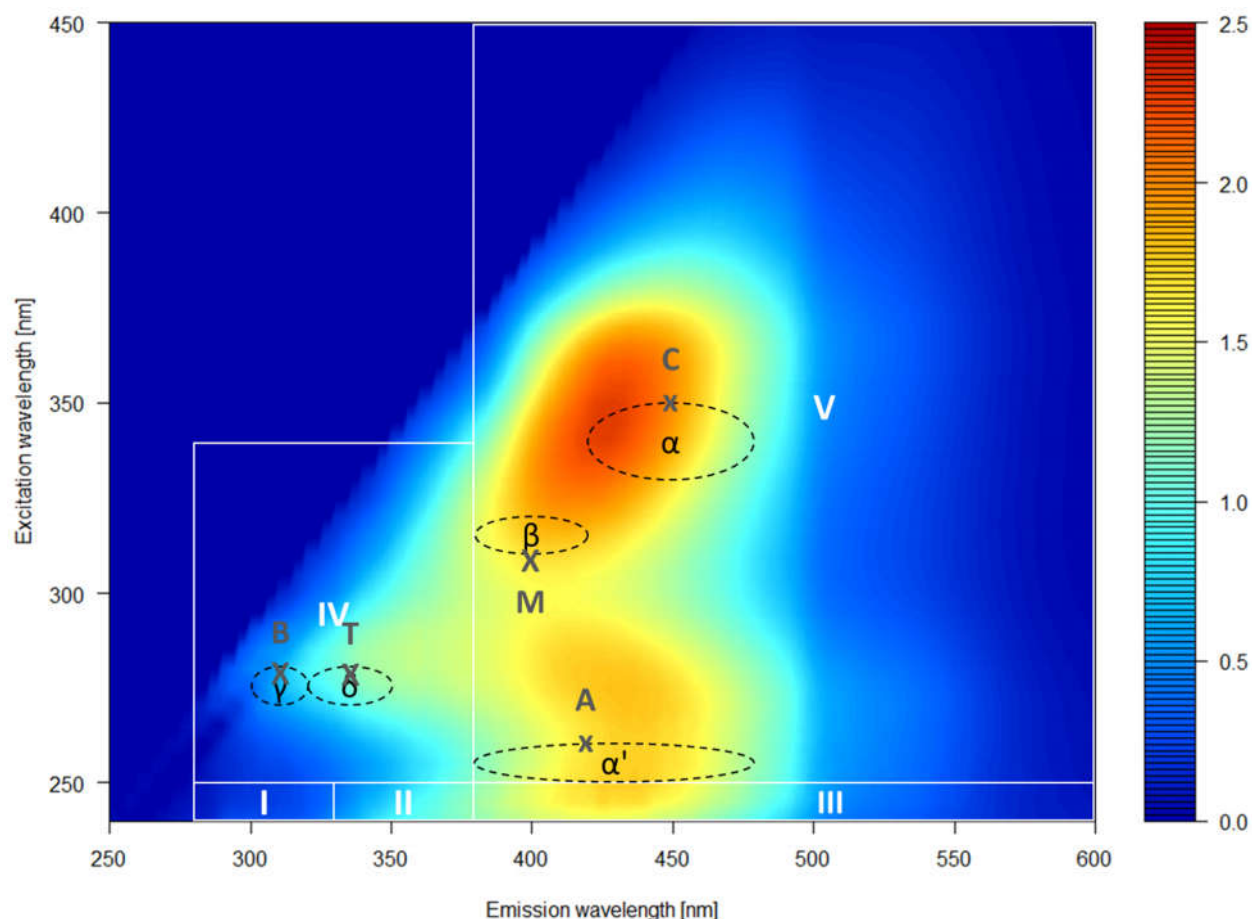


Figure 39. Position des différents indicateurs utilisés dans la littérature pour l'interprétation des spectres de fluorescence 3D. Axe horizontal : longueur d'onde d'émission (nm). Axe vertical : longueur d'onde d'excitation (nm). Intensité de fluorescence en unité Raman. Croix grises (B, T, M, A et C) : indicateurs de Coble (1996). Zones en pointillés noirs (α , α' , β , γ , δ) : indicateurs de Parlanti et al. (2000). Rectangles blancs (I-V) : indicateurs de Chen et al. (2003).

4.2.2. Prédiction de l'abattement des MPO à partir de l'UV₂₅₄ et de la fluorescence 3D

4.2.2.1. Lien entre l'abattement de la MOD et des MPO

De nombreuses études ont été réalisées sur l'utilisation de l'UV₂₅₄ et de la fluorescence 3D pour le suivi des performances des filières de traitement des eaux usées conventionnelles et l'impact des rejets sur les milieux récepteurs (Baker, 2001 ; Carstea et al., 2016 ; Reynolds, 2002). La fluorescence 3D a notamment été utilisée pour prédire l'abattement de la demande biologique et chimique en oxygène (Bridgeman et al., 2013 ; Goffin et al., 2019, 2018). La MOD a une influence négative avérée sur les

principaux procédés envisagés pour le traitement avancé des eaux usées. Elle peut colmater les membranes de filtration (Le-Clech et al., 2006), réagir prioritairement avec un oxydant (Hoigné, 1994) ou bloquer les pores d'un adsorbant et diminuer le nombre de sites d'adsorption disponibles (Newcombe et al., 1997b). De plus, la MOD peut suivre des mécanismes d'élimination similaires aux MPO (biodégradation, oxydation, adsorption, filtration). Les modifications de la MOD, en termes de quantité et de composition, sont aisément observées par UV₂₅₄ et fluorescence et traduisent l'effet d'un processus biologique, d'un oxydant ou d'un adsorbant sur la matrice, et donc indirectement sur l'élimination des MPO.

4.2.2.2. *Traitement biologique*

L'étude de Sgroi et al. (2017) est la première à s'être intéressée à l'utilisation de l'UV₂₅₄ et de la fluorescence 3D pour prédire l'abattement de 11 MPO sur une filière de traitement biologique par boues activées (Figure 40). Plusieurs techniques de traitement des spectres 3D ont été appliquées : intégration régionale de fluorescence selon la méthode définie par Chen et al. (2003), peak-picking en choisissant un pic central pour chaque zone d'intégration régionale de fluorescence et recherche de composantes de fluorescence propres aux spectres obtenus sur la filière étudiée à l'aide de l'algorithme PARAFAC. 3 composantes PARAFAC ont été obtenues, la première reliée aux acides humiques, la deuxième à du matériel protéinique et la troisième à du matériel humique issu d'une activité biologique récente. Selon les auteurs, l'abattement du pic 225 nm excitation/290 nm émission correspondant à des protéines aromatiques et des protéines de type tyrosine et tryptophane était corrélé avec les MPO très bien éliminés (abattement > 70 %) tel que le triclosan, la caféine ou encore l'ibuprofène. Les substances modérément éliminées (50-70 %) comme l'aténolol, le naproxène et le gemfibrozil étaient corrélées avec le pic 245/440 nm et la composante PARAFAC 245-350/450 nm qui sont reliés aux acides humiques. La composante PARAFAC 240,315/380 nm correspondant à du matériel humique récent issu d'une activité biologique était corrélée avec l'abattement de la triméthoprine, tandis que l'UV₂₅₄ était corrélée seulement avec le gemfibrozil. En revanche, aucune corrélation n'a été obtenue avec le sucralose et la carbamazépine qui ont été peu éliminés (< 50 %).

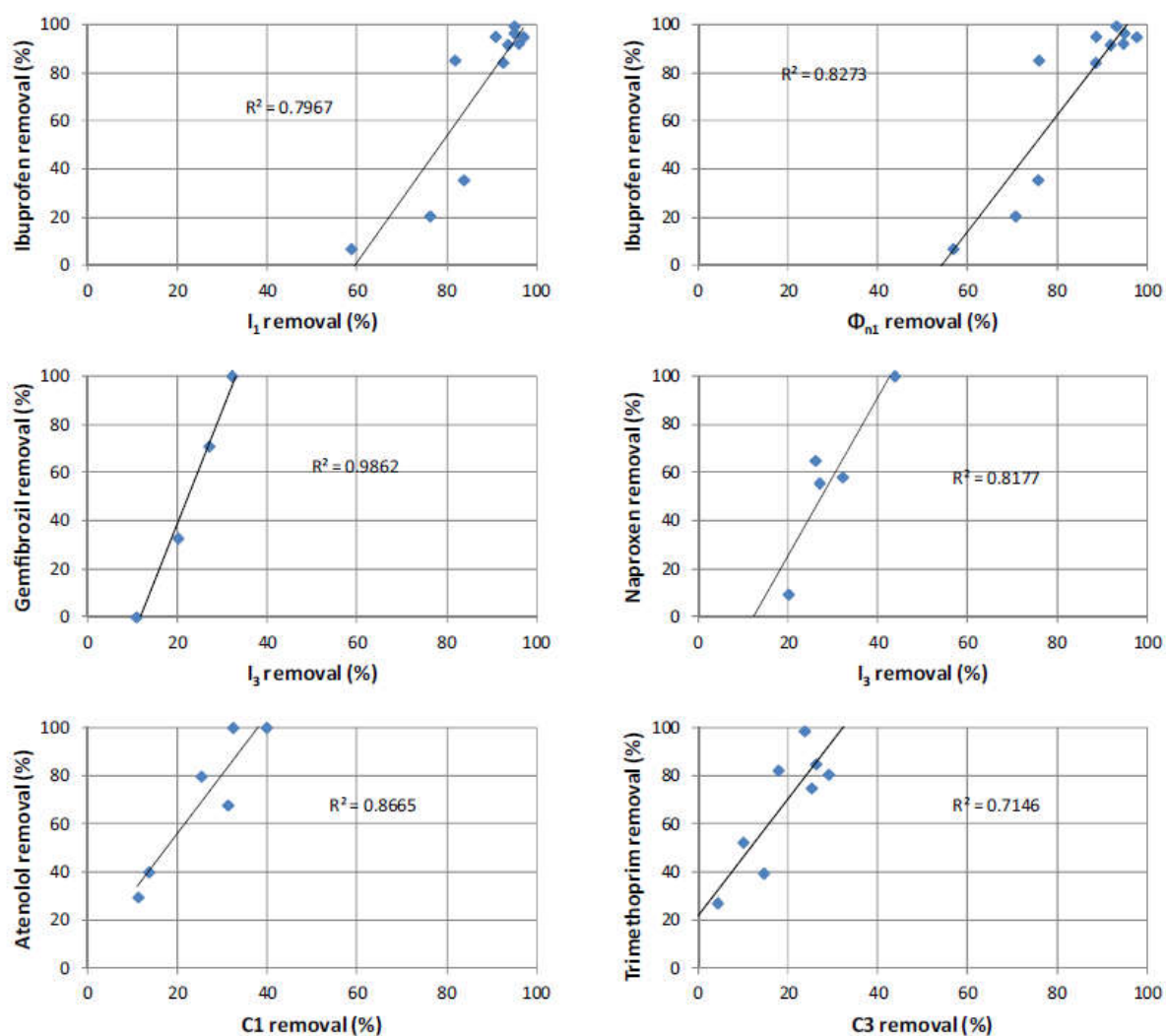


Figure 40. Corrélations entre l'abattement des MPO et des indicateurs de fluorescence lors d'un traitement biologique par boues activées (Sgroi et al., 2017).

4.2.2.3. Adsorption sur charbon actif

L'UV₂₅₄ et la fluorescence 3D ont aussi été étudiés pour évaluer les performances d'adsorption des MPO sur charbon actif, principalement en laboratoire et très peu sur des ouvrages réels.

Zietzschmann et al. (2014) ont testé en laboratoire (expériences en batch) 8 charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination de 7 MPO en sortie de station de traitement des eaux usées (STEU). Un suivi de l'abattement de l'UV₂₅₄ a été réalisé pour chaque charbon. Des corrélations entre l'abattement de l'UV₂₅₄ et celui de la carbamazépine, du diclofénac, de l'iopamidol, de l'iomeprol et de l'iopromide ont été observées et ce indépendamment du charbon employé (Figure 41). En revanche,

Chapitre 4

si des corrélations ont été obtenues entre l'UV₂₅₄ et le benzotriazole et le sulfaméthoxazole, elles apparaissent dépendantes du charbon utilisé pour ces deux molécules.

Dans une seconde étude, les auteurs se sont intéressés à l'adsorption de 4 MPO (benzotriazole, carbamazépine, diclofénac et sulfaméthoxazole) sur CAP en mode batch à partir d'effluents de 5 usines de potabilisation et de 7 STEU avec dopage en MPO (Zietzschmann et al., 2016a). D'excellentes corrélations ($R^2 > 0.90$) entre l'abatement de chaque MPO et celui de l'UV₂₅₄ ont été obtenues et ce indépendamment du type d'eau.

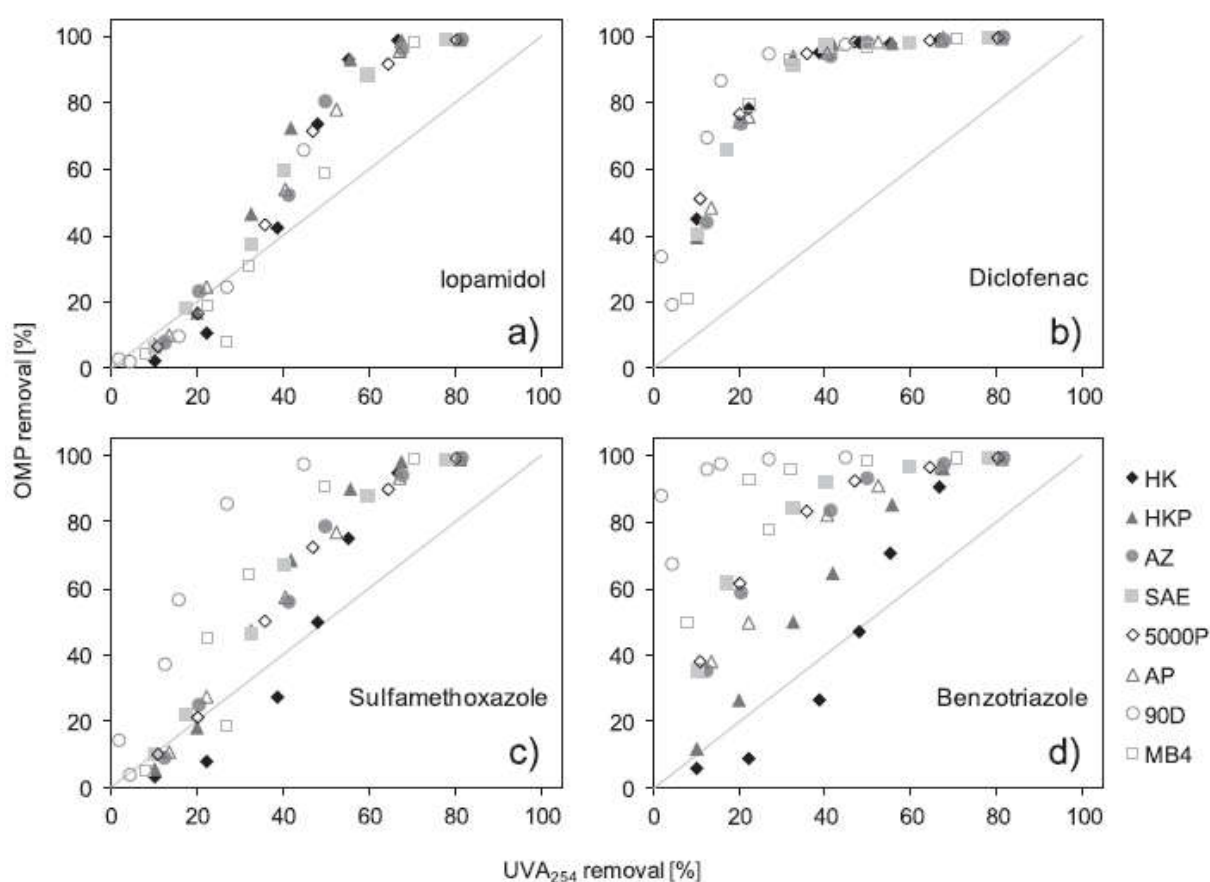


Figure 41. Corrélations entre l'abatement des MPO et de l'UV₂₅₄ pour 8 CAP (Zietzschmann et al., 2014a).

Anumol et al. (2015) se sont intéressés à l'utilisation du COD, de l'UV₂₅₄ et de la fluorescence totale pour prédire l'abatement de 13 MPO dans 4 effluents de STEU (dopage des MPO non-détectés) par adsorption sur CAG. Les tests ont été réalisés en laboratoire sur de petites colonnes d'adsorption. Des corrélations linéaires avec l'UV₂₅₄ ($R^2 > 0,7$) ont été obtenues dans chaque effluent pour 8 MPO et avec la fluorescence totale pour 10 MPO (Figure 42), tandis qu'aucune corrélation n'a été trouvée avec le COD. En combinant les données des 4 effluents, de bonnes corrélations étaient encore

Chapitre 4

obtenues entre l'abattement de certains MPO et la fluorescence totale ou l' UV_{254} , particulièrement pour les MPO peu hydrophiles ($\log D > 1$). Les corrélations linéaires empiriques obtenues ont été testées sur des échantillons issus d'installations réelles et ont pu fournir des prédictions d'abattement correctes pour 6 molécules sur 7. Les auteurs suggèrent d'utiliser l' UV_{254} et la fluorescence totale plutôt que le COD qui n'est pas adapté au suivi des MPO pour suivre les performances des ouvrages de CAG et décider de la régénération ou du remplacement du CAG.

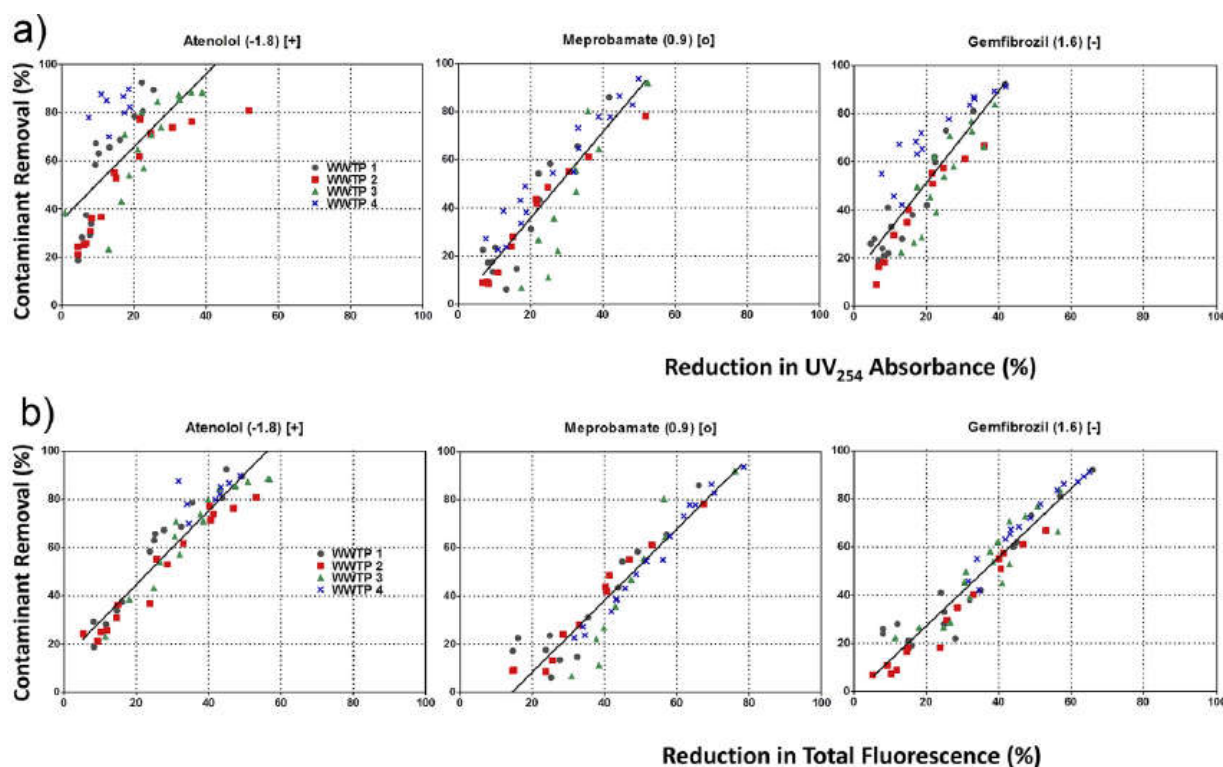


Figure 42. Corrélations entre l'abattement des MPO et de l' UV_{254} et de la fluorescence totale par adsorption sur CAG pour 4 effluents de STEU différents (Anumol et al., 2015).

Altmann et al. (2016) ont étudié l'applicabilité de l' UV_{254} comme outil simple et robuste pour suivre l'abattement de 12 MPO par adsorption sur CAP en sortie de 4 STEU différentes (10 échantillons sur 18 mois pour chaque STEU). Les auteurs indiquent des corrélations avec des coefficients de détermination (R^2) supérieurs à 0,80 pour 9 des 12 composés étudiés à partir de tests en laboratoire, mais des corrélations moins prometteuses pour le sulfaméthoxazole ($R^2 = 0,69$), l'iomeprol ($R^2 = 0,77$) et l'iopromide ($R^2 = 0,65$) (Figure 43). Ces corrélations sont apparues indépendantes de la période de l'année et de la STEU où les échantillons ont été prélevés. Des corrélations similaires ont été observées sur un pilote d'essai, l' UV_{254} a été utilisé avec succès pour contrôler le dosage de CAP et garantir une élimination stable des MPO. Cependant, les prédictions de l'abattement des MPO à

Chapitre 4

partir des mesures d' UV_{254} sont peu précises pour certains MPO ayant une relation non-linéaire avec l' UV_{254} ou pouvant être biodégradés.

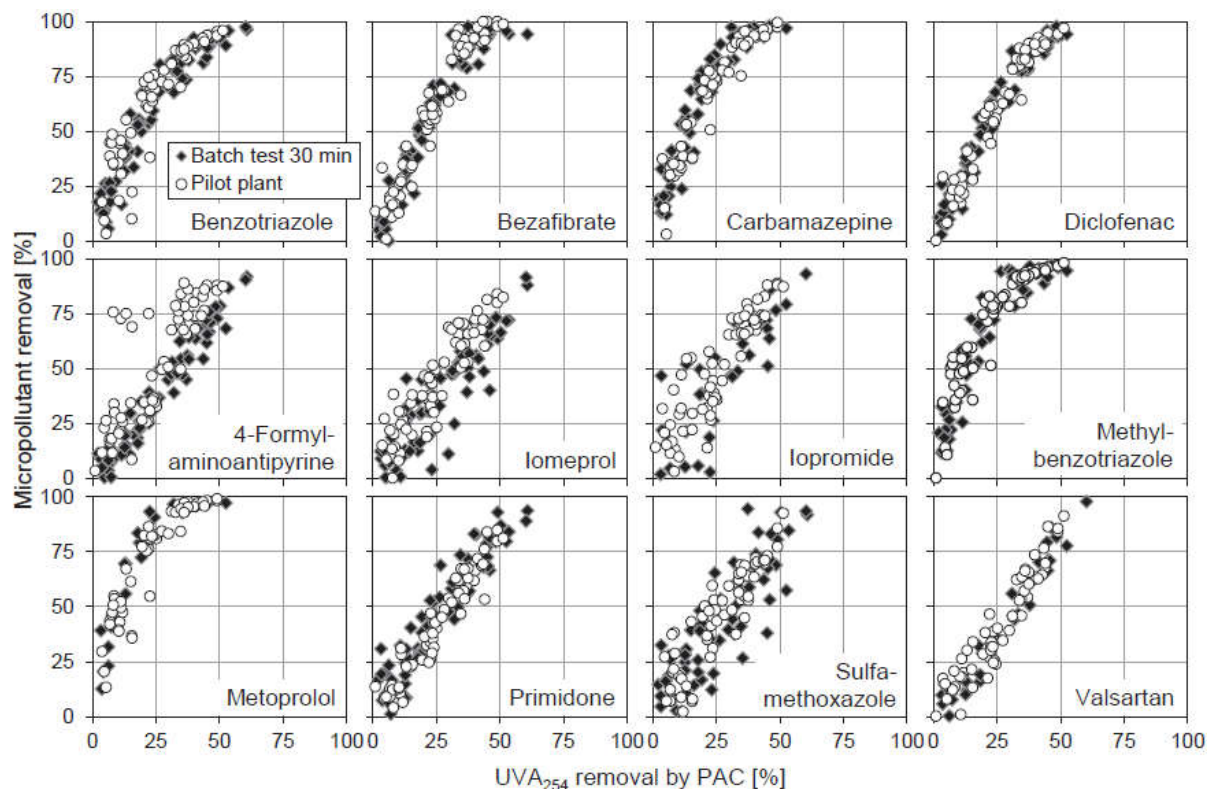


Figure 43. Corrélations entre l'abatement des MPO et de l' UV_{254} par adsorption sur CAP en laboratoire et sur un pilote d'essai (Altmann et al., 2016).

Mailler et al. (2016) ont comparé des données d'abatement de COD, de 13 résidus pharmaceutiques et d' UV_{254} obtenues par adsorption sur CAP en laboratoire (tests en mode batch) et à l'échelle industrielle sur un pilote CarboPlus® avec du CAP et du CAμG (Figure 44). Une corrélation linéaire a été observée entre l'abatement du COD et de l' UV_{254} , suggérant que les fractions aromatiques et non-aromatiques de la MOD étaient toutes les deux adsorbées mais dans une moindre mesure pour la fraction non-aromatique (abatement $UV_{254} > COD$). Pour les micropolluants, des corrélations non-linéaires ont aussi été observées avec l'abatement de l' UV_{254} pour l'aténolol, la carbamazépine, le diclofénac, la triméthoprime et la moyenne des 13 MPO.

Chapitre 4

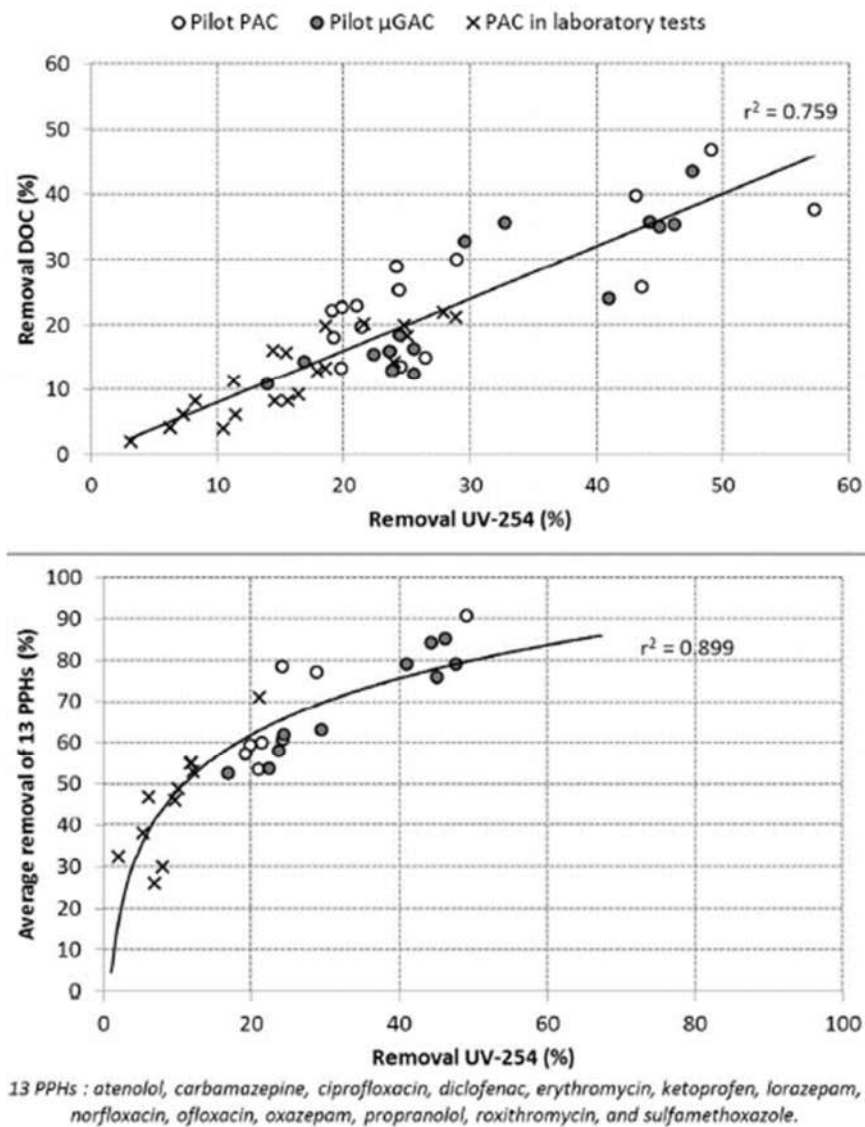


Figure 44. Abattement du COD et abattement moyen de 13 MPO en fonction de l'abattement de l'UV₂₅₄ sur des données obtenues en laboratoire et sur le pilote CarboPlus avec du CAP ou du CAµG (Mailler et al., 2016a).

La majorité des modèles développés pour prédire l'abattement des MPO sont linéaires, mais d'autres types de modèle peuvent être utilisés. Ziska et al. (2016) ont ainsi utilisé un modèle de fonction puissance ($y = a \cdot x^b$) pour prédire l'abattement de 14 MPO par adsorption sur 4 CAP différents dans 3 effluents de STEU à l'aide de l'UV₂₅₄ et de la fluorescence totale. D'excellents résultats ($R^2 > 0.90$) ont été obtenus pour la fluorescence totale et dans une moindre mesure pour l'UV₂₅₄ ($R^2 > 0.80$), et ce pour chaque charbon et chaque effluent étudiés (Figure 45).

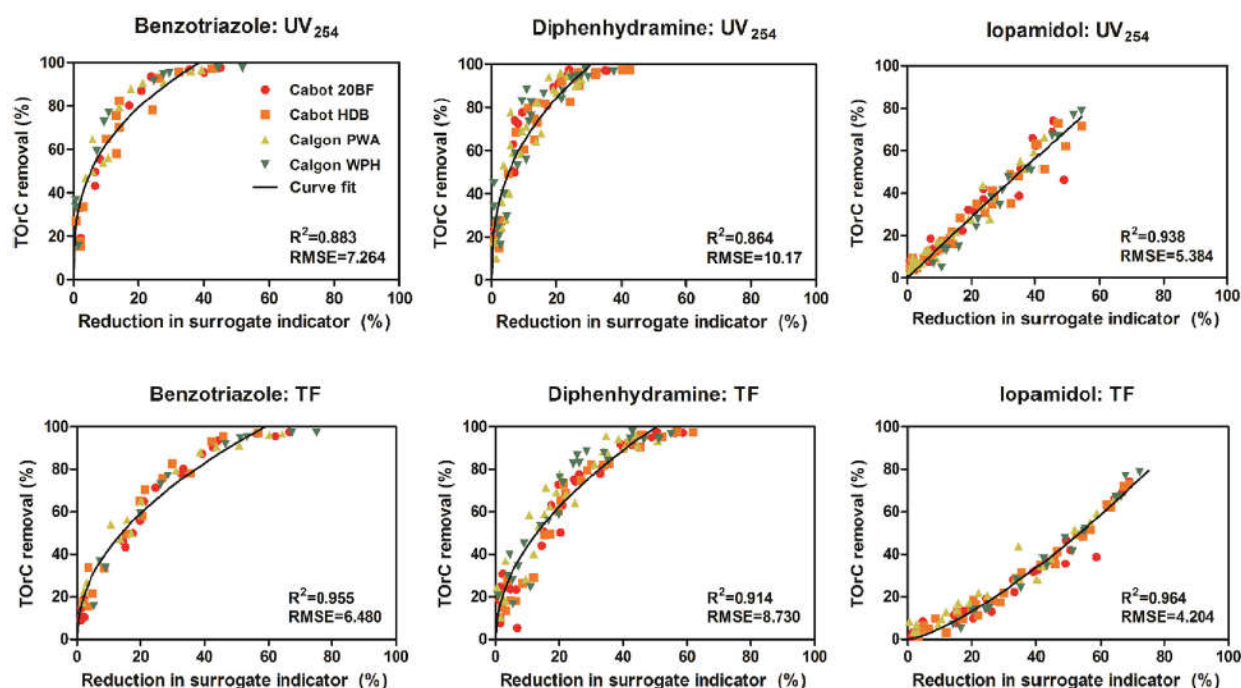


Figure 45. Régressions à l'aide d'une fonction puissance entre l'abattement des micropolluants organiques et de l'UV₂₅₄ et de la fluorescence totale après adsorption sur 4 CAP (Ziska et al., 2016)

La seule étude ayant utilisée d'autres indicateurs spectroscopiques que l'UV₂₅₄ et la fluorescence totale pour la prédiction de l'adsorption sur charbon actif de MPO est celle de Sgroi et al. (2018). Les auteurs se sont intéressés à l'abattement de la MOD et de 11 MPO lors d'une filtration sur CAG dans des petites colonnes d'essais en laboratoire. Différentes qualités d'eau ont été étudiées : eau usée, eau de surface et eau synthétique (acides humiques de la rivière Suwannee). Cinq composantes de fluorescence ont été trouvées à l'aide de l'algorithme PARAFAC. Des corrélations linéaires empiriques satisfaisantes ont été obtenues entre l'abattement des MPO et celui de l'UV₂₅₄ et des composantes de fluorescence. Les composantes de fluorescence, notamment la composante C1 reliée aux substances humiques provenant d'une activité biologique récente, se sont avérées plus précises que l'UV₂₅₄ pour prédire l'abattement des MPO en raison de leur abattement plus élevé et donc plus proche de celui des MPO (Figure 46). En revanche, les mécanismes et les interactions physico-chimiques à l'origine de ces corrélations n'ont pas été discutés et demeurent inconnus.

Chapitre 4

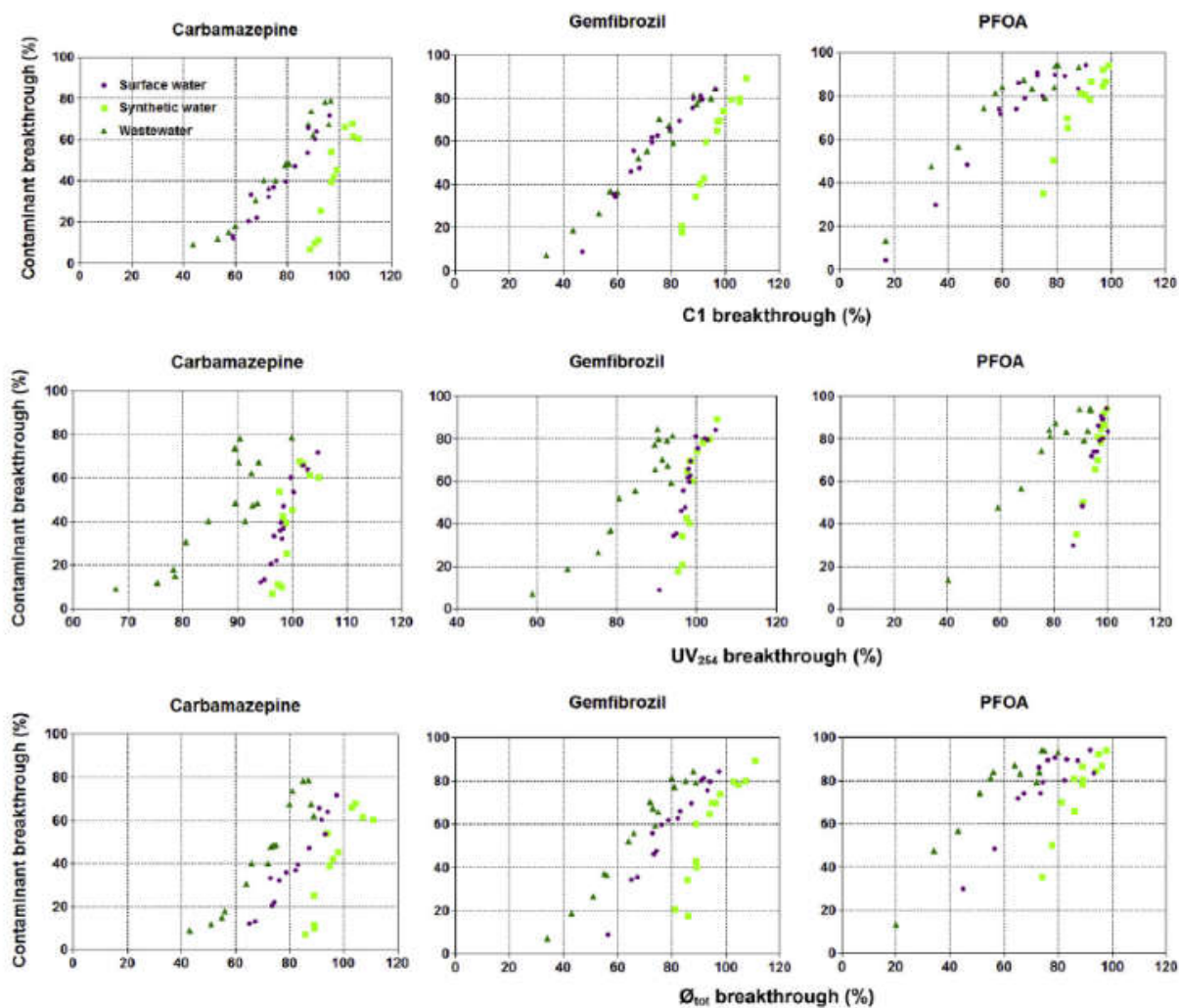


Figure 46. Relations entre l'abattement de 3 MPO et la composante PARAFAC C1, l'UV₂₅₄ et la fluorescence totale (Sgroi et al., 2018)

4.2.3. Conclusion de la synthèse bibliographique

La fluorescence 3D est une technique reconnue pour la caractérisation de la MOD et commence à être appliquée au suivi de l'abattement des MPO, que ce soit lors des traitements primaires et secondaires conventionnels en STEU ou bien pour certains traitements avancés (ex. ozonation). Pour l'instant et mise à part l'étude de Sgroi et al. (2018), seules l'UV₂₅₄ et la fluorescence totale ont été utilisées pour prédire l'abattement d'un nombre limité de MPO par adsorption sur charbon actif. Les résultats obtenus avec ces techniques simples sont satisfaisants ($R^2 > 0,70$) et suggèrent que l'utilisation d'indicateurs spectroscopiques présente un potentiel pour le suivi de l'abattement des MPO. Des indicateurs plus précis issus des spectres de fluorescence 3D, obtenus par exemple par déconvolution à l'aide de l'algorithme PARAFAC et permettant de caractériser les fluorophores spécifiques à l'effluent étudié et au processus d'adsorption, pourraient fournir des relations encore plus fiables.

Les modèles de prédiction développés dans la littérature sont le plus souvent des régressions linéaires simples, mais aucune des études précédemment citées ne font mention de régressions linéaires multiples qui pourraient potentiellement fournir des modèles avec un pouvoir prédictif supérieur. En effet, les différents indicateurs des spectres de fluorescence 3D sont reliés à différentes fractions de la MOD de propriétés différentes (ex. taille, hydrophobicité) et pouvant se comporter différemment lors de l'adsorption. L'adsorption de micropolluants de diverses familles (i.e. présentant des propriétés physico-chimiques différentes) pourrait ainsi être en relation avec l'élimination de plusieurs de ces fractions de MOD. Des régressions linéaires multiples utilisant plusieurs composantes de fluorescence 3D ont récemment permis de modéliser la DBO₅ et la DCO soluble des eaux usées (Goffin et al., 2019, 2018).

Hormis les travaux de Mailler et al. (2016), aucune étude n'a été réalisée à l'échelle d'un pilote industriel fonctionnant en continu et recevant un effluent de STEU réel avec une qualité d'eau variable. Il convient donc d'étudier si le potentiel de l'UV₂₅₄ et de la fluorescence 3D mis en avant dans des études à l'échelle du laboratoire est avéré à l'échelle d'un pilote industriel. L'étude présentée dans la troisième partie de ce chapitre a ainsi pour but d'estimer le potentiel de l'UV₂₅₄ et de la fluorescence 3D pour prédire l'abattement de MPO à l'échelle d'un pilote industriel. Différentes méthodes d'interprétation des spectres de fluorescence 3D sont utilisées et comparées, et des régressions linéaires simples et multiples sont développées.

4.3. Using fluorescence excitation/emission matrix indexes as surrogates for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents in an activated carbon pilot at the industrial scale

Ronan Guilloso¹, Julien Le Roux¹, Angélique Goffin¹, Romain Mailler², Gilles Varrault¹, Emmanuelle Vulliet³, Catherine Morlay⁴, Fabrice Nauleau⁵, Sabrina Guérin², Vincent Rocher², Johnny Gaspéri¹

¹ Ecole des Ponts ParisTech, Université Paris-Est Créteil, AgroParisTech, Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, UMR MA 102, Créteil, France

² Service public de l'assainissement francilien (SIAAP), Direction Innovation et Environnement, Colombes, France

³ Univ Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, Villeurbanne, France

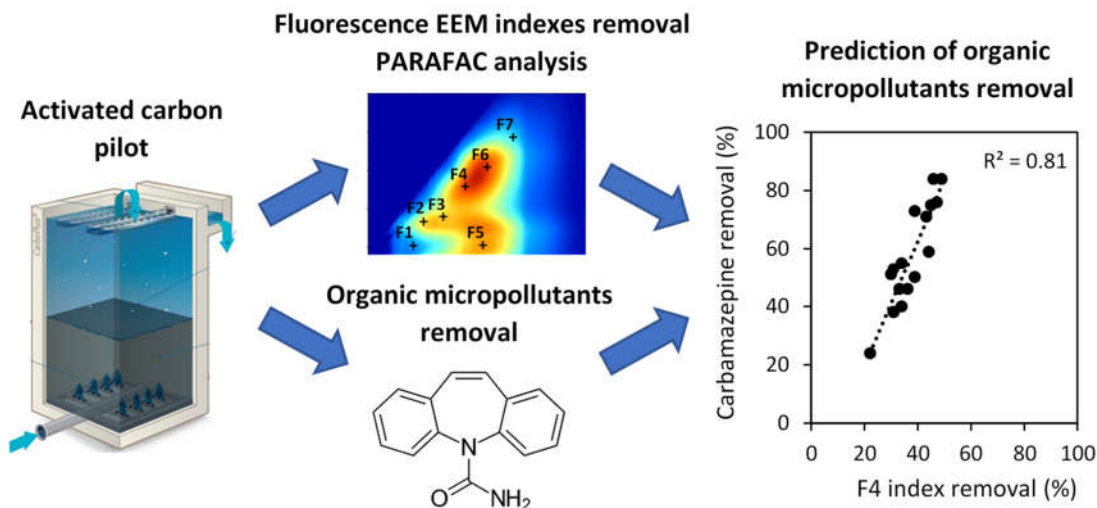
⁴ Univ Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut National des Sciences Appliquées-Lyon, MATEIS, UMR 5510, Villeurbanne, France

⁵ Saur, Direction de la Recherche et du Développement, Maurepas, France

Highlights

- 7 fluorescence indexes specific to the pilot were found using PARAFAC analysis
- Several fluorescence indexes were correlated with micropollutants removal
- Multiple regressions improved the prediction of the removal of 18 micropollutants
- Pilot-specific indexes were more accurate than UV₂₅₄ and literature indexes
- 1 PARAFAC index can be used to predict micropollutants average removal

Graphical abstract



Abstract

Monitoring the removal of organic micropollutants (OMPs) in advanced wastewater treatment facilities requires expensive and time-consuming analytical methods that cannot be installed online. Spectroscopic techniques such as fluorescence excitation/emission spectroscopy were demonstrated to offer the potential for monitoring OMPs removal in conventional wastewater treatment plants or ozonation pilots but their application to activated carbon adsorption processes was only investigated at lab scale and not in real treatment facilities. In this study, indexes from fluorescence emission-excitation matrices (EEMs) were used to develop linear regression models to predict the removal of 27 OMPs in a large scale activated carbon pilot in fluidized bed used for wastewater advanced treatment. Common fluorescence indexes described in the literature were compared to a pilot specific peak-picking approach based on maximum excitation/emission (Ex/Em) localization of 7 PARAFAC components derived from 34 pilot samples. OMPs removals ranged between 26 and 99%, with better adsorption of small or positively charged molecules and lower adsorption of most negatively charged and large molecules. The removal of dissolved organic matter (DOM) as monitored by UV₂₅₄ and dissolved organic carbon measurements were 23% and 21%, respectively, while the removal of the different fluorescing DOM fraction ranged between 36 and 45% depending on the fluorescence component considered. The best removals were obtained for fluorescence components related to proteinaceous material (i.e. tyrosine and tryptophan-like) while fluorescence components

corresponding to humic-like and fulvic-like compounds were slightly less removed. Positive correlations were found between the removal of spectroscopic indexes and most OMPs but only 7 OMPs exhibited R^2 values greater than 0.70. The F4 index (325/384 nm, recent humic-like material) highlighted by PARAFAC analysis was well correlated with the average removal (sum of 27 OMPs, $R^2 = 0.81$) and could therefore be used to accurately monitor the performance of the activated carbon process regarding OMPs elimination. Multiple linear regressions significantly improved the prediction of removals of 18 OMPs compared to linear regressions with satisfying models ($R^2 > 0.70$) for 13 compounds. The pilot-specific indexes described more accurately the removal of OMPs than UV_{254} and fluorescence indexes commonly used in the literature.

Keywords

Wastewater advanced treatment; Activated carbon; Organic micropollutants; Fluorescence EEM; PARAFAC

4.3.1. Introduction

Many organic micropollutants (OMPs), such as household chemicals, personal care products, pesticides or pharmaceuticals are rejected from human activities and are found in raw wastewaters. Some OMPs with specific properties (e.g. biodegradable, hydrophobic or volatile compounds) can be removed during conventional wastewater treatments, but most OMPs are not completely removed by physical and biological treatments and are detected at non-negligible concentrations (i.e. $> \mu\text{g/L}$) after treatment (Loos et al., 2013; Margot et al., 2013a). The presence of OMPs in wastewater effluents can lead to adverse effects on water bodies and living organisms (Luo et al., 2014). To deal with this issue, several technologies can be used as advanced treatment for the removal of OMPs from wastewater effluents, including oxidation processes (Bourgin et al., 2018; El-taliawy et al., 2017; Yao et al., 2018), membrane separation (Garcia-Ivars et al., 2017; Kim et al., 2018; Snyder et al., 2007) and activated carbon adsorption (Benstoem et al., 2017; Guillossou et al., 2019; Margot et al., 2013a).

The efficiency of a given technology is generally based on OMPs removal rate. The average removal of all OMPs is a widely used indicator for on-site installations to assess their overall performances (Bourgin et al., 2018; Margot et al., 2013a). These OMPs removals are calculated from concentrations before and after treatment that are determined by targeted chemical analysis. Those analyses are time-consuming, require multiple sample preparation steps (large volume sampling, preconcentration,

elimination of interfering substances), heavy and expensive equipment for detection steps (e.g. liquid chromatography coupled to mass spectrometry) as well as qualified personnel. Thus, there is a need for complementary tools that can be installed online to improve the control of advanced wastewater treatment facilities (i.e. dosage of reagents, exhaustion of a granular activated carbon bed, membrane fouling) through surrogate models (Korshin et al., 2018). Spectroscopic methods are good candidates for this purpose since they are inexpensive, can be used online and provide results rapidly. UV absorbance and fluorescence spectroscopy are widely used for the study of dissolved organic matter (DOM) in wastewater treatment plants (WWTP) (Carstea et al., 2016; Goffin et al., 2018; Leenheer and Croué, 2003). Fluorescence spectroscopy is a powerful tool providing more information on DOM than absorbance at a specific wavelength and its online installation is currently under development. Different methodologies have been developed to interpret data from fluorescence excitation/emission matrix (EEM) spectroscopy and to track DOM changes (in terms of quality and quantity) in aquatic ecosystems and water treatment facilities (Chen et al., 2003; Coble, 1996; Parlanti et al., 2000). EEMs were also used as surrogates for the prediction of OMPs removal during primary and secondary wastewater treatment (Sgroi et al., 2017). The removal of an EEM specific component related to aromatic proteins and tyrosine-like substances was successfully correlated with the elimination of easily removed OMPs, while another component related to humic-like substances was correlated with some moderately removed OMPs.

Both UV absorbance at 254 nm (UV_{254}) and fluorescence EEM spectroscopy have been used for over ten years as surrogate parameters for monitoring OMPs removal efficiency during ozonation of wastewater effluents (Gerrity et al., 2012; Nanaboina and Korshin, 2010; M. Park et al., 2017). Chys et al. (2017) developed successful correlation models based on UV absorbance and fluorescence surrogates for real-time control of ozonation. Spectroscopic methods were also applied for the monitoring of OMP removals by activated carbon adsorption. Satisfactory linear correlations were obtained between the removal of UV_{254} and the removal of specific OMPs or the average removal of several OMPs and for different types of activated carbon (powdered – PAC, micro-grain – μ GAC and granular activated carbon – GAC) (Altmann et al., 2016; Anumol et al., 2015; Sgroi et al., 2018; Zietzschmann et al., 2016a, 2014a). Compared to UV_{254} , better correlations were obtained using total fluorescence (TF, calculated as the total volume integrated under an EEM) for the removal of thirteen OMPs by GAC filtration using rapid small-scale column (Anumol et al., 2015). It was attributed to a greater sensitivity, a higher selectivity and a later breakthrough of fluorescence as compared to

absorbance. Ziska et al. (2016) also successfully developed surrogate models for the removal of fourteen OMPs with PAC in batch reactors using power functions based on UV_{254} or TF. High coefficients of determination (R^2) were obtained using TF as compared to UV_{254} since fluorophores had a greater affinity for activated carbon than UV-absorbing matter, resulting in a greater reduction and a higher sensitivity. Recently, Sgroi et al. (2018) used PARAFAC analysis to study the breakthrough of DOM through rapid small-scale columns of GAC. Both UV_{254} and PARAFAC fluorescence components were successful in predicting the breakthrough of eleven OMPs. A better sensitivity was observed with fluorescence indicators (PARAFAC components) than with UV_{254} . To our knowledge, no study reported the use of fluorescence indexes to predict OMPs removal by activated carbon processes at the industrial scale. However, the physico-chemical mechanisms and interactions underlying these correlations were not discussed in the studies previously mentioned and thus remain unknown.

Apart from the study of Sgroi et al. (2018), only UV_{254} and TF were employed in models to predict micropollutants behavior (i.e. no other EEM indexes such as fluorescence regional integration (FRI), peak-picking or PARAFAC components were used), and models were mostly simple linear regressions. Multiple linear regressions have been developed using fluorescence or absorbance indexes to predict conventional wastewater quality parameters values (e.g. biochemical and chemical oxygen demands) (Carstea et al., 2016; Goffin et al., 2019, 2018; Henderson et al., 2009), but none has been developed for the prediction of OMPs removal by activated carbon adsorption.

The aim of this study was to develop surrogate models from fluorescence EEM indexes for the removal of OMPs in a large activated carbon pilot used for wastewater advanced treatment at the industrial scale. 27 OMPs exhibiting a wide range of physico-chemical properties were targeted based on their occurrence in wastewater effluents, which was previously studied extensively (Guillosoy et al., 2019; Mailler et al., 2016a, 2015a). PARAFAC analysis was performed to find specific fluorescence components from DOM present in the activated carbon pilot. A peak-picking approach was derived from this pilot specific PARAFAC components and was compared to other fluorescence indexes described in the literature as specific to wastewater effluent DOM or natural DOM. Simple and multiple linear regression models were then developed to predict OMPs removal from UV_{254} , fluorescence indexes and PARAFAC components.

4.3.2. Materials and methods

4.3.2.1. Activated carbon advanced treatment descriptions

The activated carbon advanced treatment pilot (CarboPlus[®], Saur) is based on a 1000 kg bed of micro-grain activated carbon being continuously renewed by equivalent daily addition and weekly extraction (Guillossou et al., 2019; Mailler et al., 2016a). A dose of 10 g of fresh activated carbon per m³ of water was applied. The bed was fluidized in a 5 m high and 2.39 m² surface reactor with an ascendant fluid velocity of 15 m/h and an average hydraulic retention time of about 20 min. The pilot was successively operated using two micro-grain activated carbons, CycleCarb 305 (Chemviron Carbon) from 2015 to 2017 and Norit 3040 (CalgonCarb) from 2018 to 2019. The physical and chemical properties of the two activated carbons were previously determined and are listed in chapter 2 (Table 9). The pilot was continuously fed with denitrified water (sampled after the third biofiltration stage) from the Seine-Centre WWTP (Colombes, France). The plant is managed by the Paris public sanitation service (SIAAP) and treats wastewater for 800,000 inhabitants with a flow of 240,000 m³/day. The treatment is composed of a pre-treatment step (screening, grit and oil removal) followed by primary treatment (physico-chemical lamellar settling, removal of suspended particles, colloids and phosphorus) and biological treatment (3 stages of biofiltration, removal of carbon and nitrogen).

4.3.2.2. Sampling campaigns

17 sampling campaigns were carried out between 2015 and 2019 (Table 19). 16 sampling campaigns occurred while the activated carbon bed was being continuously renewed and 1 campaign occurred at a time of no renewal during approximately 60 days (renewal of the bed was stopped to study the kinetics of OMPs removal in the absence of fresh activated carbon). For each campaign, the WWTP effluent and pilot effluent were sampled, consisting in 20 L of 24 h composite samples collected by automatic samplers equipped with Teflon[®] pipes in cleaned glass bottles refrigerated at 4 °C.

Table 19. Operating conditions and sampling campaigns carried out on the industrial pilot.

Year	Period	Activated carbon	Operating conditions	Samples
2015	February	CycleCarb 305	Equivalent extraction and injection	2
2016	September – December	CycleCarb 305	Equivalent extraction and injection	5
2017	September – December	CycleCarb 305	Equivalent extraction and injection	5
2018	September – December	Norit 3040	Equivalent extraction and injection	4
2019	January - February	Norit 3040	No extraction and injection	1

4.3.2.3. Analytical procedures

The samples from the pilot effluent were directly filtered on 2.7 μm GF/D glass filters (Whatman) to remove activated carbon particles and to prevent residual adsorption before analysis. Dissolved organic carbon (DOC) was analyzed by the certified SIAAP laboratory (limit of quantification = 0.3 mgC/L). 23 OMPs (19 pharmaceuticals, 3 pesticides and 1 perfluorinated acid) were analyzed within 48 h at the Institute of Analytical Sciences (ISA – Villeurbanne, France) by liquid chromatography coupled to tandem mass spectroscopy. Prior to analysis, all samples were homogenized and filtered on 0.7 μm GF/F glass filters (Whatman). More information on the analytical methods can be found in the literature (Vulliet et al., 2011). 4 OMPs (3 pharmaceuticals and 1 additive) were analyzed at the CARSO Laboratory (Vénissieux, France) by liquid chromatography coupled to tandem mass spectroscopy and all samples were homogenized before analysis. Information about OMPs physico-chemical properties are provided in the supporting material (Annexe 3).

Spectroscopic measurements were performed at room temperature directly after sampling and filtration on 0.45 μm polyvinylidene fluoride filters (Milex[®], Merck). UV₂₅₄ was measured using a spectrophotometer (Genesys 10S UV-Vis, Thermo Scientific). EEMs were obtained using a spectrofluorometer (FP-8300, 150-W Xenon lamp, Jasco) with the scanning range excitation wavelength from 240 nm to 450 nm at an interval of 5 nm and emission wavelength from 250 nm to 600 nm at an interval of 2 nm. If the UV₂₅₄ was higher than 0.080 l/cm, the samples were diluted with ultrapure water to avoid inner filter effects due to adsorbing species present in the wastewater (Alberts and Takács, 2004). EEMs of ultrapure water were subtracted from the sample EEMs and normalized by the Raman peak of ultrapure water at an excitation wavelength of 350 nm to obtain fluorescence data in Raman units (R.U.) (Lawaetz and Stedmon, 2009).

4.3.2.4. Fluorescence data treatments

A set of fluorescence indexes derived from the literature was selected and applied as fluorescence data treatment methods on the EEMs measured (Table 20). Three sets of Ex/Em wavelengths pairs were performed for peak-picking data treatment in our study, which consists of extracting fluorescence intensities measured at specific pair of Ex/Em wavelengths from measured EEM. Parlanti et al. (2000) (α , α' , β , γ and δ) Ex/Em wavelengths sets were selected as they are frequently used in literature for a large range of aquatic environments. The second set of Ex/Em wavelengths used for peak-picking data treatment was based on excitation/emission maximum localization of 6

Chapitre 4

PARAFAC components (C1-C6) specific to the raw wastewater from the same WWTP studied (Goffin et al. 2018). Finally, the last pair of Ex/Em wavelengths used for peak-picking is based on excitation/emission maximum localization of 7 PARAFAC components (F1-F7) developed in this study. The PARAFAC analysis was made using MATLAB[®] with the DrEEM toolbox (Murphy et al., 2013) and was based on 17 WWTP effluent samples and 17 pilot effluent samples (n = 34). Further details on the procedure used for PARAFAC analysis are presented in Goffin et al. (2018). EEMs contours plots and excitation/emission loadings of the seven fluorescent components identified in this study are presented in Annexe 20. Highlighted PARAFAC components were identified by comparison to other studies with similar fluorescence properties.

Table 20. Method, name, excitation and emission wavelengths, corresponding component type and reference for each fluorescence index studied.

Methodology	Index	Excitation (nm)	Emission (nm)	Component type	Reference
Peak-picking	α	330-350 (max)	420-480 (max)	Humic-like	Parlanti et al. (2000)
	α'	250-260 (max)	380-480 (max)	Fulvic/Humic-like	
	β	310-320 (max)	380-420 (max)	Marine humic-like	
	γ	270-280 (max)	300-320 (max)	Tyrosine-like, protein-like	
	δ	270-280 (max)	320-350 (max)	Tryptophan-like, protein-like or phenol like	
Peak-picking from PARAFAC components (raw wastewater)	C1	275	304	Tyrosine-like	Goffin et al. (2018)
	C2	285	344	Mix of amino acids (tyrosine/tryptophan)	
	C3	275	378	Tryptophan-like	
	C4	295	404	Humic-like, from recent biological activity	
	C5	360	434	Humic-like	
	C6	275	464	Humic-like	
Peak-picking from PARAFAC components (activated carbon pilot influent and effluent)	F1	250	302	Aromatic proteins	This work
	F2	280	316	Tyrosine-like	
	F3	285	354	Tryptophan-like	
	F4	325	384	Humic-like, from recent biological activity	
	F5	250	420	Fulvic-like	
	F6	345	432	Humic-like	
	F7	385	472	Humic-like	

4.3.2.5. Data processing

OMPs removal was calculated following the approach of Choubert et al. (2017), which stated that the uncertainty of OMP concentrations in wastewater generally ranges between 30% and 100% when the measured value is lower than 2.5 to 10 times the limit of quantification (LOQ) of the compound. Therefore, when a compound was quantified at levels above 5 times the LOQ in the WWTP effluent

and above the LOQ in the pilot effluent, the removal was conventionally calculated. When a compound concentration was above 5 times the LOQ in the WWTP effluent but below the LOQ in the pilot effluent, the removal was estimated using $LOQ/2$. Removals were not calculated when concentrations in both the WWTP and the pilot effluent ranged between the LOQ and 5 times the LOQ.

A regression analysis was performed to examine relationships between the removal of OMPs and spectroscopic indexes using R software (R Core Team, 2007) with the *lm* function. Linear models with a p-value higher than 0.05 were discarded. Multiple linear regressions were also developed from the removal of all fluorescence indexes with the *lm* function. The variables being retained in multiple regressions were selected using the Bayesian information criterion obtained with the *regsubsets* function from the *leaps* package (Lumley, 2015).

4.3.3. Results and discussion

4.3.3.1. OMPs removal

Various removals of OMPs were observed, ranging between 26 and 95% in nominal configuration (i.e. with renewal of the activated carbon bed) with an average removal of $63\% \pm 10\%$ (Table 21). Some OMPs (carbamazepine, erythromycin, ketoprofen, lorazepam, ofloxacin, oxazepam, propranolol and sulfamethoxazole) were detected at each sampling campaign ($n = 16$), while 7 OMPs (azithromycin, benzotriazole, ciprofloxacin, citalopram, hydrochlorothiazide, ibuprofen and imidacloprid) were only occasionally quantified ($n = 6, 7$ and 8). Satisfactory removals ($> 70\%$) were obtained for 12 OMPs (acetaminophen, acetamiprid, atenolol, benzotriazole, citalopram, diuron, hydrochlorothiazide, ibuprofen, imidacloprid, norfloxacin, propranolol and trimethoprim). Among these OMPs, some have physico-chemical properties that may promote their adsorption, such as a small molecular size (acetaminophen, acetamiprid, benzotriazole and diuron) or a positive charge (atenolol, citalopram, imidacloprid, norfloxacin and propranolol) (Alves et al., 2018; Margot et al., 2013a) in WWTP effluent. 11 OMPs (azithromycin, carbamazepine, ciprofloxacin, diclofenac, ketoprofen, lorazepam, naproxen, ofloxacin, oxazepam, sulfadiazine and tetracycline) showed moderate removals ranging from 50 to 70%. Some of these compounds (diclofenac, ketoprofen, naproxen, ofloxacin, sulfadiazine and tetracycline) are negatively charged in WWTP effluent which probably reduced their adsorption due to repulsions with the negatively charged organic matter adsorbed onto the positively charged activated carbons (point of zero charge $> pH$, Table 9, chapter

2). Low removals (< 50%) were obtained for 4 OMPs (erythromycin, PFOS, roxithromycin, sulfamethoxazole). Erythromycin, PFOS and roxithromycin, as well as azithromycin, are large molecules subjected to steric hindrance when they diffuse to adsorption sites, and also compete with DOM for adsorption sites in large micropores and mesopores. More detailed information on the performances of the activated carbon pilot and the influence of OMPs physico-chemical properties on their adsorption can be found in previous studies (Guillossou et al., 2019; Mailler et al., 2016a).

After 2 months of operation without renewal of the activated carbon bed, removals decreased by about 30% compared to the nominal configuration for the majority of the quantified OMPs, reaching an average removal of 31% (Table 21). Only acetaminophen, ketoprofen, sulfamethoxazole and trimethoprim showed similar removals to the nominal configuration, which suggests that the adsorption sites of these molecules were not exhausted or that some OMPs were biodegraded by the biomass present in the bed. Acetaminophen and ketoprofen were previously demonstrated to be easily biodegradable in conventional biological treatment (Guillossou et al., 2019). An important decrease of the removal of lorazepam, norfloxacin, oxazepam and roxithromycin was observed, showing almost no elimination. These results illustrate the influence of the renewal of the activated carbon bed by daily addition of fresh activated carbon on the adsorption of OMPs. They also indicate that despite a solid retention time of 110-120 days and 2 months of operation without renewal, the activated carbon bed was not saturated and still adsorbed OMPs. The observed remaining removals after 2 months can be explained by both slow diffusion of OMPs in the activated carbon pores and biological activity in the bed (Mailler et al., 2016a). Nevertheless, these results should be taken with caution since only one sampling campaign was carried out under these conditions.

4.3.3.2. Spectroscopic indexes removal

The total fluorescence measured in the WWTP effluent was relatively similar from one campaign to another apart from the two sampling campaigns conducted in 2015 (Annexe 21). A significant loss of intensity was observed in all regions of EEMs after adsorption, illustrating the efficiency of activated carbon in removing fluorescent organic matter (Figure 47).

Chapitre 4

Table 21. Number of campaigns with quantification in the WWTP effluent (n), average removal in the activated carbon pilot with and without activated carbon renewal and standard deviation of the 27 compounds studied. ND : not detected.

Compound	Activated carbon renewal			Compound	Activated carbon renewal		
	Yes		No		Yes		No
	n	Removal (%) (\pm SD)	Removal (%) (n = 1)		n	Removal (%) (\pm SD)	Removal (%) (n = 1)
Acetaminophen	13	76 (\pm 28)	99	Ketoprofen	16	64 (\pm 19)	75
Acetamiprid	10	81 (\pm 18)	ND	Lorazepam	16	60 (\pm 26)	6
Atenolol	14	77 (\pm 10)	51	Naproxen	14	57 (\pm 17)	33
Azithromycin	7	55 (\pm 18)	ND	Norfloxacin	11	88 (\pm 8)	-2
Benzotriazole	8	89 (\pm 6)	ND	Ofloxacin	16	69 (\pm 9)	25
Carbamazepine	16	59 (\pm 16)	24	Oxazepam	16	52 (\pm 13)	-2
Ciprofloxacin	6	70 (\pm 9)	35	PFOS	14	37 (\pm 18)	ND
Citalopram	6	77 (\pm 9)	ND	Propranolol	16	89 (\pm 8)	54
Diclofenac	15	50 (\pm 10)	17	Roxithromycin	15	26 (\pm 18)	-56
Diuron	14	95 (\pm 5)	65	Sulfadiazine	13	54 (\pm 23)	ND
Erythromycin	16	32 (\pm 11)	6	Sulfamethoxazole	16	32 (\pm 20)	22
Hydrochlorothiazide	7	72 (\pm 14)	ND	Tetracycline	10	61 (\pm 26)	32
Ibuprofen	7	90 (\pm 13)	ND	Trimethoprim	15	87 (\pm 6)	78
Imidacloprid	7	79 (\pm 14)	ND	Average	16	63 (\pm 10)	31

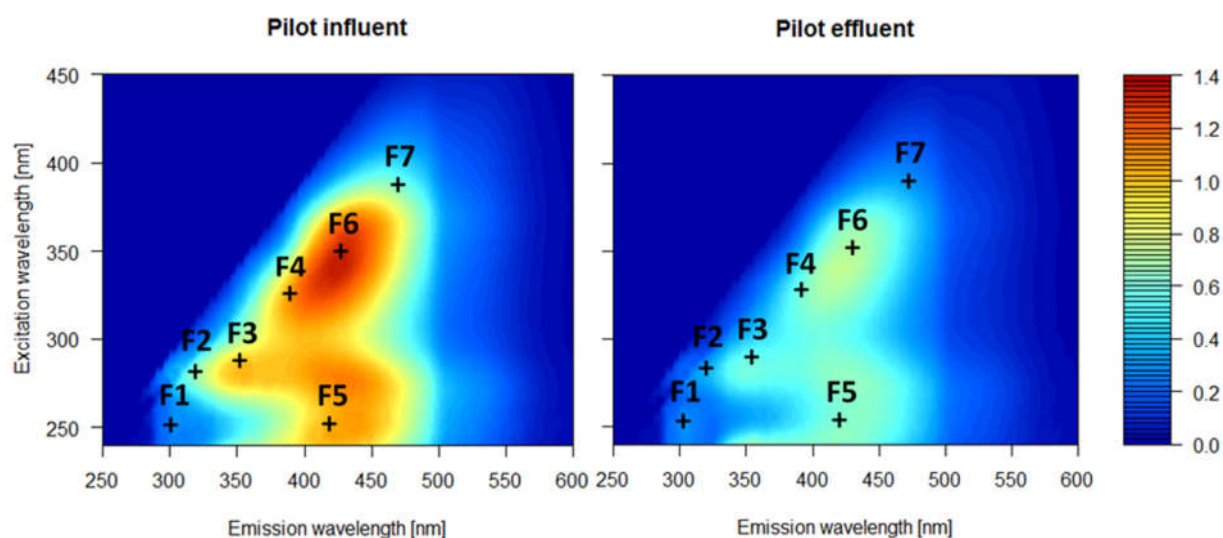


Figure 47. Typical fluorescence EEM of the influent and the effluent of the activated carbon pilot. F1-F7 crosses represent the position of the seven pilot-specific indexes obtained from PARAFAC analysis. The color scale is in Raman unit.

Seven components were obtained from the activated carbon pilot fluorescence EEMs (n = 34) using PARAFAC analysis (Annexe 20). The locations and the removal of the seven indexes derived from the components (i.e. excitation/emission wavelengths of maximum intensity) were compared to those of other indexes (Table 20). Strong correlations were obtained between the removal of the pilot

components and literature indexes (Annexe 22). Position of the F3 index (Ex/Em 285/354 nm) was very close to the indexes δ and C2, which correspond to proteinaceous-like material (amino acid-like, tryptophan-like). F1 (Ex/Em 250/302 nm) was located in a region corresponding to aromatic protein-like components (Chen et al., 2003); F2 (Ex/Em 280/316 nm) was close to γ and C1 indexes associated with proteinaceous-like material (amino acid-like, tyrosine-like); F4 (Ex/Em 325/384 nm) was close to β corresponding to humic-like material from recent biological activity; F5 (Ex/Em 250/420 nm) was close to α' related to fulvic acids; F6 (Ex/Em 345/432 nm) was close to α and C5 related to humic acids-like; and F7 (Ex/Em 385/472 nm) was in a region corresponding to humic-like compounds (Chen et al., 2003). F7 exhibited a second peak of lower intensity (Ex/Em 270/472 nm), also related to fulvic-like compounds.

Table 22 summarizes the removals of all fluorescence indexes and UV₂₅₄. The removals of fluorescence indexes ranged from 36 to 44% with low variations among sampling campaigns (standard deviation below $\pm 7\%$) except for F1 ($13 \pm 48\%$) related to aromatic proteins. For this index, important increases (+157%) were obtained after treatment during one sampling campaign in 2016, and low removals were observed for two campaigns (-11 and 3%). Apart from these two indexes, the removal of UV₂₅₄ (23%) and DOC (21%) were always lower than those of fluorescence indexes, indicating that fluorescing moieties of DOM were preferentially adsorbed. The best removals were obtained for the indexes corresponding to proteinaceous-like material with removals ranging from 42 to 44% for tryptophan-like indexes (δ , C2, C3 and F3) and 40% for tyrosine-like indexes (γ , C1 and F2). Other organic compounds such as humic-like material from recent biological activity (C4 and F4, removals ranging from 36 to 38%), fulvic-like compounds (α' , C6 and F5, removals ranging from 36 to 38%) and humic-like compounds (α , C5, F6 and F7, removals ranging from 37 to 40%) were slightly less adsorbed. Amino acids (≈ 200 Da) are smaller organic molecules than fulvic and humic acids (> 1000 Da), which should allow them to access a wider range of pore sizes such as micropores and therefore more adsorption sites (Newcombe et al., 2002b). Globally, fluorescing indexes from different methodologies but corresponding to similar EEM regions (i.e. to similar organic matter moieties) exhibited similar removals.

Chapitre 4

Table 22. Removal of fluorescence indexes on the activated carbon pilot with and without activated carbon renewal. SD = standard deviation.

Index	Activated carbon renewal	
	Yes	No
	Removal (%) (\pm SD)	Removal (%) ($n = 1$)
α	37 (\pm 7)	21
α'	36 (\pm 5)	16
β	37 (\pm 6)	21
γ	40 (\pm 8)	34
δ	44 (\pm 5)	33
C1	40 (\pm 8)	36
C2	44 (\pm 5)	33
C3	42 (\pm 6)	25
C4	36 (\pm 6)	21
C5	38 (\pm 7)	22
C6	38 (\pm 4)	17
F1	13 (\pm 48)	0
F2	40 (\pm 6)	35
F3	44 (\pm 6)	31
F4	38 (\pm 6)	22
F5	36 (\pm 5)	16
F6	37 (\pm 7)	21
F7	40 (\pm 5)	20
UV ₂₅₄	23 (\pm 6)	8
DOC	21 (\pm 7)	15

In the same way as for OMPs, lower removals of fluorescence indexes were observed after 2 months of operation without renewal of the activated carbon bed (Table 22). As previously mentioned, these results should be taken with caution since only one sampling campaign was carried out under these conditions. A slightly lower removal was observed for -tyrosine-like material (γ , C1 and F2, 34-36%), which indicates that this fraction of the DOM was still well adsorbed and/or biodegraded even without activated carbon renewal. No removal was observed for aromatic proteins (F1, 0%), while there was a substantial decrease of removal tryptophan-like (δ , C2, C3 and F3, 25-33%), humic-like material from recent biological activity (β , C4 and F4, 21-22%), and humic-like compounds (α , C5 and F6, 21-22%) and UV₂₅₄ (8%). The more important decrease was observed for fulvic-like compounds (α' , C3, C6 and F5, 16-25%) and the peak F7 (20%). The decrease in DOC removal was less important than that of UV₂₅₄. Methanol is added after the second biofiltration stage to ensure a carbon source for denitrification but is not completely used by microorganisms and therefore represent an important fraction of the DOC in the WWTP effluent. The remaining methanol can be further biodegraded by

the microorganisms present in the activated carbon bed rather than being adsorbed, contrary to other DOC fractions that are less biodegradable. This could explain the stable removal of DOC even after 2 months without renewal of the activated carbon bed.

4.3.3.3. Linear regressions for the prediction of OMPs removal

A regression analysis was performed to examine relationships between the removal of OMPs and spectroscopic indexes. Coefficients of determination from the statistically significant regressions (p -value < 0.05) are reported in Annexe 23. Positive correlations were obtained between the removal of spectroscopic indexes and most OMPs, indicating that an increase in the elimination of DOM did not hinder the elimination of OMPs. The adsorption of DOM thus did not block all micropores where OMPs are preferentially adsorbed. These positive correlations also suggest that OMPs and DOM followed similar adsorption kinetics and mechanisms, or that they interacted and were adsorbed together. Electrostatic interactions between OMPs and adsorbed DOM may also occur and contribute to the indirect removal of OMPs. Hernandez-Ruiz et al. (2012) used fluorescence quenching to examine whether some OMPs could interact with fluorescent moieties and found that bisphenol-A interacted with microbial byproduct-like and humic acid-like fluorophores while carbamazepine and ibuprofen interacted with fulvic acid-like fluorophores. Correlations were obtained between the removal of most fluorescence indexes and the removal of acetamiprid, carbamazepine, ciprofloxacin, diclofenac, naproxen, ofloxacin, oxazepam, PFOS and the average removal of all OMPs. No correlations (i.e. p -value > 0.05) were found for erythromycin, ibuprofen, ketoprofen, lorazepam, sulfadiazine, tetracycline and trimethoprim. The removal of acetaminophen and hydrochlorothiazide was only correlated with the index F1 related to aromatic proteins while the removal of atenolol, diuron, norfloxacin, propranolol and roxithromycin was correlated with indexes related to fulvic acids. The removal of azithromycin and citalopram was correlated with the C3 index (tryptophan-like), the removal of benzotriazole with indexes related to humic-like material from recent biological activity, the removal of imidacloprid with UV₂₅₄ and the removal of sulfamethoxazole with tyrosine-like material.

There did not seem to be a link between the OMPs physico-chemical properties and the indexes with which they were correlated. Complex interactions (e.g. electrostatic, hydrophobic or van der Waals) exist between activated carbon, OMPs and DOM, and a single property cannot account for all these phenomena. For example, the removal of both carbamazepine and ciprofloxacin was well correlated

($R^2 = 0.80$) with the removal of the F4 PARAFAC component (humic-like from recent biological activity), but carbamazepine is a neutral and hydrophobic compound ($\log D = 2.77$) comprising three aromatic cycles and an amide function while ciprofloxacin is a zwitterion and hydrophilic compound ($\log D = -1.16$) with several functional groups (e.g. carboxylic acid, ketone, fluorine, 2 nitrogenous heterocycles and cyclopropane). Biodegradability of OMPs and DOM fractions must also have an influence on their removal.

The removal of spectroscopic indexes can thus provide an indication on the removal of most compounds but a careful evaluation of uncertainties (e.g. through the assessment of coefficient of determination - R^2 - values as well as prediction intervals) must be conducted to assess if they can be used to accurately predict OMPs removal, e.g. for online monitoring and operation of the adsorption process. All the studied indexes provided statistically significant correlations (i.e. p -values < 0.05), but the regressions goodness of fit was compared based on R^2 values which describe the variability of the data around the regression line. An increase of the R^2 leads to a decrease of the variability and therefore to a narrower prediction interval, which is a range that is likely to contain the response value of a single new observation given specified settings of the model predictor. In view of the number of data available in this study, an $R^2 \approx 0.80$ (e.g. for the regression between average removal and F4) corresponds to a prediction interval close to $\pm 13\%$, an $R^2 \approx 0.70$ (e.g. average removal and FT) to a prediction interval close to $\pm 15\%$, an $R^2 \approx 0.60$ (e.g. average removal and F6) to a prediction interval close to $\pm 18\%$ and an $R^2 < 0.50$ (e.g. average removal and UV_{254}) to a prediction interval higher than $\pm 20\%$ (Figure 48). Based on the variability for OMPs removal and the average removal in nominal conditions (Table 21), a prediction interval lower than $\pm 15\%$ (i.e. $R^2 > 0.70$) was considered as suitable for the monitoring of the pilot and to avoid excessive fluctuations in the average removal of all OMPs. The removal of UV_{254} , frequently used in OMPs adsorption studies, was much less accurate than most fluorescence indexes, especially the pilot-specific PARAFAC components derived indexes (Figure 48). The correlation of the average removal with TF, also frequently used in OMPs adsorption studies, exhibited a lower R^2 (0.71) than with other indexes such as α' , β , C6, F4 and F5, which show that the selection of precise peak in the EEMs can improve the prediction. Specific fluorescence indexes offer the advantage of classifying MOD into different fractions, which increases the possibility of accounting for various adsorption mechanisms or interactions between MOD fractions and various OMPs, as compared to more global indicators such as TF and UV_{254} . The F4 PARAFAC component was particularly well correlated with the OMPs average removal ($R^2 = 0.81$). This

indicator could thus be used to monitor the performance of the activated carbon pilot in real time. The highest number of satisfying regressions was achieved by the pilot-specific fluorescence indexes (i.e. 15 correlations exhibited $R^2 > 0.70$, Annexe 23) followed by the raw water-specific indexes (13 correlations). Other indexes gave a lower number of satisfying correlations (≤ 11 correlations) while no satisfying correlations were obtained with UV₂₅₄. The best correlations were obtained by the pilot-specific fluorescence indexes for 12 OMPs and the average removal (Figure 49), and by the raw wastewater-specific fluorescence indexes for 9 OMPs.

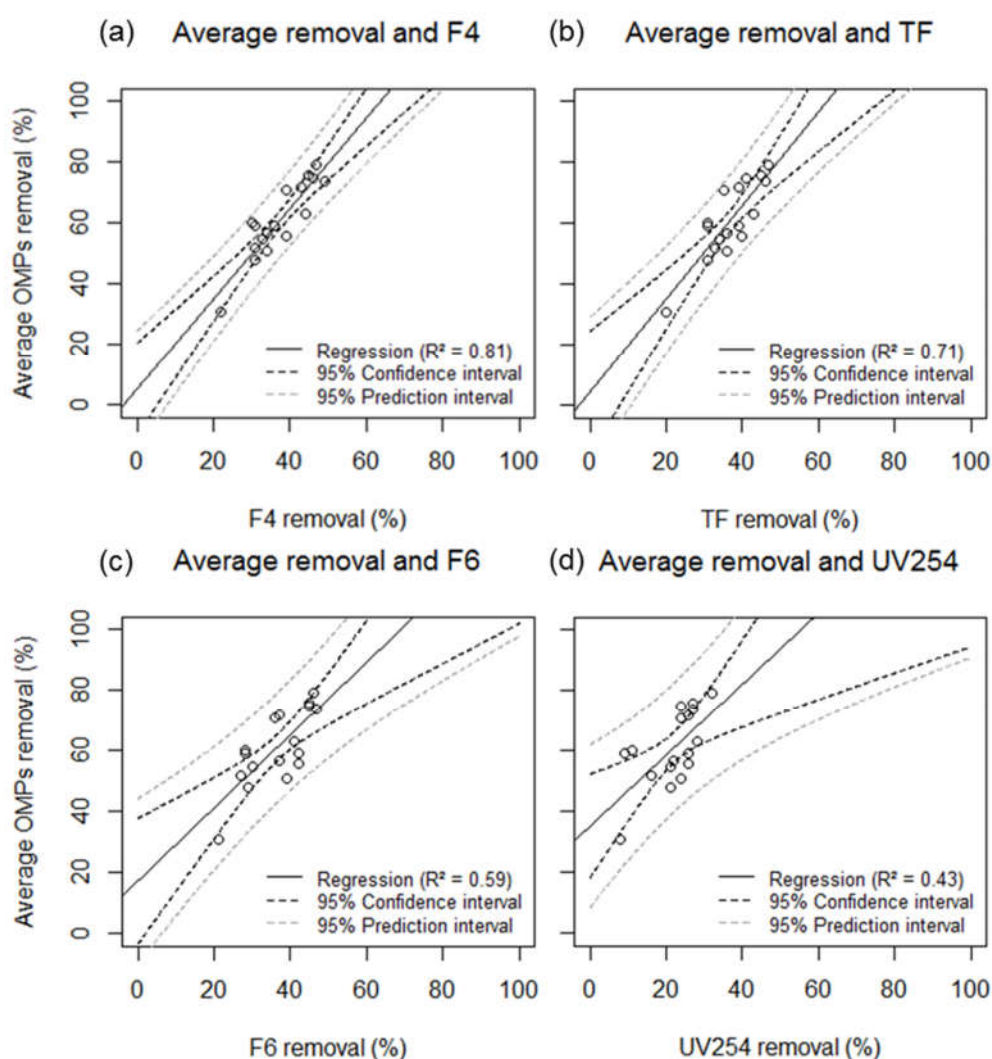


Figure 48. Selected linear regressions between the average removal of all OMPs and the removal of some indexes (F4 (a) and F6 (c) peaks, total fluorescence TF (b) and UV₂₅₄ (d)).

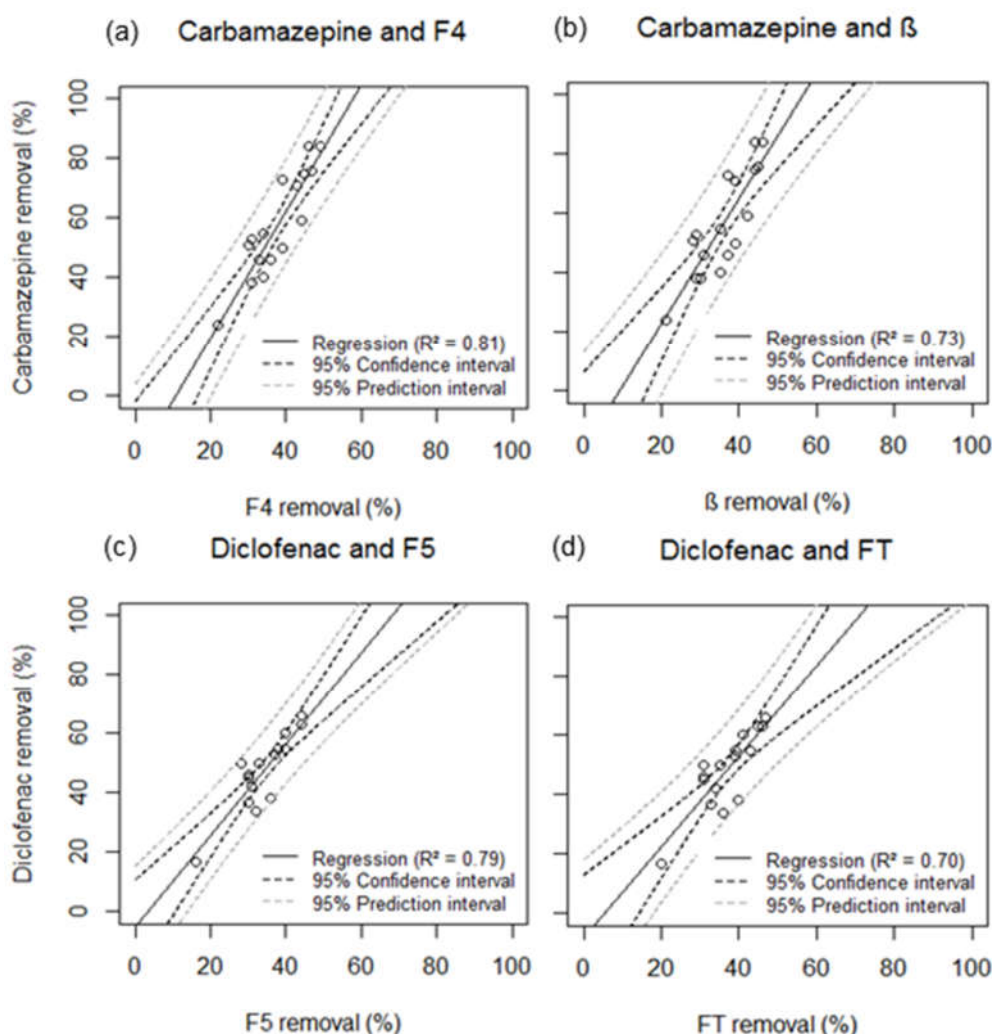


Figure 49. Selected linear regressions between the removal of several individual OMPs (carbamazepine (a) and (b), diclofenac (c) and (d), ofloxacin (e) and (f) and oxazepam (g) and (h)) and the removal of some fluorescence indexes (peak-picking indexes C6, F4, F5, F7, β and A and total fluorescence TF).

4.3.3.4. Multiple linear regressions for the prediction of OMPs removal

Multiple linear regressions were developed for each OMP and each methodology indexes to improve the prediction of OMPs removal as compared to linear regressions. The results of regressions (i.e. number of variables used and adjusted coefficient of determination - R^2_{adj}) obtained with the pilot-specific fluorescent indexes are presented in Table 23. Regressions obtained from other spectroscopic indexes are presented in supplementary information (Annexe 24). Based on R^2_{adj} values, multiple regressions using pilot-specific components were the most accurate for predicting the removal of 14 out of 27 OMPs and the average removal. A high R^2_{adj} (> 0.90) was obtained with the pilot-specific components for the regression of citalopram, and $R^2_{adj} > 0.70$ were obtained for the regressions of 10

Chapitre 4

other OMPs (acetaminophen, azithromycin, benzotriazole, ciprofloxacin, diuron, ofloxacin, oxazepam, roxithromycin, sulfadiazine, sulfamethoxazole) as well as with the average removal of all OMPs. Lower R^2_{adj} (i.e. $0.5 < R^2_{\text{adj}} < 0.70$) were obtained for 6 OMPs (atenolol, ibuprofen, imidacloprid, lorazepam, propranolol and trimethoprim) and finally ketoprofen gave $R^2_{\text{adj}} < 0.50$. 20 molecules exhibited better R^2_{adj} values than simple linear regressions, demonstrating the advantage of combining several components in regression models. The R^2 increase was particularly important for acetaminophen (from 0.54 to 0.85), benzotriazole (from 0.58 to 0.83), diuron (from 0.53 to 0.82) and sulfadiazine (0.33 to 0.76) (Figure 50). Significant regression models were obtained for citalopram, ibuprofen and imidacloprid, while they were not significantly correlated with a single pilot-specific component. Only tetracycline did not give a significant multiple linear regression model. 9 molecules (acetamiprid, carbamazepine, diclofenac, erythromycin, hydrochlorothiazide, naproxen, norfloxacin, PFOS and tetracycline) did not get better fit with additional components as compared to simple linear regressions. The regression of the average removal of all OMPs was also improved from $R^2 = 0.81$ with the F4 index alone to $R^2_{\text{adj}} = 0.88$ using F2, F3, F5 and F6 indexes (Figure 50).

A very high R^2 was obtained for citalopram ($R^2 = 0.99$, model not shown) and was attributed to overfitting which can be expected when the number of data points gets close to the number of variables selected (Lukacs et al., 2010). Those results thus suggest that more data points would be required for citalopram but also ciprofloxacin, citalopram, hydrochlorothiazide, ibuprofen or imidacloprid ($n < 10$) to get a more robust regression.

For most regressions, the F4 and F5 indexes (related to humic-like compounds of recent origin and fulvic-like compounds) were used and exhibited the highest coefficients, i.e. had the greatest influence on the OMPs predicted removal. They also showed more statistically significant correlations with OMPs than the other components. The DOM fractions associated with these indexes could therefore be the main fractions to interact with OMPs, but studies on these interactions must be conducted to confirm or not this hypothesis.

Chapitre 4

Table 23. Results from multiple linear regressions obtained between pilot-specific indexes (F1-F7) and the removal of each OMP. n = number of campaigns with quantification in the WWTP effluent, R^2_{adj} = adjusted coefficient of determination. All variables coefficients are significant (p-value from t-test < 0.05).

Compound	n	Intercept	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	Adj. R ²
Acetaminophen	13	89.31	0.38			5.40			-5.63	0.85
Acetamiprid	10	-1.30						2.33		0.82
Atenolol	14	59.14			-1.51		2.38			0.67
Azithromycin	7	-120.68	0.61					3.76		0.79
Benzotriazole	8	110.26				1.57			-2.00	0.83
Carbamazepine	16	-23.12				2.14				0.80
Ciprofloxacin	6	-110.63		2.38				3.27		0.89
Citalopram										
Diclofenac	15	-5.19					1.55			0.78
Diuron	14	80.54			-0.85		3.29	-1.76		0.82
Erythromycin	16	-7.96							0.99	0.21
Hydrochlorothiazide	7	88.90	-0.58							0.50
Ibuprofen	7	199.72				-7.22	5.20			0.64
Imidacloprid	7	86.70		-3.22		3.17				0.55
Ketoprofen	16	-39.87	-0.25	2.70						0.43
Lorazepam	16	60.48			-4.94		6.10			0.52
Naproxen	14	-16.28				1.90				0.65
Norfloxacin	11	-17.18							2.49	0.45
Ofloxacin	16	28.53			-1.22		2.64			0.81
Oxazepam	16	-23.78			-1.51	1.49			2.12	0.78
PFOS	14	-38.29				1.95				0.50
Propranolol	16	47.10					2.90	-1.65		0.64
Roxithromycin	15	-63.18				-4.63	7.46			0.72
Sulfadiazine	13	16.32				10.66	-10.47			0.77
Sulfamethoxazole	16	-35.93				4.43		-2.67		0.62
Tetracycline	10									
Trimethoprim	15	61.96				1.86		-1.26		0.60
Average	16	12.41		0.94	-1.36		3.10	-1.01		0.88

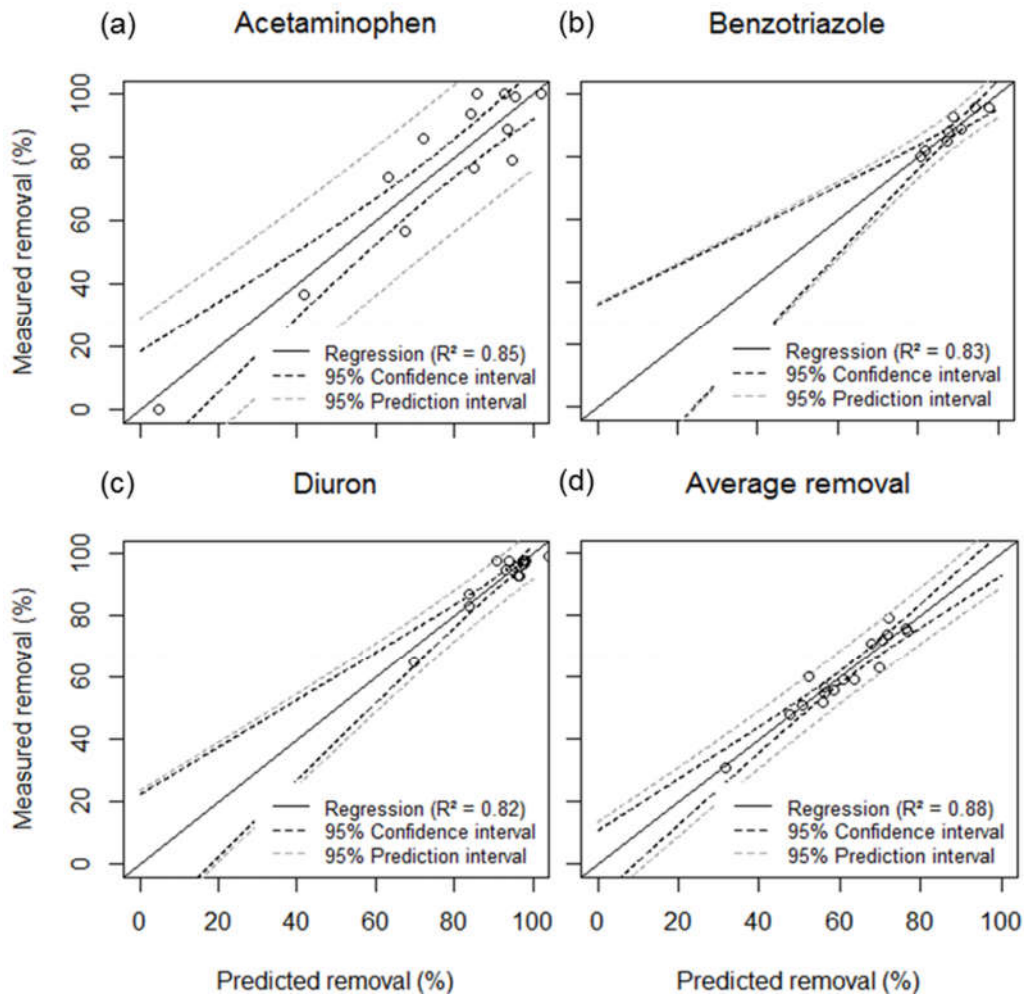


Figure 50. Comparison of measured removals and predicted removals obtained from multiple linear regression models for acetaminophen (a), benzotriazole (b), diuron (c) and the average removal (d).

4.3.4. Conclusion

The seven pilot-specific fluorescence indexes obtained by PARAFAC analysis provided better results than the indexes from other methods to predict OMPs removal. Performing PARAFAC analysis on specific samples from the pilot (influent and effluent) was therefore essential to obtain pilot-specific fluorescence indexes (F1-F7 peaks). The derived peak-picking method developed based on PARAFAC component maximum Ex/Em localization helped to get the most accurate representation of the adsorption processes and their influence on OMPs removal. The average removal was better correlated with the F4 index (Ex/Em 325/384 nm) ($R^2 = 0.81$) than with UV_{254} ($R^2 = 0.43$), FT ($R^2 = 0.71$) and all other fluorescence indexes. This index could therefore be used by an operator or an automatic control system to monitor the performances of the activated carbon pilot and to decide the

quantity of activated carbon to inject and the injection schedule in order to maintain optimal performances. A multiple regression combining the pilot-specific indexes F2, F3, F5 and F6 improved the prediction of average removal ($R^2 = 0.88$) and could be used if a more precise monitoring of the pilot is required. Positive correlations were found between the removal of spectroscopic indexes and most OMPs but R^2 values greater than 0.70 were only obtained for 7 OMPs. Multiple linear regressions significantly improved the prediction of 18 OMPs removal compared to linear regressions, 13 compounds showing R^2 values > 0.70 . The OMPs studied exhibit a large variety of physico-chemical properties, which suggests that fluorescence spectroscopy could be used to predict the removal of other OMPs found in wastewater, notably the 12 compounds suggested as indicator substances for wastewater treatment in Switzerland (Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014). Fluorescence spectroscopy appeared much more accurate than UV_{254} for the prediction of OMPs removal. The online measurement of fluorescence is being implemented and as a result the UV_{254} measurement will no longer have the advantage of high frequency online measurement over fluorescence.

In order to fully validate the regression models obtained in this study, it would be of interest to increase the number of points in the dataset to confirm the observed trends and eliminate potential overfitting, as well as to implement methods to estimate the reliability of developed models such as cross-validation with a learning dataset and a validation dataset. It would also be interesting to obtain data with different doses of activated carbon to have a larger removal range and therefore a larger scatter plot. Considering those precautions, fluorescence spectroscopy did appear as an effective tool for online monitoring of OMPs removal by adsorption processes, and thus to improve the supervision of advanced wastewater treatment facilities.

Beyond the predictive aspect, the correlations between the removal of some OMPs and the removal of fluorescence indexes suggest that DOM and OMPs follow similar adsorption kinetics and mechanisms on activated carbon, interact and are adsorbed together or have the same biodegradation rate. As compared to conventional indicators such as UV_{254} and DOC, fluorescence spectroscopy allowed for a more thorough DOM characterization and OMPs behavior in the adsorption process by providing better correlations, but physico-chemical mechanisms behind those behaviors remain uncertain. The study of interactions between activated carbon, DOM and OMPs is therefore essential to both improve the understanding of the adsorption process and develop better prediction models.

4.4. Conclusion

L'étude sur le pilote CarboPlus® a démontré que la fluorescence 3D est une technique capable de prédire l'abattement de plus d'une vingtaine de MPO 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 la STEU de Seine-Centre. Ces indicateurs se sont révélés être plus précis que ceux provenant de la littérature pour prédire l'abattement des MPO. La recherche d'indicateurs de fluorescence propres à l'effluent étudié est donc recommandée avant de développer des modèles pour prédire l'élimination des MPO. 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 MOD après oxydation.

L'UV₂₅₄ et la fluorescence totale se sont avérées moins précises que ce qui est reporté dans la littérature pour prédire l'abattement des MPO. Cette différence pourrait être due soit au nombre de données plus petit dans cette étude ($n = 17$) et à une gamme d'abattelements 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® 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 MPO 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 MPO.

Les régressions linéaires multiples sont apparues plus précises que les régressions linéaires simples, mais ce résultat nécessite d'être confirmé sur un jeu de données plus grand. L'emploi d'un modèle linéaire simple est néanmoins envisageable, notamment pour l'abattement moyen des MPO, et plus simple à mettre en place car ne nécessitant qu'une seule sonde de fluorescence réglée sur un couple de longueurs d'ondes d'excitation/émission donné. L'application d'un modèle multiple nécessiterait l'utilisation de plusieurs sondes de fluorescence réglées sur différents couples de longueurs d'onde.

Conclusion générale, discussion et perspectives

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 ?**

Si de nombreuses études existent sur l'élimination des MPO au sein des STEP, quasi aucune ne permet d'apprécier l'apport d'un traitement avancé comparativement à une filière conventionnelle. L'étude réalisée sur l'usine de Seine-Centre et le pilote CarboPlus® a fourni les premières données sur les performances d'un traitement biologique par biofiltration suivi d'un traitement avancé par adsorption sur CA μ G en lit fluidisé pour l'élimination des MPO dans les eaux résiduaires urbaines. Le traitement primaire par décantation lamellaire physico-chimique n'a pas permis d'éliminer les MPO hydrophiles tels que les résidus pharmaceutiques ou les pesticides (abattements < 20 %). Le traitement biologique a joué un rôle prépondérant dans l'élimination des MPO : 12 molécules sur les 26 mesurées dans les eaux brutes ont été abattues en majorité lors de cette étape, et 15 molécules ont atteint des concentrations inférieures à 100 ng/L après traitement. Le traitement avancé par adsorption sur CA μ G (10 mg/L) est apparu complémentaire au traitement conventionnel, notamment pour les molécules peu ou pas éliminées par celui-ci. Enfin, une dose de charbon actif plus élevée (15-20 mg/L) serait nécessaire pour améliorer l'élimination de certains MPO retrouvés à des concentrations supérieures à 100 ng/L après adsorption et pour obtenir un abattement total supérieur à 80 % (réglementation suisse) (Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014). Cette étude a aussi permis de fournir les premières données sur le comportement de plusieurs molécules le long d'une STEU équipée d'un traitement avancé dont des néonicotinoïdes (acétamipride, imidaclopride) incriminées dans la mortalité de certains insectes.

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

Une première étude a été réalisée pour investiguer l'influence des propriétés chimiques, physiques et texturales de sept charbons actifs en micro-grain commerciaux sur l'adsorption des MPO en eau usée traitée. Un pourcentage de volume microporeux trop élevé ($> 65\%$) s'avère défavorable à l'élimination de plusieurs molécules en raison d'un blocage de pores plus important engendré par l'adsorption de la MOD pour de faibles temps de contact (30 min). La granulométrie est un autre paramètre clef à prendre en compte, dont dépendent les cinétiques d'adsorption et la fluidisation du charbon. Une seconde étude s'est intéressée aux mécanismes d'adsorption dans l'eau usée traitée en présence de MOD, afin de cerner l'impact de la MOD sur l'adsorption des MPO. A court terme (30 min de temps de contact), la présence de MOD défavorise l'adsorption de tous les MPO étudiés 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'adsorption. A long terme (72 h), la présence de MOD défavorise l'adsorption de seulement quelques molécules. Le pré-équilibre entre la MOD et les MPO avant adsorption permet de favoriser l'élimination des MPO mais ne permet pas de compenser les effets négatifs engendrés par la présence de MOD. Cette étude a ainsi permis de confirmer les interactions MOD-MPO observées dans d'autres contextes (filtration membranaire, devenir des pesticides dans les milieux naturels) et que ces interactions jouent un rôle non négligeable dans les processus d'adsorption sur charbon actif et doivent être prises en compte lors de l'étude de l'adsorption des MPO sur charbon actif en présence de MOD.

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 MOD chargée négativement. La combinaison des propriétés des MPO, 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.

- **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 uniquement à des doses d'ozone spécifiques élevées (0,94 et 1,29 gO₃/gCOD) permettant la dégradation de la MOD et donc la

Conclusion générale et perspectives

réduction des phénomènes limitant l'adsorption. 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). A de faibles doses spécifiques d'ozone ($0,20-0,30\text{ gO}_3/\text{gCOD}$) et une dose conventionnelle de CAP (10 mg/L), les deux procédés apparaissent 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 (30% en batch correspondant au minimum à 70% sur le pilote CarboPlus[®]) a été obtenu pour chaque MPO étudié avec une dose d'ozone spécifique de $0,22\text{ gO}_3/\text{gCOD}$ et une dose de charbon actif de 10 mg/L . Le choix de l'utilisation de l'ozonation seule, du charbon seul ou du couplage des deux dépendra évidemment des objectifs de traitement à atteindre, notamment les molécules à éliminer. Les performances d'ozonation sont apparues très dépendantes de la qualité de l'effluent à traiter, en particulier des concentrations en MES, qui dès 4 mg/l entraîne une consommation importante d'ozone. Néanmoins, un couplage de faibles doses d'ozone avec l'adsorption sur charbon actif se révèle être un procédé prometteur pour l'élimination des MPO des effluents de STEU.

- **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) ?**

L'étude sur le pilote CarboPlus[®], 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 MPO par adsorption sur charbon actif. L'algorithme PARAFAC a été employé pour trouver des indicateurs de fluorescence spécifiques à l'effluent de la STEU de Seine-Centre. Ces indicateurs se sont révélés être plus précis que ceux provenant de la littérature pour prédire l'abattement des MPO. La recherche d'indicateurs de fluorescence spécifiques à l'effluent étudié est donc recommandée avant de développer des modèles pour prédire l'élimination des MPO. 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 MPO. Cette différence pourrait être due au nombre plus restreint de campagnes d'analyse de cette étude par rapport aux études de la littérature ($n = 17$ contre $n > 40$), à une gamme d'abattelements plus réduite (i.e. nuage de points moins étendu), ou encore aux conditions opérationnelles sur le pilote

Conclusion générale et perspectives

CarboPlus® (ex. qualité de l'eau usée, charbon actif employé, masse de charbon actif, activité biologique, température...). La plupart des études de la littérature ont été effectuées dans des conditions contrôlées en laboratoire, ce qui pourrait expliquer la plus forte variabilité obtenue dans cette étude, réalisée elle en conditions réelles, pour l'abatement des indicateurs spectroscopiques et des MPO à l'échelle industrielle. Cette étude a néanmoins permis de confirmer que ces outils spectroscopiques sont de bons candidats pour estimer en ligne l'élimination des MPO à l'échelle industrielle.

Discussion concernant l'influence de la MOD sur l'élimination des MPO

Bien que ce manuscrit de thèse ait été structuré autour de 4 grandes interrogations, ce travail permet de mettre en évidence le rôle important joué par la MOD qui est le principal facteur ayant un impact négatif sur l'adsorption et l'ozonation des MPO. Ce travail de thèse a permis de mieux comprendre l'effet de la MOD sur ces deux processus, mais mène aussi à de nouvelles interrogations conceptualisées sur la Figure 51.

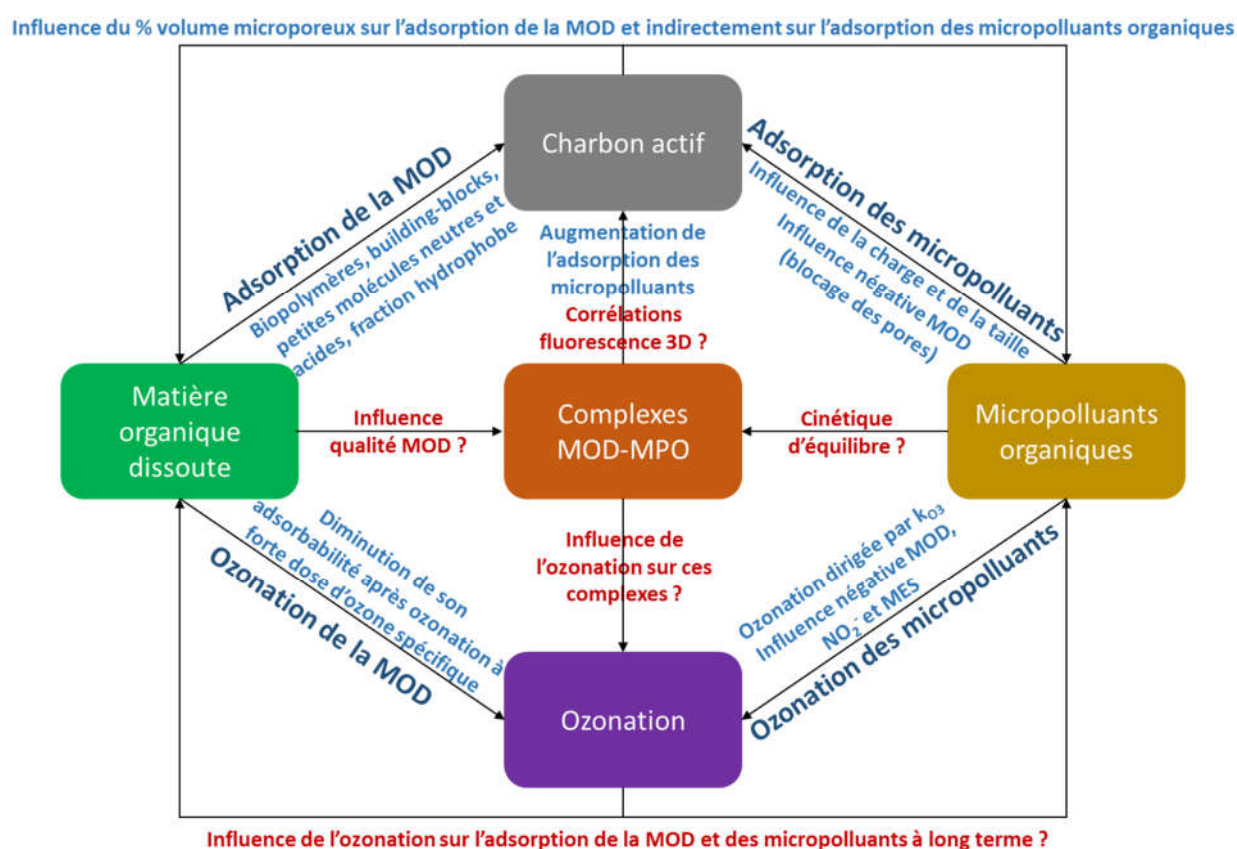


Figure 51. Influence de la MOD sur les processus d'adsorption et d'ozonation des MPO et principales questions scientifiques soulevées à l'issue de ce travail.

Conclusion générale et perspectives

La chapitre 2 a montré que la MOD déterminait les propriétés optimales d'un charbon actif pour l'adsorption des MPO (ici la répartition du volume poreux entre les macro-, les méso- et les micropores et la modification des propriétés chimiques de surface) et non directement les MPO. La sélection d'un charbon actif en vue d'une application en traitement des eaux usées, mais aussi pour la production d'eau potable, doit donc se baser principalement sur la qualité de l'effluent à traiter et dans un second temps sur les molécules à éliminer.

Le chapitre 2 a aussi permis d'observer la formation de complexes MOD-MPO qui ont une part importante dans l'élimination de certains MPO, notamment les MPO chargés positivement et ceux difficilement adsorbés à l'état libre (i.e. hors complexe). Ces complexes MOD-MPO pourraient être à l'origine des corrélations observées entre l'élimination de certaines fractions fluorescentes de la MOD et des MPO sur le pilote industriel CarboPlus® (chapitre 4). Les fractions de MOD à l'origine de ces complexes restent à déterminer ainsi que la cinétique de formation de ces complexes et l'influence de la qualité de la matrice sur leur équilibre physico-chimique.

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 démontré pour la STEU de Seine-Centre dans le chapitre 1, 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 MOD-MPO et donc l'élimination de certains MPO par adsorption, ou des conditions limitant la formation de fractions de MOD 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 MOD (ex. filtration, coagulation/floculation) avant traitement avancé pourrait aussi être envisagée.

La présence de MOD a aussi un impact sur l'élimination des MPO par ozonation en augmentant la demande instantanée en ozone de l'effluent à traiter. Le chapitre 3 a démontré que le couplage ozonation et adsorption sur charbon actif était efficace pour l'élimination de tous les MPO étudiés et que les deux procédés utilisés étaient complémentaires. Ces premiers résultats doivent être confirmés lors de tests en continu en lit fluidisé de CA μ G et à l'échelle industrielle pour examiner l'effet de l'ozonation à long terme sur la capacité d'adsorption du charbon actif. L'effet de l'ozonation sur la stabilité des complexes MOD-MPO reste aussi à étudier.

Perspectives de recherche

Les perspectives de recherche à l'issu de ce travail de thèse sont de plusieurs ordres, de la compréhension des processus en laboratoire à la prédiction des performances des ouvrages industriels et aux outils pour évaluer l'efficacité des traitements avancés. Une mise en perspective plus générale des traitements avancés est également nécessaire à ce stade.

Compréhension fine de l'influence de la qualité de l'eau usée sur les procédés de traitement avancé

L'influence de la qualité de la MOD pourrait être étudiée de manière plus approfondie à travers 1) une caractérisation fine des différents composants de la MOD (taille, hydrophobicité, charge, ratios C/N et C/O) et 2) un fractionnement de la MOD (résines, membranes, SEC...) pour cerner l'impact de chaque fraction de MOD sur les processus d'adsorption et d'ozonation. Des études complémentaires sont aussi nécessaires pour mieux comprendre la nature des interactions entre les MPO et la MOD, à la fois en solution et sur le charbon, et notamment les équilibres physico-chimiques (cinétique de formation et stabilité) ainsi que leur devenir en présence d'ozone. L'influence de la qualité de la MOD (variabilité naturelle d'un effluent, effluents issus de différents traitements biologiques) doit être aussi investiguée.

Les performances d'ozonation sont apparues très dépendantes de la qualité de l'effluent à traiter, en particulier des concentrations en MES. L'influence des MES (quantité, nature, taille) sur les performances d'ozonation doit ainsi être approfondie, ainsi que sur les performances d'adsorption en raison du relargage de MOD depuis les MES. Un suivi en ligne de la qualité de la matrice à ozoner (COD, nitrite, MES) semble indispensable en vue d'une utilisation à l'échelle industrielle dans l'optique d'une régulation du procédé (injection d'ozone), une chute des performances d'ozonation ayant été observée dès 4 mg/l de MES. Faute de pouvoir éliminer complètement les MES dans les différents traitements, il serait intéressant de développer une correction ou une méthode de normalisation de la dose d'ozone spécifique basée sur la concentration en MES dans l'effluent à traiter, de manière similaire à ce qui est déjà mis en place pour l'ion nitrite, c'est-à-dire par la détermination de la relation liant la consommation de l'ozone à une quantité de MES donnée ($\text{mgO}_3/\text{mgMES}$). Ceci permettrait alors d'ajuster plus précisément la dose d'ozone spécifique employée et de garantir des performances d'élimination satisfaisantes.

Développement de modèles et/ou d'outils pour le pilotage des ouvrages de traitement avancé

L'absorbance UV à 254 nm et la fluorescence 3D sont des outils efficaces pour estimer en temps réel l'élimination des MPO par adsorption sur charbon actif. Les régressions linéaires multiples se sont avérées plus précises que les régressions linéaires simples, mais ce résultat nécessite d'être confirmé sur un jeu de données plus grand et avec d'autres types de charbons actifs (CAP et CAG). L'emploi d'un modèle linéaire simple est néanmoins envisageable, notamment pour l'abattement moyen des MPO, et est plus simple à mettre en place sur un ouvrage de traitement car ne nécessite qu'une seule sonde de fluorescence réglée sur un couple de longueurs d'ondes d'excitation/émission donné. L'application d'un modèle multiple nécessiterait l'utilisation de plusieurs sondes de fluorescence réglées sur différents couples de longueurs d'ondes. Un prototype capable de réaliser ces mesures en ligne est d'ailleurs en cours de développement au sein de la direction innovation du SIAAP. Outre l'adsorption sur charbon actif, ces outils spectroscopiques pourraient être utilisés pour suivre les performances d'ozonation et d'autres traitements avancés (ex. nanofiltration, UV/H₂O₂), estimer la qualité de l'effluent à traiter et déterminer la dose d'ozone spécifique à appliquer.

D'autres approches que les méthodes spectroscopiques sont envisageables pour le pilotage des ouvrages de traitement avancé. Une première possibilité est l'utilisation d'abaques décrivant les doses de charbon actif et/ou d'ozone nécessaires pour garantir l'abattement des MPO visés (ex. 80 % pour la réglementation suisse) en fonction de la qualité de l'eau usée à traiter (ex. temps sec vs. temps de pluie, qualité de la MOD), de la période de l'année (ex. concentrations en résidus pharmaceutiques plus élevées en automne/hiver, objectifs de désinfection avec l'ozone en été) ou encore pour la réutilisation des eaux usées. Cette approche nécessite toutefois des mesures de concentrations en MPO dans ces conditions variées.

Une seconde approche se base sur le développement de modèles de prédiction de l'élimination des MPO à partir de leur propriétés physico-chimiques (ex. liaisons hydrogènes possibles, polarité, taille, hydrophobicité), appelés en anglais « Quantitative structure-activity relationships » ou QSAR. Des modèles QSAR ont été utilisés avec succès pour prédire la réactivité des MPO avec divers oxydants (ex. chlore, ozone, radicaux hydroxyles, Lee et von Gunten, 2012) ou encore leur adsorption sur charbon actif (Brasquet et Le Cloirec, 1999 ; Kennicutt et al., 2016). Si ces modèles ont l'avantage de pouvoir prédire l'élimination de bon nombre de molécules organiques, la plupart sont basés sur des données obtenues en eau-ultra pure et ne fonctionnent pas pour des matrices complexes telles que

Conclusion générale et perspectives

les eaux résiduaires urbaines. Il serait donc intéressant d'intégrer à ce type de modèle les interactions entre la MOD et les MPO observées dans le cadre de notre étude.

Evaluation de l'efficacité des traitements avancés

D'un point de vue plus global et au regard des différents traitements avancés existants, plusieurs perspectives de recherche sont envisagées pour l'évaluation de l'efficacité des traitements avancés.

La pertinence du traitement lors de l'étude sur la station de Seine-Centre et le pilote CarboPlus® a été jugée en se basant sur la législation suisse qui pourrait ne pas être adaptée au contexte français ou parisien. L'implémentation en France d'une législation similaire nécessiterait une adaptation aux spécificités françaises à la fois sur des aspects réglementaires, techniques et analytiques. L'analyse des eaux usées françaises pourrait mener à une liste de molécules différente de celle utilisée en Suisse, 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 ou de facteur de dilution de ces eaux par les eaux parasites.

L'utilisation de méthodes d'analyse non-ciblée par spectrométrie de masse haute résolution pourrait permettre de mieux caractériser les effluents de STEU. L'identification de nouvelles classes de composés chimiques, de métabolites et de sous-produits de dégradation et la catégorisation des produits selon plusieurs indices (ex. formule moléculaire, hydrophilicité/polarité, types de mécanisme de dégradation) sont ainsi envisagés à l'aide de ces méthodes émergentes (Berge et al., 2018 ; Schollée et al., 2018). Un suivi de la composition de l'eau résiduaire avant et après adsorption ou ozonation serait ainsi possible et permettrait de mieux caractériser les performances des procédés employés.

Outre l'approche de chimie analytique, il apparaît important d'évaluer l'effet du traitement avancé sur la toxicité de l'effluent (ex. génotoxicité, mutagénicité, cancérogénicité). Des bioessais, qui consistent à observer les effets d'une exposition à une ou plusieurs substances chimiques sur des fonctions biologiques d'organismes vivants ou d'une culture de cellules, pourraient permettre de pallier les limites des analyses chimiques et fournir une mesure intégrative de la diminution des effets nocifs des MPO sur les organismes vivants engendrée par le traitement avancé (ex. projet ECHIBIOTEB, collaboration Irstea-Suez-EPOC). Il est reconnu que l'adsorption sur charbon actif et l'ozonation réduisent la toxicité des effluents de STEU (Völker et al., 2019).

Enfin, une analyse de cycle de vie devrait être réalisée pour obtenir une vue d'ensemble des bénéfices apportés par un traitement avancé mais aussi des coûts environnementaux associés (ex. projet

Conclusion générale et perspectives

MICROPOLIS-PROCEDES, Choubert et al., 2018). Les impacts générés par l'utilisation de ressources et d'énergie pourraient être supérieurs aux impacts évités (i.e. la quantité de MPO éliminée) et ainsi rendre inutile l'emploi d'un traitement avancé. Ces éléments participeront, en plus de la simple analyse technico-économique des technologies, au choix environnemental des futures filières de traitement des MPO en STEU dans le cas de la mise en place d'une réglementation en ce sens.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Akhtar, J., Amin, N.A.S., Shahzad, K., 2015. A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *Desalination Water Treat.* 57, 12842–12860. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1051121>
- Alberts, J.J., Takács, M., 2004. Comparison of the natural fluorescence distribution among size fractions of terrestrial fulvic and humic acids and aquatic natural organic matter. *Org. Geochem.* 35, 1141–1149. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.06.010>
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res.* 34, 927–935. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00200-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00200-6)
- Alexander, J.T., Hai, F.I., Al-aboud, T.M., 2012. Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential. *J. Environ. Manage.* 111, 195–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.07.023>
- Altmann, J., Massa, L., Sperlich, A., Gnirss, R., Jekel, M., 2016. UV254 absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon. *Water Res.* 94, 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.001>
- Altmann, J., Ruhl, A.S., Sauter, D., Pohl, J., Jekel, M., 2015a. How to dose powdered activated carbon in deep bed filtration for efficient micropollutant removal. *Water Res.* 78, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.03.031>
- Altmann, J., Ruhl, A.S., Zietzschmann, F., Jekel, M., 2014. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Res.* 55, 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.025>
- Altmann, J., Sperlich, A., Jekel, M., 2015b. Integrating organic micropollutant removal into tertiary filtration: Combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal. *Water Res.* 84, 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.023>
- Alves, T.C., Cabrera-Codony, A., Barceló, D., Rodriguez-Mozaz, S., Pinheiro, A., Gonzalez-Olmos, R., 2018. Influencing factors on the removal of pharmaceuticals from water with micro-grain activated carbon. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.037>
- Ando, N., Matsui, Y., Kurotobi, R., Nakano, Y., Matsushita, T., Ohno, K., 2010. Comparison of natural organic matter adsorption capacities of super-powdered activated carbon and powdered activated Carbon. *Water Res.* 44, 4127–4136. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.029>
- Antoniou, M.G., Hey, G., Rodríguez Vega, S., Spiliotopoulou, A., Fick, J., Tysklind, M., la Cour Jansen, J., Andersen, H.R., 2013. Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents. *Sci. Total Environ.* 456–457, 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.072>
- Anumol, T., Sgroi, M., Park, M., Roccaro, P., Snyder, S.A., 2015. Predicting trace organic compound breakthrough in granular activated carbon using fluorescence and UV absorbance as surrogates. *Water Res.* 76, 76–87. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.019>
- Arias Espana, V.A., Mallavarapu, M., Naidu, R., 2015. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA): A critical review with an

Références bibliographiques

- emphasis on field testing. *Environ. Technol. Innov.* 4, 168–181. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.06.001>
- Aristilde, L., Sposito, G., 2013. Complexes of the antimicrobial ciprofloxacin with soil, peat, and aquatic humic substances: Adsorption of ciprofloxacin on humic substances. *Environ. Toxicol. Chem.* n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/etc.2214>
- Arnarson, T.S., Keil, R.G., 2000. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. *Mar. Chem.* 71, 309–320. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00059-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00059-1)
- Aschermann, G., Neubert, L., Zietzschmann, F., Jekel, M., 2019. Impact of different DOM size fractions on the desorption of organic micropollutants from activated carbon. *Water Res.* S0043135419304245. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.039>
- Baalbaki, Z., Sultana, T., Maere, T., Vanrolleghem, P.A., Metcalfe, C.D., Yargeau, V., 2016. Fate and mass balance of contaminants of emerging concern during wastewater treatment determined using the fractionated approach. *Sci. Total Environ.* 573, 1147–1158. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.073>
- Baig, S., Mouchet, P., 2010. Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau - Ozone – Autres oxydants – Oxydation avancée – Réducteurs. *Tech. Ing.*
- Baker, A., 2001. Fluorescence Excitation Emission Matrix Characterization of Some Sewage-Impacted Rivers. *Environ. Sci. Technol.* 35, 948–953. <https://doi.org/10.1021/es000177t>
- Barrek, S., Cren-Olivé, C., Wiest, L., Baudot, R., Arnaudguilhem, C., Grenier-Loustalot, M.-F., 2009. Multi-residue analysis and ultra-trace quantification of 36 priority substances from the European Water Framework Directive by GC–MS and LC–FLD–MS/MS in surface waters. *Talanta* 79, 712–722. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.04.058>
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Baty, F., Ritz, C., Charles, S., Brutsche, M., Flandrois, J.-P., Delignette-Muller, M.-L., 2015. A toolbox for nonlinear regression in R: the package nlstools. *J. Stat. Softw.* 66, 1–21.
- Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., Vegas Fernández, F.J., 2005. Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6246–6250. <https://doi.org/10.1021/es0481169>
- Behera, S.K., Kim, H.W., Oh, J.-E., Park, H.-S., 2011. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Sci. Total Environ.* 409, 4351–4360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.015>
- Beijer, K., Björleinius, B., Shaik, S., Lindberg, R.H., Brunström, B., Brandt, I., 2017. Removal of pharmaceuticals and unspecified contaminants in sewage treatment effluents by activated carbon filtration and ozonation: Evaluation using biomarker responses and chemical analysis. *Chemosphere* 176, 342–351. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.127>
- Bello, M.M., Abdul Raman, A.A., Purushothaman, M., 2017. Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment – A review of the major design and operational parameters. *J. Clean. Prod.* 141, 1492–1514. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.148>

Références bibliographiques

- Bellona, C., Drewes, J.E., 2005. The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes. *J. Membr. Sci.* 249, 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.09.041>
- Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P., Amy, G., 2004. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Water Res.* 38, 2795–2809. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.034>
- Ben, W., Zhu, B., Yuan, X., Zhang, Y., Yang, M., Qiang, Z., 2018. Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes. *Water Res.* 130, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.057>
- Benstoem, F., Nahrstedt, A., Boehler, M., Knopp, G., Montag, D., Siegrist, H., Pinnekamp, J., 2017. Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater—A meta-analysis of pilot- and large-scale studies. *Chemosphere* 185, 105–118. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.118>
- Benstoem, F., Pinnekamp, J., 2017. Characteristic numbers of granular activated carbon for the elimination of micropollutants from effluents of municipal wastewater treatment plants. *Water Sci. Technol.* 76, 279–285. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.199>
- Berge, A., Bulete, A., Fildier, A., Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Nauleau, F., Rocher, V., Vulliet, E., 2018. Non-target strategies by HRMS to evaluate fluidized micro-grain activated carbon as a tertiary treatment of wastewater. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.101>
- 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.
- Bester, K., Banzhaf, S., Burkhardt, M., Janzen, N., Niederstrasser, B., Scheytt, T., 2011. Activated soil filters for removal of biocides from contaminated run-off and waste-waters. *Chemosphere* 85, 1233–1240. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.017>
- Boehler, M., Zwicklenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A., Siegrist, H., 2012. Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Sci. Technol.* 66, 2115. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.353>
- Boehm, H.P., 1966. Chemical Identification of Surface Groups, in: D.D. Eley, H.P. and P.B.W. (Ed.), *Advances in Catalysis*. Academic Press, pp. 179–274.
- Bonvin, F., Jost, L., Randin, L., Bonvin, E., Kohn, T., 2016. Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent. *Water Res.* 90, 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.001>
- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H., McArdell, C.S., 2018. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Res.* 129, 486–498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>

Références bibliographiques

- Brasquet, C., Le Cloirec, 1999. QSAR for organics adsorption onto activated carbon in water_ what about the use of neural networks.pdf. *Water Res.* 33, 3603–3608.
- Bridgeman, J., Baker, A., Carliell-Marquet, C., Carstea, E., 2013. Determination of changes in wastewater quality through a treatment works using fluorescence spectroscopy. *Environ. Technol.* 34, 3069–3077. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.803131>
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- 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>
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., 2005. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Res.* 39, 4790–4796. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.018>
- 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>
- Caupos, E., Touffet, A., Mazellier, P., Croue, J.-P., 2015. Partitioning of the pesticide trifluralin between dissolved organic matter and water using automated SPME-GC/MS. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 4201–4212. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3614-0>
- Chen, W., Ni, J., 2017. Different effects of surface heterogeneous atoms of porous and non-porous carbonaceous materials on adsorption of 1,1,2,2-tetrachloroethane in aqueous environment. *Chemosphere* 175, 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.067>
- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K., 2003. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5701–5710.
- Cheng, W., Dastgheib, S.A., Karanfil, T., 2005. Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons. *Water Res.* 39, 2281–2290. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.01.031>
- Choubert, J.M., Martin Ruel, S., Esperanza, M., Budzinski, H., Miège, C., Lagarrigue, C., Coquery, M., 2011. Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? *Water Sci. Technol.* 63, 57. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.009>
- Choubert, J.-M., Martin Ruel, S., Miegé, C., Coquery, M., 2017a. Rethinking micropollutant removal assessment methods for wastewater treatment plants – how to get more robust data? *Water Sci. Technol.* 75, 2964–2972. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.181>
- Choubert, J.-M., Penru, Y., Mathon, B., Guillon, A., 2017b. Elimination de substances prioritaires et émergentes des eaux résiduaires urbaines par ozonation : évaluation technique, énergétique et environnementale.
- 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.

Références bibliographiques

- Chys, M., Audenaert, W.T.M., Deniere, E., Mortier, S.T.F.C., Van Langenhove, H., Nopens, I., Demeestere, K., Van Hulle, S.W.H., 2017. Surrogate-Based Correlation Models in View of Real-Time Control of Ozonation of Secondary Treated Municipal Wastewater—Model Development and Dynamic Validation. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04905>
- Chys, M., Demeestere, K., Nopens, I., Audenaert, W.T.M., Van Hulle, S.W.H., 2018. Municipal wastewater effluent characterization and variability analysis in view of an ozone dose control strategy during tertiary treatment: The status in Belgium. *Sci. Total Environ.* 625, 1198–1207. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.032>
- Cirja, M., Ivashechkin, P., Schäffer, A., Corvini, P.F.X., 2008. Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 7, 61–78. <https://doi.org/10.1007/s11157-007-9121-8>
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O., Kroiss, H., 2005. The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Res.* 39, 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.036>
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51, 325–346.
- Coughlin, R.W., Ezra, F.S., 1968. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environ. Sci. Technol.* 2, 291–297. <https://doi.org/10.1021/es60016a002>
- Courtier, A., Cadere, A., Roig, B., 2019. Human pharmaceuticals: Why and how to reduce their presence in the environment. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 15, 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.11.001>
- Croué, J.-P., 2004. Isolation of Humic and Non-Humic NOM Fractions: Structural Characterization. *Environ. Monit. Assess.* 92, 193–207.
- Cruz-Alcalde, A., Sans, C., Esplugas, S., 2017. Priority pesticides abatement by advanced water technologies: The case of acetamiprid removal by ozonation. *Sci. Total Environ.* 599–600, 1454–1461. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.065>
- de Melo, B.A.G., Motta, F.L., Santana, M.H.A., 2016. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Mater. Sci. Eng. C* 62, 967–974. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
- de Ridder, D.J., Verliefde, A.R.D., Heijman, S.G.J., Dijk, J.C. van, 2011. Influence of natural organic matter on equilibrium adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon. *Water Sci. Technol.* 416–23.
- 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>
- de Ridder, D.J., Villacorte, L., Verliefde, A.R.D., Verberk, J.Q.J.C., Heijman, S.G.J., Amy, G.L., van Dijk, J.C., 2010. Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. *Water Res.* 44, 3077–3086. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.034>

Références bibliographiques

- 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>
- Delgado, L.F., Charles, P., Glucina, K., Morlay, C., 2014. Adsorption of Ibuprofen and Atenolol at Trace Concentration on Activated Carbon. *Sep. Sci. Technol.* 50, 1487–1496. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.975360>
- Delgado, L.F., Charles, P., Glucina, K., Morlay, C., 2012. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. *Sci. Total Environ.* 435–436, 509–525. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.046>
- Desbiolles, F., Malleret, L., Tiliacos, C., Wong-Wah-Chung, P., Laffont-Schwob, I., 2018. Occurrence and ecotoxicological assessment of pharmaceuticals: Is there a risk for the Mediterranean aquatic environment? *Sci. Total Environ.* 639, 1334–1348. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.351>
- Dietrich, J.P., Loge, F.J., Ginn, T.R., Başgöçlü, H., 2007. Inactivation of particle-associated microorganisms in wastewater disinfection: Modeling of ozone and chlorine reactive diffusive transport in polydispersed suspensions. *Water Res.* 41, 2189–2201. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.038>
- Dodd, M.C., Buffle, M.-O., von Gunten, U., 2006. Oxidation of Antibacterial Molecules by Aqueous Ozone: Moiety-Specific Reaction Kinetics and Application to Ozone-Based Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1969–1977. <https://doi.org/10.1021/es051369x>
- Dong, Y., Lin, H., Qu, F., 2012. Synthesis of ferromagnetic ordered mesoporous carbons for bulky dye molecules adsorption. *Chem. Eng. J.* 193–194, 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.024>
- Dubinin, M., 1960. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chem. Rev.* 60, 235–241. <https://doi.org/10.1021/cr60204a006>
- Dubinin, M.M., 1989. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon* 27, 457–467. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90078-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90078-X)
- E Harrel Jr, F., 2017. Hmisc: Harrell Miscellaneous.
- EC, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, JO-EU L226/1.
- Eggen, R.I.L., Hollender, J., Joss, A., Schärer, M., Stamm, C., 2014. Reducing the Discharge of Micropollutants in the Aquatic Environment: The Benefits of Upgrading Wastewater Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.* 48, 7683–7689. <https://doi.org/10.1021/es500907n>
- Ek, M., Baresel, C., Magnér, J., Bergström, R., Harding, M., 2014. Activated carbon for the removal of pharmaceutical residues from treated wastewater. *Water Sci. Technol.* 69, 2372. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.172>
- El-taliawy, H., Ekblad, M., Nilsson, F., Hagman, M., Paxeus, N., Jönsson, K., Cimbritz, M., la Cour Jansen, J., Bester, K., 2017. Ozonation efficiency in removing organic micro pollutants from

Références bibliographiques

- wastewater with respect to hydraulic loading rates and different wastewaters. *Chem. Eng. J.* 325, 310–321. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.019>
- Ergun, S., Orning, A.A., 1949. Fluid Flow through Randomly Packed Columns and Fluidized Beds. *Ind. Eng. Chem.* 41, 1179–1184. <https://doi.org/10.1021/ie50474a011>
- Ersan, G., Kaya, Y., Apul, O.G., Karanfil, T., 2016. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets, carbon nanotubes and granular activated carbons under natural organic matter preloading conditions. *Sci. Total Environ.* 565, 811–817. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.224>
- European Chemicals Agency, 2017. European Chemicals Inventory [WWW Document]. URL <https://www.echa.europa.eu/information-on-chemicals/ec-inventory>
- Falås, P., Wick, A., Castronovo, S., Habermacher, J., Ternes, T.A., Joss, A., 2016a. Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. *Water Res.* 95, 240–249. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.009>
- Falås, P., Wick, A., Castronovo, S., Habermacher, J., Ternes, T.A., Joss, A., 2016b. Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. *Water Res.* 95, 240–249. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.009>
- Ferreira de Oliveira Penalver, T., 2012. Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse.
- Frank, J., Ruhl, A.S., Jekel, M., 2015. Impacts of backwashing on granular activated carbon filters for advanced wastewater treatment. *Water Res.* 87, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.020>
- Freundlich, H., 1906. Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Für Phys. Chem.* 57, 385–471.
- Gäid, A., 2008. Traitement des eaux résiduaires. *Tech. Ing.* 36.
- Garcia-Ivars, J., Martella, L., Massella, M., Carbonell-Alcaina, C., Alcaina-Miranda, M.-I., Iborra-Clar, M.-I., 2017. Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants. *Water Res.* 125, 360–373. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.070>
- Gardner, M., Jones, V., Comber, S., Scrimshaw, M.D., Coello - Garcia, T., Cartmell, E., Lester, J., Ellor, B., 2013. Performance of UK wastewater treatment works with respect to trace contaminants. *Sci. Total Environ.* 456–457, 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.088>
- Garoma, T., Umamaheshwar, S.K., Mumper, A., 2010. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. *Chemosphere* 79, 814–820. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.060>
- Gasperi, J., Laborie, B., Rocher, V., 2012. Treatment of combined sewer overflows by ballasted flocculation: Removal study of a large broad spectrum of pollutants. *Chem. Eng. J.* 211–212, 293–301. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.025>
- Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert, S., Azimi, S., Chebbo, G., 2010. Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration. *Water Res.* 44, 3065–3076. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.035>

Références bibliographiques

- Gerrity, D., Gamage, S., Jones, D., Korshin, G.V., Lee, Y., Pisarenko, A., Trenholm, R.A., von Gunten, U., Wert, E.C., Snyder, S.A., 2012. Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation. *Water Res.* 46, 6257–6272. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.037>
- Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Gobel, A., Mcardell, C., Joss, A., Siegrist, H., Giger, W., 2007. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Sci. Total Environ.* 372, 361–371. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.07.039>
- Goertzen, S.L., Thériault, K.D., Oickle, A.M., Tarasuk, A.C., Andreas, H.A., 2010. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon* 48, 1252–1261. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.050>
- 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>
- Goffin, A., Guérin-Rechdaoui, S., Rocher, V., Varrault, G., 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.* 191, 421. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7570-5>
- Golovko, O., Kumar, V., Fedorova, G., Randak, T., Grabic, R., 2014. Seasonal changes in antibiotics, antidepressants/psychiatric drugs, antihistamines and lipid regulators in a wastewater treatment plant. *Chemosphere* 111, 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.132>
- Goulson, D., 2013. An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. *J. Appl. Ecol.* 50, 977–987. <https://doi.org/10.1111/1365-2664.12111>
- Grandclément, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Roche, N., Doumenq, P., 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water Res.* 111, 297–317. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.005>
- Grover, D.P., Zhou, J.L., Frickers, P.E., Readman, J.W., 2011. Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water. *J. Hazard. Mater.* 185, 1005–1011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.005>
- Guillossou, R., Le Roux, J., Mailler, R., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Gasperi, J., Rocher, V., 2019. 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? *Chemosphere* 218, 1050–1060. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.182>
- Gurvich, L., 1915. On the physicochemical force of attraction. *J. Phys. Chem. Soc. Russ.* 47, 805–827.

Références bibliographiques

- Halling-Sorensen, B., Nielsen, S., Lanzky, P., Ingerslev, F., Lutzhoft, 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)
- Hamdi El Najjar, N., Touffet, A., Deborde, M., Journal, R., Karpel Vel Leitner, N., 2014. Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity. *Sep. Purif. Technol.* 136, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.004>
- Han, X., Wishart, E., Zheng, Y., 2014a. A comparison of three methods to regenerate activated carbon saturated by diesel fuels. *Can. J. Chem. Eng.* 92, 884–891. <https://doi.org/10.1002/cjce.21910>
- Han, X., Wishart, E., Zheng, Y., 2014b. A comparison of three methods to regenerate activated carbon saturated by diesel fuels. *Can. J. Chem. Eng.* 92, 884–891. <https://doi.org/10.1002/cjce.21910>
- Hao, G.-P., Li, W.-C., Wang, S., Zhang, S., Lu, A.-H., 2010. Tubular structured ordered mesoporous carbon as an efficient sorbent for the removal of dyes from aqueous solutions. *Carbon* 48, 3330–3339. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.011>
- Harris, P.J.F., Liu, Z., Suenaga, K., 2008. Imaging the atomic structure of activated carbon. *J. Phys. Condens. Matter* 20, 362201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/36/362201>
- Henderson, R.K., Baker, A., Murphy, K.R., Hambly, A., Stuetz, R.M., Khan, S.J., 2009. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. *Water Res.* 43, 863–881. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.027>
- Hernandez-Ruiz, S., Abrell, L., Wickramasekara, S., Chefetz, B., Chorover, J., 2012. Quantifying PPCP interaction with dissolved organic matter in aqueous solution: Combined use of fluorescence quenching and tandem mass spectrometry. *Water Res.* 46, 943–954. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.061>
- Hoigné, J., 1998. Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes, in: *Quality and Treatment of Drinking Water II*. Springer, pp. 83–141.
- Hoigné, J., 1994. Characterization of Water Quality Criteria for Ozonation Processes. Part I: Minimal Set of Analytical Data. *Ozone Sci. Eng.* 16, 113–120. <https://doi.org/10.1080/01919519408552416>
- Hoigné, J., Bader, H., 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: non-dissociating organic compounds. *Water Res.* 17, 173–183.
- Hollender, J., Zimmermann, S.G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C.S., Ort, C., Singer, H., von Gunten, U., Siegrist, H., 2009. Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7862–7869. <https://doi.org/10.1021/es9014629>
- Horváth, G., Kawazoe, K., 1983. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Jpn.* 16, 470–475. <https://doi.org/10.1252/jcej.16.470>
- Hsieh, C.-T., Teng, H., 2000a. Liquid-Phase Adsorption of Phenol onto Activated Carbons Prepared with Different Activation Levels. *J. Colloid Interface Sci.* 230, 171–175. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7052>

Références bibliographiques

- Hsieh, C.-T., Teng, H., 2000b. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon* 38, 863–869. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00180-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00180-3)
- Hu, J., Shang, R., Heijman, B., Rietveld, L., 2016. Influence of activated carbon preloading by EfOM fractions from treated wastewater on adsorption of pharmaceutically active compounds. *Chemosphere* 150, 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.121>
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.-Y., von Gunten, U., 2003. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1016–1024. <https://doi.org/10.1021/es025896h>
- Huber, M.M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., von Gunten, U., 2005. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4290–4299. <https://doi.org/10.1021/es048396s>
- Huber, S.A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W., 2011. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Res.* 45, 879–885. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.023>
- Hübner, U., von Gunten, U., Jekel, M., 2015. Evaluation of the persistence of transformation products from ozonation of trace organic compounds – A critical review. *Water Res.* 68, 150–170. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.051>
- Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Res. Appl.* 23, 631–649. <https://doi.org/10.1002/rra.1005>
- Ilani, T., Schulz, E., Chefetz, B., 2005. Interactions of Organic Compounds with Wastewater Dissolved Organic Matter: Role of Hydrophobic Fractions. *J. Env. QUAL* 34, 11.
- Jekel, M.R., 1994. Flocculation Effects of Ozone. *Ozone Sci. Eng.* 16, 55–66. <https://doi.org/10.1080/01919519408552380>
- Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sánchez, R., Ventura, F., Petrovic, M., Barcelo, D., 2011. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Res.* 45, 1165–1176. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.010>
- Jin, J., Feng, T., Gao, R., Ma, Y., Wang, W., Zhou, Q., Li, A., 2018. Ultrahigh selective adsorption of zwitterionic PPCPs both in the absence and presence of humic acid: Performance and mechanism. *J. Hazard. Mater.* 348, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.036>
- Jin, X., Peldszus, S., Huck, P.M., 2012. Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes. *Water Res.* 46, 6519–6530. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.026>
- Joss, A., Andersen, H., Ternes, T., Richle, P.R., Siegrist, H., 2004. Removal of Estrogens in Municipal Wastewater Treatment under Aerobic and Anaerobic Conditions: Consequences for Plant Optimization. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3047–3055. <https://doi.org/10.1021/es0351488>

Références bibliographiques

- Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., Mc Ardell, C.S., Ternes, T., Siegrist, H., 2005. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Res.* 39, 3139–3152. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.031>
- Joss, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., 2008. Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants? *Water Sci. Technol.* 57, 251. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.825>
- Joss, A., Ternes, T., 2006. Human pharmaceuticals, hormones and fragrances : the challenge of micropollutants in urban water management. IWA Publishing, London; New York.
- Kanakaraju, D., Glass, B.D., Oelgemöller, M., 2018. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *J. Environ. Manage.* 219, 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
- Kaneko, Y., Abe, M., Ogino, K., 1989. International Symposium on Adsorption Adsorption characteristics of organic compounds dissolved in water on surface-improved activated carbon fibres. *Colloids Surf.* 37, 211–222. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(89\)80120-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80120-9)
- Karanfil, T., Dastgheib, S.A., 2004. Trichloroethylene Adsorption by Fibrous and Granular Activated Carbons: Aqueous Phase, Gas Phase, and Water Vapor Adsorption Studies. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5834–5841. <https://doi.org/10.1021/es0497936>
- Karanfil, T., Kilduff, J.E., 1999. Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 1. Priority Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3217–3224. <https://doi.org/10.1021/es981016g>
- Karanfil, T., Kilduff, J.E., Schlautman, M.A., Weber, W.J., 1996. Adsorption of Organic Macromolecules by Granular Activated Carbon. 1. Influence of Molecular Properties Under Anoxic Solution Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2187–2194. <https://doi.org/10.1021/es9505863>
- Kårelid, V., Larsson, G., Björleinius, B., 2017a. Pilot-scale removal of pharmaceuticals in municipal wastewater: Comparison of granular and powdered activated carbon treatment at three wastewater treatment plants. *J. Environ. Manage.* 193, 491–502. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.042>
- Kårelid, V., Larsson, G., Björleinius, B., 2017b. Effects of recirculation in a three-tank pilot-scale system for pharmaceutical removal with powdered activated carbon. *J. Environ. Manage.* 193, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.078>
- 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>
- Kennicutt, A.R., Morkowchuk, L., Krein, M., Breneman, C.M., Kilduff, J.E., 2016. A quantitative structure–activity relationship to predict efficacy of granular activated carbon adsorption to control emerging contaminants. *SAR QSAR Environ. Res.* 27, 653–676. <https://doi.org/10.1080/1062936X.2016.1216465>
- Kim, S., Chu, K.H., Al-Hamadani, Y.A.J., Park, C.M., Jang, M., Kim, D.-H., Yu, M., Heo, J., Yoon, Y., 2018. Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review. *Chem. Eng. J.* 335, 896–914. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.044>

Références bibliographiques

- Knopp, G., Prasse, C., Ternes, T.A., Cornel, P., 2016. Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters. *Water Res.* 100, 580–592. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.069>
- Kolpin, D.W., Thurman, E.M., Lee, E.A., Meyer, M.T., Furlong, E.T., Glassmeyer, S.T., 2006. Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States. *Sci. Total Environ.* 354, 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.028>
- 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>
- Kostich, M.S., Batt, A.L., Lazorchak, J.M., 2014. Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation. *Environ. Pollut.* 184, 354–359. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.013>
- Kovalova, L., Knappe, D.R.U., Lehnberg, K., Kazner, C., Hollender, J., 2013a. Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 3607–3615. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1432-9>
- Kovalova, L., Siegrist, H., von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., Moser, R., McArdell, C.S., 2013b. Elimination of Micropollutants during Post-Treatment of Hospital Wastewater with Powdered Activated Carbon, Ozone, and UV. *Environ. Sci. Technol.* 47, 7899–7908. <https://doi.org/10.1021/es400708w>
- Lakowicz, J.R., 2007. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer. ed.
- Lastoskie, C., Gubbins, K.E., Quirke, N., 1993. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *J. Phys. Chem.* 97, 4786–4796. <https://doi.org/10.1021/j100120a035>
- Lawaetz, A.J., Stedmon, C.A., 2009. Fluorescence Intensity Calibration Using the Raman Scatter Peak of Water. *Appl. Spectrosc.* 63, 936–940.
- Le-Clech, P., Chen, V., Fane, T.A.G., 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *J. Membr. Sci.* 284, 17–53. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019>
- Lee, S., Gan, J., Liu, W., Anderson, M., 2003. Evaluation of K_d underestimation using solid phase microextraction. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5597–5602.
- Lee, Y., Kovalova, L., McArdell, C.S., von Gunten, U., 2014. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. *Water Res.* 64, 134–148. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.027>
- Lee, Y., von Gunten, U., 2016. Advances in predicting organic contaminant abatement during ozonation of municipal wastewater effluent reaction kinetics, transformation products, and changes of biological effects.pdf. *Env. Sci Water Res Technol.*

Références bibliographiques

- Lee, Y., von Gunten, U., 2012. Quantitative structure–activity relationships (QSARs) for the transformation of organic micropollutants during oxidative water treatment. *Water Res.* 46, 6177–6195. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.006>
- Leenheer, J.A., Croué, J.-P., 2003. Peer Reviewed: Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 18A-26A. <https://doi.org/10.1021/es032333c>
- Legube, B., Mouchet, P., 2010. Eaux de distribution - Filières de traitement. *Tech. Ing., Technologies de l'eau.*
- Leung, H.W., Minh, T.B., Murphy, M.B., Lam, J.C.W., So, M.K., Martin, M., Lam, P.K.S., Richardson, B.J., 2012. Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong, South China. *Environ. Int., Emerging Environmental Health Issues in Modern China* 42, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.03.004>
- Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y., Hagishita, T., Matsui, Y., 2002. Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis. *Water Res.* 36, 4592–4604. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00174-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00174-4)
- Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U., 2002a. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon* 40, 2085–2100. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00069-6)
- Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U., 2002b. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon* 40, 2085–2100. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00069-6)
- Li, Q., Snoeyink, V.L., Mariñas, B.J., Campos, C., 2003a. Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight. *Water Res.* 37, 4863–4872. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.018>
- Li, Q., Snoeyink, V.L., Mariñas, B.J., Campos, C., 2003b. Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight. *Water Res.* 37, 4863–4872. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.018>
- Lindberg, R.H., Olofsson, U., Rendahl, P., Johansson, M.I., Tysklind, M., Andersson, B.A.V., 2006. Behavior of Fluoroquinolones and Trimethoprim during Mechanical, Chemical, and Active Sludge Treatment of Sewage Water and Digestion of Sludge. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1042–1048. <https://doi.org/10.1021/es0516211>
- Lindberg, R.H., Wennberg, P., Johansson, M.I., Tysklind, M., Andersson, B.A.V., 2005. Screening of Human Antibiotic Substances and Determination of Weekly Mass Flows in Five Sewage Treatment Plants in Sweden. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3421–3429. <https://doi.org/10.1021/es048143z>
- Ling, W., Ben, W., Xu, K., Zhang, Y., Yang, M., Qiang, Z., 2018. Ozonation of norfloxacin and levofloxacin in water: Specific reaction rate constants and defluorination reaction. *Chemosphere* 195, 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.079>
- Liu, F., Zhao, J., Wang, S., Du, P., Xing, B., 2014. Effects of Solution Chemistry on Adsorption of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) by Graphenes and Carbon Nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 48, 13197–13206. <https://doi.org/10.1021/es5034684>
- 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.,

Références bibliographiques

- 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>
- Lorenc-Grabowska, E., Diez, M.A., Gryglewicz, G., 2016. Influence of pore size distribution on the adsorption of phenol on PET-based activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* 469, 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.007>
- Lukacs, P.M., Burnham, K.P., Anderson, D.R., 2010. Model selection bias and Freedman's paradox. *Ann. Inst. Stat. Math.* 62, 117–125. <https://doi.org/10.1007/s10463-009-0234-4>
- Lumley, T., 2015. Package 'leaps.' Version.
- 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>
- Lussier, M.G., Shull, J.C., Miller, D.J., 1994. Activated carbon from cherry stones. *Carbon* 32, 1493–1498.
- MacCarthy, P., Rice, J., 1985. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances, Humic substances in soil, sediment, and water : geochemistry, isolation, and characterization. Wiley-Interscience.
- 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., 2016a. 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>
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Derome, C., Buleté, A., Vulliet, E., Bressy, A., Varrault, G., Chebbo, G., Rocher, V., 2016b. 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. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 1102–1109. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.018>
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V., 2015a. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 72, 315–330. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.047>
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V., 2015b. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Res., Occurrence, fate, removal and assessment of emerging contaminants in water in the water cycle (from wastewater to drinking water)* 72, 315–330. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.047>

Références bibliographiques

- Mailler, R., Gasperi, J., Rocher, V., Gilbert-Pawlik, S., Geara-Matta, D., Moilleron, R., Chebbo, G., 2014. Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 5379–5390. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2388-0>
- Majewska-Nowak, K., Kabsch-Korbutowicz, M., Dodź, M., Winnicki, T., 2002. The influence of organic carbon concentration on atrazine removal by UF membranes. *Desalination* 147, 117–122. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00585-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00585-4)
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D.A., 2013a. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Sci. Total Environ.* 461–462, 480–498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D.A., 2013b. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Sci. Total Environ.* 461–462, 480–498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>
- 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>
- Martin Ruel, S., Choubert, J.-M., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Coquery, M., 2012. Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations. *Water Sci. Technol.* 65, 1179. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.943>
- Martin Ruel, S., Esperanza, M., Choubert, J.-M., Valor, I., Budzinski, H., Coquery, M., 2010. On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants. *Water Sci. Technol.* 62, 2970. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.989>
- Martin Schulz, Sönke Bunting, Mathias Ernst, 2017. Impact of Powdered Activated Carbon Structural Properties on Removal of Organic Foulants in Combined Adsorption-Ultrafiltration. *Water* 9, 580. <https://doi.org/10.3390/w9080580>
- Martínez-Alcalá, I., Guillén-Navarro, J.M., Fernández-López, C., 2017. Pharmaceutical biological degradation, sorption and mass balance determination in a conventional activated-sludge wastewater treatment plant from Murcia, Spain. *Chem. Eng. J.* 316, 332–340. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.048>
- 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>
- Matsui, Y., Nakao, S., Sakamoto, A., Taniguchi, T., Pan, L., Matsushita, T., Shirasaki, N., 2015. Adsorption capacities of activated carbons for geosmin and 2-methylisoborneol vary with activated carbon particle size: Effects of adsorbent and adsorbate characteristics. *Water Res.* 85, 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.017>
- Matsui, Y., Yoshida, T., Nakao, S., Knappe, D.R.U., Matsushita, T., 2012. Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine

Références bibliographiques

- and conventionally sized powdered activated carbons. *Water Res.* 46, 4741–4749. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.002>
- Matsui, Y., Yuasa, A., Li, F.-S., 1999. Pretreatment effects on activated carbon adsorption of humic substances: Distributed fictive component analysis. *Water Sci. Technol.* 40, 223–230. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00660-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00660-5)
- Mattson, J.A., Mark, H.B., Malbin, M.D., Weber, W.J., Crittenden, J.C., 1969. Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. *J. Colloid Interface Sci.* 31, 116–130. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(69\)90089-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90089-7)
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46, 38–48.
- Mechouk, C., Khajehnouri, F., Hauret, A., Kadri, F., Piccinini, L., 2018. Adéquation de la mise en oeuvre d'une étape d'ozonation sur la future STEP de Vidy. *Aqua Gas*.
- Meinel, F., Ruhl, A.S., Sperlich, A., Zietzschmann, F., Jekel, M., 2015. Pilot-Scale Investigation of Micropollutant Removal with Granular and Powdered Activated Carbon. *Water. Air. Soil Pollut.* 226. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2260-y>
- Meinel, F., Zietzschmann, F., Ruhl, A.S., Sperlich, A., Jekel, M., 2016. The benefits of powdered activated carbon recirculation for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Res.* 91, 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.009>
- Menendez, J.A., Suarez, D., Fuente, E., Montes-Moran, M.A., 1999. Contribution of pyrone-type structures to carbon-basicity: Theoretical evaluation of the pKa of model compounds. *ResearchGate* 37, 1002–1006. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00082-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00082-2)
- Merle, T., 2009. Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes.
- Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F., Parra, J.B., Carvalho, A.P., Ania, C.O., 2009. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresour. Technol.* 100, 1720–1726. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.039>
- Miklos, D.B., Hartl, R., Michel, P., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U., 2018. UV/H₂O₂ process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 136, 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.044>
- Montes-Morán, M.A., Suárez, D., Menéndez, J.A., Fuente, E., 2004. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon, Carbon '03 Conference* 42, 1219–1225. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023>
- Moreno-Castilla, C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42, 83–94. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>
- Morlay, C., Joly, J.-P., 2009. Contribution to the textural characterisation of Filtrasorb 400 and other commercial activated carbons commonly used for water treatment. *J. Porous Mater.* 17, 535–543. <https://doi.org/10.1007/s10934-009-9322-3>

Références bibliographiques

- Muller, U., Hess, F., Worch, E., 1996. Impact of organic matter adsorbability on micropollutant removal by activated carbon. *J. WATER SUPPLY Res. Technol.-AQUA* 45, 273–280.
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Graeber, D., Bro, R., 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. *PARAFAC. Anal. Methods* 5, 6557–6566. <https://doi.org/10.1039/C3AY41160E>
- 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>
- Najm, I.N., Snoeyink, V.L., Richard, Y., 1991. Effect of Initial Concentration of a SOC in Natural Water on Its Adsorption by Activated Carbon. *J. - Am. Water Works Assoc.* 83, 57–63. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1991.tb07200.x>
- Nanaboina, V., Korshin, G.V., 2010. Evolution of Absorbance Spectra of Ozonated Wastewater and Its Relationship with the Degradation of Trace-Level Organic Species. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6130–6137. <https://doi.org/10.1021/es1005175>
- Naumov, S., Mark, G., Jarocki, A., von Sonntag, C., 2010. The Reactions of Nitrite Ion with Ozone in Aqueous Solution - New Experimental Data and Quantum-Chemical Considerations. *OZONE-Sci. Eng.* 32, 430–434. <https://doi.org/10.1080/01919512.2010.522960>
- Newcombe, G., 1994a. Activated Carbon and Soluble Humic Substances: Adsorption, Desorption, and Surface Charge Effects. *J. Colloid Interface Sci.* 164, 452–462. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1188>
- Newcombe, G., 1994b. Activated Carbon and Soluble Humic Substances: Adsorption, Desorption, and Surface Charge Effects. *J. Colloid Interface Sci.* 164, 452–462. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1188>
- Newcombe, G., Drikas, M., 1997a. Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* 35, 1239–1250. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00078-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00078-X)
- Newcombe, G., Drikas, M., 1997b. Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* 35, 1239–1250. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00078-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00078-X)
- Newcombe, G., Drikas, M., Hayes, R., 1997a. Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. *Water Res.* 31, 1065–1073. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00325-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00325-9)
- Newcombe, G., Drikas, M., Hayes, R., 1997b. Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. *Water Res.* 31, 1065–1073. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00325-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00325-9)
- Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C., 2002a. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterisation of the system and NOM adsorption. *Carbon* 40, 2135–2146. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00097-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00097-0)
- Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C., Knappe, D.R.U., 2002b. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon II. Competitive effects. *Carbon* 40, 2147–2156.

Références bibliographiques

- Noh, J.S., Schwarz, J.A., 1989. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *J. Colloid Interface Sci.* 130, 157–164. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90086-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90086-6)
- Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014. Rapport explicatif concernant la modification de l'ordonnance sur la protection des eaux.
- Oickle, A.M., Goertzen, S.L., Hopper, K.R., Abdalla, Y.O., Andreas, H.A., 2010. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon* 48, 3313–3322. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.004>
- 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>
- Paredes, L., Fernandez-Fontaina, E., Lema, J.M., Omil, F., Carballa, M., 2016. Understanding the fate of organic micropollutants in sand and granular activated carbon biofiltration systems. *Sci. Total Environ.* 551–552, 640–648. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.008>
- Park, J., Yamashita, N., Park, C., Shimono, T., Takeuchi, D.M., Tanaka, H., 2017. Removal characteristics of pharmaceuticals and personal care products: Comparison between membrane bioreactor and various biological treatment processes. *Chemosphere* 179, 347–358. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.135>
- Park, M., Anumol, T., Daniels, K.D., Wu, S., Ziska, A.D., Snyder, S.A., 2017. Predicting trace organic compound attenuation by ozone oxidation: Development of indicator and surrogate models. *Water Res.* 119, 21–32. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.024>
- 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>
- Plancque, G., Amekraz, B., Moulin, V., Toulhoat, P., Moulin, C., 2001. Molecular structure of fulvic acids by electrospray with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 15, 827–835. <https://doi.org/10.1002/rcm.307>
- Pomiès, M., Choubert, J.-M., Wisniewski, C., Coquery, M., 2013. Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: A review. *Sci. Total Environ.* 443, 733–748. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.037>
- Popp, M., Hann, S., Mentler, A., Fuerhacker, M., Stinger, G., Koellensperger, G., 2008. Determination of glyphosate and AMPA in surface and waste water using high-performance ion chromatography coupled to inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry (HPIC–ICP–DRC–MS). *Anal. Bioanal. Chem.* 391, 695–699. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2037-5>

Références bibliographiques

- Price, P.B., Sowers, T., 2004. Temperature dependence of metabolic rates for microbial growth, maintenance, and survival. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 101, 4631–4636. <https://doi.org/10.1073/pnas.0400522101>
- Quinlivan, P.A., Li, L., Knappe, D.R.U., 2005a. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Res.* 39, 1663–1673. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.01.029>
- Quinlivan, P.A., Li, L., Knappe, D.R.U., 2005b. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Res.* 39, 1663–1673. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.01.029>
- R Core Team, 2007. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.* 177, 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Raposo, F., De La Rubia, M.A., Borja, R., 2009. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *J. Hazard. Mater.* 165, 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.106>
- Reungoat, J., Escher, B.I., Macova, M., Argaud, F.X., Gernjak, W., Keller, J., 2012. Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 46, 863–872. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.064>
- Reynolds, D.M., 2002. The differentiation of biodegradable and non-biodegradable dissolved organic matter in wastewaters using fluorescence spectroscopy. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 965–972. <https://doi.org/10.1002/jctb.664>
- Ridder, D.J. de, McConville, M., Verliefde, A.R.D., Aa, L.T.J. van der, Heijman, S.G.J., Verberk, J.Q.J.C., Rietveld, L.C., Dijk, J.C. van, 2009. Development of a predictive model to determine micropollutant removal using granular activated carbon. *Drink. Water Eng. Sci.* 2, 57–62. <https://doi.org/10.5194/dwes-2-57-2009>
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2002. Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. *Appl. Catal. B Environ.* 39, 319–329. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00117-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00117-0)
- Rocher, V., Paffoni, C., Gonçalves, A., Guérin, S., Azimi, S., Gasperi, J., Moilleron, R., Paus, A., 2012. Municipal wastewater treatment by biofiltration: comparisons of various treatment layouts. Part 1: assessment of carbon and nitrogen removal. *Water Sci. Technol.* 65, 1705. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.105>
- Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., 1998. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv. Colloid Interface Sci.* 76–77, 271–294. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00049-9)
- Roustan, M., Debellefontaine, H., Do-Quang, Z., Duguet, J.-P., 1998. Development of a Method for the Determination of Ozone Demand of a Water. *Ozone Sci. Eng.* 20, 513–520. <https://doi.org/10.1080/01919519809480338>

Références bibliographiques

- Ruel, S.M., Choubert, J.M., Esperanza, M., Miège, C., Madrigal, P.N., Budzinski, H., Le Ménach, K., Lazarova, V., Coquery, M., 2011. On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. *Water Sci. Technol.* 63, 2486. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.470>
- Sahar, E., David, I., Gelman, Y., Chikurel, H., Aharoni, A., Messalem, R., Brenner, A., 2011. The use of RO to remove emerging micropollutants following CAS/UF or MBR treatment of municipal wastewater. *Desalination*, Special issue to mark the 45th Anniversary of launching *Desalination* journal and to honour Professor David Hasson for his enormous support and contribution to *Desalination* 273, 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.004>
- Savova, D., Apak, E., Ekinici, E., Yardim, F., Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova, V., 2001. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass Bioenergy* 21, 133–142. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(01\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(01)00027-7)
- Schoknecht, U., Mathies, H., Wegner, R., 2016. Biocide leaching during field experiments on treated articles. *Environ. Sci. Eur.* 28. <https://doi.org/10.1186/s12302-016-0074-9>
- Schollée, J.E., Bourgin, M., von Gunten, U., Mc Ardell, 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., Anumol, T., Roccaro, P., Vagliasindi, F.G.A., Snyder, S.A., 2018. Modeling emerging contaminants breakthrough in packed bed adsorption columns by UV absorbance and fluorescing components of dissolved organic matter. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.018>
- Sgroi, M., Roccaro, P., Korshin, G.V., Greco, V., Sciuto, S., Anumol, T., Snyder, S.A., Vagliasindi, F.G.A., 2017. Use of fluorescence EEM to monitor the removal of emerging contaminants in full scale wastewater treatment plants. *J. Hazard. Mater., Special Issue on Emerging Contaminants in engineered and natural environment* 323, Part A, 367–376. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.035>
- 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>
- Shi, B., Fang, L., Li, Z., Wang, D., 2014a. Adsorption Behavior of DOM by PACs with Different Particle Sizes. *CLEAN – Soil Air Water* 42, 1363–1369. <https://doi.org/10.1002/clen.201300518>
- Shi, B., Fang, L., Li, Z., Wang, D., 2014b. Adsorption Behavior of DOM by PACs with Different Particle Sizes. *CLEAN – Soil Air Water* 42, 1363–1369. <https://doi.org/10.1002/clen.201300518>
- Skark, C., Zullei-seibert, N., Schöttler, U., Schlett, C., 1998. The Occurrence of Glyphosate in Surface Water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 70, 93–104. <https://doi.org/10.1080/03067319808032607>

Références bibliographiques

- Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C., Yoon, Y., 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 202, 156–181. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.052>
- 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.
- Sotelo, J.L., Rodríguez, A., Álvarez, S., García, J., 2012. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chem. Eng. Res. Des.* 90, 967–974. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.012>
- Staehelin, J., Hoigne, J., 1982. Decomposition of Ozone in Water - Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen-Peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 16, 676–681. <https://doi.org/10.1021/es00104a009>
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem.* 82, 239–254. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00072-0)
- Stoeckli, H.F., Houriet, J.Ph., 1976. The Dubinin theory of micropore filling and the adsorption of simple molecules by active carbons over a large range of temperature. *Carbon* 14, 253–256. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(76\)90127-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(76)90127-5)
- Streicher, J., Ruhl, A.S., Gnirß, R., Jekel, M., 2016. Where to dose powdered activated carbon in a wastewater treatment plant for organic micro-pollutant removal. *Chemosphere* 156, 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.123>
- Subedi, B., Kannan, K., 2015. Occurrence and fate of select psychoactive pharmaceuticals and antihypertensives in two wastewater treatment plants in New York State, USA. *Sci. Total Environ.* 514, 273–280. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.098>
- Świetlik, J., Dąbrowska, A., Raczek-Stanisławiak, U., Nawrocki, J., 2004. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Res.* 38, 547–558. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.034>
- Tahar, A., Choubert, J.-M., Coquery, M., 2013. Xenobiotics removal by adsorption in the context of tertiary treatment: a mini review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 5085–5095. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1754-2>
- Tennant, M.F., Mazyck, D.W., 2007. The role of surface acidity and pore size distribution in the adsorption of 2-methylisoborneol via powdered activated carbon. *Carbon* 45, 858–864. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.11.009>
- Ternes, T.A., Joss, A., Siegrist, H., 2004. Peer Reviewed: Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 38, 392A–399A. <https://doi.org/10.1021/es040639t>
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3855–3863. <https://doi.org/10.1021/es015757k>

Références bibliographiques

- Thiebault, T., Boussafir, M., Le Milbeau, C., 2017a. Occurrence and removal efficiency of pharmaceuticals in an urban wastewater treatment plant: Mass balance, fate and consumption assessment. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 2894–2902. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.039>
- Thiebault, T., Fougère, L., Destandau, E., Réty, M., Jacob, J., 2017b. Temporal dynamics of human-excreted pollutants in wastewater treatment plant influents: Toward a better knowledge of mass load fluctuations. *Sci. Total Environ.* 596–597, 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.130>
- Tödtheide, V., Laufenberg, G., Kunz, B., 1997. Waste water treatment using reverse osmosis: real osmotic pressure and chemical functionality as influencing parameters on the retention of carboxylic acids in multi-component systems. *Desalination* 110, 213–222. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(97\)00100-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(97)00100-8)
- Urase, T., Kagawa, C., Kikuta, T., 2005. Factors affecting removal of pharmaceutical substances and estrogens in membrane separation bioreactors. *Membr. Drink. Ind. Water Prod.* 178, 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.031>
- Valdés, H., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Zaror, C.A., 2002. Effect of Ozone Treatment on Surface Properties of Activated Carbon. *Langmuir* 18, 2111–2116. <https://doi.org/10.1021/la010920a>
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Sci. Total Environ., Special Section - Arsenic in Latin America, An Unrevealed Continent: Occurrence, Health Effects and Mitigation* 429, 123–155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>
- Violleau, D., 1999. Intérêt du fractionnement et de l'extraction des matières organiques naturelles d'eaux de surface pour l'étude de leurs propriétés structurales et de leur pouvoir complexant vis-à-vis du cuivre. Université de Poitiers.
- Völker, J., Stapf, M., Miehe, U., Wagner, M., 2019. Systematic Review of Toxicity Removal by Advanced Wastewater Treatment Technologies via Ozonation and Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 53, 7215–7233. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00570>
- von Gunten, U., 2003a. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 37, 1443–1467. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00457-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00457-8)
- von Gunten, U., 2003b. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Res.* 37, 1469–1487. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00458-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00458-X)
- von Gunten, U., Laplanche, A., 2000. Oxidation and disinfection with ozone, an overview. Presented at the International Specialized Symposium IOA 2000: Fundamentals and Engineering Concepts for Ozone Reactor Design, Toulouse, France.
- Vulliet, E., Cren-Olivé, C., Grenier-Loustalot, M.-F., 2011. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environ. Chem. Lett.* 9, 103–114. <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0253-7>
- 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>

Références bibliographiques

- Wang, S., Zhu, Z.H., Coomes, A., Haghseresht, F., Lu, G.Q., 2005. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *J. Colloid Interface Sci.* 284, 440–446. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.050>
- Weber, W.J., 1984. Evolution of a Technology. *J. Environ. Eng.* 110, 899–917. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1984\)110:5\(899\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1984)110:5(899))
- Wert, E.C., Rosario-Ortiz, F.L., Drury, D.D., Snyder, S.A., 2007. Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater. *Water Res.* 41, 1481–1490. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.020>
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E., 2005. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6649–6663. <https://doi.org/10.1021/es0484799>
- Weston Donald P., Ramil Heather L., Lydy Michael J., 2013. Pyrethroid insecticides in municipal wastewater. *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 2460–2468. <https://doi.org/10.1002/etc.2338>
- Wibowo, N., Setyadi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., Ismadji, S., 2007. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *J. Hazard. Mater.* 146, 237–242. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.011>
- Wigmans, T., 1989. Proceedings of the Conference on Porosity and Carbon materials: Measurements and applications Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon* 27, 13–22. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90152-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90152-8)
- Wünsch, U.J., Murphy, K.R., Stedmon, C.A., 2015. Fluorescence Quantum Yields of Natural Organic Matter and Organic Compounds: Implications for the Fluorescence-based Interpretation of Organic Matter Composition. *Front. Mar. Sci.* 2. <https://doi.org/10.3389/fmars.2015.00098>
- Xu, P., Janex, M.-L., Savoye, P., Cockx, A., Lazarova, V., 2002. Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. *Water Res.* 36, 1043–1055. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00298-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00298-6)
- Yan, M., Wang, D., Shi, B., Wang, M., Yan, Y., 2007. Effect of Pre-ozonation on Optimized Coagulation of a Typical North-China Source Water. *Chemosphere* 69, 1695–1702. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.014>
- Yan, Q., Gao, X., Huang, L., Gan, X.-M., Zhang, Y.-X., Chen, Y.-P., Peng, X.-Y., Guo, J.-S., 2014. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the largest municipal wastewater treatment plant in Southwest China: Mass balance analysis and consumption back-calculated model. *Chemosphere* 99, 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.062>
- Yang, X., Flowers, R.C., Weinberg, H.S., Singer, P.C., 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water Res.* 45, 5218–5228. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.07.026>
- Yang, Y., Ok, Y.S., Kim, K.-H., Kwon, E.E., Tsang, Y.F., 2017. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Sci. Total Environ.* 596–597, 303–320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>

Références bibliographiques

- Yao, W., Ur Rehman, S.W., Wang, H., Yang, H., Yu, G., Wang, Y., 2018. Pilot-scale evaluation of micropollutant abatements by conventional ozonation, UV/O₃, and an electro-peroxone process. *Water Res.* 138, 106–117. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.044>
- Yu, J., Hu, J., Tanaka, S., Fujii, S., 2009. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants. *Water Res.* 43, 2399–2408. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.009>
- Yu, J., Lv, L., Lan, P., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., 2012. Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 225, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.073>
- Zenker, A., Cicero, M.R., Prestinaci, F., Bottoni, P., Carere, M., 2014. Bioaccumulation and biomagnification potential of pharmaceuticals with a focus to the aquatic environment. *J. Environ. Manage.* 133, 378–387. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.017>
- Zgheib, S., 2009. Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l’usage du territoire. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Zhang, S., Wu, C., Zhou, Y., Wang, Y., He, X., 2018. Effect of wastewater particles on catalytic ozonation in the advanced treatment of petrochemical secondary effluent. *Chem. Eng. J.* 345, 280–289. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.184>
- Zhi, Y., Liu, J., 2016. Surface modification of activated carbon for enhanced adsorption of perfluoroalkyl acids from aqueous solutions. *Chemosphere* 144, 1224–1232. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.097>
- Zhu, H.T., Wen, X.H., Huang, X., 2008. Pre-ozonation for dead-end microfiltration of the secondary effluent: suspended particles and membrane fouling. *Sel. Pap. Present. 4th Int. IWA Conf. Membr. Water Wastewater Treat.* 15-17 May 2007 Harrogate UK Guest Ed. Simon Judd Pap. Present. *Int. Workshop Membr. Solid-Liq. Sep. Process.* 11 July 2007 INSA Toulouse Fr. Guest Ed. Saravanamuthu Vigneswaran Jaya Kandasamy 231, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.044>
- Zietzschmann, F., Altmann, J., Ruhl, A.S., Dünnbier, U., Dommisch, I., Sperlich, A., Meinel, F., Jekel, M., 2014a. Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics. *Water Res.* 56, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.044>
- Zietzschmann, F., Aschermann, G., Jekel, M., 2016a. Comparing and modeling organic micro-pollutant adsorption onto powdered activated carbon in different drinking waters and WWTP effluents. *Water Res.* 102, 190–201. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.041>
- Zietzschmann, F., Mitchell, R.-L., Jekel, M., 2015. Impacts of ozonation on the competition between organic micro-pollutants and effluent organic matter in powdered activated carbon adsorption. *Water Res.* 84, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.031>
- Zietzschmann, F., Stützer, C., Jekel, M., 2016b. Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater – Aligning breakthrough curves and capacities. *Water Res.* 92, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.056>
- Zietzschmann, F., Worch, E., Altmann, J., Ruhl, A.S., Sperlich, A., Meinel, F., Jekel, M., 2014b. Impact of EfOM size on competition in activated carbon adsorption of organic micro-

Références bibliographiques

- pollutants from treated wastewater. *Water Res.* 65, 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.043>
- Zimmermann, S.G., Wittenwiler, M., Hollender, J., Krauss, M., Ort, C., Siegrist, H., von Gunten, U., 2011. Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection. *Water Res.* 45, 605–617. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.080>
- Ziska, A.D., Park, M., Anumol, T., Snyder, S.A., 2016. Predicting trace organic compound attenuation with spectroscopic parameters in powdered activated carbon processes. *Chemosphere* 156, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.073>
- Zucker, I., Lester, Y., Avisar, D., Hübner, U., Jekel, M., Weinberger, Y., Mamane, H., 2015. Influence of Wastewater Particles on Ozone Degradation of Trace Organic Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 49, 301–308. <https://doi.org/10.1021/es504314t>

Annexes

Annexes

Annexe 1. Méthodes analytiques - Paramètres globaux – Laboratoire SIAAP

Références : documents internes SIAAP

Paramètre	Abréviation	Norme	LQ	Incertitudes
Carbone organique total	COT	NF EN 12260	3 mgC/L	15 - 40 %
Carbone organique dissous	COD	NF EN 12260	3 mgC/L	15 - 40 %
Demande chimique en oxygène	DCO	NF T 90-101	30 mgO ₂ /L	30 - 60 %
Demande biochimique en oxygène pendant 5 jours	DBO ₅	NF EN 1899-2	0,5 mgO ₂ /L	20 %
Azote Kjeldahl	NTK	NF EN ISO 11732	0,5 mgN/L	10 - 60 %
Ammonium	NH ₄ ⁺	NF ISO 15923-1	0,2 mgN/L	10 – 20 %
Nitrite	NO ₂ ⁻	NF ISO 15923-1	0,02 mgN/L	10 – 20 %
Nitrate	NO ₃ ⁻	NF ISO 15923-1	0,4 mgN/L	10 – 20 %
Phosphore total	PT	NF EN ISO 6878	0,3 mgP/L	15 – 45 %
Orthophosphate	PO ₄ ³⁻	NF ISO 15923-1	0,1 mgP/L	10 – 20 %
Matières en suspension	MES	NF EN 872	2 mg/L	50 %

Annexe 2. Méthodes analytiques - Micropolluants organiques – Institut des Sciences Analytiques

Référence : Vulliet, E., Cren-Olivé, C., Grenier-Loustalot, M.-F., 2011. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environ Chem Lett* 9, 103–114. <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0253-7>

“All target compounds were extracted using solid phase extraction followed by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (LC–MS/MS). 500 mL samples were loaded at 10 mL/min onto Oasis HLB cartridges previously conditioned with 5 mL methanol then 5 mL MilliQ water. Cartridges were then rinsed with 5 mL MilliQ water, dried 10 min with nitrogen and eluted with 2 x 4 mL methanol. The eluates were dried with a stream of nitrogen at 40°C and reconstituted in 100 µL of a 300 µg/L solution of ¹³C-phenacetin and 900 µL of water.

Liquid chromatography was performed on a HP1100 HPLC system (Agilent Technologies) equipped with a degasser, a binary pump, an autosampler and a column oven. The LC system was coupled with a triple-stage quadrupole mass spectrometer (Applied Biosystem/3200 QTrap) with electrospray ion source (TurboV, Applied Biosystems). The analytes were identified by both their chromatographic characteristics and their multiple reaction monitoring (MRM) specific fragmentation.

The chromatographic separations were performed on a Synergi Hydro RP (50 x 2 mm, 4 µm) column from Phenomenex with the corresponding guard column. The column oven temperature was set to 30 °C; injection volume was 100 µL. For the method 1, samples were analysed in negative mode using the mobile phase (A) water with ammonium acetate 10 mM and (B) methanol, and the following elution programme: from 0 to 2 min, step at 90% (A), from 90 to 75% in 1 min, from 75 to 25% in 1 min, step at 25% (A) of 2 min and from 7 to 15 min 100% (B). For the method 2, samples were analysed in positive mode using the same mobile phase as method 1, and the following elution programme: from 0 to 2 min, step at 100% (A), from 3 to 7 min, step at 80% (A), from 8 to 18 min, step at 55% (A), from 19 to 29 min, step at 25% (A) and from 29.1 to 39 min 100% (B).

Annexes

The method performance was studied by the evaluation of recoveries, sensitivity, linearity and matrix effect. Analyte recoveries were determined using raw water spiked samples (12 ng/L) before and after SPE step. The absolute recoveries for the hormones were all superior to 80%, with relative standard deviation inferior to 10%. The absolute or relative (when surrogate standards were used) recoveries for the pharmaceuticals varied with the nature of the analyte.

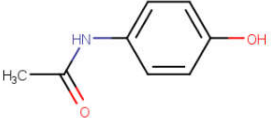
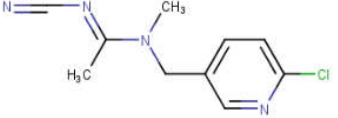

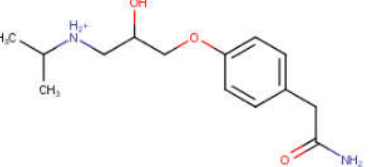
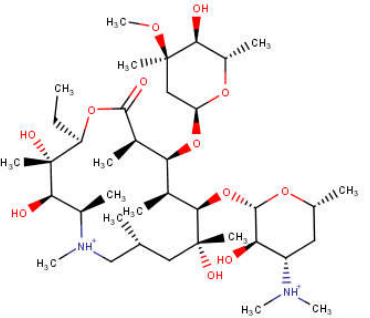
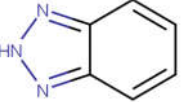
The multiple reaction monitoring (MRM) mode was chosen for quantification. The analytes were identified by their retention times, two characteristic ion transitions (MRM 1 and MRM 2) and specific ratios of the responses of the transitions (deviation\20% with respect to analytical standards ratios). For the determination of LOQ, spiked raw waters with various concentrations were extracted and analysed. The LOQ was the lowest concentration that gave a signal-to-noise ratio of MRM 1 superior to 10 and a signal-to-noise ratio of MRM 2 superior to 3.

Hormones were quantified using an external seven-point calibration curve, constructing with standard solutions in the range 0.05–20 µg/L. For the pharmaceuticals, eight point calibration curves were injected with the concentrations of standards from 0.05 to 100 µg/L and concentration of isotopically labelled compounds, used as internal and surrogate standards, of 50 µg/L. Among the target pharmaceuticals, fenobibric acid, salicylic acid, azithromycine and the four veterinary compounds were quantified with external standards. For both hormones and pharmaceuticals, good linearity was observed with correlation coefficients superior to 0.99.

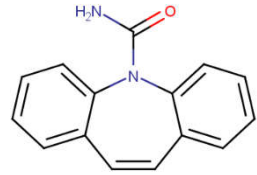
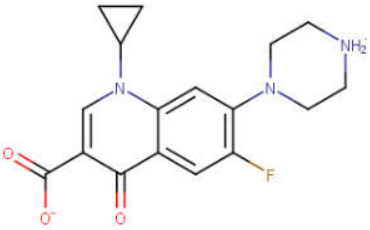
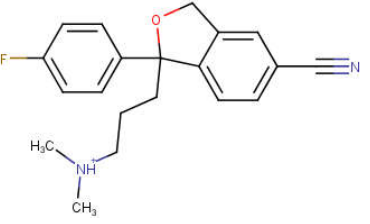
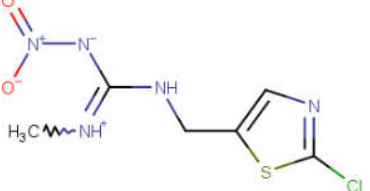
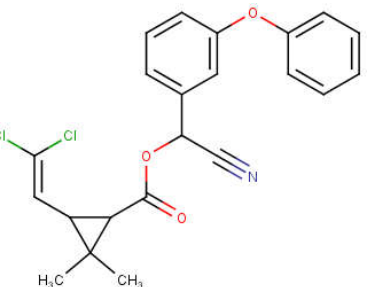
In order to test the extent of the matrix effect in the presence of low analyte concentrations, a raw water sample was spiked with analytes, then extracted. Simultaneously, deionized water was submitted to the analytical protocol then spiked just prior to injection. Concerning hormones, matrix effects were inferior to 10% for oestrogens and progestagens, while some of the androgens were affected by ion suppression (between 10 and 20%). On the other hand, most of pharmaceuticals were affected by negative or less frequently positive matrix effects. The utilization isotope standards allowed the necessary correction.”

Annexes

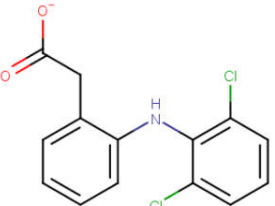
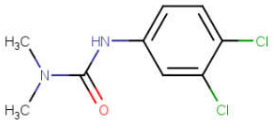


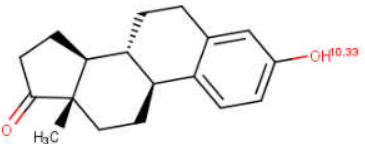
Annexe 3. Nom, usage, structure, méthode analytique, limite de quantification (LQ) et principales propriétés physico-chimiques des micropolluants organiques étudiés. Le volume de van der Waals, l'aire de projection minimale, le log D et la charge ont été déterminé à partir du logiciel MarvinSketch (ChemAxon).

Molécule	Usage	Structure	Méthode analytique	LQ (ng/L)	Masse molaire (g/mol)	Volume de van der Waals (Å ³)	Aire de projection minimale (Å ²)	log D pH 7	Charge pH 7	log D pH 8	Charge pH 8
Acetaminophen	Analgésique		LC/MS/MS ^a	1,3/0,5	151.2	169.67	22.77	0.91	0.00	0.90	-0.03
Acetamiprid	Insecticide		LC/MS/MS ^a	2,5/1,0	222.7	231.41	26.39	1.11	0.00	1.11	0.00
AMPA			LC/D ^b	100	111	96.71	16.51	-4.20	-0.52	-4.20	-0.93
Atenolol	Beta-bloquant		LC/MS/MS ^a	2,5/1,0	266.3	320.25	41.53	-2.24	1.00	-1.25	0.98
Azithromycine	Antibiotique		LC/MS/MS ^b	10	749	911.33	59.78	0.52	1.00	1.48	1.00
Benzotriazole	Additif de formulation		LC/MS/MS ^b	30	119.1	123.16	21.74	1.25	-0.02	1.24	-0.19

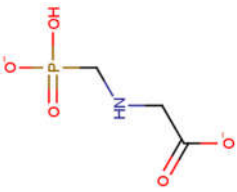

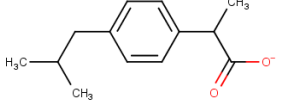
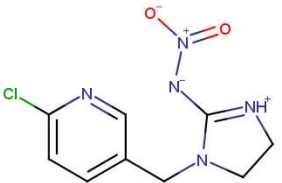
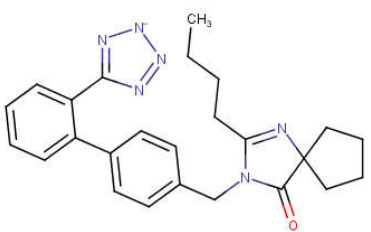
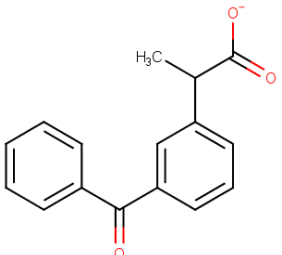
Annexes

Carbamazepine	Anticonvulsif		LC/MS/MS ^a	2,5/1,0	236.3	259.42	33.42	2.77	0.00	2.77	0.00
Ciprofloxacin	Antibiotique		LC/MS/MS ^a	87,5/35,0	331.3	340.96	36.62	-1.47	0.01	-1.42	-0.17
Citalopram	Antidépresseur		LC/MS/MS ^b	10	324.4	381.39	40.32	0.98	1.00	1.97	0.98
Clothianidine	Insecticide		LC/MS/MS ^a	7,5/3	249.7	213.06	23.63	-4.53	0.00	-4.53	0.00
Cypermethrine	Insecticide		GC/MS/MS ^b	20	416.3	414.19	36.71	5.44	0.00	5.44	0.00

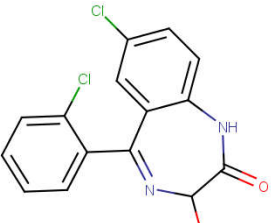
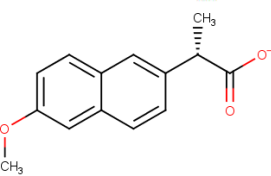
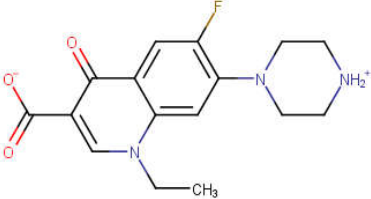
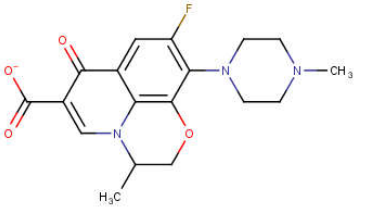
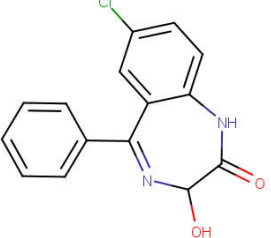

Annexes

Diclofenac	Analgésique		LC/MS/MS ^a	1,3/0,5	296.2	276.9	37.56	1.26	-1.00	0.26	-1.00
Diuron	Herbicide		LC/MS/MS ^a	2,5/1,0	233.1	218.04	24.91	2.53	0.00	2.53	0.00
Erythromycin	Antibiotique		LC/MS/MS ^a	10,0/4,0	734	870.84	55.41	1.20	0.96	2.07	0.71
Estradiol	Hormone		LC/MS/MS ^a	17,5/7,0	272.4	325.29	26.79	3.75	0.00	3.75	0.00
Estrone	Hormone		LC/MS/MS ^a	6,3/2,5	270.4	316.61	26.79	4.31	0.00	4.31	0.00

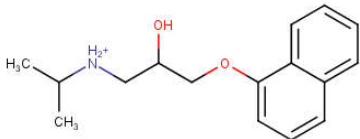
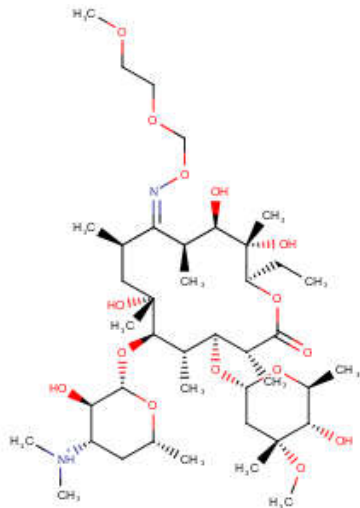
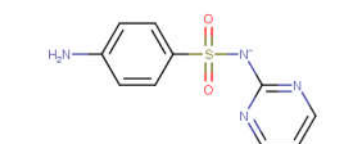
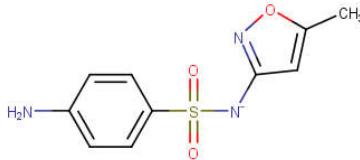
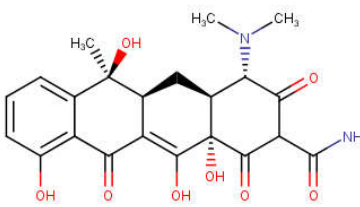
Annexes

Glyphosate	Herbicide		LC/D ^b	100	169.1	149.89	17.56	-4.42	-1.86	-4.42	-1.75
Hydrochlorothiazide	Diurétique		LC/MS/MS ^b	10	297.7	225.76	29.25	-0.58	-0.01	-1.02	-0.08
Ibuprofen	Analgésique		LC/MS/MS ^a	15,0/6,0	206.85	258.46	26.97	1.69	-0.99	0.69	-0.99
Imidacloprid	Insecticide		LC/MS/MS ^a	5,0/2,0	255.7	238.3	33.17	-1.95	0.00	-1.95	0.00
Irbesartan	Antihypertenseur		LC/MS/MS ^b	500	428.6	478.72	39.76	5.50	-0.93	5.50	-0.99
Ketoprofen	Analgésique		LC/MS/MS ^a	2,5/1,0	254.3	283.17	33.15	0.49	-1.00	-0.51	-1.00

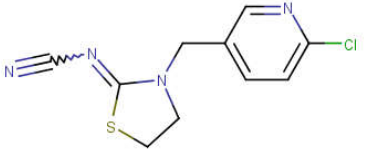
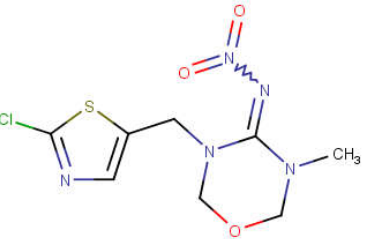
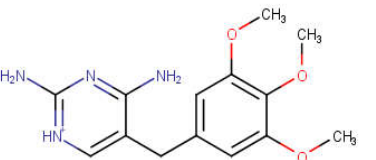
Annexes

Lorazepam	Antidépresseur		LC/MS/MS ^a	3,8/1,5	321.2	289.36	35.56	3.53	0.00	3.53	0.00
Naproxen	Analgésique		LC/MS/MS ^a	5,0/2,0	230.3	258.82	28.35	0.18	-1.00	-0.82	-1.00
Norfloxacin	Antibiotique		LC/MS/MS ^a	12,5/5,0	319.3	335.49	40.86	-1.57	0.02	-1.53	-0.17
Ofloxacin	Antibiotique		LC/MS/MS ^a	2,5/1,0	361.4	373.12	36.7	-0.05	-0.87	-1.12	-0.99
Oxazepam	Antidépresseur		LC/MS/MS ^a	5,0/2,0	286.7	278.89	36.02	2.92	0.00	2.92	0.00
PFOS	Additif de formulation		LC/MS/MS ^a	1,3/0,5	500.13	290.78	25.21	-4.89	-1.00	-5.89	-1.00

Annexes

Propranolol	Beta-bloquant		LC/MS/MS ^a	3,8/1,5	259.3	315.07	32.28	-0.09	1.00	0.90	0.98
Roxithromycin	Antibiotique		LC/MS/MS ^a	1,3/0,5	837.1	991.79	69.04	0.92	0.99	1.89	0.92
Sulfadiazine	Antibiotique		LC/MS/MS ^a	2,5/1,0	250.3	237.36	30.18	0.08	-0.51	-0.66	-0.91
Sulfamethoxazole	Antibiotique		LC/MS/MS ^a	2,5/1,0	253.3	240.65	25.71	-0.11	-0.87	-1.06	-0.99
Tetracycline	Antibiotique		LC/MS/MS ^a	55,0/22,0	444.4	456.34	38.09	-0.57	-0.21	-0.57	-0.81

Annexes

Thiacloprid	Insecticide		LC/MS/MS ^a	6,3/2,5	254.7	230.86	27.5	2.06	0.00	2.06	0.00
Thiamethoxam	Insecticide		LC/MS/MS ^a	1,3/0,5	291.7	251.4	31.97	1.29	0.00	1.29	0.00
Trimethoprim	Antibiotique		LC/MS/MS ^a	5,0/2,0	290.3	329.56	38.79	0.89	0.59	1.22	0.12

Annexes

Annexe 4. Physical, textural and chemical properties commonly reported in the literature for GACs and determined in this study for μ GACs.

Property studied	Method used	Theory or model used	Reference
BET surface (total surface) (m^2/g)	Nitrogen adsorption – desorption isotherm	Brunauer-Emmett-Teller	(Brunauer et al., 1938)
Total volume (cm^3/g)		Dubinin-Radushkevich Barrett-Joyner-Halenda Gurvich equation Horvath-Kawazoe Barrett-Joyner-Halenda	(Dubinin, 1960)
Microporous volume (cm^3/g)			(Barrett et al., 1951)
Mesoporous volume (cm^3/g)			(Gurvich, 1915)
Average pore size (nm)			(Horváth and Kawazoe, 1983)
Average micropore size (nm)			(Barrett et al., 1951)
Average mesopores size (nm)			
Apparent density (g/cm^3)	Tube test Helium pycnometry		(Noh and Schwarz, 1989) (Boehm, 1966; Goertzen et al., 2010; Oickle et al., 2010)
Density (g/cm^3)			
CHNS-O and ash contents (%)	Elemental analysis		
Point of zero charge (pH_{value})	Mass titration		
Basic and acidic groups concentrations ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	Boehm titration		

Annexe 5. Methods for the determination of textural and chemical properties.

Nitrogen adsorption - desorption isotherms

Nitrogen at 77.4 K adsorption – desorption isotherms were obtained at the Mulhouse Material Science Institute (IS2M) in order to estimate the BET surface (total surface area), the total, microporous and mesoporous volumes and the pore size distribution using an ASAP 2420 (Micromeritics). Activated carbon (AC) samples were degassed for 12 h at 300°C under high vacuum before analysis. Defined doses of nitrogen at 77.4 K were added until the relative pressure $P/P_0 = 0.001$ then $P/P_0 = 1$. Desorption was realized by applying vacuum progressively to the sample. The specific surface area was calculated with the theory of Brunauer, Emmet and Teller (BET) applied on the adsorption branch $P/P_0 = 0.01$ and $P/P_0 = 0.05$. The total gas volume was obtained with the isotherm point $P/P_0 = 1$ and the average pore size with the Gurvich equation (hypothesis of cylindrical pores). The microporous volume was studied with the Dubinin-Radushkevich model applied on the adsorption branch between $P/P_0 = 0.0001$ and $P/P_0 = 0$. The micropores (< 2 nm) size distribution was calculated with the Horvath-Kawazoe model applied on the adsorption branch until $P/P_0 = 0.35$. The mesopores (2-50 nm) were characterized with the BJH model applied on the desorption branch between $P/P_0 = 0.42$ and $P/P_0 = 1$ (hypothesis of cylindrical pores).

Elemental analysis, ash and humidity contents

Elemental analysis was performed on an elemental analyzer (Flash 2000 CHNS-O, Thermo Scientific) at the Paris Earth Sciences Institute (ISTeP). Standard samples were analyzed to check the analysis quality. Carbon,

Annexes

hydrogen, nitrogen and sulfur contents were determined by combustion and the oxygen content by pyrolysis in absence of O₂. The ash content was deduced from CHNS-O analysis. The humidity content was calculated by measuring the mass variation of 1 g of the fresh activated carbon as received from the supplier in an oven (30400 Furnace, ThermoLyne) at 105 °C during 24 h.

Surface chemistry

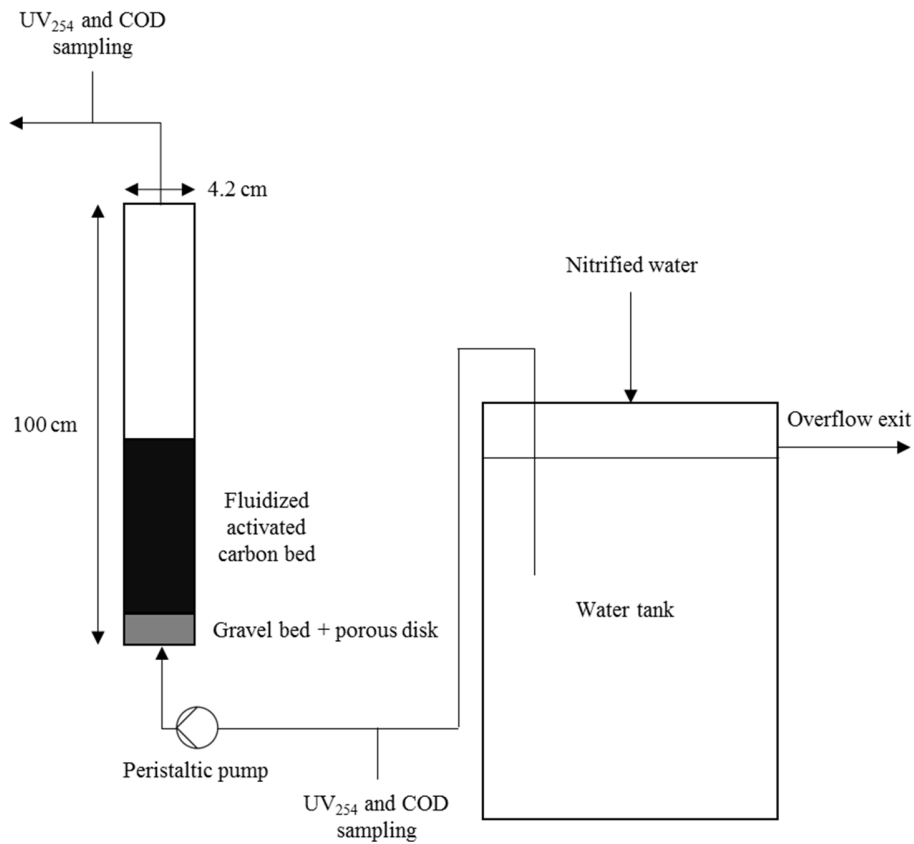
Energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) analysis were coupled with SEM pictures (INCA system, Oxford Instruments) at high vacuum, without metallization and at an acceleration voltage of 15 kV, to detect the elements present on the μ GACs surface. No quantification was realized due to the difficulty to obtain representative EDX spectrums on AC surface and to quantify lighter elements.

The pH_{pzc} was determined according to the mass titration method proposed by Noh and Schwarz (Noh and Schwarz, 1989) with different activated carbon/water weight ratios (4, 8, 10, 13.3 and 20 %). 4 g of activated carbon were placed in 100 mL sealed flasks with 20, 30, 40, 50 and 100 mL of 0.01 M NaCl (Merck). The pH of the solution was measured (Multi 350i, probe SenTix 41.3, WTW) after 24 h on a stirring bench (Rotamax 120, Heidolph), filtration on a 0.45 μ m porosity filter sterile unit (Durapore[®] polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane, Millex[®], Merck) and N₂ degassing for 2 hours at room temperature. The pH_{pzc} corresponds to the pH of the asymptote of the curve pH versus activated carbon/water weight ratio.

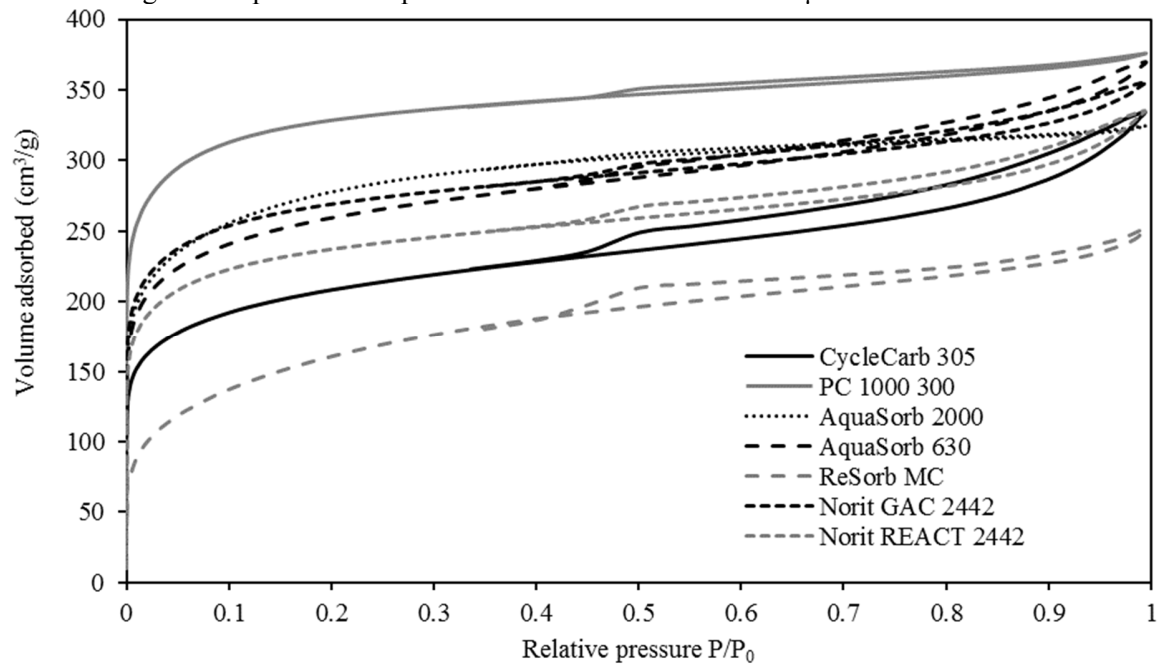
Boehm's titration was realized to quantify acidic and basic functional groups on the μ GAC surface (Boehm, 1966), following recommendations reported in the literature (Goertzen et al., 2010; Oickle et al., 2010). Acid groups concentration was determined by back-titration with sodium hydroxide (NaOH, 1M TitriPUR[®], VWR) and basic groups concentration was determined by back-titration with hydrochloric acid (HCl, Fischer). For each titration, 1.5 g of AC were added to 50 ml of a 0.05 M reactant solution and shaken on a stirring bench for 24 h. Then 10 ml of the solution were filtered on a 0.45 μ m PVDF filter and neutralized with 20 ml of a 0.05 M HCl solution for the NaOH and 20 ml of a 0.05 M NaOH solution for the HCl samples. The neutralized samples were degassed with N₂ for 2 h and the excess of NaOH or HCl was titrated under N₂ atmosphere using 0.05 M HCl or NaOH solutions, respectively (also degassed with N₂ for 2 h) on an automatic dosing unit (835 Titrand, Metrohm).

Annexes

Annexe 6. Setup used for the continuous column tests.

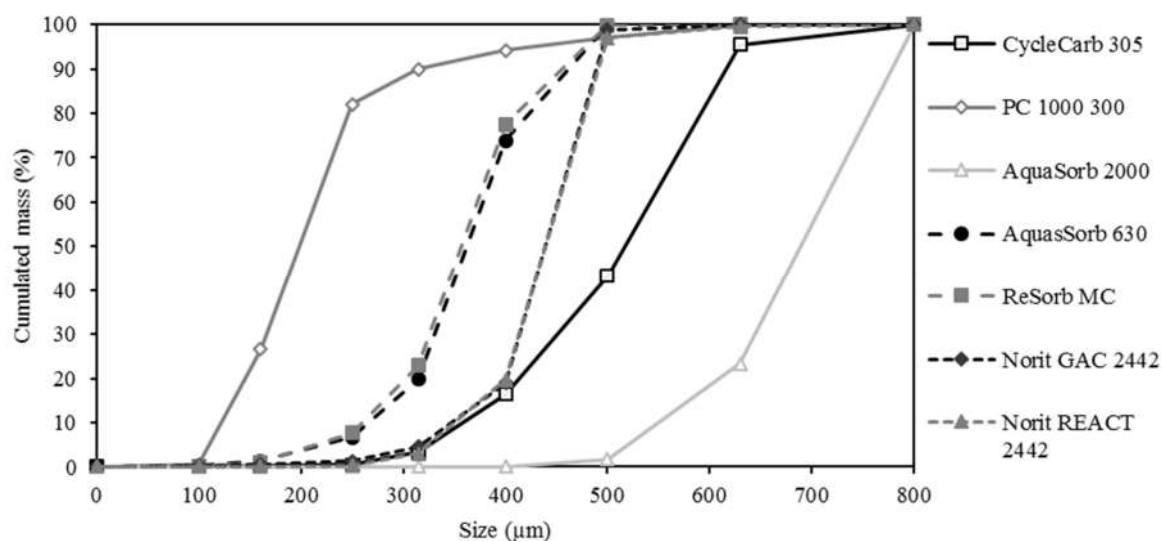


Annexe 7. Nitrogen adsorption – desorption isotherms of the seven tested μ GACs.

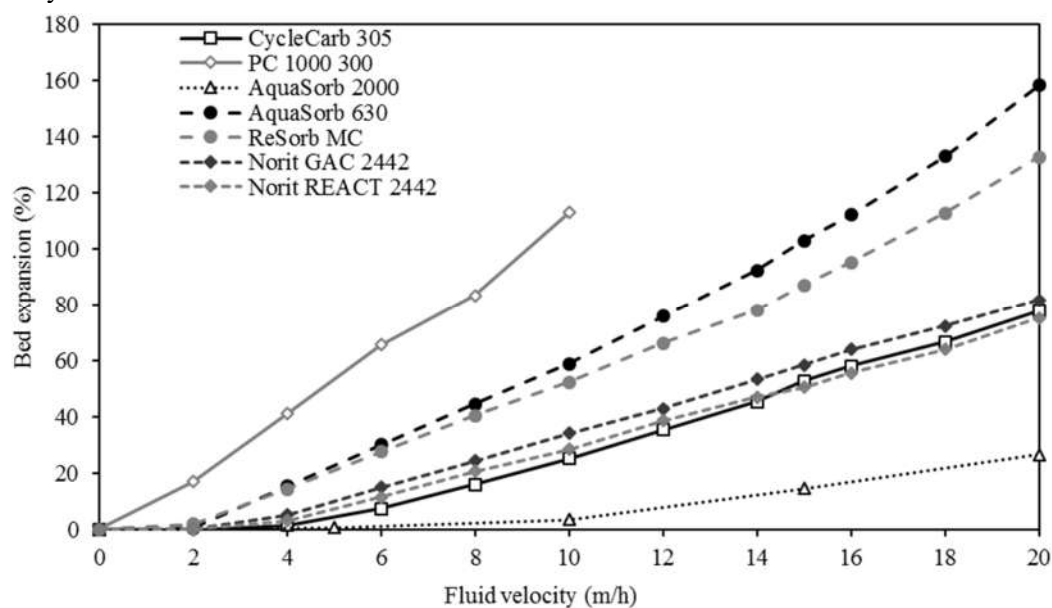


Annexes

Annexe 8. Particle size distribution obtained from sieving for the 7 μ GACs tested.



Annexe 9. Bed expansion (expressed as a percentage of the initial bed height) of the seven μ GACs with varying fluid velocity in continuous-flow columns.



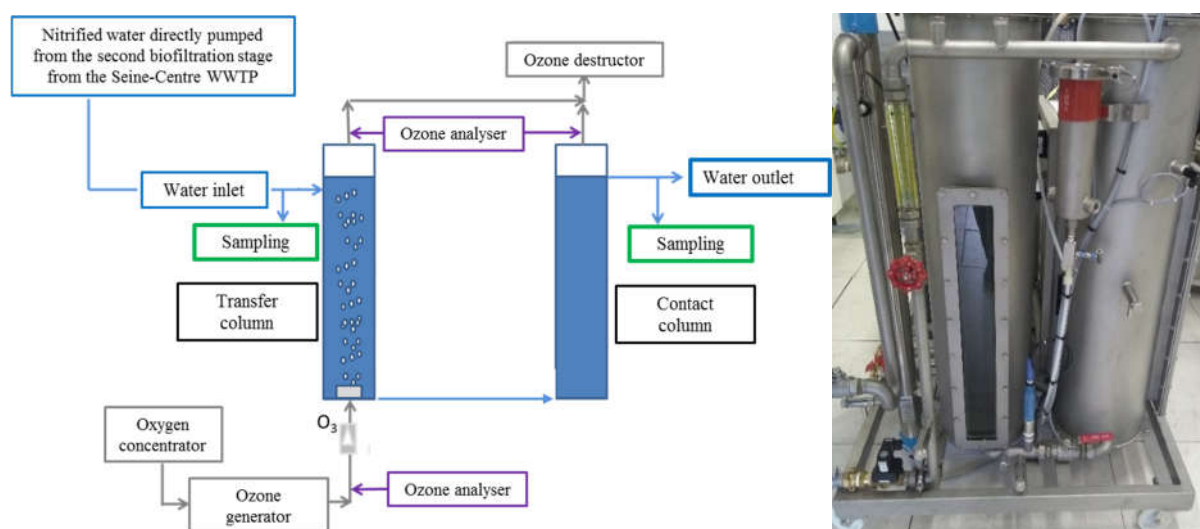
Annexe 10. Physical-chemical properties of the powdered activated carbon (PB 170®, DaCarb) used in this study.

Property	Value
Raw material	Wood
Bulk density (g/cm ³)	0.30
Specific BET surface (m ² /g)	957 ± 28
Pore size distribution (%) (micro, meso, macroporous)	54, 35, 11
Pore volume (micro + meso) (mL/g)	0.5066
Particle size distribution (μm) (d10, d50, d90)	3.4, 16.2, 58.9
Point of zero charge	5.0

Annexes

Annexe 11. Targeted pharmaceuticals concentrations for the adsorption isotherms.

Compound	Initial concentration (µg/L)							
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Acetaminophen	1.0	3.0	6.0	9.0	12	18	24	30
Atenolol	0.6	1.8	3.6	5.4	7.2	11	14	18
Carbamazepine	0.040	0.12	0.24	0.36	0.48	0.72	0.96	1.2
Diclofenac	1.7	5.1	10	15	20	31	41	51
Erythromycin	0.18	0.54	1.1	1.6	2.2	3.2	4.3	5.4
Ibuprofen	0.24	0.72	1.4	2.2	2.9	4.3	5.8	7.2
Lorazepam	0.04	0.12	0.24	0.36	0.48	0.72	0.96	1.2
Ofloxacin	0.86	2.6	5.2	7.7	10	15	21	26
Oxazepam	0.24	0.72	1.4	2.2	2.9	4.3	5.8	7.2
Roxithromycin	0.66	2.0	4.0	5.9	7.9	12	16	20
Sulfadiazine	0.10	0.30	0.60	0.90	1.2	1.8	2.4	3.0
Trimethoprim	0.24	0.72	1.4	2.2	2.9	4.3	5.8	7.2

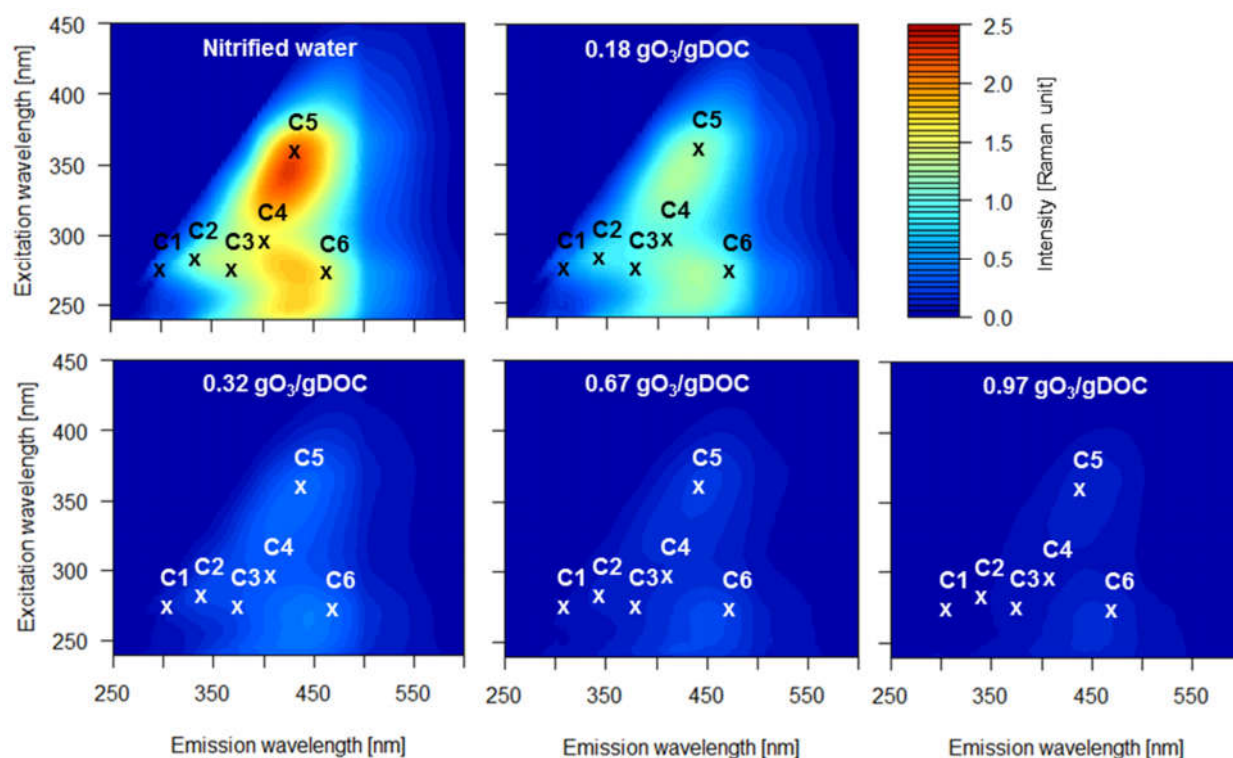


Annexe 12. Diagram and photograph of the ozonation pilot used.

Annexe 13. TSS, TOC, DOC, NO₂⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ levels in the nitrified water for each experiment.

Experiment	Nitrified water quality					
	TSS (mg/L)	TOC (mgC/L)	DOC (mgC/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)
1	< 2	5.9	5.9	< 0.06	79.1	< 0.4
2	7	7.2	5.9	0.49	103.9	< 0.4
3	< 2	5.1	4.8	< 0.06	64.5	< 0.4
4	< 2	4.5	4.5	0.26	72.0	< 0.4
5	4	6.1	4.5	< 0.06	56.6	< 0.4

Annexes



Annexe 14. Excitation/emission matrices of the nitrified water before and after ozonation for different specific ozone doses (0.18, 0.32, 0.67 and 0.97 gO₃/gDOC). The position of the 6 fluorescence WWTP-specific indexes (C1-C6) obtained from PARAFAC analysis (Goffin et al. 2018) are displayed on each matrix.

Annexes

Annexe 15. OMPs concentration in the nitrified water for each experiment (ng/L). LOQ : limit of quantification.

Compound	Concentration in the nitrified water (ng/L)				
	Experiment 1	Experiment 2	Experiment 3	Experiment 4	Experiment 5
Acetaminophen	10.8	7.6	< LOQ	7.7	102.5
Acetamiprid	7.3	15.8	< LOQ	< LOQ	84.1
Atenolol	136.3	377.4	13.4	17.8	198.4
Carbamazepine	212.0	392.5	53.5	30.7	220.5
Ciprofloxacin	85.2	178.6	89.9	132.7	117.3
Clothianidin	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	96.4
Diclofenac	33.9	888.6	< LOQ	38.8	288.0
Diuron	14.9	7.7	224.1	308.1	143.4
Erythromycin	268.8	831.0	42.6	52.2	138.6
Estradiol	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Estrone	< LOQ	4.6	13.5	< LOQ	55.9
Ibuprofen	< LOQ	< LOQ	< LOQ	23.5	101.3
Imidacloprid	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	89.2
Ketoprofen	< LOQ	299.7	< LOQ	18.5	115.9
Lorazepam	12.2	75.9	278.0	302.2	77.1
Naproxen	23.9	175	12.6	8.5	153.5
Norfloxacin	34.5	30.9	284.0	364.2	21.4
Ofloxacin	331.7	330.9	134.9	113.6	191.0
Oxazepam	130.1	1006.6	100.5	102.1	224.7
PFOS	6.9	3.4	17.1	4.4	85.6
Propranolol	133.3	221.2	24.1	70.7	162.9
Roxithromycin	94.2	460.4	382.4	422.7	105.1
Sulfadiazine	7.9	4.5	7.5	4.3	79.7
Sulfamethoxazole	335.3	512.1	209.7	230.9	338.1
Tetracycline	< LOQ	213.9	102.0	4.3	93.4
Thiaclopride	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	85
Thiamethoxam	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	105.2
Trimethoprim	17.0	71.6	103.8	105.5	105.4

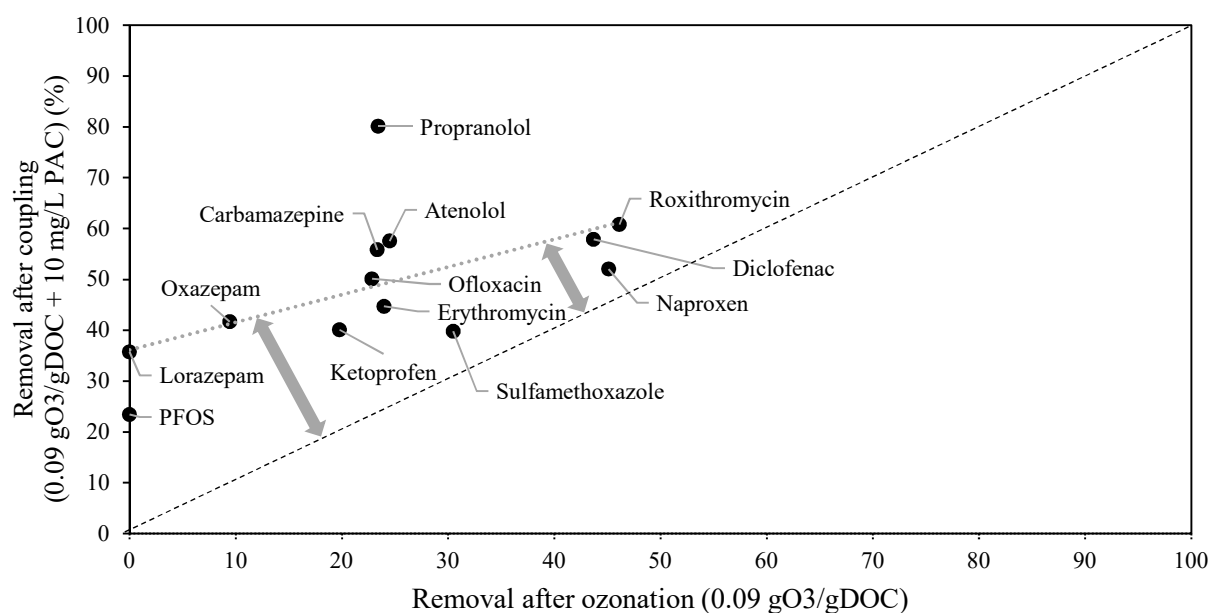
Annexe 16. Removal of DOC, UV₂₅₄ and 6 fluorescence WWTP-specific indexes (C1-C6) obtained from PARAFAC analysis (Goffin et al. 2018) after adsorption at different PAC doses (2, 5 and 10 mg/L, 30 min, experiment 3).

PAC dose (mg/L)	Removal (%)							
	DOC	UV ₂₅₄	C1	C2	C3	C4	C5	C6
2	0	4	4	6	4	2	0	0
5	2	7	6	20	11	8	2	1
10	15	10	23	21	20	18	15	14

Annexes

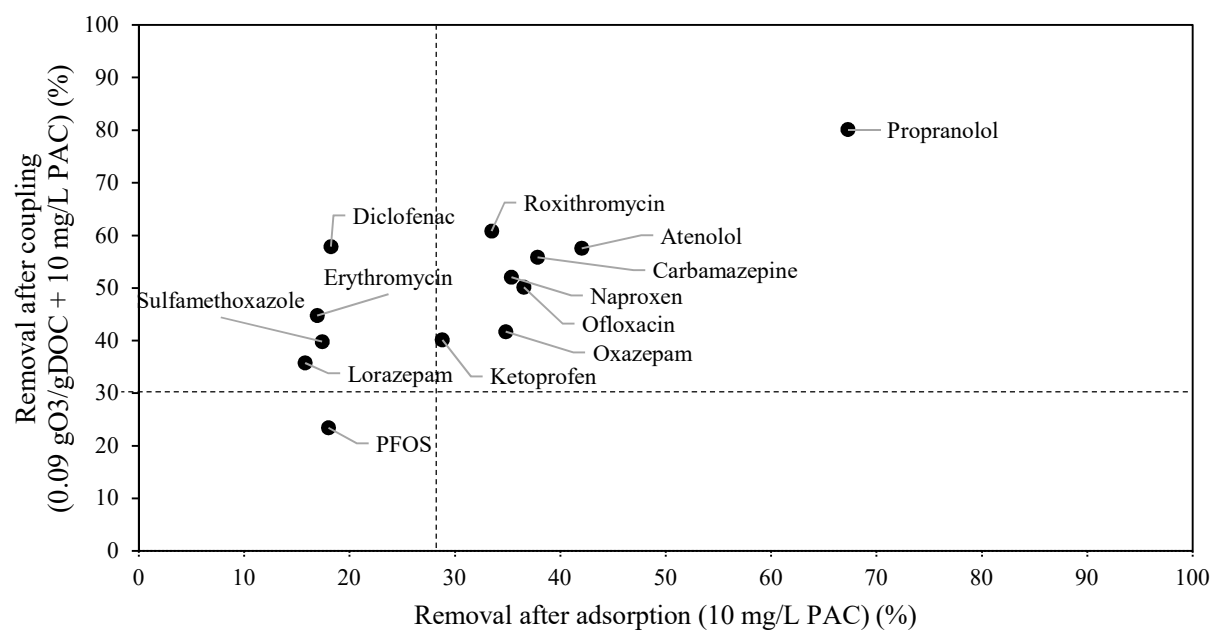
Annexe 17. DOC, TSS and NO_2^- levels in the nitrified water before ozonation and removal of DOC, UV_{254} and 6 fluorescence WWTP-specific indexes (C1-C6) obtained from PARAFAC analysis (Goffin et al. 2018) by adsorption onto PAC after ozonation at different specific ozone doses.

Specific ozone dose (gO_3/gDOC)	Experiment	Water quality before adsorption			Removal after adsorption onto PAC (%)							
		DOC (mgC/L)	TSS (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	DOC	UV_{254}	C1	C2	C3	C4	C5	C6
0.00	4	4.5	2	0.26	9	10	-14	14	11	12	13	1
0.00	5	4.5	4	< 0.06	4	12	5	24	23	21	22	17
0.09	4	4.4	< 2	0.16	7	8	42	36	36	22	15	10
0.22	4	4.5	2	0.10	11	10	5	27	23	22	17	11
0.94	5	4.3	4	< 0.06	-2	5	-61	-5	0	4	-3	-6
1.29	5	4.4	2	< 0.06	0	7	-39	5	12	14	1	-2



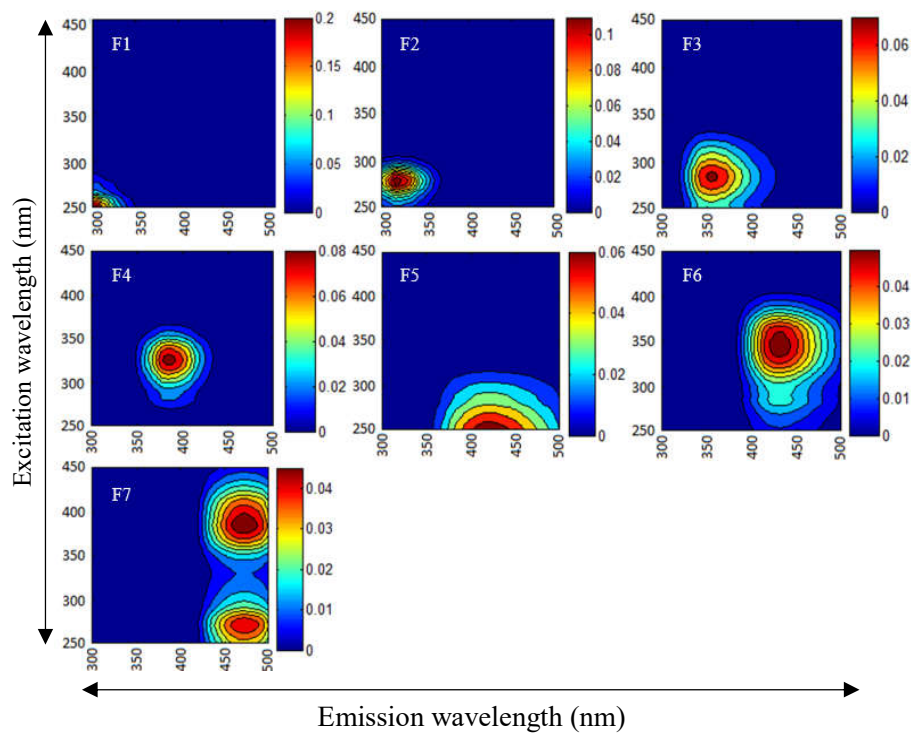
Annexe 18. OMPs removal after coupling (0.09 gO_3/gCOD + 10 mg/L PAC) compared to ozonation alone (0.09 gO_3/gCOD).

Annexes

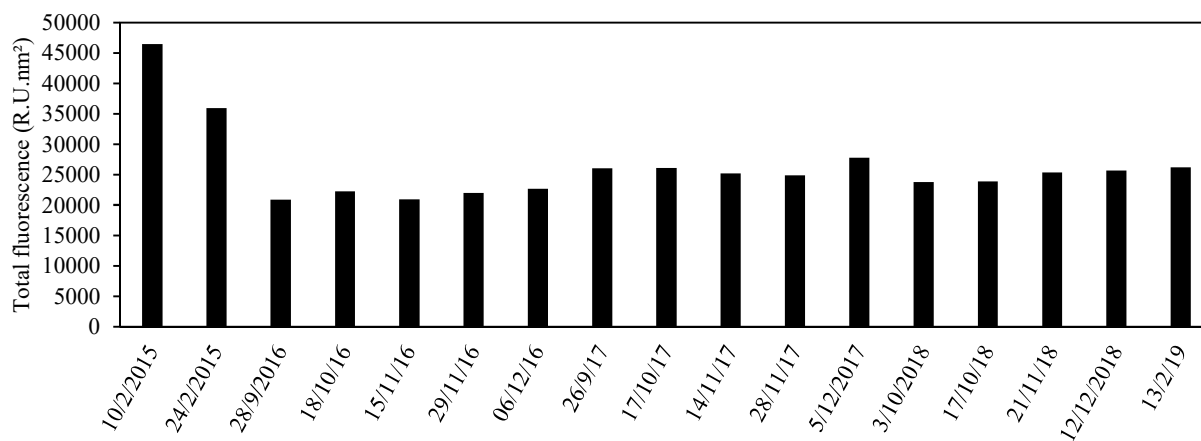


Annexe 19. OMPs removal after coupling (0.09 gO₃/gCOD + 10 mg/L PAC) compared to adsorption alone (10 mg/L).

Annexes



Annexe 20. Spectral fingerprints of the identified fluorescing components.



Annexe 21. Total fluorescence measured in the WWTP effluent for each sampling campaign.

Annexes

Annexe 22. Coefficient of determination (R^2) values for the regressions between the removal of different fluorescence indexes. $R^2 > 0.7$ are featured in a bold type.

Indice	α	α'	β	γ	δ	C1	C2	C3	C4	C5	C6	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	UV ₂₅₄
FT	0.89	0.97	0.94	0.35	0.76	0.28	0.72	0.93	0.95	0.90	0.87	0.20	0.50	0.81	0.90	0.98	0.89	0.91	0.78
α		0.84	0.95	0.28	0.57	0.20	0.51	0.83	0.93	0.99	0.66	0.20	0.48	0.62	0.86	0.87	0.99	0.70	0.79
α'			0.91	0.28	0.66	0.21	0.63	0.87	0.91	0.85	0.94	0.11	0.39	0.72	0.88	0.98	0.84	0.92	0.76
β				0.38	0.63	0.29	0.58	0.87	0.98	0.95	0.78	0.16	0.57	0.69	0.97	0.93	0.94	0.80	0.79
γ					0.44	0.79	0.40	0.42	0.44	0.30	0.25	0.14	0.86	0.42	0.45	0.33	0.27	0.29	0.18
δ						0.44	0.98	0.85	0.73	0.60	0.60	0.14	0.51	0.99	0.64	0.70	0.57	0.68	0.56
C1							0.38	0.39	0.36	0.20	0.16	0.10	0.70	0.40	0.34	0.24	0.19	0.20	0.24
C2								0.78	0.67	0.54	0.61	0.13	0.45	0.98	0.60	0.67	0.50	0.67	0.52
C3									0.93	0.85	0.75	0.15	0.55	0.87	0.83	0.88	0.83	0.86	0.76
C4										0.93	0.78	0.17	0.60	0.77	0.96	0.94	0.91	0.82	0.80
C5											0.69	0.21	0.49	0.65	0.85	0.88	0.99	0.74	0.78
C6												0.07	0.30	0.65	0.80	0.90	0.66	0.94	0.63
F1													0.34	0.15	0.14	0.14	0.22	0.13	0.06
F2														0.49	0.62	0.44	0.46	0.38	0.31
F3															0.68	0.76	0.62	0.73	0.60
F4																0.90	0.83	0.80	0.70
F5																	0.87	0.89	0.74
F6																		0.70	0.78
F7																			0.64

Annexes

Annexe 23. Coefficient of determination (R^2) values for the simple linear regressions between the removal of different fluorescence indexes and OMPs.

Molécule	FT	α	α'	β	γ	δ	C1	C2	C3	C4	C5	C6	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	UV
Acetaminophen					0.40		0.31						0.54	0.52						
Acetamiprid	0.75	0.84	0.63	0.79	0.73	0.73	0.93	0.61	0.78	0.78	0.83			0.79	0.71	0.68	0.64	0.84	0.53	0.59
Atenolol	0.45	0.45	0.55	0.51	0.29				0.31	0.46	0.42	0.56				0.59	0.55	0.43	0.44	
Azithromycin									0.60											
Benzotriazole				0.51										0.58		0.56				
Carbamazepine	0.61	0.60	0.64	0.73	0.50	0.34	0.28	0.31	0.52	0.68	0.58	0.61		0.59	0.37	0.81	0.65	0.57	0.55	0.36
Ciprofloxacin	0.76	0.70	0.71	0.79					0.62	0.70	0.76	0.58				0.80	0.77	0.72	0.64	
Citalopram									0.75											
Diclofenac	0.70	0.60	0.79	0.68	0.34	0.41		0.42	0.53	0.64	0.59	0.80		0.26	0.48	0.72	0.79	0.60	0.67	0.45
Diuron	0.38		0.53	0.27					0.28	0.27		0.64				0.31	0.46		0.53	
Erythromycin			0.25									0.33				0.23	0.26		0.26	
Hydrochlorothiazide													0.59							
Ibuprofen																				
Imidacloprid																				0.59
Ketoprofen					0.38		0.37							0.23						
Lorazepam	0.25	0.32	0.32	0.29						0.25	0.27	0.27				0.27	0.29	0.31		0.35
Naproxen	0.63	0.65	0.64	0.68	0.34	0.47	0.36	0.44	0.59	0.66	0.64	0.58		0.32	0.49	0.68	0.61	0.67	0.53	0.67
Norfloxacin	0.40		0.48						0.36				0.52				0.43		0.50	
Ofloxacin	0.67	0.56	0.76	0.64	0.30	0.34		0.31	0.54	0.61	0.58	0.76		0.32	0.38	0.65	0.75	0.56	0.68	0.34
Oxazepam	0.66	0.51	0.75	0.65		0.33		0.34	0.49	0.59	0.52	0.82		0.25	0.38	0.71	0.71	0.50	0.72	0.37
PFOS	0.49	0.54	0.53	0.55	0.41	0.35	0.44	0.31	0.50	0.58	0.49	0.36		0.36	0.36	0.54	0.53	0.52	0.32	0.62
Propranolol	0.47	0.29	0.54	0.45	0.47	0.34	0.24	0.33	0.43	0.44	0.31	0.62		0.39	0.35	0.54	0.52	0.28	0.57	
Roxithromycin	0.55	0.46	0.60	0.43		0.27			0.46	0.43	0.48	0.55			0.31	0.37	0.60	0.49	0.54	0.33
Sulfadiazine																0.33				
Sulfamethoxazole	0.27	0.23	0.26	0.35	0.51		0.27			0.34		0.31		0.51		0.48	0.29			
Tetracycline																				
Trimethoprim	0.28	0.30	0.34	0.37						0.32		0.33				0.47	0.36	0.28		
Average	0.71	0.61	0.76	0.74	0.42	0.39	0.27	0.37	0.58	0.71	0.60	0.75		0.49	0.43	0.81	0.76	0.59	0.68	0.43

Annexes

Annexe 24. Number of variables (n), coefficient of determination (R^2) and adjusted coefficient of determination (Adj. R^2) for the multiple linear regression of each micropollutant and for each methodology.

Methodology	Parlanti et al. (2002)		Goffin et al. (2018)	
Compound	n	Adj. R^2	n	Adj. R^2
Acetaminophen	2	0.56	3	0.65
Acetamiprid	1	0.82	1	0.92
Atenolol	1	0.52	3	0.67
Azithromycin	3	0.98	1	0.51
Benzotriazole	2	0.74	3	0.87
Carbamazepine	1	0.72	1	0.66
Ciprofloxacin	2	0.92	1	0.71
Citalopram	2	0.93	4	0.99
Diclofenac	1	0.77	1	0.78
Diuron	2	0.86	2	0.78
Erythromycin	1	0.20	1	0.28
Hydrochlorothiazide				
Ibuprofen	2	0.62		
Imidacloprid				
Ketoprofen	1	0.34	1	0.33
Lorazepam	2	0.53	2	0.40
Naproxen	1	0.65	1	0.63
Norfloxacin	4	0.80	1	0.54
Ofloxacin	2	0.78	1	0.75
Oxazepam	1	0.74	1	0.81
PFOS	1	0.52	1	0.55
Propranolol	3	0.77	1	0.60
Roxithromycin	3	0.72	1	0.52
Sulfadiazine	2	0.52	3	0.77
Sulfamethoxazole	1	0.48	3	0.61
Tetracycline				
Trimethoprim	1	0.32	2	0.53
Average	3	0.86	3	0.82