



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



Élimination de substances prioritaires et émergentes des eaux résiduaires urbaines par ozonation : évaluation technique, énergétique et environnementale

Rapport final du projet MICROPOLIS-PROCEDES

Juin 2017

Jean-Marc CHOUBERT, Ywann PENRU, Baptiste MATHON, Amélie GUILLON, Mar ESPERANZA, Clément CRETOLLIER, Lysiane DHERRET, Amandine DAVAL, Matthieu MASSON, Céline LAGARRIGUE, Cécile MIEGE, Marina COQUERY

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (AERMC) pour le soutien financier à ce projet.

Les auteurs remercient le Syndicat Intercommunal des Bouillides et l'exploitant de la station de Sophia-Antipolis (SUEZ Eau France) qui ont permis le bon déroulement des campagnes d'échantillonnage. Ils remercient également Aurélien Chartier (CG06) pour la relecture intégrale du document. Ils remercient les analystes d'Irstea-LAMA et de SUEZ (Cirsee) pour leurs contributions précieuses, dont C. Brosse, M. Arhror, L. Richard, S. Pelletant, P. Bados.

Enfin, les auteurs remercient les étudiants qui ont réalisé leur stage sur des points spécifiques du projet, dont C. Pelletier, E. Fierval, Z. Liu et S. Itier.

PREAMBULE

Le projet MICROPOLIS-PROCEDES a bénéficié de l'aide financière de l'agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse qui soutient cette action comme une acquisition de connaissances en tant qu'exemple de traitement complémentaire équipant une station de traitement des eaux usées. Coordonné par Irstea, et mené en partenariat étroit avec SUEZ, ce travail collaboratif s'est déroulé entre 2013 et 2016. Le projet a impliqué Irstea Lyon-Villeurbanne (C. Crétollier, B. Mathon, Z. Liu, C. Pelletier, L. Dherret, P. Bados, A. Daval, C. Brosse, M. Masson, J.M. Choubert, C. Miège, M. Coquery), SUEZ (Y. Penru, A. Guillon, L. Chireux, M. Esperanza, E. Fierval, S. Itier, S. Martin Ruel) et l'Agence de l'eau RMC (C. Lagarrigue).

REFERENCE DU DOCUMENT

Choubert J.M., Penru Y., Mathon B., Guillon A., Esperanza M., Crétollier C., Dherret L., Daval A., Masson M., Lagarrigue C., Miège C., Coquery M. (2017). Elimination de substances prioritaires et émergentes des eaux résiduaires urbaines par ozonation : évaluations technique, énergétique, environnementale. Rapport final du projet MICROPOLIS-PROCEDES. 167 p.

RESUME

La technologie de traitement complémentaire des eaux usées urbaines par ozonation se développe en France et en Suisse. La présente étude vise à déterminer les performances d'un réacteur d'ozonation vis-à-vis de l'élimination de substances prioritaires et émergentes. Il est implanté sur la STEU des Bouillides à Sophia-Antipolis, en aval du traitement du carbone et de la nitrification par biofiltration, et, en amont de biofiltres dénitrifiants. Douze campagnes d'échantillonnage ont été réalisées sur l'installation de Sophia-Antipolis à des doses d'ozone transférées spécifiques comprises entre 0,5 et 1,6 gO₃/gC. Au total, 23 métaux et 53 substances organiques ont été analysés (15 hormones, 7 pesticides, 26 pharmaceutiques et 5 métabolites) par des méthodes analytiques robustes et sensibles. Des expérimentations en réacteur séparé (30L) ont visé à définir 3 classes de réactivité de l'ozone avec les micropolluants étudiés (oxydation rapide, intermédiaire et lente).

Nous avons pu vérifier que les nitrites sont totalement éliminés par l'ozonation lorsqu'ils sont présents en sortie de traitement secondaire, et que la matière organique est bien transformée, sans conduire à une minéralisation. Nous avons mesuré une baisse importante des concentrations en micropolluants organiques, alors que les concentrations dissoutes en métaux restent stables. En sortie du traitement complémentaire, les concentrations en hormones sont inférieures à 10 ng/L, à l'exception du cortisol et de la cortisone. Pour les autres micropolluants organiques, les concentrations sont inférieures à 10 ng/L pour 23 substances, et sont parfois supérieures à 100 ng/L pour le kétoprofène, l'acide fénofibrique, l'oxazépam et l'aténolol.

Le traitement par ozonation de Sophia-Antipolis permet d'atteindre des rendements d'élimination élevés (70%, voire > 90%) des micropolluants organiques étudiés, y compris pour les micropolluants lentement oxydables comme le diuron ou l'imidaclopride. Le rendement d'élimination des micropolluants étudiés est fonction de la réactivité des micropolluants à l'ozone, de la dose d'ozone transférée et de la composition en nitrites et en carbone organique dissous de l'effluent appliqué. Pour atteindre un minimum de 80% d'élimination, la dose d'ozone spécifique corrigée par les nitrites est comprise entre 0,2-0,4 gO₃/gC (pour les micropolluants rapidement oxydables (comme le diclofénac, la carbamazépine, le sulfaméthoxazole et l'estrone), et, 0,8-0,9 gO₃/gC pour les micropolluants lentement oxydables (comme le diuron et l'imidaclopride). Les performances d'oxydation des micropolluants sont influencées par la présence de nitrites, et elles peuvent être pénalisées si la dose d'ozone appliquée ne prend pas en compte la demande en ozone des nitrites. Pour cela, un pilotage de l'ozonation par la mesure de la concentration en nitrites est donc essentiel dans l'effluent secondaire. Une alternative possible consiste en la mesure en ligne du rendement d'élimination de l'absorbance UV à 254 nm entre l'entrée et la sortie de l'ozonation. Enfin, nous avons montré que l'ozonation ne limitait pas la dénitrification située en aval, et que les biofiltres dénitrifiants avaient une faible contribution sur l'élimination des micropolluants.

L'étude énergétique a montré que la consommation électrique du traitement par ozonation représentait jusqu'à $\frac{1}{4}$ de la consommation électrique globale de la STEU. Elle est principalement due au fonctionnement du système de production d'air, du générateur d'ozone et du destructeur thermique, dont les consommations pourraient être diminuées. L'étude environnementale était basée sur les méthodes ReCiPe et USEtox[®] limitées à une trentaine de micropolluants. Les résultats montrent que l'ajout du traitement complémentaire sur la STEU de Sophia-Antipolis a un effet contrasté, avec des améliorations dues à la réduction des émissions directes de micropolluants. Mais ces gains sont compensés par les impacts générés par le fonctionnement (consommation électrique, méthanol). La prise en compte de facteurs de caractérisation des impacts des micropolluants suivis dans cette étude permettrait de déterminer plus précisément les impacts évités par le traitement complémentaire. En incluant l'amortissement des investissements sur 5 ou 10 ans, l'impact sur le prix de l'eau est au final compris entre 10 et 18 ct € HT /m³ (énergie, maintenance, entretien et amortissement des investissements).

MOTS-CLEFS

Ozonation, traitement des micropolluants, biofiltres dénitrifiants, rendements d'élimination, constantes cinétiques, sonde UV, énergie, analyse du cycle de vie (ACV).

TABLE DES MATIERES

1	Introduction	8
1.1	Contexte.....	8
1.2	Objectifs du projet	9
1.3	Rappels concernant l’ozonation	9
1.3.1	Propriétés physico-chimiques de l’ozone.....	9
1.3.2	Mécanismes d’action.....	10
1.3.3	Mise en œuvre à l’échelle industrielle	12
1.3.4	Résultats de projets antérieurs	13
2	Présentation de la station de Sophia-Antipolis et de l’échantillonnage.....	15
2.1	Présentation de l’installation.....	15
2.1.1	La station de traitement des eaux usées de Sophia-Antipolis	15
2.1.2	Le traitement complémentaire par ozonation	18
2.1.3	Les ouvrages et gros équipements.....	18
2.1.4	L’instrumentation.....	19
2.2	Echantillonnage	20
2.2.1	Présentation des points de prélèvements	20
2.2.2	Matériel d’échantillonnage	20
2.2.3	Doses d’ozone et campagnes d’échantillonnage	21
2.2.4	Blancs d’échantillonnage.....	24
3	Evolution des concentrations des polluants le long de la filière de traitement	25
3.1	Présentation des méthodes d’analyses physico-chimiques.....	25
3.1.1	Paramètres majeurs	25
3.1.2	Métaux.....	27
3.1.3	Pesticides, pharmaceutiques et métabolites	28
3.1.4	Hormones	30
3.2	Résultats des concentrations.....	32
3.2.1	Résultats des blancs d’échantillonnage.....	33

3.2.2	Concentrations des paramètres majeurs	33
3.2.3	Concentrations des métaux.....	40
3.2.4	Concentrations des pharmaceutiques et pesticides	58
3.2.5	Hormones	70
3.3	Conclusion partielle	76
4	Détermination de la réactivité à l’ozone des micropolluants étudiés	78
4.1	Expérimentations en pilote	78
4.2	Calculs des constantes cinétiques d’oxydation directe.....	79
4.3	Résultats de constante k_{O_3} et classification en groupes de réactivité	80
4.3.1	Groupe A - Rapide ($k_{O_3} > 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$).....	81
4.3.2	Groupe B - Intermédiaire ($10^3 < k_{O_3} < 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$).....	82
4.3.3	Groupe C - Lent ($k_{O_3} < 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$).....	82
5	Elimination des micropolluants	84
5.1	Méthodologie de calcul des Rendements R_w	84
5.2	Résultats de rendements d’élimination des micropolluants	87
5.2.1	Pour l’ensemble du traitement complémentaire.....	87
5.2.2	Pour l’ozonation	89
5.3	Influence de la dose d’ozone sur l’élimination par l’ozonation	92
5.3.1	Influence de la composition de l’effluent secondaire sur la dose d’ozone disponible pour l’élimination des micropolluants	92
5.3.2	Micropolluants proposés pour suivre les performances d’élimination de l’ozonation	94
5.3.3	Influence de la dose d’ozone et de la composition de l’effluent appliqué	95
5.4	Vers le pilotage de la performance de traitement de l’ozonation.....	99
5.4.1	Observations sur des périodes de temps de 3h	99
5.4.2	Observations sur des périodes de temps de 24h (STEP3 et STEP5)	101
5.5	Exemple d’adaptation des performances pour prendre en compte la sensibilité du milieu récepteur.....	107
5.5.1	Démarche	107
5.5.2	Application à l’effluent secondaire de la STEU de Sophia-Antipolis (amont de l’ozonation).....	108

5.5.3	Application à la sortie de l’ozonation et détermination des rendements minimum nécessaires	112
5.5.4	Cas des campagnes 24h et conséquences pour le pilotage de la dose d’ozone	113
5.6	Conclusion partielle	113
6	Contribution du biofiltre et influence de l’ozonation.....	115
6.1	Contribution des biofiltres dénitrifiants à l’élimination des micropolluants	115
6.1.1	Rendements d’élimination entrée/sortie.....	115
6.1.2	Zoom sur le devenir des micropolluants au sein des biofiltres dénitrifiants	117
6.2	Réflexion sur la localisation de l’ozonation dans la filière de traitement	121
7	Etude des performances énergétiques	123
7.1	Méthodologie	123
7.1.1	Appareils de mesure.....	123
7.1.2	Méthodologie de mesure	123
7.1.3	Postes étudiés sur le traitement complémentaire.....	124
7.2	Résultats	124
7.2.1	Consommation énergétique de la STEU.....	124
7.2.2	Focus sur l’ozonation.....	127
7.3	Conclusion partielle et impact sur le prix de l’eau	129
8	Performances environnementales - ACV	131
8.1	Méthodologie	131
8.1.1	En quoi consiste une analyse de cycle de vie ?	131
8.1.2	Méthodes de calcul d’impacts.....	132
8.1.3	Objectif et périmètre de l’étude ACV.....	135
8.1.4	Inventaire de cycle de vie (ICV)	135
8.2	Caractérisation des impacts de l’effluent secondaire	136
8.2.1	Caractérisation des impacts de l’effluent secondaire vis à vis des impacts totaux de la STEU (méthode ReciPe)	137
8.2.2	Caractérisation des micropolluants contribuant aux impacts d’écotoxicité et de toxicité humaine (méthode ReciPe)	138
8.2.3	Caractérisation des micropolluants contributeurs aux impacts d’écotoxicité et de toxicité humaine (méthode USEtox®)	138

8.2.4 Résultats : impacts et bénéfices de l'ajout du traitement complémentaire par ozonation.....	140
8.2.5 Evaluation avec la méthode USEtox®	143
8.2.6 Focus sur la qualité de l'effluent traité (méthode USEtox®).....	143
8.3 Conclusion partielle	146
9 Conclusion générale et perspectives	148
10 Références bibliographiques	149
11 Liste des abréviations et sigles	153
12 Liste des illustrations	155
Annexes.....	161
Annexe 1 : Doses d'ozone appliquées par campagne	
Annexe 2 : Micropolluants analysés	
Annexe 3 : Micropolluants étudiés dans les méthodes ACV Recipe et USEtox	

1 INTRODUCTION

1.1 Contexte

Dans les rejets de stations de traitement des eaux usées (STEU) domestiques, de nombreux micropolluants sont fréquemment présents à des concentrations de l'ordre $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, voire même jusqu'à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ comme l'ibuprofène, le sotalol, l'aténolol et la carbamazépine (Martin Ruel et al., 2010). Certains sont hydrophiles et peu biodégradables (ex. diuron, glyphosate, carbamazépine, sotalol, diclofénac), alors que d'autres micropolluants sont bien éliminés mais présents en concentrations élevées dans les eaux usées brutes (ex. paracétamol). D'autres micropolluants bien éliminés restent toutefois présents dans ces rejets, mais à de très faibles concentrations (quelques ng/L), comme certaines hormones, relevant cependant d'un caractère toxique avéré, même à ces faibles concentrations.

Dans ce contexte, plusieurs équipes de recherche ont étudié des solutions technologiques – viables en assainissement – en vue d'éliminer les micropolluants des rejets. Ainsi, des procédés basés sur l'adsorption ou l'oxydation chimique, seuls ou en combinaison, ont fait l'objet de plusieurs études. L'oxydation à l'ozone, aussi appelée "ozonation", est un procédé très prometteur pour les moyennes et grosses collectivités et a déjà été étudiée notamment dans le projet ARMISTIQ¹ (2010-2013). Les expérimentations menées à partir d'un pilote installé sur une station taille réelle ont montré que les deux tiers des micropolluants organiques quantifiés (parmi 49 analysés) étaient bien éliminés (> 70%). Parmi eux, certains médicaments, dont plusieurs antibiotiques et des bêtabloquants ont été très bien éliminés (> 90%). Cependant, d'autres micropolluants n'étaient que partiellement éliminés par l'ozonation en raison notamment d'une réactivité plus lente avec l'ozone. Ces premiers constats ont donc conduit à orienter les travaux de recherche vers l'optimisation des conditions de fonctionnement de l'ozonation en conditions réelles. En effet, il est apparu nécessaire de mieux comprendre la dynamique des performances d'élimination des micropolluants par l'ozonation, pour *in-fine* maîtriser, piloter, voire prédire ces performances dans un contexte où les aspects énergétiques et environnementaux doivent aussi être pris en compte.

La technologie de traitement des micropolluants par ozonation se développe fortement dans le domaine de l'assainissement, en Suisse et en Allemagne par exemple, mais également en France. Pour le bassin de l'AERMC, cette technologie a été implantée en 2012 sur la STEU des Bouillides à Sophia-Antipolis (06). Il s'agit de la première station de traitement des eaux usées française équipée d'un procédé de traitement complémentaire comportant des

¹ ARMISTIQ = Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (soutien ONEMA 2010-2013), coordonné par Irstea et réalisé avec l'université de Bordeaux et Suez-Environnement, <http://armistiq.irstea.fr/armistiq/>

garanties de traitement d'une sélection de substances prioritaires vis-à-vis du maître d'ouvrage. L'ozonation est suivie d'une étape de post-dénitrification par biofiltration avec ajout de méthanol.

1.2 Objectifs du projet

Le projet MICROPOLIS-PROCEDES (2013-2016) visait à améliorer les connaissances sur l'élimination de substances prioritaires et émergentes des effluents urbains par le procédé de traitement complémentaire par ozonation. L'objectif général du projet était de disposer d'une évaluation technique (performances d'élimination des micropolluants), énergétique et environnementale de cette filière de traitement unique en France, et, d'identifier les avantages de cette filière par rapport à la problématique des micropolluants. L'évaluation technique visait à déterminer, en conditions réelles, les performances d'élimination des micropolluants selon différentes conditions de fonctionnement telles que la dose d'ozone transférée, la composition de l'eau appliquée, ceci en vue de déterminer les dosages optimaux d'ozone en fonction d'objectifs ciblés de rendement d'élimination. Enfin, le projet visait également à étudier les perturbations de l'ozonation sur la biofiltration (post-dénitrification avec ajout de méthanol) située en aval, et le potentiel rôle de rétention des micropolluants de ce biofiltre.

Les expérimentations ont été réalisées durant 6 mois sur le traitement complémentaire de la STEU des Bouillides. Les échantillons ont été collectés au cours de 12 campagnes à différents points de la station, et les micropolluants ont été analysés à l'aide de techniques d'analyse de pointe pour rechercher 76 micropolluants organiques et inorganiques. Ces micropolluants ont été choisis d'après les études antérieures, ciblant notamment les substances fréquemment quantifiées dans les rejets de STEU secondaires. La démarche a été complétée par une analyse détaillée de la consommation énergétique et des impacts environnementaux (analyse du cycle de vie) du traitement complémentaire. En parallèle à l'étude sur la station, une étude en conditions contrôlées (pilote) a été menée afin d'améliorer la compréhension et la prédiction des processus d'élimination des polluants lors de l'ozonation.

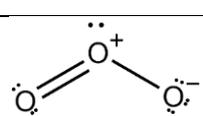
1.3 Rappels concernant l'ozonation

1.3.1 Propriétés physico-chimiques de l'ozone

L'ozone est une molécule composée de 3 atomes d'oxygène, dont le symbole est O₃. Elle est majoritairement présente sous forme gazeuse au-dessus de -110°C. A température ambiante, c'est un gaz bleu pâle (presqu'incolore), peu stable, avec une odeur piquante assez caractéristique. Electrophile, l'ozone dispose d'un potentiel standard d'oxydo-

réduction de 2,07 V, ce qui lui confère une capacité d'oxydation très forte et très rapide, en particulier avec des molécules à forte densité électronique (i.e. molécules aromatiques, colorants, phénols, amines ou molécules constituées de doubles liaisons, Von Gunten, 2003a). Aussi, l'ozone est fréquemment utilisé pour le traitement du goût ou de la couleur des effluents aqueux. L'ozone possède également une capacité puissante d'oxydation vis-à-vis des bactéries et virus, c'est pourquoi il est utilisé en désinfection (ex. eaux de consommation, eaux de piscines, voire assainissement). Enfin, l'ozone a une capacité d'oxydation induisant la précipitation de certains métaux (Mandel, 2010). Les propriétés physico-chimiques principales de l'ozone sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de l'ozone

 <p>Masse molaire : 48 g/mol Masse volumique à 0°C et 1 atm : 2,15 g.L⁻¹</p>	<p>Point d'ébullition : -110,5°C Solubilité dans l'eau à 20°C (à 0°C) : 1,19.10⁻² mol.L⁻¹ (2,20.10⁻²) Constante de Henry à 20 (à 0°C) : 100 atm.L.mol⁻¹ (35) Potentiel standard d'oxydo-réduction : 2,07 V</p>
--	--

1.3.2 Mécanismes d'action

Après transfert dans l'eau, l'ozone dissous réagit avec les polluants selon deux voies :

(a) **réaction directe** entre la molécule d'ozone et les polluants, soit par addition de l'ozone sur des liaisons insaturées, soit par attaque électrophile des molécules à forte densité électronique (ex. composés aromatiques comme le sotalol, le salbutamol, le diclofénac, la carbamazépine) possédant un substituant électrodonneur comme les groupements hydroxylés, aminés ou soufrés (Gottschalk et al., 2009).

Riches en doubles liaisons et noyaux aromatiques, certains micropolluants organiques étudiés sont sensibles aux mécanismes d'ozonation directe. Les constantes cinétiques réactionnelles avec l'ozone moléculaire (k_{O_3}) sont cependant diverses, comprises entre 1,0 et 1,0.10⁶ L.mol⁻¹.s⁻¹ (Hoigne & Bader, 1983), du fait des différences de structure chimique entre les molécules. A titre d'exemple, la metformine, composé aliphatique avec des substituants donneurs d'électrons, possède une réactivité faible avec l'ozone (k_{O_3} proche de 1 L.mol⁻¹.s⁻¹). Au contraire, le salbutamol possède une fonction phénol, et possède une forte réactivité avec l'ozone ($k_{O_3} > 10^3$ L.mol⁻¹.s⁻¹). Certains composés inorganiques tels que, Fe²⁺, Mn²⁺, NO₂⁻, CN⁻, H₂S/S²⁻, I⁻ et Br⁻, consomment très rapidement une partie de l'ozone disponible s'ils sont présents en concentrations élevées dans les effluents, ceci au détriment des micropolluants organiques à oxyder. Dans certaines conditions, cela peut conduire à la formation de bromates (BrO₃⁻).

(b) **voie indirecte**, consistant d'abord en la génération de radicaux hydroxyle (OH[•]) à partir des molécules d'eau. Cette espèce chimique, instable (i.e. possédant un électron non apparié), très oxydante du fait de son potentiel standard d'oxydo-réduction (2,80 V) et peu

sélective, réagit immédiatement après formation avec les composants disponibles d'un milieu réactionnel pour obtenir l'électron manquant.

Les constantes cinétiques de réaction avec les radicaux hydroxyles ($k_{OH\bullet}$) sont très élevées pour toutes les substances de l'étude (de l'ordre de $10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Certains composants des eaux usées (ex. carbonates ou hydrogénocarbonates, acides humiques) réagissent avec les radicaux hydroxyles (Gottschalk et al., 2009). La capacité d'une eau usée à consommer des radicaux hydroxyles est donc le facteur qui limite la voie d'ozonation indirecte.

En conséquence, on peut distinguer deux phases lors de l'ozonation des micropolluants dans une eau usée :

- d'abord une première phase, aussi dénommée IOD (demande instantanée en ozone), caractérisée par l'absence d'ozone dissous, au cours de laquelle l'ozone transféré est totalement consommé par les composants de l'eau usée (Hoigné et Bader, 1994 ; Buffle, 2005) et en particulier par les nitrites et par les micropolluants les plus rapidement oxydables ;
- puis une seconde phase, dénommée demande d'ozone à long-terme, où l'ozone dissous apparaît dans l'eau (transfert d'ozone supérieur à la demande conduisant à une accumulation et donc à l'apparition d'ozone dissous). L'Équation 1 prévoit l'oxydation des micropolluants (MP) et s'applique au niveau local. Elle traduit une cinétique réactionnelle d'ordre 2, impliquant la concentration en ozone et la constante cinétique de réaction des micropolluants avec l'ozone (k_{O_3}), ainsi que la constante cinétique de réaction associée aux radicaux hydroxyles ($k_{OH\bullet}$) :

$$-\frac{d[MP]}{dt} = \overbrace{k_{O_3} \cdot [O_3] \cdot [MP]}^{\text{Voie directe}} + \overbrace{k_{OH\bullet} \cdot [OH\bullet] \cdot [MP]}^{\text{Voie indirecte}} = (k_{O_3} + k_{OH\bullet} \cdot R_{ct}) \cdot [O_3] \cdot [MP] \quad \text{Équation 1}$$

avec [MP] la concentration en micropolluant à l'instant t ; k_{O_3} la constante cinétique d'ozonation directe ; $k_{OH\bullet}$ la constante cinétique d'ozonation indirecte ; $[O_3]$ la concentration d'ozone dissous à l'instant t ; $[OH\bullet]$ la concentration des radicaux hydroxyles à l'instant t ; R_{ct} le ratio entre l'exposition des radicaux hydroxyles et l'ozone $\frac{\int [OH\bullet] dt}{\int [O_3] dt}$ (Elovitz et al., 1999)

Sur site réel, les concentrations en ozone dissous sont généralement extrêmement faibles, la fourniture d'ozone est proche de la demande. De plus, l'oxydation à l'ozone n'est pas une oxydation complète jusqu'au stade CO_2 , et peut générer des sous-produits réactifs.

1.3.3 Mise en œuvre à l'échelle industrielle

L'ozonation s'intègre dans le périmètre d'une installation de traitement des eaux usées existante, mais elle requiert une formation adéquate du personnel d'exploitation qui est capable de faire fonctionner ce procédé (Abegglen et Siegrist, 2012).

L'ozone nécessite une production sur le lieu où il doit être appliqué, car il se décompose naturellement en oxygène et ne peut être stocké. L'ozone est produit "à la demande" par des décharges électriques de haute-tension, appliquées au sein de tubes comportant un diélectrique, et dans lesquels circule lentement un gaz comprimé contenant de l'oxygène, provenant soit d'un air sec, soit d'oxygène pur. Un circuit de refroidissement périphérique absorbe la chaleur produite lors des décharges. La température, la pression, le débit et la concentration en ozone du gaz injecté sont contrôlés. Pour une production à partir de l'air ambiant, la concentration en ozone en entrée du réacteur est généralement comprise entre 20 et 60 g O₃.m⁻³ dans les conditions normales de température et de pression (CNTP).

Riche en ozone, le gaz sortant du générateur est rapidement acheminé vers le fond de la tour d'ozonation, puis, injecté à l'aide de diffuseurs céramique à disques poreux de 10 à 20 cm de diamètre, créant des bulles de quelques millimètres qui créent une aire interfaciale très élevée. Les diffuseurs sont placés sous une hauteur d'eau comprise entre 4 et 7 m, et sont répartis pour couvrir une large zone de contact et distribuer l'ozone de manière optimale.

La colonne de contact gaz/liquide correspond au réacteur unitaire le plus classique pour l'ozonation en traitement de l'eau comprenant des polluants présents à de faibles concentrations. Le nombre de colonnes est fonction de la vitesse de réaction chimique visée, et nécessite une répartition du débit de gaz suivant l'avancement de la réaction. Une colonne de dégazage en aval est également nécessaire pour évacuer le gaz. Cet ensemble constitue la tour d'ozonation, qui est constituée d'un ou plusieurs compartiments successifs selon le nombre de colonnes de contact. L'admission de l'eau s'effectue en général en haut de colonne pour un fonctionnement à contre-courant gaz/liquide. Cette configuration permet d'appliquer une turbulence favorable au transfert de l'ozone vers la phase liquide, et de faire fonctionner l'installation avec une concentration en ozone dissous résiduel très faible, voire nulle. Les vitesses d'oxydation recherchées étant rapides, le temps de contact n'est pas le facteur limitant (10 à 15 minutes suffisent) ; le critère déterminant est bien la dose d'ozone transférée, avec des réactions compétitives limitées (ex. nitrites).

Les premiers réacteurs installés en traitement complémentaires ont été conçus selon un principe analogue à celui adopté pour l'ozonation d'eau potable, c'est-à-dire constitué d'une cascade de compartiments (chambre d'ozonation à plusieurs compartiments en série), peu larges ($L \gg l$) de manière à maximiser la répartition de l'ozone, et assez peu profonds. Récemment, une nouvelle configuration de réacteur est apparue, composée d'un (ou plusieurs) compartiment(s) aussi large que long ($L \sim l$), et relativement profond. Cette

dernière configuration nécessite une répartition adéquate des diffuseurs afin de distribuer l'ozone le mieux possible.

La tour d'ozonation est étanchéifiée pour que le gaz s'évacuant en partie supérieure de la tour d'ozonation soit évacué par des événements, et que l'ozone gazeux résiduel soit aspiré et envoyé dans un destructeur thermique (360 - 400°C) ou thermo-catalytique (60 - 80°C) convertissant l'ozone gazeux résiduel en oxygène. Ceci permet notamment de protéger le personnel d'exploitation², mais également de protéger les équipements environnant et de limiter les rejets vers l'atmosphère. L'ozone dissous résiduel éventuel peut aussi être éliminé par injection de sulfite de sodium ; mais, il est préférable de ne pas alourdir les contraintes d'exploitation en fonctionnant à faible dose d'ozone appliquée.

Au niveau de l'instrumentation, les concentrations en ozone gazeux en amont et en aval de la tour d'ozonation sont mesurables en ligne, par exemple par spectrométrie UV en phase gazeuse. Dans l'eau, on utilise la variation d'absorbance UV à 254 nm entre l'amont et l'aval, indicatrice de la disparition ou de la transformation des composés aromatiques et des composés insaturés (Yu et al., 2015). Le pilotage d'une installation d'ozonation sur ce critère est étudié dans ce projet.

1.3.4 Résultats de projets antérieurs

Des études antérieures ont montré que l'oxydation à l'ozone était un procédé prometteur en traitement complémentaire pour éliminer des substances pharmaceutiques et des pesticides contenus dans les effluents secondaires. En témoignent plusieurs études menées en France et en Suisse sur des stations pleine échelle ou des pilotes semi-industriels (projets AMPERES³, ARMISTIQ et Stratégie-Micropoll (Abegglen et Siegrist, 2012)). Les rendements d'élimination atteignent des valeurs supérieures à 70% pour de nombreuses substances (Hollender et al., 2009 ; Wert et al., 2009 ; Martin-Ruel et al., 2011 ; Soulier et al., 2011 ; Abegglen et Siegrist, 2012 ; Besnault et al., 2015). Pour une dose d'ozone d'environ 5 g O₃/m³ et un temps de contact d'environ 3 minutes, les résultats du projet ARMISTIQ ont montré que l'ozone seul permet d'éliminer à plus de 90%, 4 bêtabloquants (sotalol, propranolol, aténolol et métoprolol), 3 antibiotiques (sulfadiazine, triméthoprime et sulfaméthoxazole), ainsi que d'autres substances pharmaceutiques (carbamazépine et diclofénac) et un pesticide (diuron). D'autres molécules n'étaient cependant pas complètement éliminées par l'ozonation (R_w entre 70 et 90%), comme par exemple le diazépam, la roxithromycine et l'érythromycine. L'ozone seul n'est pas suffisant pour

² L'exposition à l'ozone doit être limitée pour l'homme à 200 µg.m⁻³ durant 8 heures (Rakness, 2005)

³ AMPERES (2006-2009) : Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles ; <http://projetamperes.cemagref.fr/index.html>

éliminer complètement l'AMPA et l'atrazine (<70%) qui sont connus pour être réfractaires à une dégradation par l'ozone moléculaire. Le projet AMPERES a également montré que certains micropolluants sont partiellement, voire mal éliminés, par l'ozonation comme par exemple l'aspirine (éliminée à moins de 30%), le nordiazépam, la caféine et la simazine (éliminés avec des rendements compris entre 30 et 70%).

Les projets existants ont montré que l'ozone n'a que peu d'effet sur l'élimination des métaux.

2 PRESENTATION DE LA STATION DE SOPHIA-ANTIPOLIS ET DE L'ECHANTILLONNAGE

2.1 Présentation de l'installation

2.1.1 La station de traitement des eaux usées de Sophia-Antipolis

La station de traitement des eaux usées (STEU) de Sophia-Antipolis (06) « Les Bouillides », du nom du cours d'eau dans lequel sont rejetées les eaux traitées, est une station compacte qui reçoit partie ou totalité des eaux résiduaires urbaines des communes de Valbonne, Biot, Roquefort les Pins, Opio, Mougins, Le Rouret et Villeneuve Loubet (Châteauneuf de Grasse en projet). Le maître d'ouvrage de la STEU est le *Syndicat pour la réhabilitation et l'extension de la STEU de Sophia-Antipolis*. L'exploitation est réalisée par SUEZ Eau France. La filière de traitement de la station est représentée sur la Figure 1.

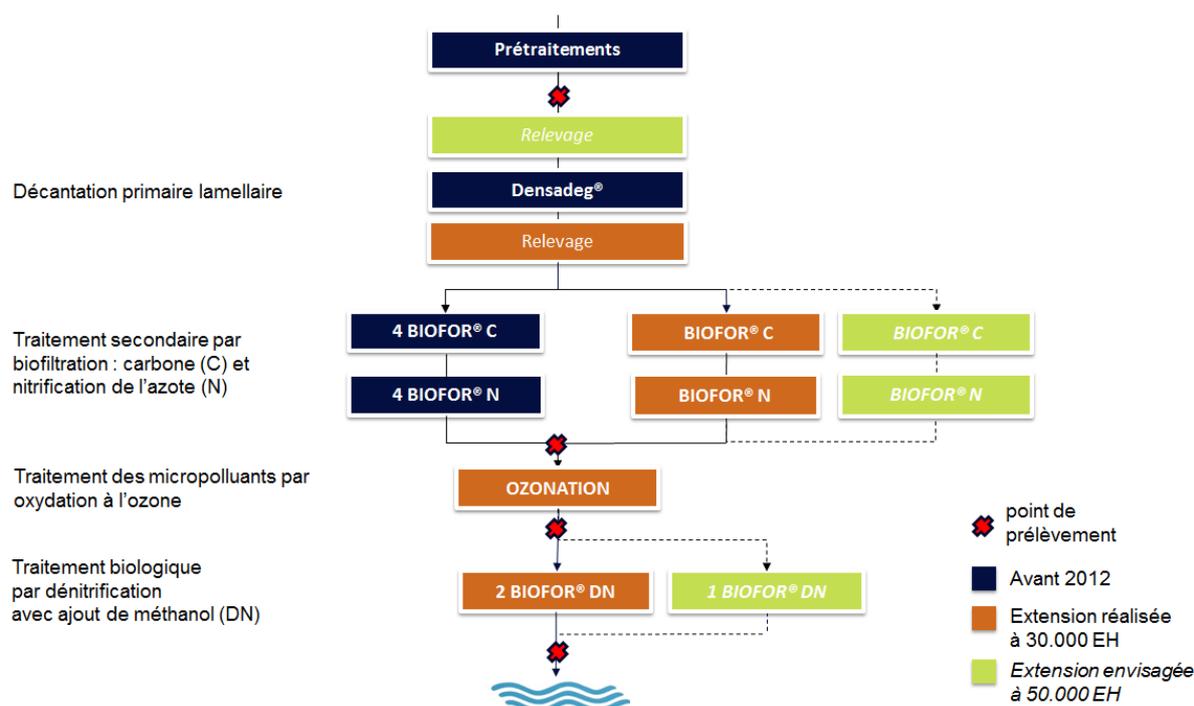


Figure 1 : Représentation schématique de la filière de traitement des eaux de la STEU de Sophia-Antipolis, et points de prélèvements (Extension à 30 000 EH réalisée en 2012 ; extension à 50 000 EH non réalisée à la date du projet)

La station de Sophia-Antipolis a été réhabilitée en 2012 pour augmenter sa capacité de traitement à 30 000 EH. Une extension à 50 000 EH est prévue dans les prochaines années. Dans sa configuration actuelle, la filière de traitement est composée d'un prétraitement (2 dégrilleurs de 12 mm, 2 ouvrages de déshuilage-dessable et 2 tamis de 3 mm), d'un traitement primaire physico-chimique par décantation lamellaire (2 Densadeg®) avec ajout

de chlorure ferrique pour la précipitation de la matière organique colloïdale et des phosphates.

Un traitement secondaire est ensuite effectué : 5 biofiltres assurent le traitement du carbone (Biofor® C), 5 autres biofiltres assurent le traitement de l'azote par nitrification (Biofor® N). Une extension de capacité de 30 000 EH à 50 000 EH est envisagée avec l'ajout d'un module de biofiltre par étape (1 C, 1 N).

Les travaux menés en 2012 ont inclus l'installation d'un traitement complémentaire par ozonation pour l'élimination de la bactériologie et des micropolluants, suivi d'un traitement par 2 biofiltres pour l'élimination des nitrates (Biofor® DN). Une injection de méthanol en entrée assure l'apport de matière organique nécessaire à la dénitrification. L'extension de capacité à 50 000 EH envisage l'ajout d'un module de biofiltre DN supplémentaire.

Les boues sont déshydratées mécaniquement (centrifugation), puis envoyées dans un centre de compostage.

Les caractéristiques globales de la STEU sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Filière de traitement des eaux de la STEU de Sophia-Antipolis suite à l'extension en 2012

Capacité de la station	30 000 EH
Charge organique (DBO ₅)	1792 kg/jour
Traitement primaire	Densadeg® (2) – Décantation physicochimique
Traitement secondaire	Biofiltration : 5 Biofor® C, 5 Biofor® N, 2 Biofor® DN
Traitement complémentaire	Générateur d'ozone + tour d'ozonation implanté entre les Biofiltres N et DN
Réseau de collecte	Séparatif, avec infiltration d'eau claire parasite
Nature effluent collecté	Mixte

L'analyse de l'ensemble des débits et des charges entrantes (Tableau 3) démontre qu'en 2015 :

- La charge hydraulique moyenne correspond à 69% du nominal (30 000 EH, arrêté préfectoral du 1er février 2016). Le percentile 95 (95^{ile}) de la charge hydraulique représente 103% de la charge hydraulique nominale ;
- La charge moyenne carbonée correspond à 80% du nominal (30 000 EH, arrêté préfectoral du 1er février 2016) et la charge moyenne azotée est de 89% du nominal. Le ratio moyen DBO₅/NTK est de 4,1 en moyenne et 4,5 au 95^{ile}.

Tableau 3 : Charges journalières mesurées en 2015 sur la STEU, et charges journalières nominales (Arrêté préfectoral du 1^{er} février 2016)

Charges journalières	Moyennes 2015	Valeurs nominales (30 000 EH)	% du nominal
DBO₅ (kg/j)	1430 (n : 41)	1 792	80
DCO (kg/j)	3 264 (n : 76)	4 250	77
NTK (kg/j)	348 (n : 42)	392	89
Débit (m ³ /j)	4 688 (n : 1095)	6 800	69

* arrêté préfectoral du 1^{er} février 2016

L'analyse de l'ensemble des données de composition des rejets de la STEU (Tableau 4) montre que la station est conforme à la réglementation, avec de très bons résultats (minimum de 80% de rendement atteint pour la DBO₅, limites de rejet toujours respectées pour les autres paramètres). Les concentrations en sortie illustrent un traitement poussé du carbone et de l'azote (nitrification/dénitrification) et une élimination importante des matières en suspension (MES).

Tableau 4 : Concentrations moyennes des paramètres majeurs en sortie de STEU mesurées en 2015 et valeurs réglementaires

	Concentrations moyennes sortie STEU en 2015 (n = 15)	Concentrations maximales*sortie STEU		Rendement d'élimination minimum* (%)	Nombre maximal d'échantillons non conformes	Concentration rédhitoires
			(j)			
MES	6,2 mg/l	10 mg/L	(j)	≥90 %	3	40 mg/L
DCO	32,4 mg/l	60 mg/L	(j)	≥75 %	3	120 mg/L
DBO₅	7,2 mg/L	10 mg/L	(j)	≥80 %	2	50 mg/L
NGL	8,1 mg/L	10 mg/L	(m.a.)	≥70 %		
NTK	4,2 mg/L	-		-		
N-NH₄⁺	2,9 mg/L	-		-		
N-NO₃⁻	4,1 mg/L	-		-		
N-NO₂⁻	0,7 mg/L	-		-		
P_{tot}	0,6 mg/L	2 mg/L	(m.a.)	≥80 %		
Escherichia Coli	***	-		3 unités Log**		

(j) : concentration journalière ; (m.a.) : concentration en moyenne annuelle

* arrêté préfectoral du 1^{er} février 2016. Concentrations journalières ou moyennes annuelles.

** moyenne géométrique annuelle pour une concentration en entrée > à 107 n/100mL

*** suivi démarré en 2016

2.1.2 Le traitement complémentaire par ozonation

Le traitement complémentaire est schématisé sur la Figure 2. L'ozonation a été insérée entre les biofiltres nitrifiants et dénitrifiants (Biofor DN). Il est quant à lui dimensionné pour la capacité finale de la station (à savoir 50 000 EH).

L'implantation d'un traitement complémentaire sur la STEU de Sophia-Antipolis réalisée en 2012 avait pour objectifs de mieux protéger le milieu récepteur et la ressource en eau potable de la ville d'Antibes, et de préserver le cadre naturel du bassin de Sophia-Antipolis. C'est la première installation en France à offrir des garanties d'élimination des micropolluants au maître d'ouvrage lors du contrat de construction. Celles-ci consistent à respecter des rendements d'élimination minimum (15 à 80%) ou des concentrations maximales (10 à 1000 ng/L) selon les micropolluants concernés (pesticides, métaux, composés organiques volatils, HAP, composés chlorés et alkylphénols).

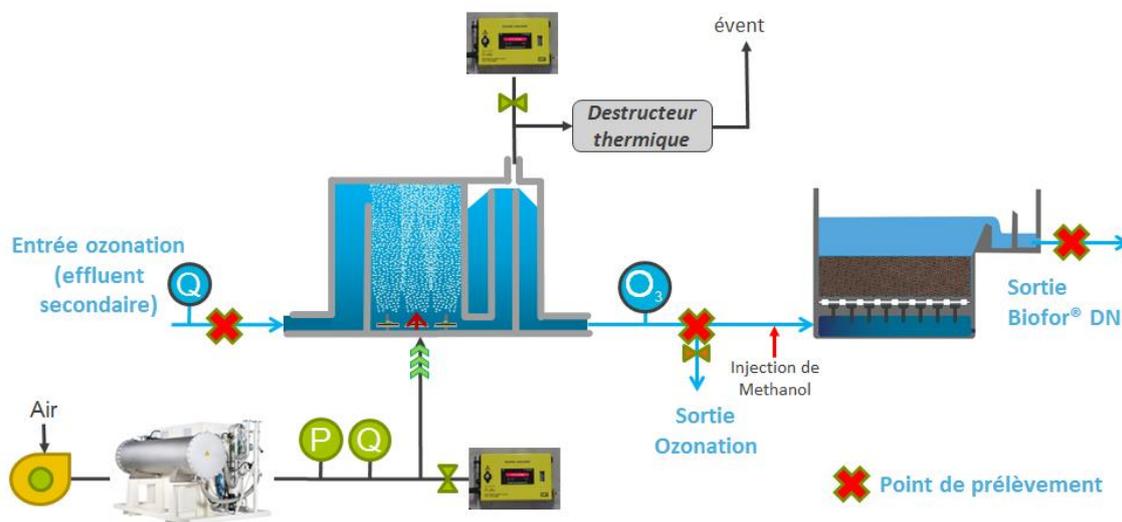


Figure 2 : Représentation schématique du traitement complémentaire de la station de Sophia-Antipolis, et points de prélèvements

2.1.3 Les ouvrages et gros équipements

Le traitement complémentaire est assuré par l'ozonation. La production d'ozone est réalisée par un générateur alimenté par de l'air (Ozonix[®] OZAT CFV-10). La capacité nominale de production maximale est de 4,65 kgO₃/h, calculée pour la situation de 50 000 EH. A ce jour, le débit de gaz est réglé sur 45 Nm³/h, soit 28% du débit d'air maximum. La puissance du générateur est modulée en fonction du débit d'eau appliqué pour maintenir une dose d'ozone transférée de 5 gO₃/m³.

Le réacteur d'ozonation (63 m³) est constitué d'un compartiment assurant le mélange de l'ozone gazeux dans l'eau. L'eau est amenée par le haut par pompage depuis le poste de

relèvement des eaux nitrifiées (sortie Biofor[®] N), puis s'écoule gravitairement. L'ozone gazeux est introduit dans le liquide par le bas par l'intermédiaire de 21 diffuseurs à disques poreux en céramique immergés sous une hauteur d'eau de 6 m. L'eau est ensuite envoyée dans un dégazeur statique (forte chute après surverse) pour éliminer les bulles de gaz et volatiliser le résiduel d'ozone dissous. Le temps de séjour hydraulique moyen de l'effluent est compris entre 13 et 15 min. Le ciel gazeux du contacteur est envoyé vers un destructeur thermique (360 à 400°C), afin d'éliminer le résiduel d'ozone présent dans le gaz rejeté à l'extérieur (évent).

L'étape d'ozonation est suivie par une étape de dénitrification par biofiltration pour compléter le traitement de l'azote (2 cellules de Biofor[®] DN). Chaque cellule comprend 0,3 m de cailloux et 3 m de biolite P4,5. Un ajout de méthanol (4,8 g méthanol / g NO₃), régulé à l'aide d'une sonde NO₃ plongée dans le poste de collecte des sorties des biofiltres nitrifiants, est réalisé à l'entrée du biofiltre.

2.1.4 L'instrumentation

L'ozonation est équipée de plusieurs instruments de mesure sur les lignes gaz et eau :

- La **ligne gaz** est équipé de deux analyseurs d'ozone (BMT, modèle 964 C), un en sortie du générateur d'ozone (entrée réacteur) et, un en sortie du réacteur d'ozonation avant destruction (Figure 3). En sortie de générateur d'ozone, la ligne gaz dispose d'un débitmètre et d'une mesure de pression (pour correction du débit mesuré et expression en Nm³/h). Ces mesures permettent de calculer les doses d'ozone appliquées et transférées ;
- La **ligne eau** est équipée d'une mesure de débit de l'effluent appliqué à l'ozonation (Endress-Hauser), et d'une sonde de mesure de l'ozone dissous (Hach Orbisphere C1100) installée en sortie du réacteur d'ozonation, avant le Biofor[®] DN et l'injection de méthanol.

En sortie des biofiltres dénitrifiants, une analyse UV des nitrates est installée (Hach-Lange, modèle Nitratax Plus SC).



Figure 3 : Photo de l'analyseur d'ozone gazeux (BMT 964 C)

2.2 Echantillonnage

Cette partie présente l'échantillonnage pour l'évaluation des performances entrée, point intermédiaire et sortie.

2.2.1 Présentation des points de prélèvements

Les points ayant fait l'objet de prélèvement d'eau sont présentés sur la Figure 2 (sauf entrée de STEU). Il s'agit de :

- l'entrée de l'ozonation, composée d'effluents issus des biofiltres nitrifiants ;
- la sortie de l'ozonation, avant l'injection de méthanol des biofiltres dénitrifiants ;
- la sortie de l'étape de dénitrification par biofiltration.

L'entrée de la STEU a été échantillonnée après l'étape de prétraitement (Figure 1).

2.2.2 Matériel d'échantillonnage

Pour les 10 campagnes de 3h, l'échantillonnage a été réalisé à débit constant en entrée, en sortie de l'ozonation et en sortie des biofiltres dénitrifiants, ceci à l'aide de matériel spécifique à l'analyse de micropolluants (Eymery et al., 2011). Trois pompes péristaltiques (Masterflex) équipées de tuyau en Téflon ont été installées. Des prélèvements individuels de 1 L d'eau étaient réalisés toutes les 6 minutes, et transférés dans des bonbonnes de 34 L en verre. Le contenu de ces bonbonnes était ensuite homogénéisé mécaniquement et réparti dans les différents flacons fournis par les laboratoires d'analyses.

Pour les 2 campagnes 24h, des échantillons moyens 24h proportionnels au débit ont été constitués aux trois points de prélèvements à l'aide d'un échantillonneur automatique

réfrigéré (Buhler 5010) équipé d'un bol à dépression en verre et d'un tuyau en Téflon. Des prélèvements individuels de 150 mL d'eau étaient réalisés toutes les 6 minutes, et transférés dans des flacons de 2 L en verre (changement de flacon tous les 10 prélèvements individuels). Les échantillons moyens proportionnels au débit ont été ensuite constitués manuellement, en fonction du débit horaire passant au point de prélèvement, dans une bonbonne en verre de 34 L. Le contenu de la bonbonne était ensuite homogénéisé mécaniquement et réparti dans les différents flacons fournis par les laboratoires d'analyses.

En entrée de la STEU, des échantillons moyens 24h proportionnels au débit ont été constitués à l'aide d'un échantillonneur automatique réfrigéré (Buhler 5010) au cours de 3 des 10 campagnes. La même procédure de nettoyage que pour les prélèvements sur le traitement complémentaire a été appliquée.

Tout le matériel utilisé était préalablement nettoyé en suivant une procédure utilisant du détergent alcalin, du neutralisant (eau acidifiée), de l'acétone ultrapure, puis un rinçage abondant avec de l'échantillon, tel que recommandé par AQUAREF (Eymery et al., 2012).

2.2.3 Doses d'ozone et campagnes d'échantillonnage

- Calculs des doses d'ozone

Le fonctionnement de l'ozonation est caractérisé par différents descripteurs, aussi appelés « doses d'ozone », dont les définitions sont présentées dans le [Tableau 5](#). Ces calculs impliquent différentes mesures de débit et de concentrations, réalisées sur les lignes eau et gaz, à chaque condition et à chaque campagne.

On distingue d'abord les valeurs appliquées (Équation 2) des valeurs transférées (Équation 3) exprimées par unité de volume ($\text{g O}_3/\text{m}^3$). On distingue aussi les valeurs volumiques exprimées des valeurs spécifiques exprimées en gO_3/gC (Équation 4). Cette dernière unité est indispensable pour comparer différentes campagnes sur une même installation soumise à des modifications du carbone organique (ex. infiltrations d'eau claire parasite, modifications du traitement en amont).

Les nitrites sont connus pour réagir rapidement en présence d'ozone ($k_{\text{O}_3} = 3,7 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et sont oxydés en nitrates à hauteur de 3,48 mg d'ozone pour par milligramme de nitrites oxydé. Aussi, en présence de nitrites en entrée de l'ozonation, il est donc indispensable de déduire l'ozone consommé par les nitrites. Ainsi, les doses d'ozone spécifique corrigées se calculent avec les Équation 5 et Équation 6. Par exemple, une concentration en nitrites d'1 mg N-NO₂/L consomme l'équivalent de la moitié à la totalité d'une dose d'ozone transférée de 7 et 3 gO_3/m^3 respectivement, laissant très peu d'ozone disponible pour réagir avec les micropolluants.

Tableau 5 : Différentes équations utilisées pour le calcul des doses d’ozone

Doses non-corrigées par la composition physico-chimique de l’effluent à traiter			
dose appliquée	$g\ O_3/m^3$	$= Q_g \times C_{g,in} / Q_{eff}$	Équation 2
dose transférée	$g\ O_3/m^3$	$= Q_g \times (C_{g,in} - C_{g,out}) / Q_{eff} - C_{diss}$	Équation 3
dose spécifique	gO_3/gC	$= \text{Dose transférée} / C_{COD, in}$	Équation 4
Doses CORRIGÉES par la composition en nitrites (NO₂⁻) de l’effluent à traiter			
<i>(ie dose disponible hors nitrites)</i>			
dose transférée	$g\ O_3/m^3$	$= \text{Dose transférée} - 3,48 \times (C_{NO_2^-, in} - C_{NO_2^-, out})$	Équation 5
dose spécifique	gO_3/gC	$= \text{Dose spécifique} - 3,48 \times (C_{NO_2^-, in} - C_{NO_2^-, out}) / C_{COD, in}$	Équation 6

Q_{eff} : débit d’effluent appliqué au réacteur d’ozonation (m^3/h) ; Q_g : débit de gaz⁴ en sortie de générateur d’ozone (Nm^3/h) ; $C_{g,in}$: concentration d’ozone en phase gaz en sortie de générateur d’ozone (gO_3/Nm^3) ; $C_{g,out}$: concentration d’ozone en phase gaz en sortie de réacteur avant destruction (gO_3/Nm^3) ; C_{diss} : concentration d’ozone dissous dans l’effluent du réacteur d’ozonation ; $C_{COD, in}$: Concentrations en carbone organique dissous dans l’effluent appliqué au réacteur d’ozonation ; $C_{NO_2^-, in}$: Concentrations en nitrites dans l’effluent appliqué au réacteur d’ozonation ; $C_{NO_2^-, out}$: Concentrations en nitrites dans l’effluent traité par l’ozonation

- Campagnes d’échantillonnage de 3 heures

Dix campagnes d’échantillonnage de 3 heures (3h) ont été menées sur le traitement complémentaire entre janvier et septembre 2015, par temps sec. Les prélèvements ont principalement porté sur les points du traitement complémentaire (Cf. [Figure 2](#), ie. Entrée/Sortie de l’ozonation, Sortie biofiltration DN). Avant chaque campagne, les conditions de fonctionnement étaient discutées avec l’exploitant, puis, appliquées pendant une durée de 30 minutes avant le début de l’échantillonnage. La régulation automatique de la production d’ozone était désarmée, afin d’appliquer différentes doses d’ozone en modifiant la puissance du générateur et le débit de gaz. Le débit d’effluent était fixé. L’étage de biofiltration subissait une étape de lavage avant chaque campagne d’échantillonnage.

Avant chaque campagne, les réglages ont été modifiés de manière à appliquer une large gamme de dose d’ozone. Les doses d’ozone transférées ont été comprises entre 3,4 et 12,7 gO_3/m^3 , soit des doses d’ozone spécifiques comprises entre 0,5 et 1,6 gO_3/gC . Le temps de séjour hydraulique a été compris entre 11 et 16 min. Le Tableau 6 présente **les conditions de fonctionnement étudiées et les codes campagnes** (informations utilisées dans la suite du document). En complément *l’Annexe 1* détaille les doses d’ozone appliquées et les caractéristiques physico-chimiques de l’effluent secondaire.

⁴ Il est nécessaire de connaître la pression et la température du gaz afin de pouvoir corriger la mesure faite par les débitmètres et exprimer le débit en Nm^3

Tableau 6 : Conditions opératoires appliquées pour chacun des 10 campagnes d'échantillonnage de 3h, et codes des campagnes associés

Code campagne	Points de prélèvements		Dose d'ozone transférée* (gO ₃ /m ³)		Dose d'ozone spécifique (gO ₃ /gC)		Débit moyen appliqué m ³ /h	Temps de séjour hydr. moyen (TSH) Min
	Entrée STEU	Entrée O3 Sortie O3 Sortie BF	Brute	Corrigée	Brute	Corrigée		
SE1-A		X	7,4	7,4	1,58	1,58	341	11
SE1-B		X	7,6	7,6	1,58	1,58	273	14
SE1-C	X	X	6,1	3,7	0,65	0,39	299	13
SE1-D		X	3,4	3,4	0,52	0,52	301	13
SE1-A		X	9,4	9,4	1,29	1,29	328	12
IR2-A	X**	X	6,4	6,0	0,58	0,54	298	13
IR2-B		X	11,0	10,6	1,30	1,25	281	13
IR4-A	X**	X	7,2	6,9	0,84	0,81	258	15
IR4-B		X	11,8	10,5	0,96	0,85	266	14
IR4-C		X	12,7	10,9	1,13	0,96	237	16

* débit de gaz compris entre 45 et 85 Nm³/h, puissance du générateur comprise entre 25 et 100% (calculs Tableau 6)

** ces points ont été échantillonnés 24h consécutifs

*** Lors de la campagne IR4-C, la qualité des eaux en entrée de l'ozonation a été volontairement dégradée afin d'étudier les performances de l'ozonation dans ces conditions

L'ozone dissous résiduel dans l'effluent sortant de l'ozonation (C_{diss}) a été négligeable (non-quantifié) pour la majorité des campagnes. Il a été quantifié à des valeurs comprises entre 0,12 et 0,40 gO₃/m³ aux doses d'ozone spécifiques supérieures à 1,3 gO₃/gC (campagnes SE1-A et B, IR-2B).

- Campagnes d'échantillonnage complémentaires de 24 heures

Deux campagnes d'échantillonnage d'une durée de 24 heures (24h) ont été réalisées, du 07 au 08 juillet 2015 (STEP3), et du 28 au 29 septembre 2015 (STEP5) aux mêmes points que pour l'échantillonnage de 3h, et proportionnellement au débit. Celles-ci permettent d'étudier les performances de l'ozonation en incluant les variations journalières des concentrations et donc les variations de la demande en ozone. Pour calculer la dose d'ozone appliquée, les équations du Tableau 5 ont été appliquées en utilisant les enregistrements des analyseurs d'ozone gaz et eau. Cela est d'autant plus intéressant que le traitement complémentaire de la STEU de Sophia-Antipolis connaît des fluctuations de charge

hydraulique assez importantes sur une période de 24h, de moins de 100 m³/h à plus de 400 m³/h. Cette fluctuation modifie par conséquent le temps de séjour hydraulique (TSH) dans le réacteur d'ozonation (8 à >35 min, 13 à 15 min en moyenne). La régulation de la production d'ozone au débit d'effluent appliqué et le transfert d'ozone toujours supérieur à 90% (93% en moyenne) conduisent à une dose d'ozone transférée toujours voisine de 5 gO₃/m³. Néanmoins, compte-tenu des modifications de la composition en nitrites et en COD en entrée de l'ozonation (ex. variations de temps de passage sur les biofiltres nitrifiants situés en amont, lavages, ...), la dose d'ozone réellement disponible (i.e. après oxydation des nitrites) est variable. Il conviendrait donc de mesurer les nitrites au cours d'une période de 24h, en amont et aval de l'ozonation, ceci pour calculer les doses d'ozone corrigées selon les Équation 5 et Équation 6.

- Campagnes d'échantillonnage dans le biofiltre

Les détails pour la biofiltration sont explicités dans le paragraphe 6.1.2.

2.2.4 Blancs d'échantillonnage

Nous avons vérifié que le matériel et les manipulations, associés aux étapes d'échantillonnage ne modifiaient pas les concentrations en micropolluants dans les échantillons. Pour cela, la procédure en 2 étapes décrite dans le guide AQUAREF (Eymery et al., 2012) a été appliquée. La première étape consiste à remplir une bonbonne propre en verre (34 L) par de l'eau prélevée en entrée de l'ozonation, puis, à transférer la moitié du volume par le système de prélèvement avec un débit similaire à celui du débit de prélèvement. La deuxième étape consiste à remplir une autre bonbonne en verre (34 L) par de l'eau d'Evian, puis de transférer la moitié du volume par le système de prélèvement avec un débit similaire à celui du débit de prélèvement. Lors de chaque étape, les échantillons avant/après passage le système de prélèvement sont envoyés aux laboratoires d'analyse. La modification de concentrations lors de la première étape consiste à évaluer l'absence d'adsorption lors de l'échantillonnage, et la deuxième étape consiste à évaluer l'absence de contamination par relargage des outils d'échantillonnage.

3 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES POLLUANTS LE LONG DE LA FILIERE DE TRAITEMENT

3.1 Présentation des méthodes d'analyses physico-chimiques

Les principaux paramètres majeurs classiquement utilisés pour étudier le fonctionnement des STEU ont été analysés : MES, formes de l'azote et du phosphore. Le COT et l'absorbance UV ont aussi été déterminés, soit par le laboratoire LAMA d'Irstea Lyon, soit par le laboratoire d'analyse L.E. LAB'EAU de SUEZ Eau France au Pecq (choix en fonction de l'équipe réalisant les campagnes d'échantillonnage sur le terrain).

Au total 23 métaux et 53 substances organiques ont été analysés. Les micropolluants organiques incluent 15 hormones, 7 pesticides, 26 pharmaceutiques (antibiotiques, antidépresseurs, bêtabloquants, anti-inflammatoires, antiépileptiques...) et 5 métabolites et/ou produits de dégradation (de pharmaceutiques et pesticides). Les détails des micropolluants recherchés sont présentés aux paragraphes 3.1.2 à 3.1.4, et repris en *Annexe 2*. Ces substances ont été choisies en fonction de leur occurrence dans les eaux traitées (Martin Ruel et al., 2011 ; Coquery et al., 2011), de leurs propriétés physico-chimiques (principalement des substances hydrophiles et non biodégradables), de leur toxicité et de la législation (certaines substances de la DCE ont été incluses), mais également de leur limite de quantification (LQ) et de la disponibilité d'une méthode analytique fiable. Les micropolluants analysés sont des substances chimiques fréquemment quantifiées dans les rejets de STEU secondaires.

Ces micropolluants ont été recherchés uniquement dans la phase dissoute d'échantillons prélevés en entrée et sortie de traitement complémentaire, compte-tenu des faibles concentrations en matières en suspension (MES) de ces échantillons (< 10 mg/L). Dans le cas des métaux, la fraction particulaire a aussi été analysée dans les eaux d'entrée de la STEU. Les analyses de micropolluants ont été réalisées au laboratoire LAMA d'Irstea Lyon (métaux, pharmaceutiques et pesticides) et le laboratoire d'analyse du CIRSEE (SUEZ) au Pecq (hormones). Les performances des méthodes mises en œuvre ont été établies en termes de limite de quantification, de rendement d'extraction, de répétabilité et reproductibilité.

3.1.1 Paramètres majeurs

Les paramètres majeurs ont été analysés à réception des échantillons. Les paramètres suivants ont été analysés sur les échantillons bruts : MES (matières en suspension), DCO_b (demande chimique en oxygène), COT (carbone organique total), NTK (azote Kjeldahl) et HCO₃⁻ (ions hydrogénocarbonates). Les autres paramètres ont été analysés sur les échantillons filtrés (seuil de coupure de 0,45 µm, excepté DCO_f : 0,7 µm) : DCO_f (demande

chimique en oxygène), COD (carbone organique dissous), Abs254 (absorbance à 254 nm), NH₄⁺ (ammonium), NO₃⁻ (nitrates), NO₂⁻ (nitrites) et PO₄³⁻ (orthophosphates).

Pour ces paramètres, les flacons utilisés étaient soit en plastique (2 L), soit en verre (pour COT, COD et Abs254).

Des méthodes normalisées ont été utilisées pour l'ensemble de ces paramètres. Pour chaque laboratoire, les méthodes d'analyse et les performances analytiques associées sont détaillées dans le Tableau 7.

Les contrôles qualités mis en place (autocontrôles, analyse de répliqués, participation régulière avec des essais interlaboratoires) ont permis de valider l'ensemble des concentrations des paramètres majeurs mesurés lors de cette étude. Les limites de quantification (LQ) ont été déterminées en suivant la norme NF T 90-210 (AFNOR, 2009). Pour le laboratoire LAMA d'Irstea Lyon, les incertitudes analytiques ont été déterminées en se basant sur la norme XP T 90-220 (AFNOR, 2003) en utilisant l'approche essais interlaboratoires. Elles sont données sous forme d'incertitudes élargies, k=2, c'est-à-dire qu'elle a été multipliée par 2 afin d'obtenir une incertitude à un niveau de confiance d'environ 95 %).

Tableau 7 : Méthodes d'analyses et performances analytiques (LQ, incertitudes) pour les paramètres majeurs. Les cases vertes et bleues font respectivement référence au laboratoire d'analyse L.E. LAB'EAU de SUEZ Eau France et au laboratoire LAMA d'Irstea Lyon. Deux incertitudes élargies sont données en fonction des types d'effluents (a : entrée STEU ; b : effluents secondaires et complémentaires).

Abrév. (Unité)	Laboratoire	Méthode	Référence	LQ	Incertitudes élargies (k=2) (%)
MES (mg/L)	SUEZ Eau France	filtration	NF EN 872	2	10
	Irstea				a : 18 / b : 26
DCO (mg O ₂ /L)	SUEZ Eau France	oxydation en tube fermé	ISO 15705	10	10-30
	Irstea	titrimétrie - indicateur ferroïne	NF T 90-101	20	a : 10 / b : 30
DBO₅ (mg O ₂ /L)	SUEZ Eau France	ensemencement avec dilution	NF EN 1899-1	3	20
	Irstea				a : 30 / b : 40
COT, COD (mg C/L)	SUEZ Eau France	oxydation persulfate	NF EN 1484	0,2	25
	Irstea	oxydation thermique			a : 24 / b : 24
Abs254 (/m)	SUEZ et Irstea	spectrophotométrie	-	-	-
NTK (mg N/L)	SUEZ Eau France	après minéralisation au sélénium	NF EN 25663	1	5 (40% de 1 à 2)
	Irstea				a : 6 / b : 18
HCO₃ (mg/L)	Irstea	titrimétrie	NF EN ISO 9963-1	30	a : 4 / b : 4
NH₄ (mg N/L)	SUEZ Eau France	colorimétrie automatisée	selon NFT90-015-2	0,2	15
	Irstea	chromatographie ionique ou entraînement vapeur	NF EN ISO 14911 ou NF T 90-015-1	0,02	a : 8 / b : 18
NO₃ (mg N/L)	SUEZ Eau France	colorimétrie automatisée	NF EN ISO 13395	0,3	15
	Irstea	chromatographie ionique	EN ISO 10304-1	0,45	a : 18 / b : 10
NO₂ (mg N/L)	SUEZ Eau France	colorimétrie automatisée	NF EN ISO 13395	0,3	15
	Irstea	chromatographie ionique	EN ISO 10304-1	0,06	a : 18 / b : 18
PO₄ (mg P/L)	SUEZ Eau France	colorimétrie automatisée	NF EN ISO 6878	0,2	15
	Irstea	chromatographie ionique	EN ISO 10304-1	0,25	a : 18 / b : 18

3.1.2 Métaux

Au total, 23 métaux ont été recherchés. Les flacons utilisés étaient en plastique de type polyéthylène (0,25 L ou 2 L). Des filtres de type PVDF (0,45 µm) ont été utilisés pour séparer les MES de la fraction dissoute ; les échantillons filtrés ont été conservés après acidification avec de l'acide nitrique Suprapur.

Les métaux présents dans la phase dissoute ont été analysés directement par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) selon la norme NF EN ISO 17294-2 (AFNOR, 2005). Le contrôle qualité était assuré par l'analyse d'étalons de contrôle (préparés avec des solutions mères indépendantes) et de matériaux de référence certifiés (TM 27-3, eau du lac Ontario, National Water Research Institute, Environment Canada) ; de plus, Irstea participe régulièrement aux essais inter-laboratoires AGLAE pour la mesure des métaux dans les eaux résiduaires. Pour les métaux présents dans la phase particulaire, les filtres PVDF ont tout d'abord été minéralisés par digestion micro-ondes à l'eau régale selon la norme ISO 15587-1 (AFNOR, 2002) puis analysés par ICP-MS. Les limites de quantification et les incertitudes de mesure sont présentées pour chaque élément dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Performances analytiques (LQ, incertitudes) pour les métaux en phase dissoute et particulaire

Paramètre	Dissous		Particulaire	
	LQ (µg/L)	Incertitude élargie (k=2) (%)	LQ (µg/L)	Incertitude élargie (k=2) (%)
Ag	0,010 à 0,20	60	0,10 à 0,50	25
Al	1,0 à 2,0	15	2,0	25
As	0,010 à 0,10	20	0,10	45
B	1,0 à 8,0	15	5,0	30
Ba	2,0	15	2,0	25
Cd	0,010	40	0,020	50
Co	0,010	15	0,050	35
Cr	0,010 à 0,020	15	0,050 à 0,10	40
Cu	0,050 à 0,50	15	0,10 à 0,50	25
Fe	0,50 à 2,0	15	0,50	25
Li	0,050	20	0,10	35
Mn	0,050 à 0,20	15	0,10 à 0,50	25
Mo	0,050 à 0,20	15	0,10 à 0,20	25
Ni	0,050 à 0,20	20	0,020 à 0,10	25
Pb	0,010	25	0,010	35
Rb	0,020	15	0,20	30
Sb	0,10 à 5,0	30	0,20 à 0,50	45
Se	0,20 à 0,50	40	0,10 à 0,50	50
Sn	0,20	20	0,20 à 1,0	35
Ti	0,10 à 0,20	20	0,20 à 2,0	35
U	0,010	20	0,10	20
V	0,050 à 0,20	45	2,0	35
Zn	0,10 à 0,50	15	0,20	25

Les limites de quantification de l'appareil ont été établies par analyse d'eau ultrapure dopée à la limite de quantification présumée comme préconisé dans la norme NF T 90-210 (AFNOR, 2009). Ces limites de quantification ont été vérifiées à chaque nouvelle analyse et ajustées le cas échéant.

Les incertitudes de mesure ont été établies selon la norme XP T 90-220 (AFNOR, 2003) en analysant en conditions de répétabilité et de reproductibilité plusieurs échantillons issus de matrices différentes et notamment des échantillons de sortie de STEU. Le résultat rendu pour chaque élément est adapté aux différents niveaux de concentration et correspond à l'incertitude élargie, c'est-à-dire qu'elle a été multipliée par 2 afin d'obtenir une incertitude à un niveau de confiance d'environ 95 %.

3.1.3 Pesticides, pharmaceutiques et métabolites

Au total, 38 substances, traceurs de contamination urbaine, ont été analysées à l'aide d'une méthode interne dénommée « Méthode multiurbains » : 7 pesticides, 26 pharmaceutiques et 5 métabolites (Tableau 9). Pour ces substances organiques, les flacons utilisés étaient en verre ambré. Une filtration sur filtre de type GF/F (0,7 µm, en fibre de verre) a été réalisée dès réception des échantillons ; les échantillons filtrés ont été extraits rapidement (< 12h) ou stockés congelés. La conservation des composés lors de la congélation a été testée sur une période d'un an et n'a pas révélé de perte significative (récupération > 90%).

Chaque échantillon (250 mL) a été acidifié à pH 5, puis dopé avec 22 traceurs analytiques deutérés, avant extraction sur phase solide (SPE). Après conditionnement des cartouches OASIS HLB (Waters, 6 mL, 500 mg), l'échantillon est percolé à un débit de 10 mL/min. Après une étape de rinçage à l'eau, les cartouches sont séchées sous azote, puis éluées avec 10 mL de méthanol. Les extraits obtenus sont évaporés à sec sous azote, puis le résidu est repris dans un mélange eau/acétonitrile (95/5, v/v).

L'analyse a été réalisée par chromatographie en phase liquide (UHPLC Nexera 2, Shimadzu) couplée à la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS, API4000, Sciex). La séparation chromatographique a été effectuée en phase inverse, sur une colonne de type C18 BEH Waters© (2,1 x 100 mm x 1,7 µm), précédée d'une pré-colonne de phase identique (2,1 x 5 mm x 1,7 µm). Le gradient d'élution a été effectué à l'aide d'eau et d'acétonitrile, additionnés chacun de 0,1% d'acide formique. L'acquisition MS/MS sur un triple quadripôle a été réalisée en ionisation positive.

Tableau 9 : Limites de quantification (LQ, ng/L) obtenues pour les 38 substances pharmaceutiques, pesticides et métabolites dans l'eau (phase dissoute)

Molécule	Famille*	LQ (ng/L) Entrée de STEU	LQ (ng/L) Effluents secondaires et complémentaires	
Atrazine	7 PESTICIDES	T	0,1-2	
Diméthoate		OP	0,1-2	
Diuron		P	0,1-4	
Imidaclopride		N	0,1-3	0,1-1
Isoproturon		P	0,05-2	
Pirimicarb		C	0,1-0,3	
Simazine		T	0,05-2	
Acébutolol	26 PHARMACEUTIQUES	BB	0,1-6	0,1-0,5
Acide fénofibrique		HP		0,1-1
Alprazolam		Anx	0,3-6	0,2-1
Amitriptylline		AD	15	0,1-4
Aténolol		BB	0,1-4	0,1-1
Carbamazépine		AE		0,1-0,5
Ciprofloxacine		AB		5
Clarithromycine		AB	0,1-8	0,1-2
Clindamycine		AB		0,1-2
Cyclophosphamide		AC	0,1-4	0,1-1
Diazépam		Anx		0,1-2
Diclofénac		AI		0,1-3
Erythromycine		AB		0,2-2
Fluoxétine		AD	20	1-4
Kétoprofène		AI		0,1-2
Métoprolol		BB		0,05-2
Métronidazole		AB	0,2-4	0,2-2
Nordiazépam		Anx		0,1-2
Ofloxacine		AB		1-4
Oxazepam		Anx		0,1-5
Propranolol		BB	0,1-8	0,1-2
Salbutamol		BD		0,2-2
Sotalol		BB	0,1-6	0,1-2
Sulfaméthoxazole		AB		0,2-2
Théophylline		AI	15	0,4-2
Triméthoprim		AB		0,05-1
Acétylsulfaméthoxazole	5 METABOLITES		0,1-2	
Carbamazépine 10,11 époxide			0,2-1	
Deséthylatrazine			0,1-5	
Déisopropylatrazine			0,1-2	
Norfluoxétine			35	2-7

* AB : antibiotique, AC : anticancéreux, AD : antidiabétique, AE : antiépileptique, AI : antiinflammatoire, Anx : anxiolytique, BB : bêtabloquant, BD : bronchodilatateur, C : carbamate, HP : hypolipémiant, N : néonicotinoïde, OP : organophosphoré, P : phénylamine, T : triazine.

Plusieurs contrôles qualité ont été mis en place pour assurer la fiabilité des résultats :

- Les 22 traceurs analytiques deutérés, ajoutés avant SPE, ont permis de vérifier la robustesse du protocole d'analyse et de se prémunir des effets matrices. Les concentrations mesurées ont été systématiquement corrigées par rapport au rendement d'extraction de ces traceurs ;
- Dans chaque série d'extraction/analyse : un blanc d'extraction (i.e., l'analyse d'un échantillon d'eau Évian) a été réalisé pour chaque série d'analyse. Il permet de vérifier l'absence de contamination pendant tout le processus d'extraction/analyse. Un échantillon réel dopé a été analysé afin de vérifier le rendement des traceurs deutérés ;
- Pendant chaque séquence d'analyse chromatographique, des blancs de phase mobile sont injectés régulièrement afin de s'assurer de l'absence de contamination croisée dans la chaîne UHPLC-MS/MS. Des solutions étalons de concentration connue (1 niveau haut et 1 niveau bas) ont été analysées tous les 5 échantillons, afin de vérifier l'absence de dérive du signal du spectromètre de masse ;
- Enfin, le laboratoire participe à des essais interlaboratoires (AGLAE, AQS-BW) pour vérifier sur la durée les performances du protocole d'analyse.

Les limites de quantification ont été déterminées à partir du premier point de gamme confirmé corrigé du rendement d'extraction. Ces LQ varient d'un échantillon à un autre et d'une campagne à une autre. Les gammes de LQ sont reportées dans le Tableau 9. Les incertitudes ont été évaluées à titre d'expert ; elles sont de l'ordre de 60% jusqu'à 5 fois la LQ, et de 30% au-delà.

3.1.4 Hormones

Les 15 hormones analysées sont les suivantes : estrone, 17α - et 17β -estradiols, 17α -éthynylestradiol, estriol, testostérone, progestérone, androstérone, androstènedione, levonorgestrel, noretisterone, cortisone, cortisol, dexaméthasone et épitestosterone. Elles ont été analysées par une méthodologie composée d'une extraction sur phase solide, d'une purification sur florisil et d'une analyse par UPLC-HRMS.

Les flacons utilisés étaient en verre ambré (1 L). Après filtration sur filtres en fibre de verre (0,7 μ m), les échantillons ont été extraits sur phase solide. 500 mL du filtrat ont été prélevés pour les eaux traitées secondaires ou complémentaires, et 250 mL pour les eaux d'entrée de STEU. Sept étalons internes sont ajoutés dans les échantillons afin de valider le bon déroulement des étapes de préparation ; une mise à pH 7 est faite par ajout d'acide chlorhydrique et/ou d'hydroxyde d'ammonium. Après le conditionnement des cartouches SPE de type StrataX (Phenomenex, 6 mL, 1 g), le dépôt de l'échantillon est réalisé à 10

mL/min. La cartouche est rincée avec un mélange eau/méthanol (95/5, v/v). Après séchage pendant 1 h sous flux d'azote, l'élution est réalisée avec 10 mL d'un mélange éthylacétate/méthanol (90/10, v/v). Les extraits sont reconcentrés à sec sous flux d'azote et repris dans 1,5 mL d'un mélange hexane/dichlorométhane (50/50, v/v) afin de réaliser une purification sur cartouche florisil (waters, 6 mL, 1g). Après conditionnement, l'échantillon est déposé sur la cartouche et l'élution est ensuite réalisée dans des tubes à essais avec un mélange acétone / dichlorométhane (75/25, v/v). Les extraits finaux sont ensuite évaporés à sec sous flux d'azote et repris dans un mélange eau/acétonitrile (80/20, v/v) pour analyse.

Les analyses ont été réalisées par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (UPLC-HRMS) sur un appareil de type orbitrap (QExactive, ThermoFisher). Deux acquisitions ont été réalisées en mode positif et négatif sur une source de type APCI, en réalisant une détection sur la masse exacte avec une résolution de 140 000. Le gradient UPLC est effectué avec l'eau et l'acétonitrile en phase inverse sur une colonne BEH C18 de 1,7 μm (2,1 X 100 mm). La quantification est effectuée par étalonnage interne, à l'aide de sept étalons internes et de gammes de calibration.

Pour la validation des séquences d'analyses, des blancs solvants et des contrôles qualité ont été analysés et aucun problème n'a été détecté pour les diverses séries. Les rendements sur les contrôles qualité sont compris entre 89% et 110%.

Afin de valider la méthodologie globale, des extractions ont été réalisées sur des échantillons dopés avec les 15 hormones ; les rendements obtenus sont compris entre 80% et 120% pour toutes les molécules et tous les types d'eaux, à l'exception de la dexaméthasone qui présente des rendements proches de 30%. L'étalonnage interne permet de corriger ces rendements d'extraction. Pour la cortisone et le cortisol, la quantification a été faite par étalonnage externe avec une correction en tenant compte des rendements d'extraction car leurs homologues deutérés, choisis initialement comme étalons internes, n'ont pas le même comportement lors de l'extraction. Le blanc d'extraction est systématiquement correct pour chaque série d'extraction.

Les limites de quantification présentées dans le [Tableau 10](#) ont été déterminées à partir d'extraction d'eaux dopées à 1 ng/L, des échantillons d'eaux réelles et des rendements d'extraction calculés sur les échantillons réels dopés.

Les incertitudes ont été calculées à partir des contrôles qualités et des échantillons réels dopés avec les 15 hormones, et dans des conditions très proches de la LQ. Elles sont comprises entre 25% et 35% selon les composés, et selon les types d'eau de l'étude où les concentrations sont proches de la LQ.

Tableau 10 : Limites de quantification des hormones en phase dissoute par type d'eau (ng/L)

	LQ (ng/L) entrée STEU	LQ (ng/L) effluents secondaires et complémentaires
estriol	0,2	0,1
17 β-estradiol	0,2	0,1
17 α-estradiol	0,2	0,1
17 α-éthinyloestradiol	0,2	0,1
estrone	0,2	0,1
cortisone	0,2	0,1
cortisol	0,2	0,1
testostérone	0,2	0,1
norethistérone	0,2	0,1
androstènedione	0,2	0,1
épitestostérone	0,2	0,1
lévonorgestrel	0,2	0,1
progestérone	0,2	0,1
androstérone	2	1
dexaméthasone	4	2

3.2 Résultats des concentrations

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des différentes campagnes de prélèvement sur site. Nous présentons, tout d'abord, l'évolution des concentrations des paramètres majeurs aux différents points de la STEU et au cours du temps, afin de définir les conditions normales de fonctionnement et de mettre en évidence les campagnes qui ont eu lieu en conditions dégradées. Nous décrivons ensuite les résultats obtenus pour les différentes familles de micropolluants étudiés (métaux, produits pharmaceutiques et pesticides, et hormones), en termes de fréquence de quantification et de concentrations en entrée de STEU et le long du procédé de traitement complémentaire. Les résultats sont ensuite étudiés en termes de variabilité des concentrations en fonction des campagnes de prélèvement, de la période de prélèvement (effet saisonnier) et de la qualité de l'effluent (notamment COD). Il est rappelé que les échantillons analysés sont issus de prélèvements moyens 3h.

Afin d'évaluer la représentativité des résultats obtenus dans cette étude, les concentrations mesurées en entrée de STEU et en entrée de l'ozonation sont comparées aux données de concentrations obtenues en France dans les projets suivants : AMPERES (6 STEU boues activées, 1 campagne chacune, n = 6, étudiées entre février et septembre 2007, éch. moy. 24h) ; ARMISTIQ (1 STEU boues activées - 4 campagnes, n = 4, novembre 2010 à décembre

2011, éch. moy. 24h) ; ECHIBIOTEB (5 STEU dont 3 boues activées, 1 biofiltration et 1 bioréacteur à membrane, 20 campagnes, n = 20, mai 2011 à juin 2013, éch. moy. 2h).

3.2.1 Résultats des blancs d'échantillonnage

Plusieurs échantillons d'eau d'Evian et d'eau d'entrée de l'ozonation avant et après passage dans le préleveur ont été analysés après filtration.

Ces analyses n'ont pas révélé de contamination ou de relargage dans le système pour les paramètres majeurs suivants : MES, DCO, NH₄, NO₃, NO₂, et PO₄ ; ni pour aucun des métaux, des pesticides, des hormones et de la plupart des molécules pharmaceutiques étudiés. Seuls deux échantillons de blancs préleveurs (eau d'Evian) montrent la présence de clarithromycine. Néanmoins cette contamination en clarithromycine (< 1 ng/L) reste proche de la LQ, et est négligeable par rapport aux concentrations mesurées (< 1% du signal en général, sauf pour les sorties de l'ozonation, où elle représente jusqu'à 20% du signal).

3.2.2 Concentrations des paramètres majeurs

La Figure 4 présente la moyenne et l'écart-type des concentrations en paramètres majeurs mesurées à l'entrée de la STEU. Trois prélèvements en entrée de STEU ont été réalisés, parmi lesquels 2 échantillons moyennés sur 24h (campagnes IR2-A et IR4-A) et un échantillon moyenné sur 3h (campagne SE1-C). Les variations pour les paramètres majeurs mesurées dans la fraction dissoute (DCOf, COD, Abs254, anions et cations) sont inférieures à 25%. Des variations plus importantes et supérieures à 30% (et jusqu'à 68%) sont observées pour les concentrations en MES, DCO sur la fraction brute, DBO₅ et COT. Ceci est principalement dû à la **concentration plus élevée en MES lors de la campagne IR4-A** (436 mg/L), comparé aux deux autres campagnes (388 et 130 mg/L), qui a conduit à une **augmentation des concentrations en carbone (DCOb, DBO₅, COT) dans la fraction particulaire**. Ce phénomène est moins visible pour l'azote où la variation des concentrations en NKJ reste inférieure à 20%. Les concentrations en paramètres majeurs mesurées en entrée de STEU lors des 3 campagnes sont comparables aux valeurs classiquement observées dans les eaux d'entrée de STEU.

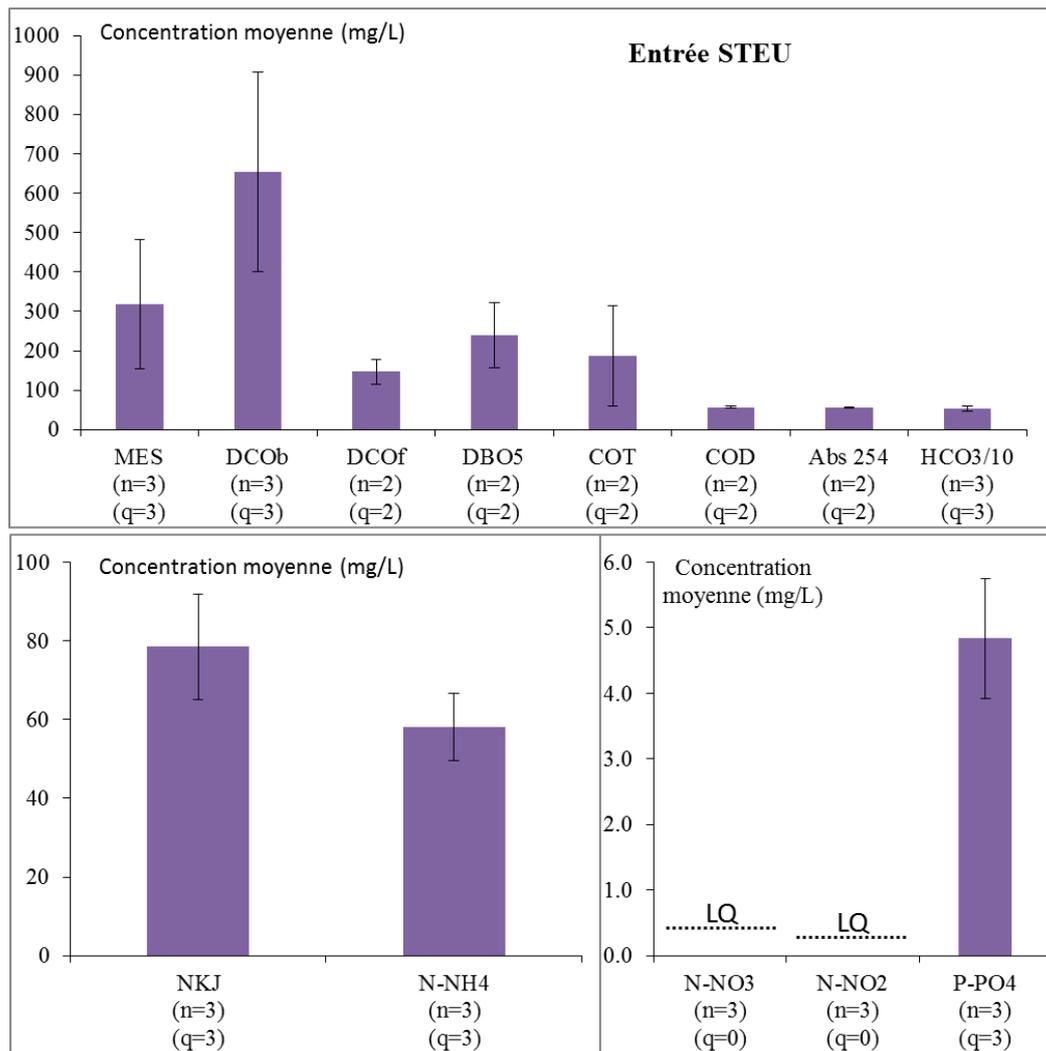


Figure 4 : Evolution des concentrations moyennes (et des écarts types associés quand n=3 ; et variations calculées par rapport à l'écart moyen quand n=2) pour les paramètres majeurs en entrée de STEU (n=nombre d'échantillons analysés ; q=nombre de données quantifiées)

La Figure 5 présente l'évolution des concentrations en paramètres majeurs de l'entrée de l'ozonation à la sortie des biofiltres dénitrifiants. Aucune évolution des concentrations en MES n'est clairement observée entre les différentes étapes de traitement. Si la concentration en MES était la plus élevée en entrée de STEU lors la campagne IR 4-A, les concentrations en MES mesurées lors de cette campagne aux 3 points de prélèvements sont inférieures aux moyennes calculées avec l'ensemble des campagnes. Les concentrations en MES mesurées à l'entrée de l'ozonation lors des campagnes SE1-D et SE3-A et en sortie des biofiltres dénitrifiants lors de la campagne SE1-D sont plus élevées que toutes les autres concentrations mesurées (Figure 6).

Les concentrations en DCO_b varient entre 10±4 et 43 mgO₂/L en entrée et sortie de l'ozonation (avec deux valeurs en entrée et sortie de l'ozonation inférieures à la LQ de 10 mgO₂/L) lors de la campagne SE1-C, et de 19 à 62 mgO₂/L en sortie des biofiltres

dénitrifiants. Il est difficile d'observer une évolution le long des traitements même si la concentration moyenne en DCO_b semble un peu plus faible en sortie de l'ozonation. En sortie des biofiltres dénitrifiants, la concentration en DCO_b mesurée lors de la campagne SE1-D est particulièrement élevée comparée aux autres concentrations (Figure 7). La même observation faite sur les MES suggère que cette **forte concentration en DCO peut être liée à un relargage de particules en sortie des biofiltres dénitrifiants lors de la campagne SE1-D.**

La variabilité des concentrations en DCO_f est faible pour l'entrée et la sortie de l'ozonation (<20%) et elle augmente fortement en sortie des biofiltres dénitrifiants. Ceci est dû à des concentrations en DCO_f élevées (>60 mgO₂/L) mesurées lors des deux premières campagnes IR2-A et IR2-B (DCO_b non déterminée pour ces deux échantillons). Cette augmentation de DCO_f en sortie des biofiltres dénitrifiants s'accompagne d'une augmentation des concentrations en COD (Figure 8). Les ratios entre les augmentations de DCO_f et COD (~3,8 et 5,9 mgO₂/mgC) suggèrent la **présence d'un résidu de méthanol (ratio de 4 mgO₂/mgC) en sortie des biofiltres dénitrifiants lors des campagnes IR2-A et IR2-B** (méthanol injecté en amont des biofiltres dénitrifiants).

Les concentrations en COT varient de 5,5 à 12,8 mgC/L en entrée de l'ozonation, de 5,7 à 13,7 mgC/L en sortie de l'ozonation et de 10,1 à 17,6 mgC/L en sortie des biofiltres dénitrifiants. Les concentrations en COD varient de 4,7 à 12,3 mgC/L en entrée de l'ozonation, de 5,9 à 11,7 mgC/L en sortie de l'ozonation et de 5,2 à 21,7 mgC/L en sortie des biofiltres dénitrifiants. Aucune évolution claire entre les points de prélèvement n'est observée, excepté pour le COD qui augmente lors des 2 premières campagnes IR2-A et IR2-B entre les sorties de l'ozonation et des biofiltres dénitrifiants (résidu de méthanol possible).

La teneur en COD des échantillons en entrée de l'ozonation permet de déterminer si l'échantillon est dilué par un apport d'eau extérieur (pluie, apport de la nappe phréatique...) ou pas. Sur les 10 prélèvements effectués, 2 ont été identifiés avec **un COD dilué (< 5 mg/L) ; ces 2 échantillons ont été prélevés lors des campagnes SE1-A et SE1-B en mars 2015.** Sept échantillons ont été identifiés avec un COD non dilué (> 7 mg/L) et un échantillon a été écarté de la comparaison car sa teneur en COD est de 6,5 mg/L ce qui ne permet pas de le placer dans une catégorie plutôt qu'une autre. Il s'agit de l'échantillon d'entrée de l'ozonation de la campagne SE1-D prélevé lui aussi en mars 2015.

L'absorbance à la longueur de 254 nm est principalement dû à la présence de composés organiques aromatiques (présence de carbone insaturé relié par des doubles liaisons) qui peuvent absorber le rayonnement UV à 254 nm. L'absorbance à 254 nm varie de 10,0 à 27,8 m⁻¹ en entrée de l'ozonation, de 4,4 à 17,9 m⁻¹ en sortie de l'ozonation et de 5,3 à 15,7 /m en sortie des biofiltres dénitrifiants. Le fait le plus marquant est la forte diminution de l'absorbance à 254 nm entre l'entrée et la sortie de l'ozonation (variations comprises entre -23% et -56% ; Figure 5). Ceci montre bien l'efficacité de l'ozone à oxyder la matière organique et principalement à oxyder les doubles liaisons C=C insaturées. **La matière organique est donc bien oxydée et transformée, mais l'oxydation ne semble pas conduire à**

une minéralisation totale de la matière organique car les concentrations en COD restent relativement stables entre l'entrée et la sortie l'ozonation (Figure 5). L'absorbance à 254 nm mesurée en sortie de l'ozonation et la sortie des biofiltres dénitrifiants sont comparables, ce qui suggère que la matière organique de l'eau apportée (avant injection de méthanol) est peu transformée dans les biofiltres dénitrifiants.

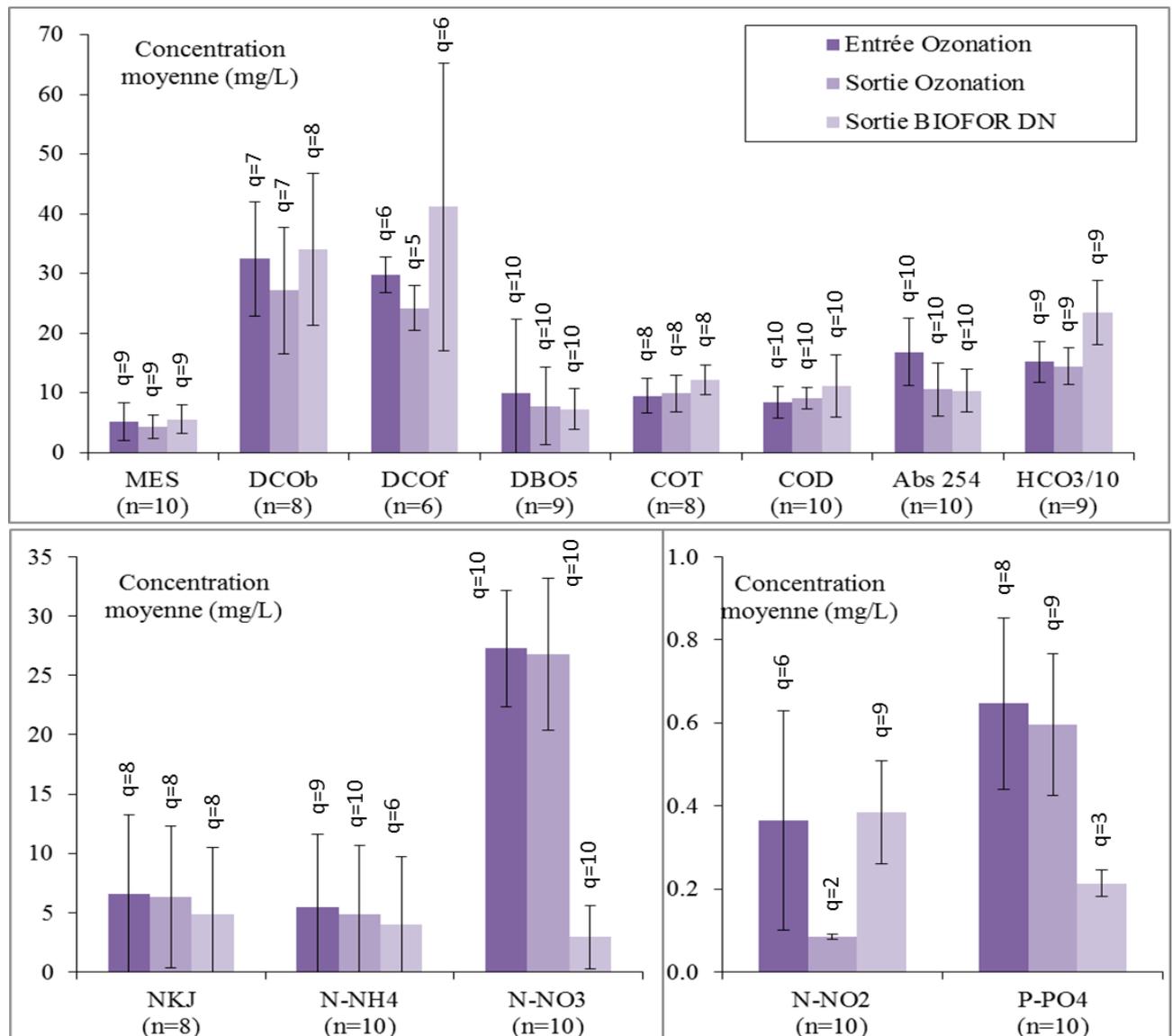


Figure 5 : Evolution des concentrations moyennes (et des écarts types associés quand $q \geq 3$; et variations calculées par rapport à l'écart moyen quand $q = 2$ pour les paramètres majeurs entre l'entrée de l'ozonation, la sortie de l'ozonation et la sortie des biofiltres dénitrifiants (n =nombre d'échantillons analysés ; q =nombre de données quantifiées)

La variabilité des concentrations en NKJ et NH_4 à chaque point de prélèvement est très importante (>90% ; Figure 5). Ceci est dû à une **très forte concentration en NTK et en NH_4**

en entrée de l'ozonation lors de la campagne IR4-C en juin 2015 (respectivement 20,6 et 19,2 mgN/L). Lors de cette campagne, la **qualité des eaux en entrée de l'ozonation avait été volontairement dégradée** afin d'observer l'efficacité du traitement par ozonation dans des eaux de mauvaise qualité. Les autres paramètres majeurs ne semblent pas avoir été impactés par cette dégradation de traitement. Ces fortes concentrations en NKJ et NH₄ persistent en sortie de l'ozonation et la sortie des biofiltres dénitrifiants. En excluant cette campagne exceptionnelle, les concentrations en NKJ semblent légèrement diminuer entre la sortie de l'ozonation (concentration moyenne de 4,5 mgN/L) et la sortie des biofiltres dénitrifiants (concentration moyenne de 3,0 mgN/L). Ceci est dû à la diminution des concentrations en NH₄ observée entre la sortie de l'ozonation (3,3 mgN/L en moyenne) et la sortie des biofiltres dénitrifiants (1,8 mgN/L en moyenne et concentrations en-dessous des LQ lors de 4 campagnes).

Les concentrations en NO₃ et HCO₃ sont peu variables (<25%) en entrée et sortie de l'ozonation et sont relativement constantes entre ces deux points de prélèvements. En sortie des biofiltres dénitrifiants, les concentrations en NO₃ diminuent très fortement (entre -67% et -98%) avec une forte augmentation des concentrations en HCO₃ (de 44% à +144%) (Figure 5). La **dénitrification dans les biofiltres dénitrifiants est plus ou moins poussée** comme l'indique la forte variabilité des concentrations en NO₃ à la sortie des biofiltres dénitrifiants (RSD 90%) et des concentrations mesurées comprises entre 0,6 et 7,9 mgN/L. Le même comportement est observé pour les phosphates dont les concentrations diminuent fortement en sortie des biofiltres dénitrifiants avec une quantification pour seulement 3 des 10 échantillons (Figure 5).

Enfin, la variabilité des concentrations en NO₂ à l'entrée de l'ozonation est importante (RSD 72%) pour les 6 échantillons dans lesquels les nitrites sont quantifiés. Les concentrations en NO₂ les plus élevées à l'entrée de l'ozonation (entre 0,4 et 0,7 gN/L) ont été mesurées lors des campagnes SE1-D, IR4-B et IR4-C (Figure 9). Ces concentrations diminuent fortement en sortie de l'ozonation où les nitrites ont été quantifiés dans seulement 2 échantillons lors des campagnes IR4-B (0,09 mgN/L) et IR4-C (0,08 mgN/L). Cette diminution montre bien **la forte réactivité de l'ozone vis-à-vis de l'ion nitrite**. En sortie des biofiltres dénitrifiants, les concentrations en NO₂ augmentent. En effet, les nitrites sont quantifiés dans 9 des 10 échantillons prélevés avec des concentrations comprises entre 0,22 et 0,60 mgN/L (Figure 9). La concentration moyenne en sortie des biofiltres dénitrifiants est similaire à celle en entrée de l'ozonation. La production de nitrites dans les biofiltres dénitrifiants sera abordée dans le paragraphe 6.2.

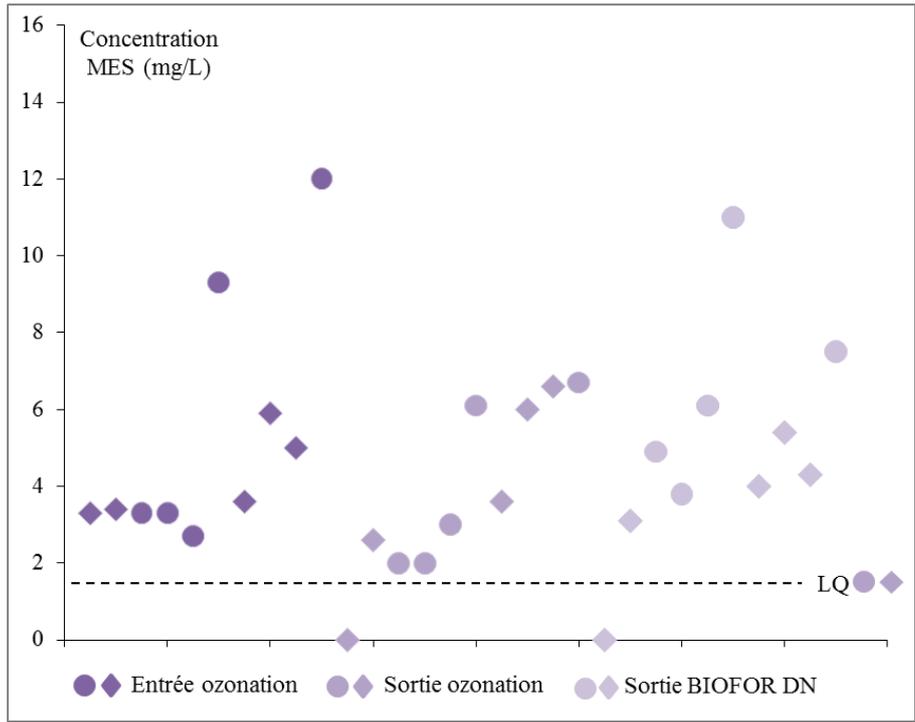


Figure 6 : Concentrations en MES en entrée de l’ozonation, sortie de l’ozonation et la sortie des biofiltres dénitrifiants (Axe des abscisses : classement par échantillon prélevé ; losanges : analyses Irstea ; ronds : analyses CIRSEE ; les points situés sur l’axe des abscisses représentent des concentrations inférieures à la LQ)

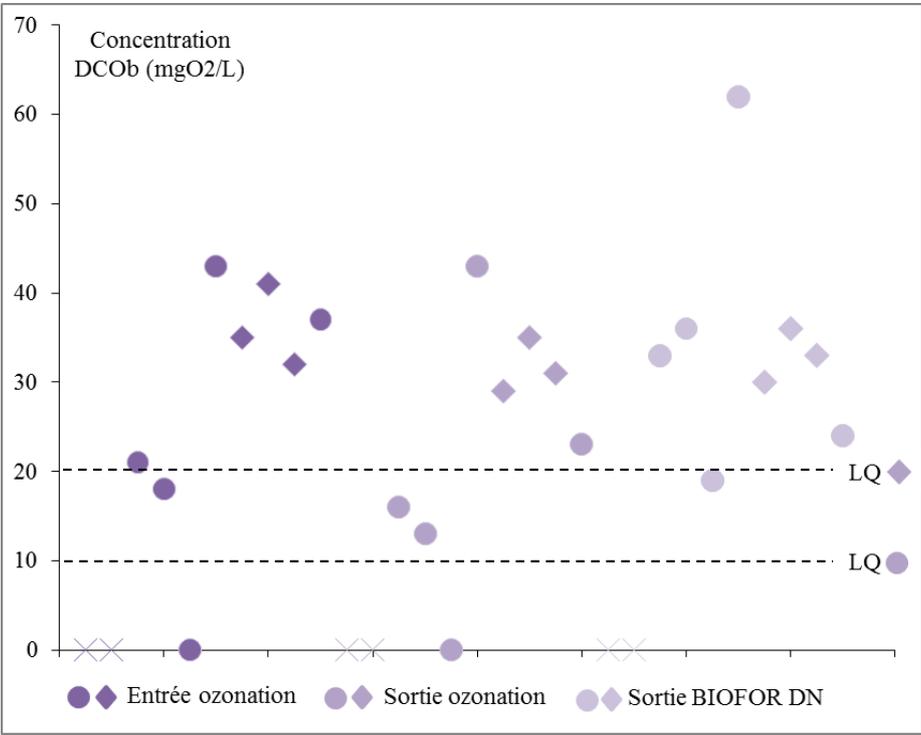


Figure 7 : Concentrations en DCO brute en entrée de l’ozonation, sortie de l’ozonation et sortie biofiltres dénitrifiants (Axe des abscisses : classement par échantillon prélevé ; losanges : analyses Irstea ; ronds : analyses CIRSEE ; croix : concentrations non déterminées ; les points situés sur l’axe des abscisses représentent des concentrations inférieures à la LQ)

3.2.3 Concentrations des métaux

■ Fréquences de quantification

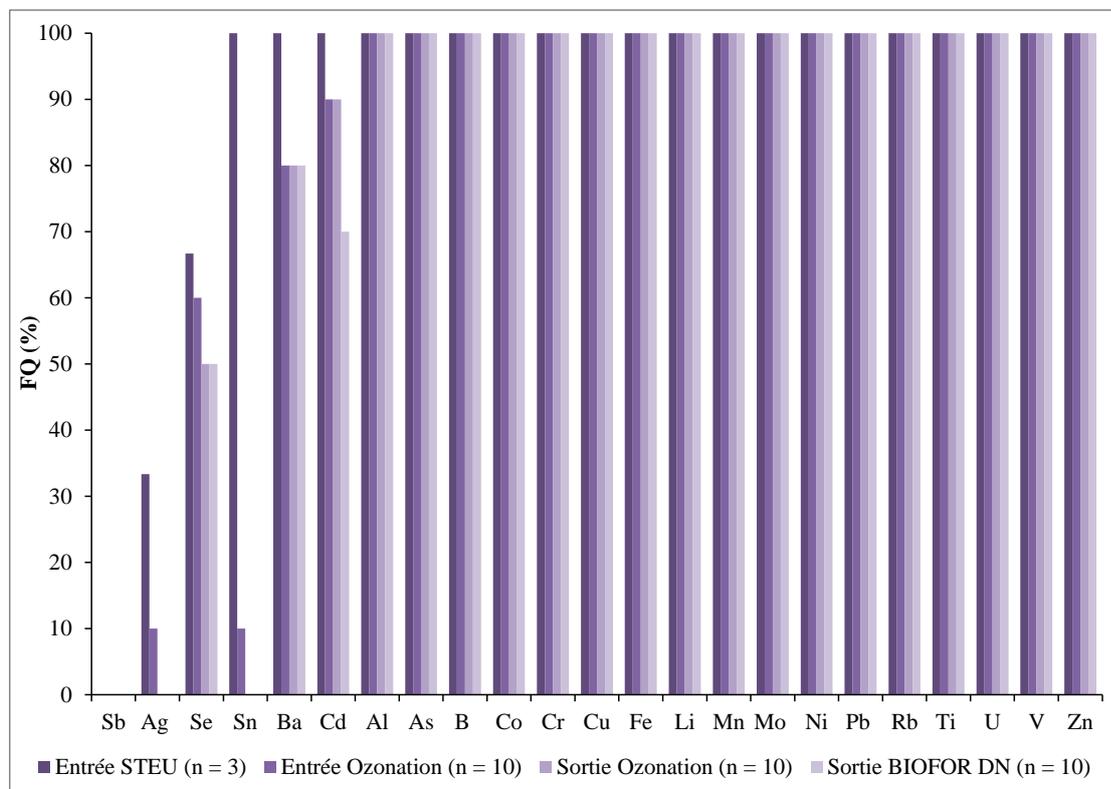


Figure 10 : Fréquence de quantification des métaux dissous dans les échantillons en entrée STEU, entrée de l’ozonation, sortie de l’ozonation et sortie biofiltres dénitrifiants. (Axe des abscisses : classement par FQ croissante en entrée de STEU, et par ordre alphabétique)

La Figure 10 présente les fréquences de quantification des 23 métaux dans les différents types d’échantillons dissous. La technique d’analyse par ICP-MS étant très sensible (dosage à partir de quelques ng/L selon les éléments), elle permet d’analyser un maximum d’éléments à de faibles concentrations. Sur la totalité des échantillons dissous analysés, 17 éléments ont été quantifiés à 100 % dans tous les échantillons. Deux éléments, Ba et Cd ont aussi été quantifiés à 100 % en entrée de STEU, puis entre 70 % et 90 % dans les autres échantillons le long de la filière de traitement.

Les éléments quantifiés à une fréquence moindre sont Ag, Se et Sn. Ils ne seront pas étudiés par la suite pour les raisons suivantes :

- Sn est toujours quantifié en entrée de STEU mais pas ou rarement dans les autres échantillons ;
- Ag a été quantifié une seule fois en entrée de STEU à une concentration très proche de la limite de quantification mais n’a pas été retrouvé dans les autres échantillons ;

- Se a été quantifié entre 50 % et 70 % dans les échantillons à des concentrations très proches des limites de quantification (plage de concentration de 0,23 à 0,53 µg/L pour une LQ à 0,20 µg/L).

Enfin, Sb n'a jamais été quantifié dans les échantillons.

Sur les 23 métaux analysés en phase dissoute initialement, 19 sont donc retenus pour la suite de cette étude. Il s'agit de Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Ti, U, V et Zn.

- Concentrations aux différents points de la STEU

En entrée de STEU

Trois prélèvements en entrée de STEU ont été réalisés, parmi lesquels 2 échantillons moyennés sur 24h (campagnes IR2-A et IR4-A) et un échantillon moyenné sur 3h (campagne SE1-C). Pour les métaux, les fractions dissoute et particulaire ont été analysées. Les résultats sont représentés en Figure 11 et montrent un profil de répartition entre phase dissoute et phase particulaire similaire entre ces trois échantillons pour tous les métaux, sauf Mo qui a été quantifié uniquement en dissous dans les campagnes IR2-A et SE1-C, alors qu'il a été quantifié en dissous et en particulaire dans la campagne IR4-A. Les concentrations retrouvées pour certains métaux dans l'échantillon SE1-C sont néanmoins assez différentes de celles des échantillons IR2-A et IR4-A : B et V ont des concentrations environ 2 fois plus élevées dans cet échantillon ; au contraire, les concentrations de Ni, Zn et Fe sont 2 fois plus faibles et celles de Cr, Pb et Al sont 3 fois plus faibles.

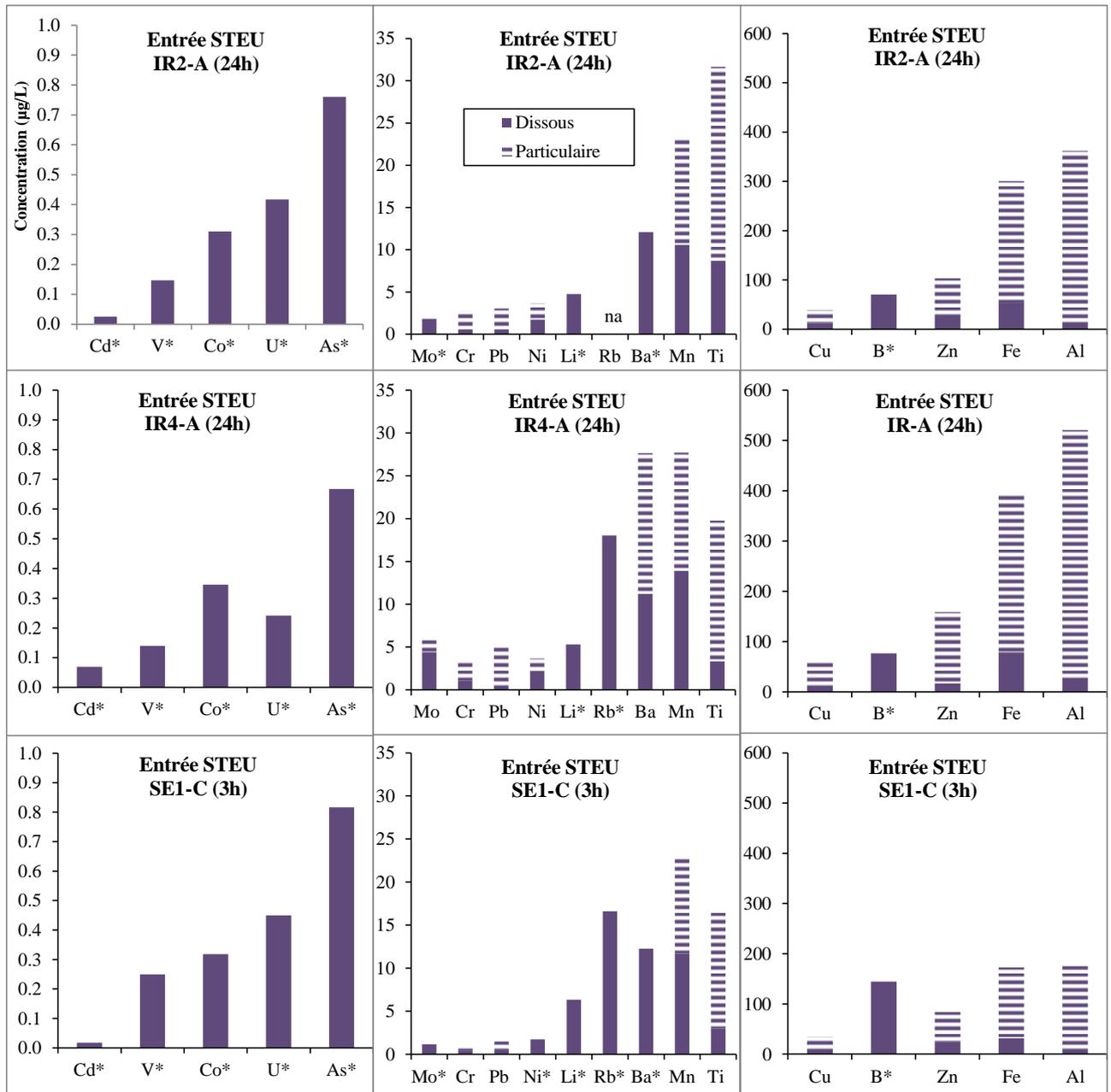


Figure 11 : Concentration ($\mu\text{g/L}$) en métaux dissous et particulaire en entrée STEU ($n=3$). (Axe des abscisses : classement par concentration totale croissante avec IR2-A comme référence ; na = non analysé ; * = particulaire < LQ)

Le pourcentage de fraction dissoute (f_{diss}) a également été calculé lorsque la concentration en métaux a été quantifiée dans les fractions dissoute et particulaire. La Figure 12 représente le pourcentage de fraction dissoute moyen calculé pour 12 métaux. La plupart de ces métaux, à l'exception de Ba, Mn, Mo et Ni, sont majoritairement présents en phase particulaire ($f_{\text{diss}} < 30\%$) du fait de la concentration élevée en MES ($>150\text{ mg/L}$), en accord avec les résultats obtenus dans le projet AMPERES (Coquery *et al.*, 2011). La répartition dissous / particulaire entre les 3 échantillons d'entrée de STEU est généralement comparable pour tous les métaux étudiés. Toutefois, l'échantillon de la campagne IR4-A

présente un pourcentage de fraction dissoute 2 à 3 fois plus faible pour certains éléments comme Cu, Pb et Zn. Cet échantillon a un taux de MES plus élevé que les 2 autres : 410 mg/L contre 340 et 150 mg/L respectivement pour les entrées STEU des campagnes IR2-A et SE1-C. Ces 3 éléments sont connus pour leur forte affinité pour les particules, c'est pourquoi ils sont moins retrouvés en phase dissoute dans cet échantillon (f_{diss} comprise entre 10 et 20 % contre 20 – 30 % pour les 2 autres échantillons). De plus, le pourcentage de fraction dissoute obtenu pour les 3 échantillons d'entrée de STEU en Cr est compris entre 22 et 56 %. L'explication vient également de la différence de répartition entre dissous et particulaire entre les 3 échantillons étudiés : Cr est présent à 56 % sous forme dissoute dans l'échantillon de la campagne SE1-C (dont le taux de MES est le plus faible), alors que la fraction dissoute ne représente que 22 et 31 % respectivement pour les échantillons des campagnes IR2-A et IR4-A.

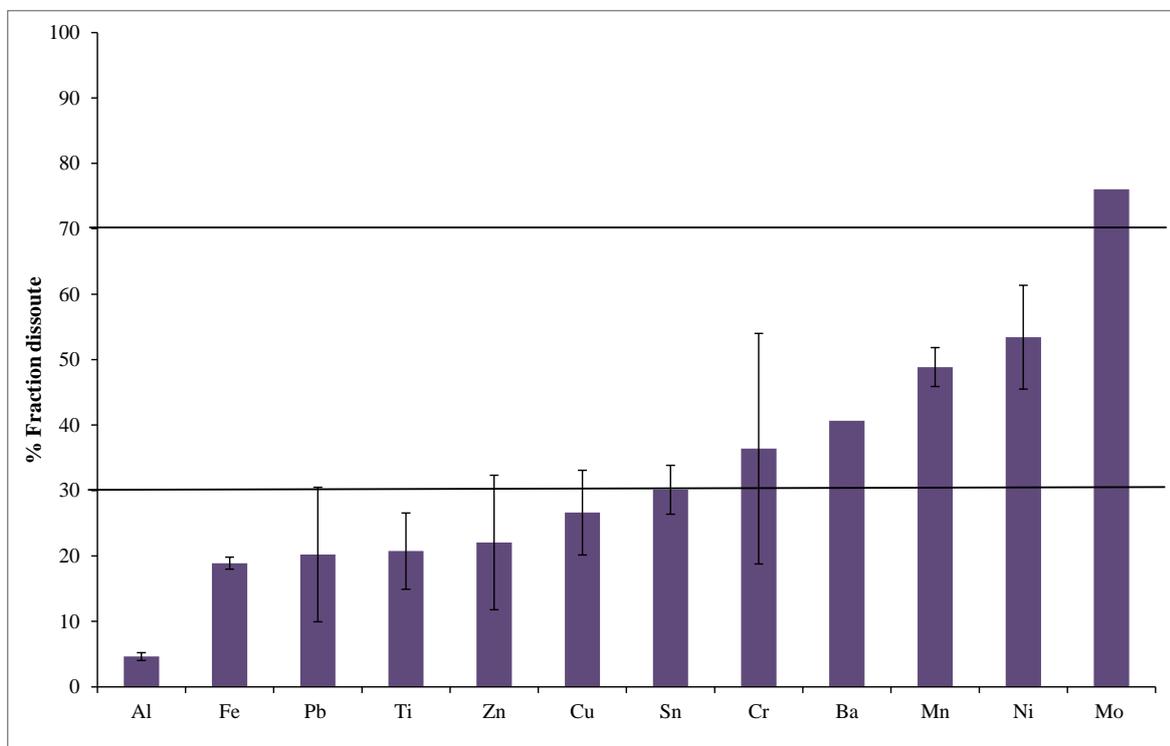


Figure 12 : Pourcentage de fraction dissoute en entrée STEU pour 12 métaux quantifiés dans la phase dissoute et dans la phase particulaire (n = 3, sauf Ni : n = 2 avec variations calculées par rapport à l'écart moyen et Ba, Mo : n = 1). (Axe des abscisses : classement par pourcentage de fraction dissoute croissant)

La Figure 13 présente la comparaison des concentrations moyennes en métaux en entrée de STEU obtenus dans ce projet (métaux totaux ou dissous lorsque la fraction particulaire n'a pas pu être quantifiée) aux concentrations moyennes en métaux totaux obtenus pour 6 STEU boues activées du projet AMPERES (Coquery *et al.* 2011) et pour 4 campagnes sur une entrée de STEU boues activées suivie sur une année dans le projet ARMISTIQ (Choubert *et al.*, 2015). Pour la comparaison avec le projet ARMISTIQ, seuls 10 métaux ont été analysés en commun.

Les concentrations moyennes en Zn en entrée de STEU sont similaires sur les 3 projets. Les concentrations moyennes en Rb sont également comparables avec le projet AMPERES (cet élément n'a pas été analysé dans le projet ARMISTIQ). En revanche, les concentrations moyennes mesurées en entrée de STEU dans ce projet sont de 2 à 6 fois plus faibles pour 16 métaux (sur 18) que celles retrouvées dans les entrées STEU du projet AMPERES et pour 9 métaux (sur 10) dans les eaux d'entrée STEU du projet ARMISTIQ.

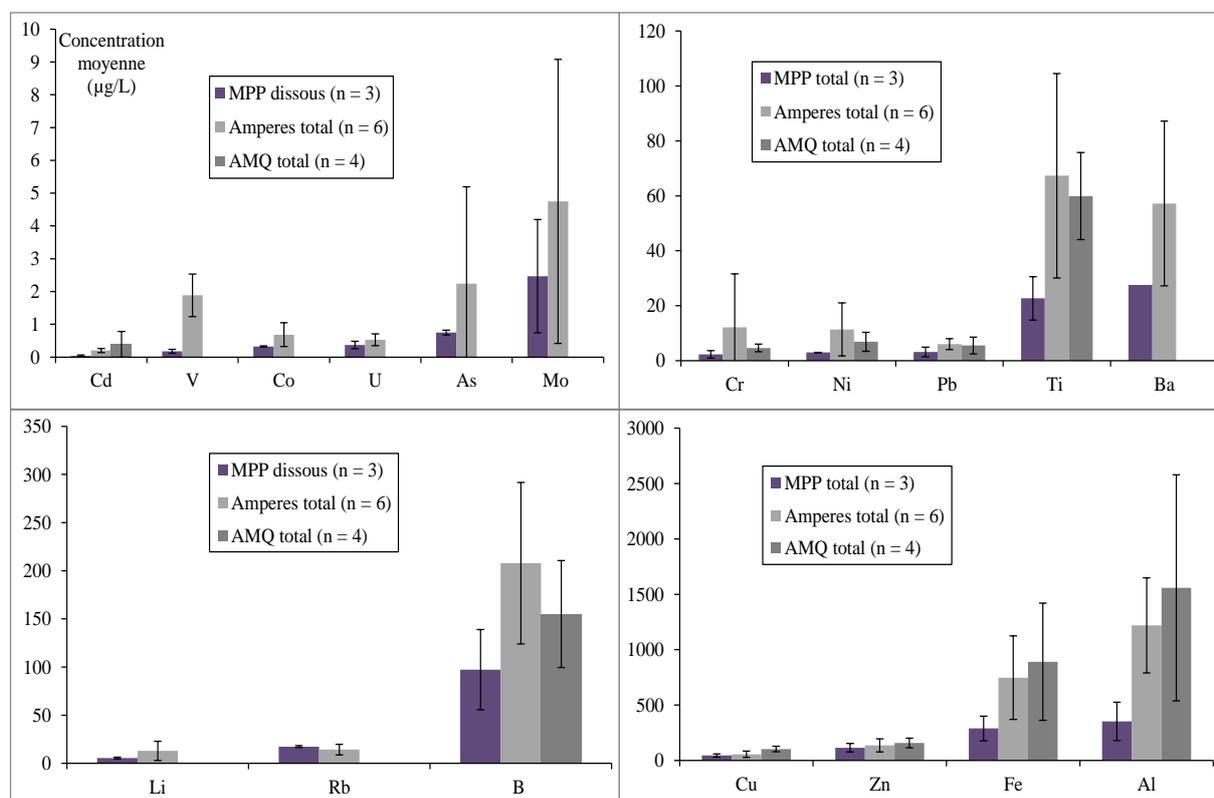


Figure 13 : Concentration moyenne en métaux en entrée STEU de ce projet (MPP, n = 3 ; concentration totale ou dissoute lorsque particulière < LQ) et comparaison avec les concentrations moyennes en entrée de 6 STEU boues activées du projet AMPERES (n = 6) et en entrée d'une STEU du projet ARMISTIQ (AMQ, n = 4, suivi sur un an). (Axe des abscisses : classement par concentration moyenne MICROPOLIS-PROCEDES croissante)

En entrée de l'ozonation

Les concentrations moyennes en métaux dissous obtenues dans ce projet en entrée de l'ozonation (pour les 10 prélèvements – moyen 3h) sont comparées aux résultats obtenus pour d'autres STEU dans différents projets dans la Figure 8 (5 stations du projet ECHIBIOTEB et 2 stations du projet ARMISTIQ).

Les profils obtenus pour les métaux dissous sont très différents selon les projets. Les concentrations moyennes de Co et Cu sont comparables mais avec des variations (RSD) qui peuvent dépasser les 100 % selon le projet (e.g., MPP et ECH pour Co et AMQ BA et ECH pour Cu). Cd et Pb ont des concentrations dissoutes moyennes comparables entre ce projet, ECH et AMQ BRM ; en revanche, les concentrations de ces deux éléments sont 2 à 3 fois plus

élevées pour AMQ BA. La concentration dissoute moyenne en U de ce projet est comparable avec la concentration moyenne obtenue dans ECH (mais avec une variation supérieure à 100 %). La concentration moyenne en U est plus faible (facteur 4) pour AMQ BA que pour MPP ; en revanche, est 3 fois plus élevée pour AMQ BRM.

Les concentrations moyennes en Ti sont comparables entre ce projet et AMQ BRM, mais elles sont entre 2 et 2,5 fois plus faibles que pour AMQ BA et ECH. Les concentrations moyennes en B, Cr, Zn et Ba pour ce projet sont toutes plus faibles que pour les autres projets. La différence de concentration obtenue est de 2 à 3 fois plus faible pour B et Cr, de 6 à 8 fois plus faible pour Zn et de 6 à 10 fois plus faible pour Ba (sauf pour ECH car cet élément n'a pas été dosé dans ce projet). La concentration moyenne en As dissous est environ 50 % plus faible pour ce projet que pour AMQ BA et ECH, mais 3 fois plus élevée que dans AMQ BRM. Enfin, la concentration moyenne dissoute en Ni est en moyenne deux fois plus élevée dans ce projet, avec une variation supérieure à 100 % pour AMQ BA et ECH.

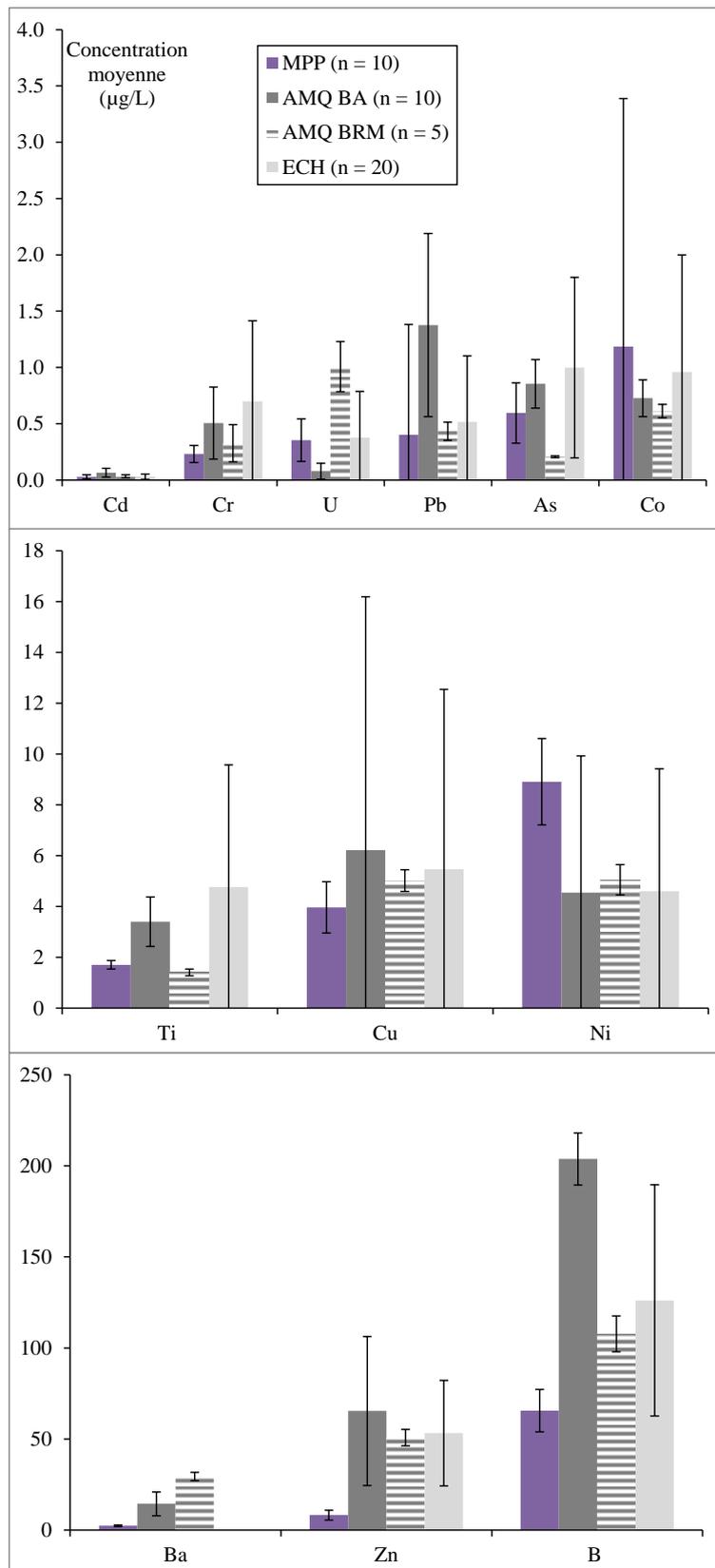


Figure 14 : Concentration moyenne en métaux dissous en entrée de l’ozonation de ce projet (MPP, n = 10) et comparaison avec les concentrations moyennes dissoutes en entrée de l’ozonation de 2 STEU du projet ARMISTIQ (une STEU boue activée, AMQ BA, n = 10 et une STEU BRM, AMQ BRM, n = 5) et en sortie de traitements secondaires de 5 STEU du projet ECHIBIOTEB (n = 20). (Axe des abscisses : classement par concentration moyenne MPP croissante)

- Evolution saisonnière des métaux dissous en entrée de l'ozonation

Les échantillons des campagnes « hiver » ont été prélevés en janvier et mars 2015 et correspondent aux campagnes SE1-A, SE1-B, SE1-C, SE1-D, IR2-A et IR2-B, soit 6 échantillons. Les campagnes « été » (campagnes SE3-A, IR4-A, IR4-B et IR4-C) correspondent aux 4 prélèvements réalisés en juin et juillet 2015. La Figure 13 représente la différence de concentration en métaux dissous en entrée de l'ozonation entre les campagnes hiver et été.

Les concentrations dissoutes moyennes en Co, Cr, Fe et Rb augmentent de 50 % entre l'hiver et l'été. La concentration dissoute moyenne en Al, As et Mo double en été ; et celle en Cd est multipliée par 5 mais reste faible à 0,050 µg/L (LQ 0,010 µg/L). Le seul élément dont la concentration dissoute moyenne est plus importante en hiver qu'en été est Zn : sa concentration dissoute moyenne est plus importante de 40 % en hiver. Les 10 autres métaux ont des concentrations stables ou avec des variations inférieures à 15 % qui ne permettent pas de donner de tendance nette sur une évolution entre les campagnes réalisées en hiver et celles réalisées en été.

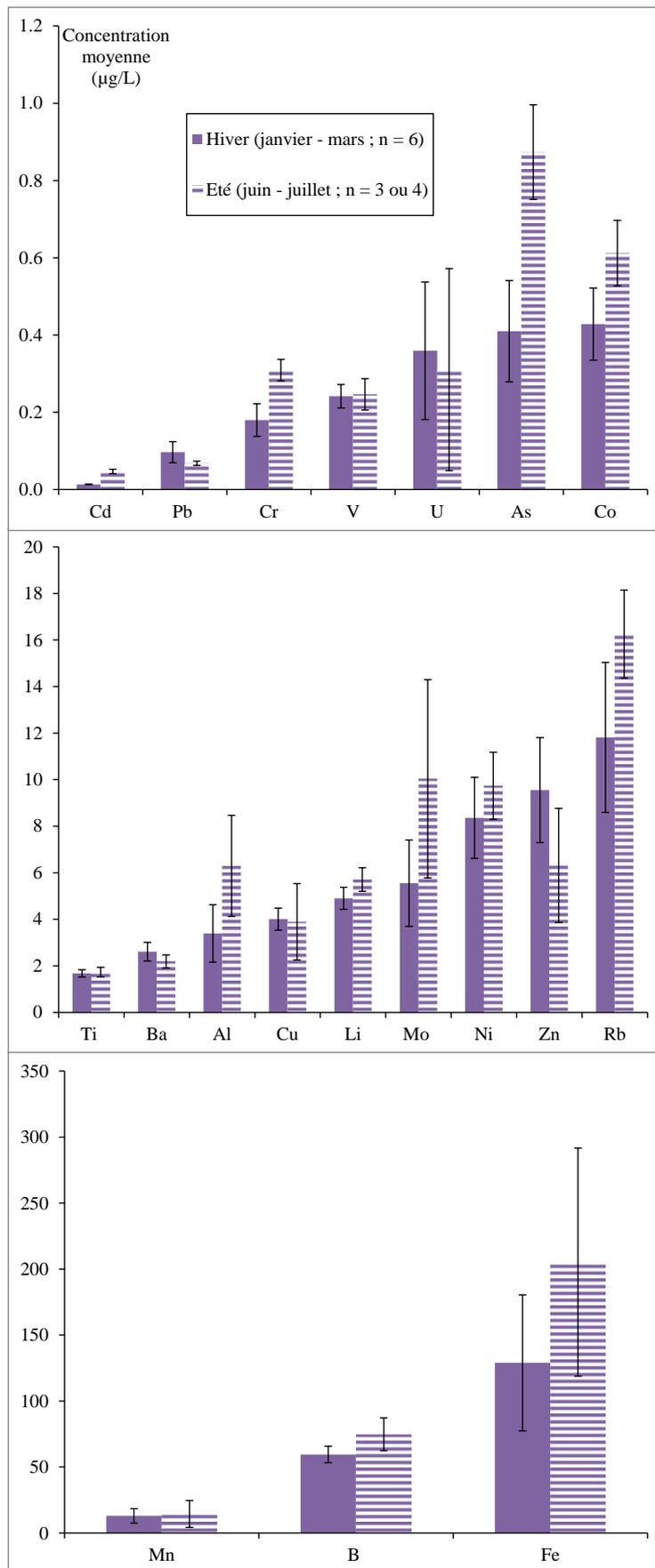


Figure 15 : Evolution saisonnière des concentrations moyennes en métaux dissous en entrée de l'ozonation (hiver n = 6, été n = 4). (Axe des abscisses : classement par concentration hiver croissante)

- Evolution des métaux dissous en entrée de l'ozonation en fonction de la teneur en COD

Les concentrations moyennes en métaux dissous obtenues pour les conditions de COD dilué et de COD non dilué sont présentées en Figure 16. Ces graphiques montrent que pour 8 métaux étudiés (B, Ba, Cu, Li, Ti, U, V et Zn) les concentrations dissoutes sont similaires quelle que soit la teneur en COD. Les différences obtenues les plus importantes sont observées pour :

- Fe dont la concentration moyenne est 3 fois plus faible en condition de COD dilué qu'en condition de COD non dilué (77 µg/L et 188 µg/L respectivement).
- Al, As, Cd, Cr, Mn et Mo diminuent d'environ 50 % en condition de COD dilué.
- Co et Rb, avec une diminution d'environ 40 % de la concentration dissoute moyenne lorsque le COD est dilué.
- Ni et Pb dont la concentration dissoute moyenne en condition de COD dilué diminue d'environ 30 % par rapport à la concentration dissoute en condition de COD non dilué.

Les concentrations moyennes en métaux dissous ne sont jamais plus élevées en condition de COD dilué qu'en condition de COD non dilué. Enfin, il faut préciser que les écarts moyens obtenus entre les 2 échantillons en condition de COD dilué sont tous inférieurs à 30 % sauf pour Mn (64 % de variation). En condition de COD non dilué, les concentrations moyennes dissoutes obtenues entre les 7 échantillons sont plus variables avec 10 métaux (Cu, Pb, As, Fe, Al, Zn, Mn, Mo, Cd et U) dont la variation est comprise respectivement entre 30 et 72 % et seulement 9 métaux dont la variation est inférieure à 30 %.

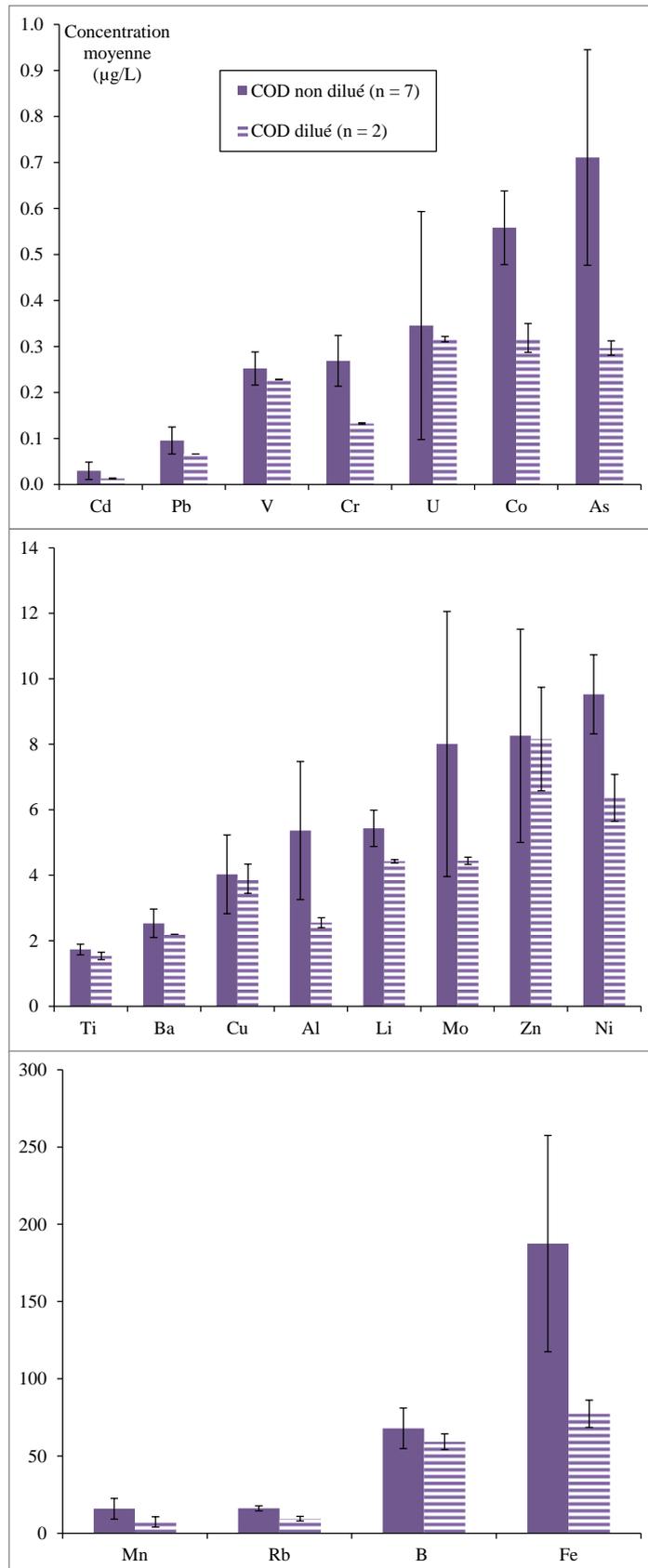


Figure 16 : Evolution des concentrations moyennes en métaux dissous en entrée de l'ozonation en fonction de la teneur en COD (COD non dilué : n = 7, COD dilué : n = 2, la barre d'erreur correspond à l'écart moyen obtenu entre les 2 valeurs). (Axe des abscisses : classement par concentration en condition de COD non dilué croissante)

- Influence de la durée de prélèvement sur les concentrations en métaux dissous en entrée de l'ozonation

La totalité des comparaisons effectuées lors des paragraphes précédents a été réalisée avec les échantillons prélevés sur 3h. Les échantillons prélevés lors des campagnes STEP3 et STEP5 réalisées en juillet et en septembre 2015 sont des échantillons reconstitués sur 24h. La Figure 17 illustre la différence de concentration en métaux dissous obtenue pour ces 2 types de prélèvement en entrée de l'ozonation.

La durée de prélèvement ne semble pas modifier la concentration dissoute mesurée pour 12 métaux étudiés (As, Ba, Co, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Rb, Ti, V et Zn). En revanche, la concentration moyenne dissoute diminue de 50 à 100 % pour Cu, Mo et U pour les échantillons prélevés sur 24h. Enfin, la concentration dissoute moyenne mesurée pour les prélèvements 24h est plus élevée pour les métaux suivants :

- Al et B avec une augmentation de 50 à 100%.
- Cd a une concentration moyenne 3 fois plus élevée dans les prélèvements 24h.
- Pb a une concentration moyenne de 0,090 µg/L dans les prélèvements 3h (Cf. échantillons « aberrants » des campagnes SE3-A et IR4-A) et une concentration moyenne de 0,88 µg/L dans les prélèvements 24h, ce qui correspond à une évolution de près de 1000 % entre ces 2 durées de prélèvement.

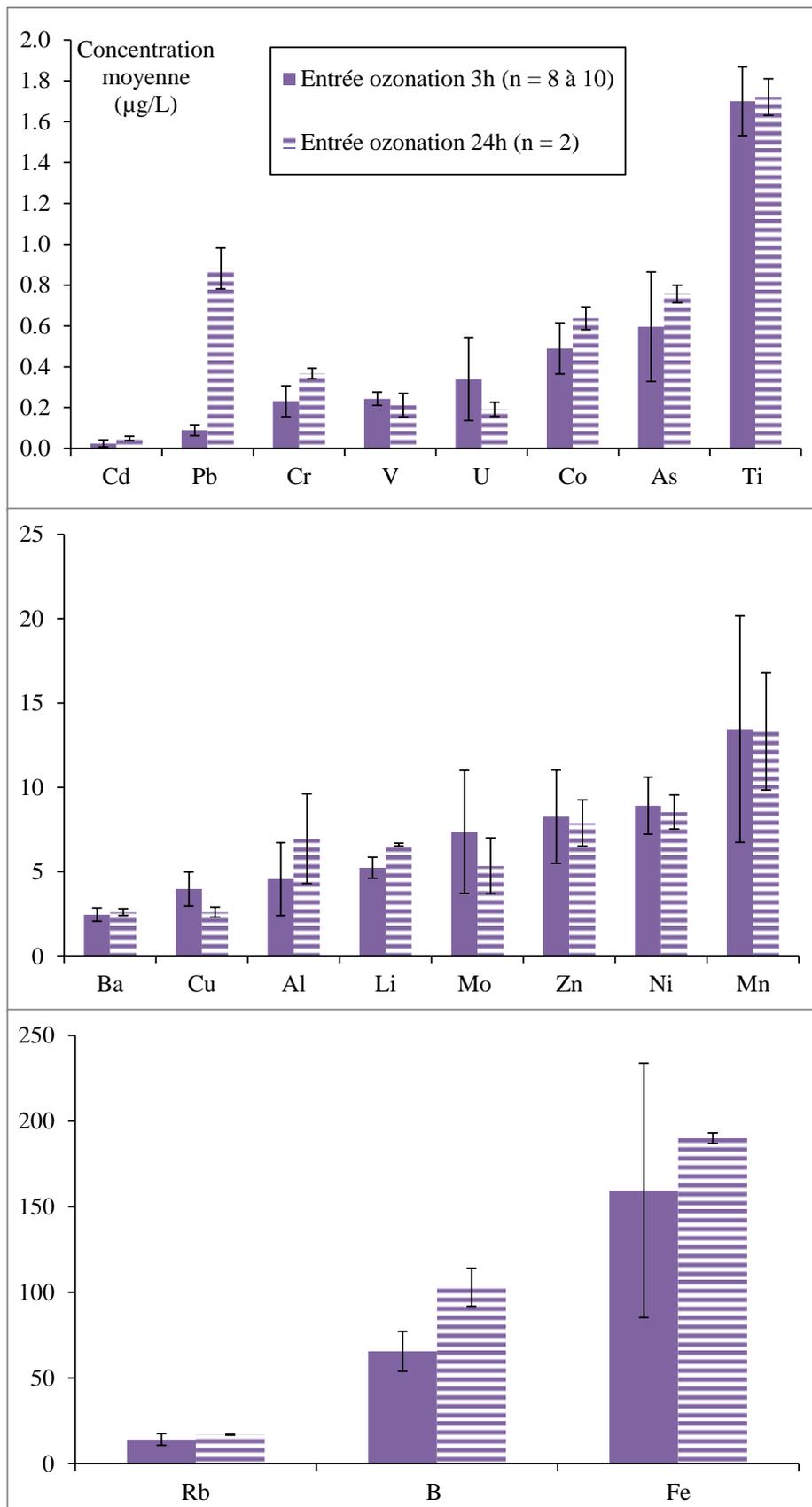


Figure 17 : Evolution des concentrations moyennes en métaux dissous en entrée de l'ozonation en fonction de la durée de prélèvement (3h : n = 8 à 10, 24h : n = 2, la barre d'erreur correspond à l'écart moyen obtenu entre les 2 valeurs). (Axe des abscisses : classement par concentration croissante dans le prélèvement 3h)

- Evolution des concentrations entre l'entrée de l'ozonation et la sortie des biofiltres dénitrifiants

La [Figure 18](#) présente l'évolution des concentrations en métaux dissous de l'entrée de l'ozonation à la sortie des biofiltres dénitrifiants. La plupart des métaux sont éliminés de la phase dissoute en s'adsorbant sur les particules pendant le traitement secondaire ; ainsi, la concentration entre l'entrée STEU et l'entrée de l'ozonation diminue fortement par l'élimination de ces particules. C'est ce que l'on observe pour les métaux suivants : Al, Ba, Cr, Cu, Ti et Zn. Les concentrations pour ces éléments restent stables dans la suite du traitement. Pour d'autres éléments, comme As, B, Cd, Li, Rb, U et V, les concentrations en phase dissoute sont similaires entre l'entrée STEU et l'entrée de l'ozonation, et restent aussi stables dans la suite du traitement.

Pour Mo et Ni, la concentration dissoute en entrée de l'ozonation est plus forte qu'en entrée STEU (facteur 3 et 5 respectivement). C'est le cas également pour Fe, dont l'augmentation de la concentration entre l'entrée STEU et l'entrée de l'ozonation est liée à l'ajout de chlorure ferrique dans le traitement secondaire pour éliminer le phosphore. Enfin, les concentrations de Co, Mn et Pb présentent une variation très importante à partir de la sortie de l'ozonation et ils sont étudiés plus en détail ci-après.

Concernant Al, Co, Mn et Pb, la variation des concentrations présentée sur la [Figure 18](#) est trop importante pour permettre une interprétation des résultats. En effet, ces 4 éléments ont des variations (RSD) comprises entre 100 et 280 % si l'on tient compte de l'ensemble des 10 échantillons étudiés.

Il convient toutefois de préciser que les conditions de fonctionnement de l'ozonation varient au cours des différentes campagnes.

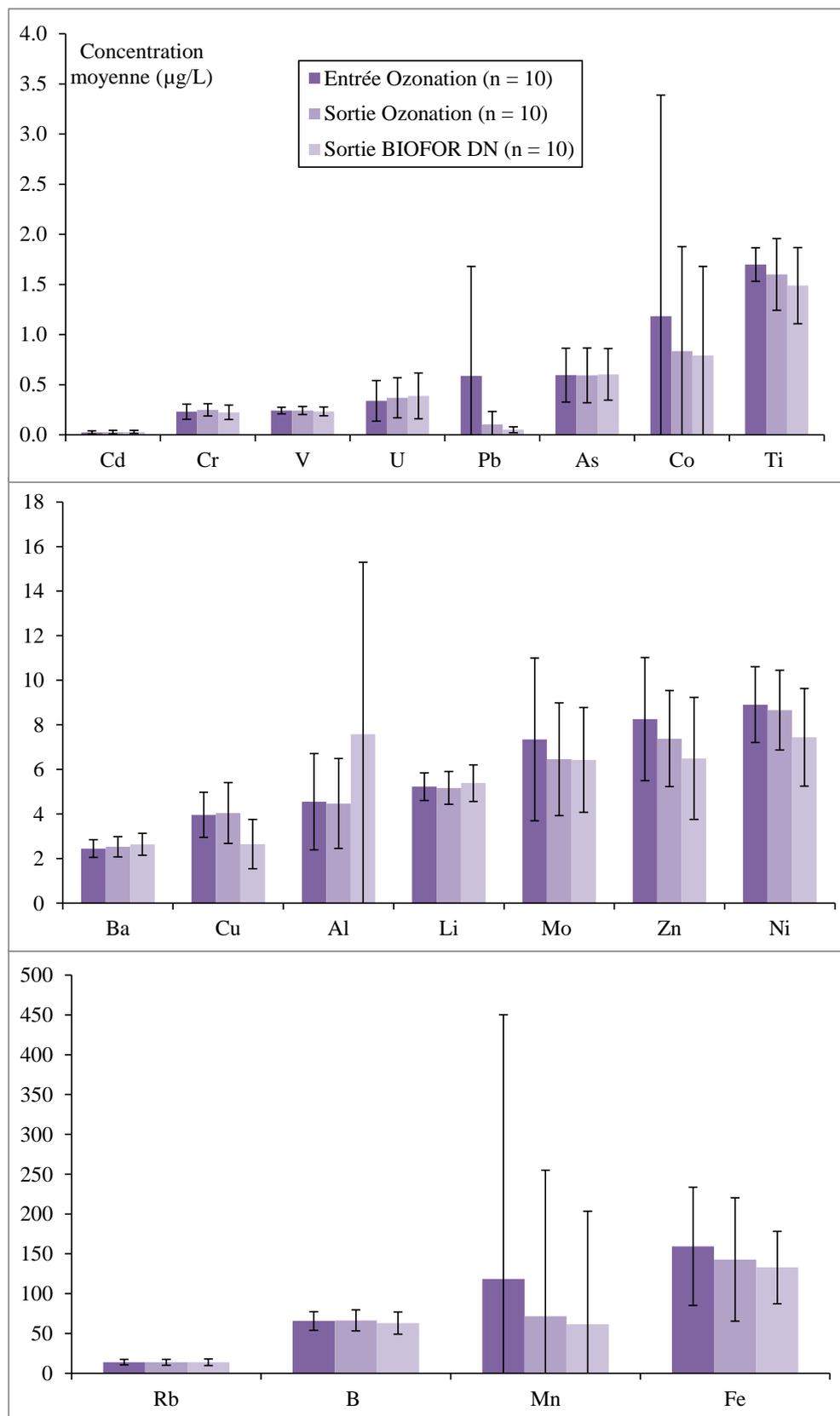


Figure 18 : Evolution des concentrations moyennes en métaux dissous entre l'entrée de l'ozonation, la sortie de l'ozonation et la sortie biofiltres dénitrifiants (n = 10). (Axe des abscisses : classement par concentration croissante de l'entrée de l'ozonation)

Pour Al, la variation des concentrations en entrée et sortie de l'ozonation est de 45 % avec des concentrations faibles (de 2,4 à 9,4 µg/L) (Figure 19). La variation en sortie des biofiltres dénitrifiants est beaucoup plus importante, avec un RSD de 102 % (de 2,8 à 29 µg/L). En réalité, cette différence est liée à l'échantillon de la campagne SE3-A qui a une concentration beaucoup plus élevée que tous les autres. Sans cet échantillon, la concentration dissoute en Al n'évolue pas de l'entrée de l'ozonation à la sortie des biofiltres dénitrifiants.

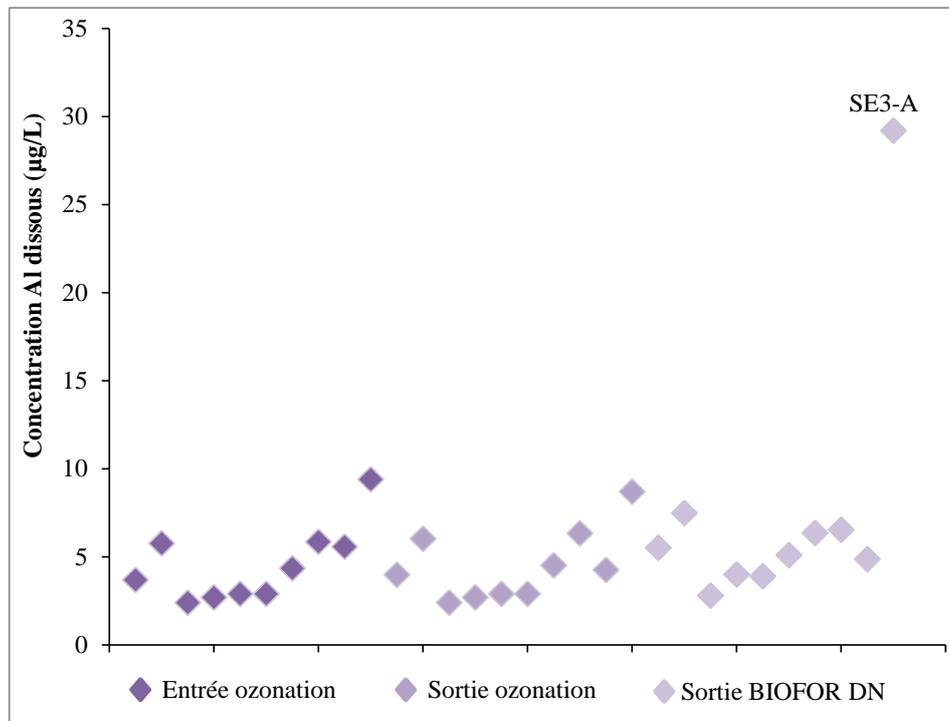


Figure 19 : Evolution de la concentration en Al dissous entre l'entrée de l'ozonation, la sortie de l'ozonation et la sortie des biofiltres dénitrifiants (n = 10). (Axe des abscisses : classement par échantillon prélevé)

Les résultats obtenus en métaux dissous pour Co, Mn et Pb à partir de l'entrée de l'ozonation sont à regarder plus attentivement car ils sont très variables pour des raisons différentes.

Une des campagnes d'échantillonnage a été réalisée en condition dégradée (campagne IR4-A) et a conduit à une concentration anormalement élevée en Co et Mn dans les échantillons en entrée de l'ozonation, sortie de l'ozonation et sortie des biofiltres dénitrifiants correspondants. La Figure 20 montre la concentration dissoute obtenue pour ces 2 éléments pour l'ensemble des prélèvements. Pour Co, la médiane en entrée de l'ozonation se situe autour de 0.50 µg/L et reste stable ensuite. En revanche, la concentration de Co dans l'échantillon prélevé pendant la campagne IR4-A en conditions dégradées est d'environ 7,5 µg/L en entrée de l'ozonation, puis diminue ensuite à 3,5 µg/L en sortie des biofiltres dénitrifiants. La différence est encore plus forte pour Mn avec une médiane autour de 15 µg/L sur tous les échantillons, alors que les échantillons de la campagne IR4-A sont à plus de

1000 µg/L pour l'entrée de l'ozonation, 600 µg/L pour la sortie de l'ozonation et environ 450 µg/L en sortie des biofiltres dénitrifiants.

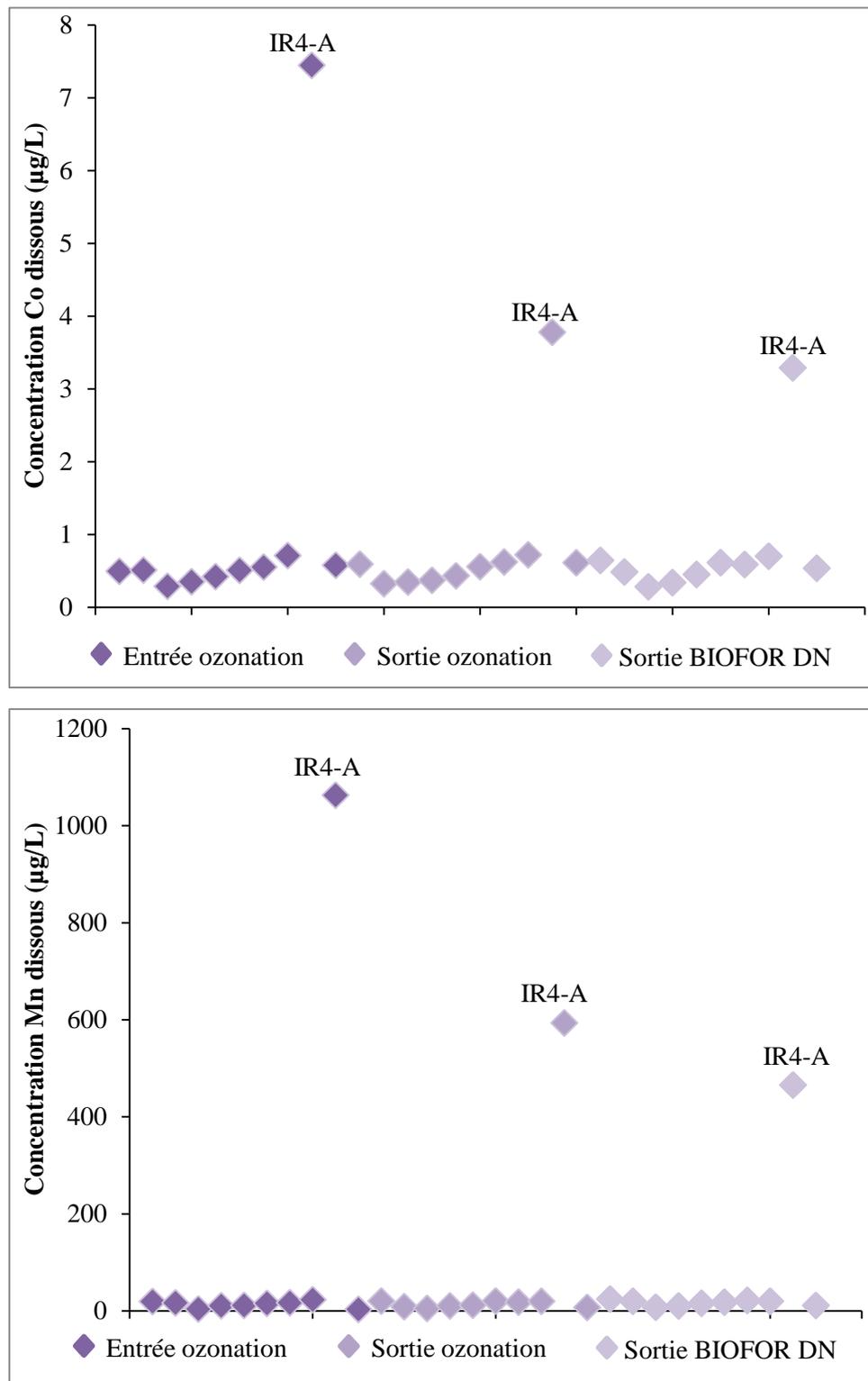


Figure 20 : Concentrations en Co et Mn dissous en entrée de l'ozonation, sortie de l'ozonation et sortie biofiltres dénitrifiants (n = 10). (Axe des abscisses : classement par échantillon prélevé)

La variation importante observée pour Pb concerne uniquement l'entrée et la sortie de l'ozonation. Le RSD est de 185 % en entrée de l'ozonation avec une plage de concentrations dissoutes qui s'étend de 0,064 µg/L à 3,19 µg/L et une médiane à 0,10 µg/L. Les échantillons des campagnes IR4-A et SE3-A sont responsables de cette variation comme le montre la Figure 21. En sortie de l'ozonation, seul le prélèvement de la campagne SE3-A a une concentration plus forte (0,47 µg/L), alors que la médiane de ce point de prélèvement se situe à 0,060 µg/L. La sortie biofiltres dénitrifiants a des concentrations en Pb beaucoup plus stables (RSD 57 %) avec une médiane à 0,040 µg/L.

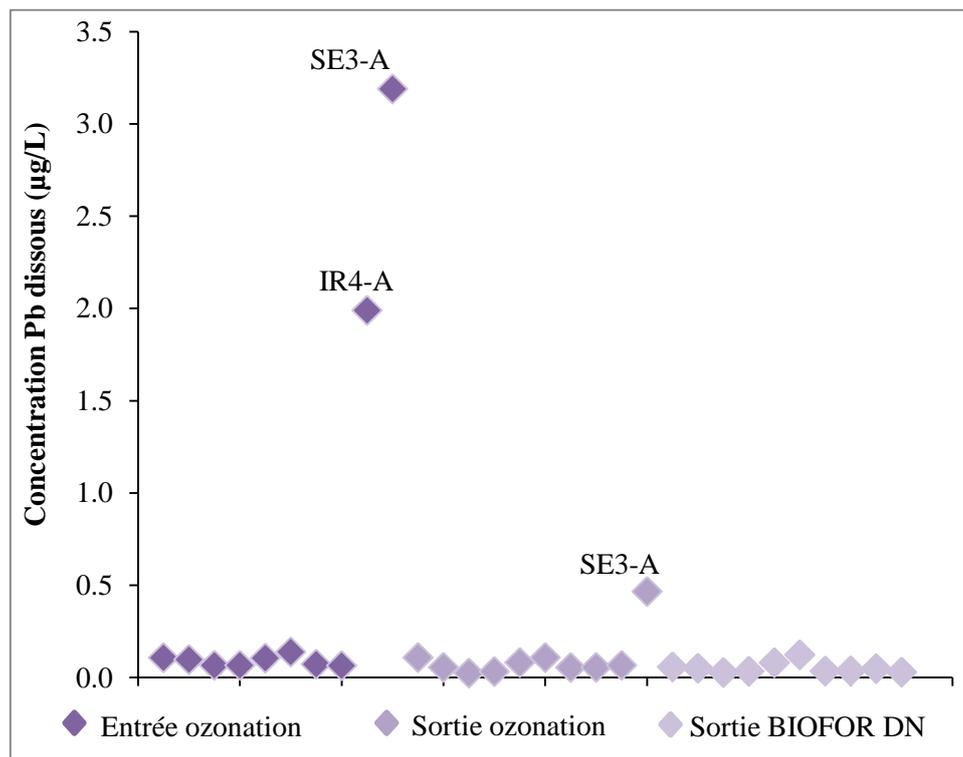


Figure 21 : Concentration en Pb dissous en entrée de l'ozonation, sortie de l'ozonation et sortie des biofiltres dénitrifiants (n = 10). (Axe des abscisses : classement par échantillon prélevé)

Pour les différentes comparaisons réalisées dans ce rapport, les échantillons identifiés ci-dessus, dont certaines concentrations sont anormalement élevées (SE3-A en Pb et IR4-A en Co, Mn et Pb), ont été exclus.

En conclusion, les concentrations moyennes dissoutes restent stables au cours du passage par l'ozonation pour 17 des 19 métaux étudiés. Mo et Zn dissous diminuent d'environ 15 % entre l'entrée et la sortie de l'ozonation et aucune concentration n'augmente après la sortie de l'ozonation.

Après la sortie des biofiltres dénitrifiants, seuls Cu, Ni et Zn ont des concentrations dissoutes plus faibles qu'en sortie de l'ozonation. La diminution est de 50 %, 15 % et 10 % respectivement. Pour les autres métaux, la concentration moyenne dissoute avant et après les biofiltres dénitrifiants reste stable.

3.2.4 Concentrations des pharmaceutiques et pesticides

■ Fréquences de quantification

Sur les 38 molécules analysées, 3 ne sont jamais quantifiées (< LQ), dans aucun échantillon ; ce sont des pesticides, à savoir l'isoproturon, le pirimicarb et le diméthoate. Dans la suite de ce rapport, nous ne les considérerons donc plus.

La Figure 22 présente les fréquences de quantification des 35 molécules restantes, dans les différents types d'échantillons (i.e. 3 entrées de STEU, 10 entrées d'ozonation, 10 sorties d'ozonation et 10 sorties de biofiltre DN).

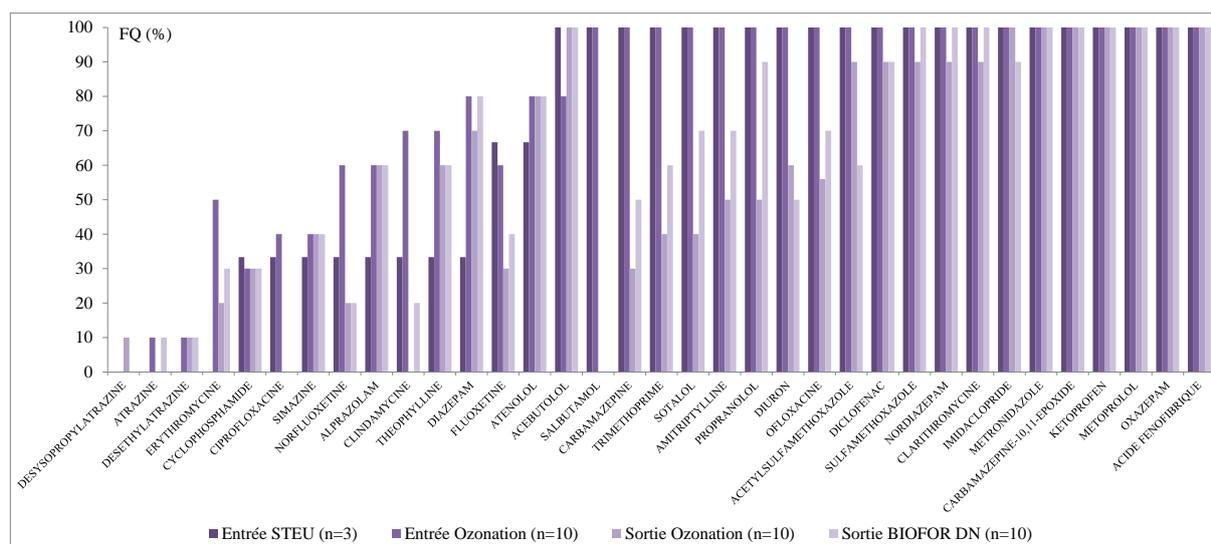


Figure 22 : Fréquence de quantification (%) des composés pharmaceutiques, pesticides et métabolites dans la fraction dissoute des eaux prélevées en entrée STEU, entrée de l'ozonation, sortie de l'ozonation et sortie des biofiltres dénitrifiants. (Axe des abscisses : classement par FQ croissante en entrée de STEU, et par ordre alphabétique)

L'atrazine et ses deux métabolites sont peu quantifiés (FQ ≤ 10%). Au total, 21 molécules, couvrant toutes les familles chimiques étudiées, sont systématiquement quantifiées dans les eaux d'entrée de STEU (FQ = 100 %). Enfin, nous n'observons pas toujours une baisse des FQ de l'entrée de STEU jusqu'à la sortie des biofiltres dénitrifiants, ce qui s'explique par les très faibles limites de quantification des méthodes d'analyses.

- Concentrations aux différents points de la STEU

En entrée de STEU

Trois prélèvements (2 prélèvements 24h et 1 prélèvement 3h) ont été réalisés en entrée de STEU. Sur les 35 molécules, 4 ne sont jamais quantifiés en entrée STEU (i.e. déisopropylatrazine, deséthylatrazine, atrazine, érythromycine). Compte tenu des grandes différences de concentrations moyennes (ng/L) entre les substances, et pour plus de lisibilité, les résultats sont présentés dans deux graphiques superposés, couvrant 2 gammes de concentrations différentes (Figure 23). Les résultats < LQ ne sont pas pris en compte ; la concentration moyenne pour chaque substance est calculée uniquement à partir des concentrations quantifiées.

En entrée de STEU, et compte tenu des incertitudes analytiques de l'ordre de 30%, nous observons une relativement faible variabilité des concentrations. La plus forte variabilité est mesurée pour le diuron et le métronidazole (107%).

Les substances mesurées aux plus fortes concentrations (> 800 ng/L) sont des anti-inflammatoires (théophylline, kétoprofène, diclofénac), des bêtabloquants (sotalol, aténolol, acébutolol), un hypolipémiant (acide fénofibrique), des antibiotiques (sulfaméthoxazole et son métabolite, métronidazole, clarithromycine), et un anxiolytique (oxazépam). De plus, la théophylline a été quantifiée dans 1 seul des 3 échantillons, à une concentration relativement élevée, de l'ordre de 70 µg/L. Les substances mesurées aux plus faibles concentrations (< 20 ng/L) sont des pesticides (diuron, simazine), des anxiolytiques (nordiazépam, alprazolam) et un bronchodilatateur (salbutamol). L'érythromycine n'a pas été quantifiée en entrée de STEU (alors qu'elle l'est en entrée de l'ozonation) ; elle certainement soumise à un effet matrice.

Afin de mieux se rendre compte de la représentativité de ces niveaux de concentrations en entrée de STEU, nous les avons comparés à des concentrations mesurées dans d'autres programmes de recherche. La Figure 24a présente la comparaison pour les substances communes à ce projet (n= 3), et aux projets AMPERES (n = 6) et ARMISTIQ (n = 4) ; la Figure 24b pour celles communes à MICROPOLIS et AMPERES ; et la Figure 24c pour celles communes à MICROPOLIS et ARMISTIQ.

Par comparaison aux projets AMPERES et ARMISTIQ, on observe cependant des différences de niveaux de concentrations certainement due à une origine des eaux et une activité particulière (la différence ne semble pas attribuée à un effet saison). Par exemple, l'atrazine et l'isoproturon, mesurés à des concentrations inférieures à la LQ dans ce projet, ont été quantifiés respectivement jusqu'à 99, 85 et 259 ng/L dans le projet ARMISTIQ. Le diuron est quantifié à de plus faibles concentrations dans ce projet (15 ng/L) que dans ARMISTIQ (382 ng/L) et AMPERES (269 ng/L). En revanche, la carbamazépine et le diazépam ont été quantifiés jusqu'à 754 et 83 ng/L dans ce projet (et la carbamazépine jusqu'à 919 ng/L dans AMPERES), alors qu'ils étaient < LQ dans le projet ARMISTIQ. Les autres substances ont été

mesurées à des niveaux de concentrations du même ordre de grandeur (i.e. différence de concentration < 10 fois), sauf la simazine et le diurone. On remarque que la concentration élevée en théophylline de ce projet est confirmée par les données qui ont été mesurées dans le projet AMPERES (moyenne à 16 µg/L) ; ainsi que la forte variabilité de la concentration en diurone (> 130% dans AMPERES et ARMISTIQU).

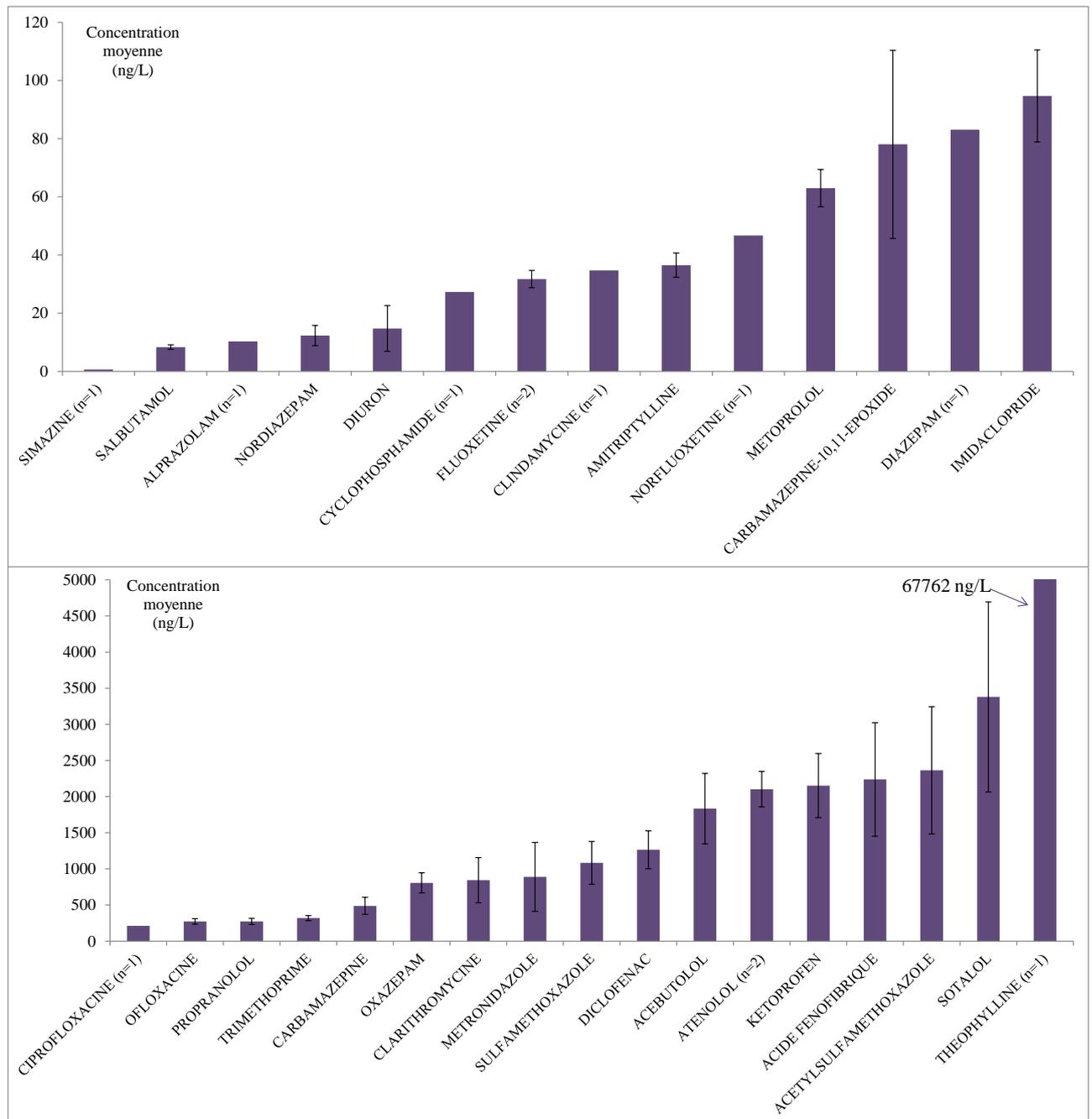


Figure 23 : Concentrations moyennes (ng/L) des pharmaceutiques, pesticides et métabolites en entrée de la STEU (n = nombre de mesures > LQ, n est précisé en abscisse si < 3). (Axe des abscisses : classement par concentration croissante). Désisopropylatrazine, déséthylatrazine, atrazine, érythromycine < LQ

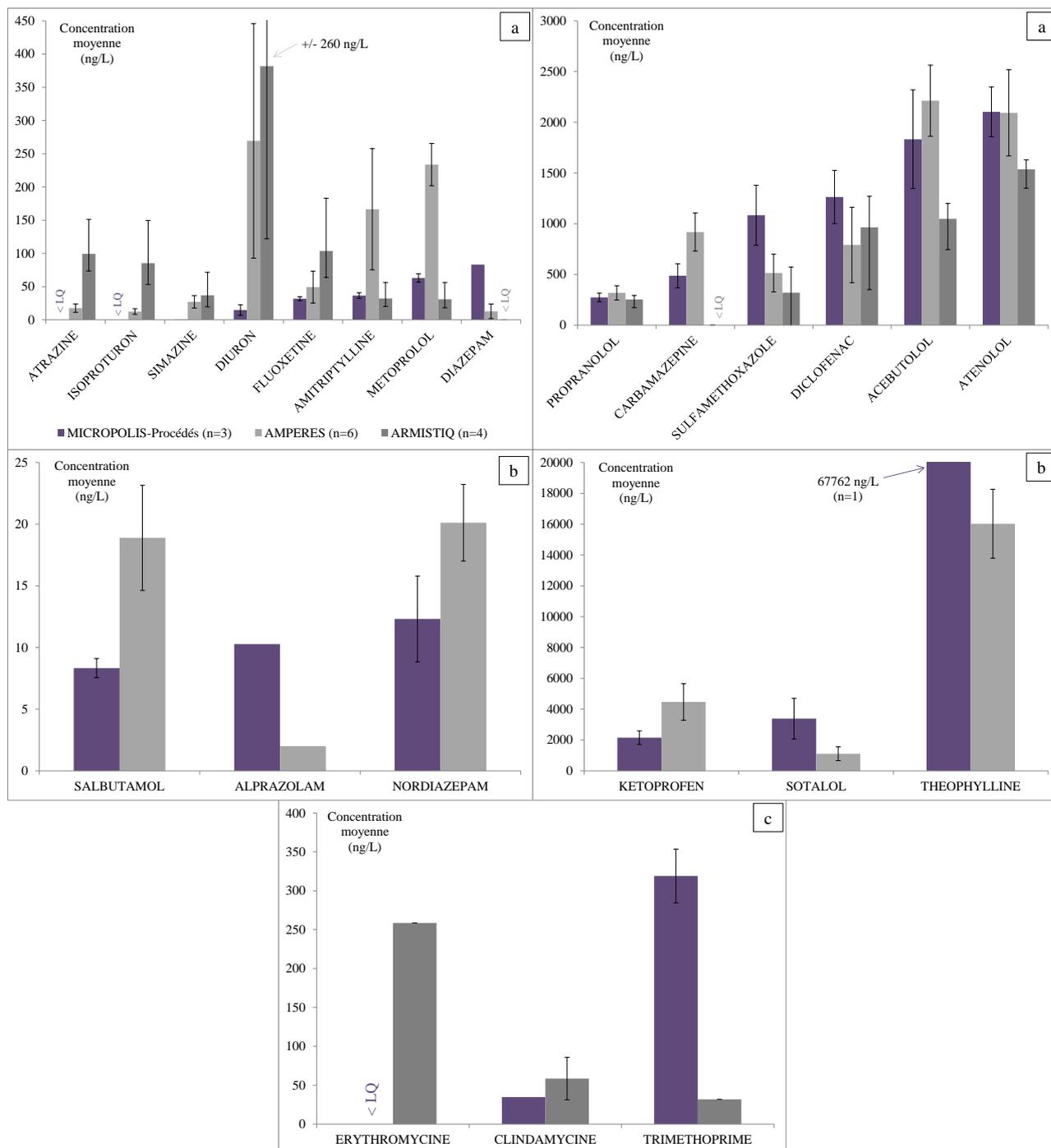


Figure 24 : Comparaison des concentrations moyennes en pharmaceutiques, pesticides et métabolites en entrée de STEU. A/ Molécules communes aux projets MICROPOLIS, AMPERES et ARMISTIQ ; B/ Molécules communes aux projets MICROPOLIS et AMPERES; C/ Molécules communes aux projets MICROPOLIS et ARMISTIQ. (Axe des abscisses : classement par concentration moyenne croissante, projet MICROPOLIS)

- Evolution saisonnière des pharmaceutiques et pesticides dans la phase dissoute en entrée de l'ozonation :

La Figure 25 présente les concentrations moyennes (en ng/L) en entrée de l'ozonation en hiver (janvier et mars 2015, n=6) et en été (juin et juillet 2015, n=4), pour les 34 molécules (car la déisopropylatrazine n'a jamais été quantifiée en entrée de l'ozonation). Compte-tenu des différences de concentrations moyennes (ng/L) entre les substances, et pour plus de lisibilité, les résultats sont présentés dans 2 graphiques superposés, couvrant 2 gammes de concentrations différentes.

La différence de concentration moyenne entre été et hiver est généralement en dessous d'un facteur 6 (ce maximum est atteint pour la cyclophosphamide), excepté pour :

- Le diazépam a une concentration moyenne 28 fois plus élevée en été qu'en hiver (20 ng/L vs. 0,7 ng/L) ; la ciprofloxacine, quantifiée en été à 179 ± 29 ng/L, mais non quantifiée en hiver ;
- Et à l'opposé, la norfluoxétine, fluoxétine et l'alprazolam, non quantifiés en été, alors qu'ils sont quantifiés en hiver à 9 ± 3 , 10 ± 2 , et 13 ± 3 ng/L en moyenne.

La carbamazépine et le sulfaméthoxazole ne présentent pas de différence de concentration moyenne entre été et hiver alors que leurs métabolites (carbamazépine-10,11-époxyde et acétylsulfaméthoxazole) semblent différer.

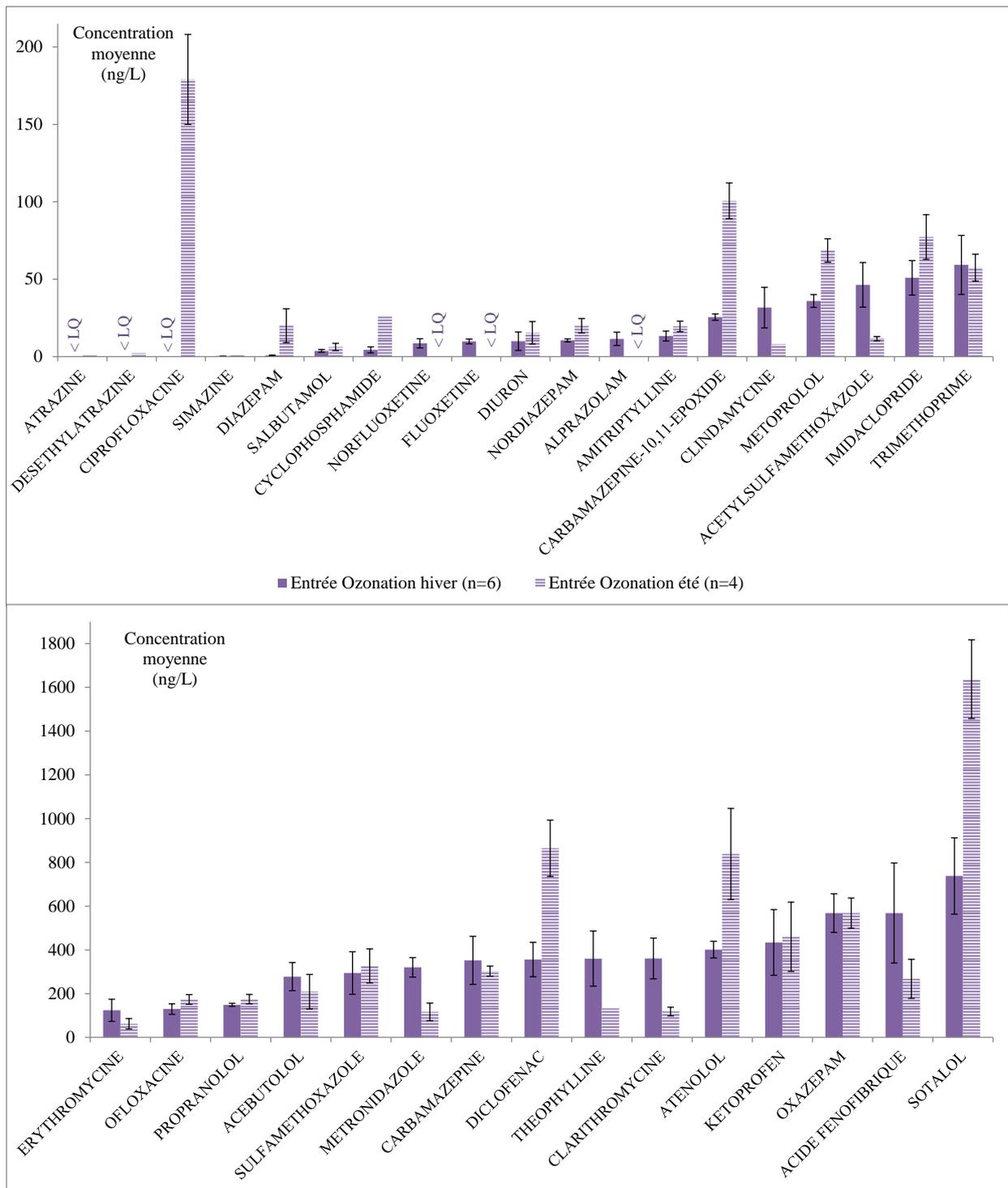


Figure 25 : Comparaison des concentrations moyennes pharmaceutiques et pesticides en entrée de l’ozonation entre l’été et l’hiver (Axe des abscisses : classement par concentration croissante hiver)

La comparaison des concentrations en entrée de l’ozonation dans des effluents secondaires plus ou moins dilués (dilution évaluée par une mesure de COD) permet de vérifier cet effet de dilution, sauf pour les substances présentes aux concentrations les plus faibles, dont l’incertitude est élevée sur les concentrations (combinant l’incertitude analytique et la variabilité temporelle des concentrations).

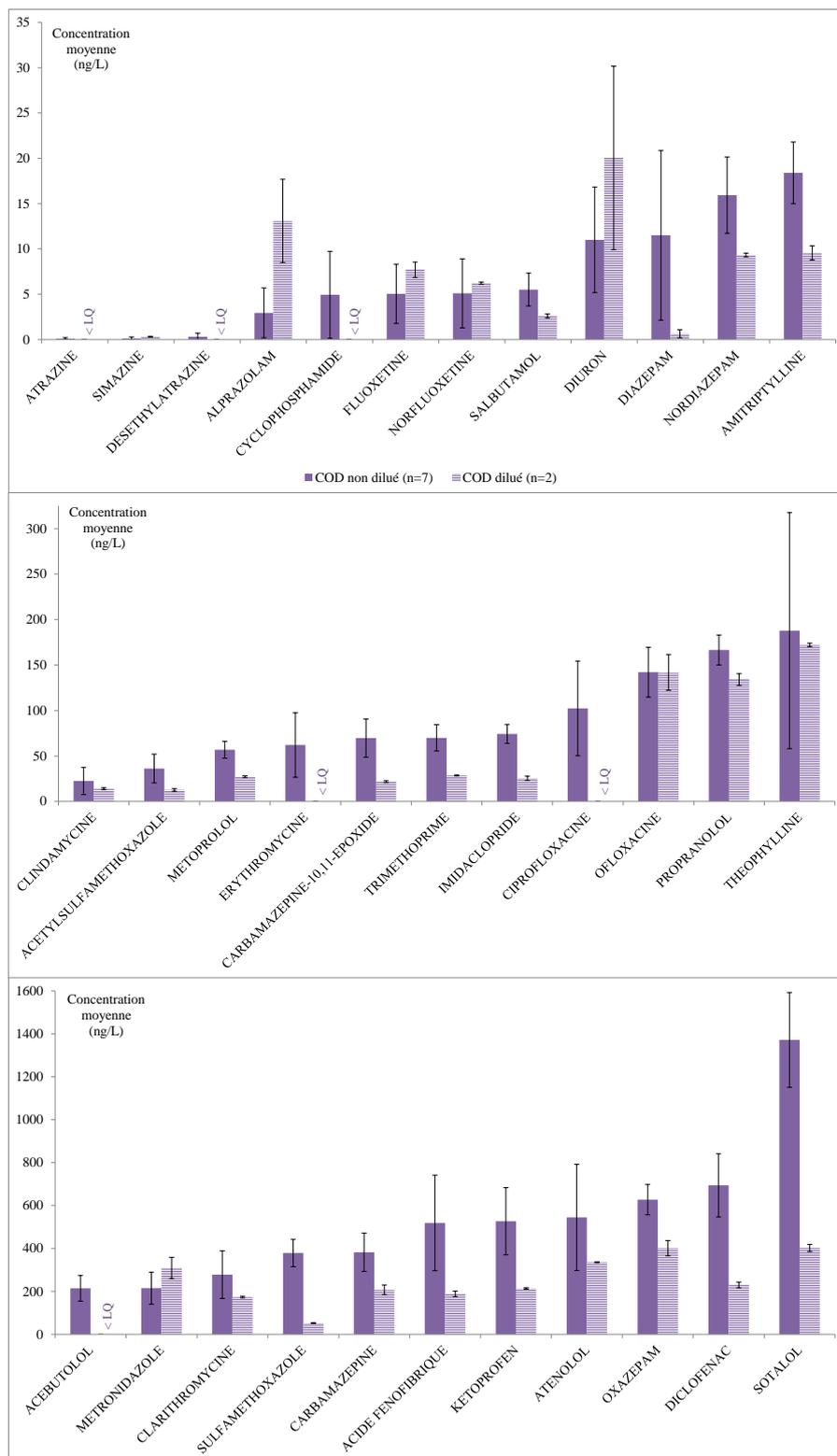


Figure 26 : Comparaison des concentrations moyennes pharmaceutiques et pesticides (34 molécules ; desysopropylatrazine jamais quantifié) en entrée de l'ozonation entre les échantillons caractérisés avec un COD dilué (pour n=2 la barre d'erreur correspond à l'écart moyen obtenu entre les 2 valeurs) et ceux caractérisés avec un COD non dilué (Axe des abscisses : classement par concentration croissante COD non dilué).

Nous avons comparé les concentrations mesurées en fonction du type de prélèvement (24h versus 3h), Cf. Figure 27. Globalement, les concentrations sont similaires sauf pour la théophylline (327ng/L pour un prélèvement 3h versus 3348 ng/l pour un prélèvement 24h), et dans une moindre mesure norfluoxétine, fluoxétine, alprazolam et diazépam (environ 10 ng/L pour un prélèvement 3h versus 1 ng/l pour un prélèvement 24h). Cette différence peut s'expliquer par le fait que la charge est faible le matin (échantillons les moins concentrés) et que le pic de charge arrive entre midi et minuit (concentrations les plus élevées).

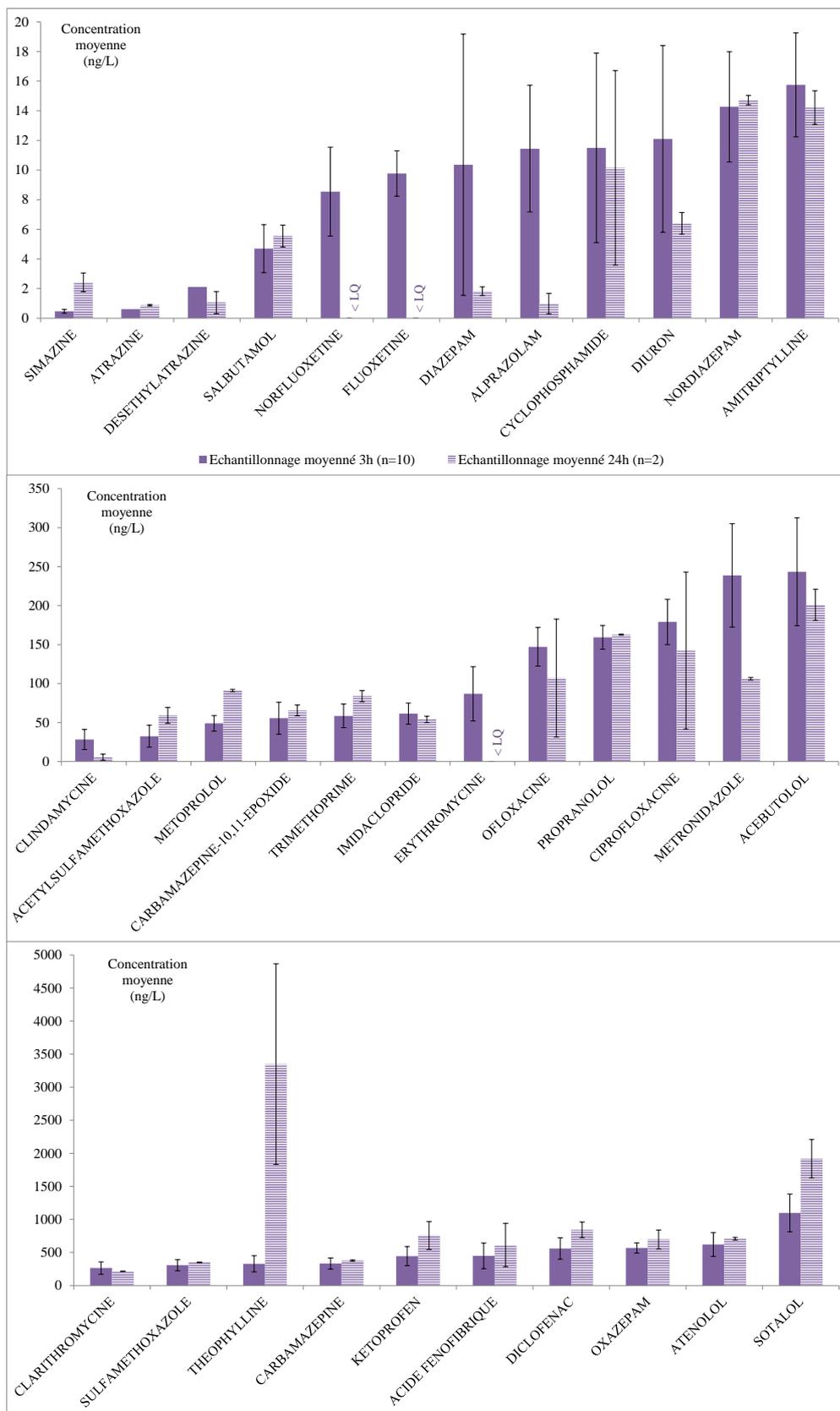


Figure 27 : Comparaison des concentrations moyennes pharmaceutiques et pesticides (34 molécules ; désisopropylatrazine jamais quantifié) en entrée de l’ozonation entre les échantillons moyennés 24h (pour n=2 la barre d’erreur correspond à l’écart moyen obtenu entre les 2 valeurs) et les échantillons moyennés 3h (Axe des abscisses : classement par concentration croissante des échantillons moyennés 3h)

Evolution des concentrations entre l'entrée de l'ozonation et la sortie des biofiltres

Dans la Figure 28, sont représentées les concentrations en pesticides, pharmaceutiques et métabolites de l'entrée de l'ozonation à la sortie des biofiltres dénitrifiants (n=10 pour chaque point). Compte tenu des grandes différences de concentrations moyennes (ng/L) entre les substances, et pour plus de lisibilité, les résultats sont présentés dans 3 graphiques superposés, couvrant 3 gammes de concentrations différentes (Figure 28). Les résultats < LQ ne sont pas pris en compte ; la concentration moyenne pour chaque substance est calculée uniquement à partir des concentrations quantifiées.

Si l'on considère les concentrations > 5xLQ (avec une incertitude analytique d'environ 30%), les plus fortes variabilités sur les concentrations sont mesurées pour le diazépam en entrée de l'ozonation (170 %). Il convient de rappeler que les conditions de fonctionnement de la tour d'ozonation varient au cours des différentes campagnes.

Nous observons une baisse significative des concentrations moyennes avant et après l'ozonation, sauf pour les 4 substances ayant des concentrations < 4 ng/L (simazine, atrazine, et produits de dégradation de l'atrazine) (Figure 28). Puis, les concentrations moyennes ne varient plus significativement entre la sortie de l'ozonation et la sortie des biofiltres dénitrifiants. A la sortie des biofiltres dénitrifiants, les concentrations sont < 10 ng/L pour 23 substances sur 35. Elles sont encore > 100 ng/L pour le kétoprofène, l'acide fénofibrique, l'oxazépam et l'aténolol.

Afin de mieux se rendre compte de la représentativité de ces niveaux de concentrations en entrée d'ozonation (sortie de traitement secondaire), nous les avons comparés à des concentrations mesurées dans d'autres programmes de recherche. La Figure 29a présente la comparaison pour les substances communes entre ce projet, le projet ECHIBIOTEB et ARMISTIQ ; la Figure 29b pour les substances communes à ce projet et ECHIBIOTEB. Pour le projet ARMISTIQ, nous avons distingué les deux types de traitements secondaires appliqués (boues activées vs. bioréacteur à membrane).

Les pesticides isoproturon atrazine, simazine et diuron sont présents à des concentrations plus faibles (respectivement 30, 60, 20 et 10 fois moins) dans les effluents secondaires de ce projet que dans ceux d'ECHIBIOTEB, voire aussi ceux d'ARMISTIQ pour l'atrazine (20 à 100 fois moins suivant la filière de traitement) et le diuron (10 fois moins). Les autres substances sont quantifiées à des niveaux de concentrations du même ordre de grandeur (i.e. différence de concentration < 5 fois).

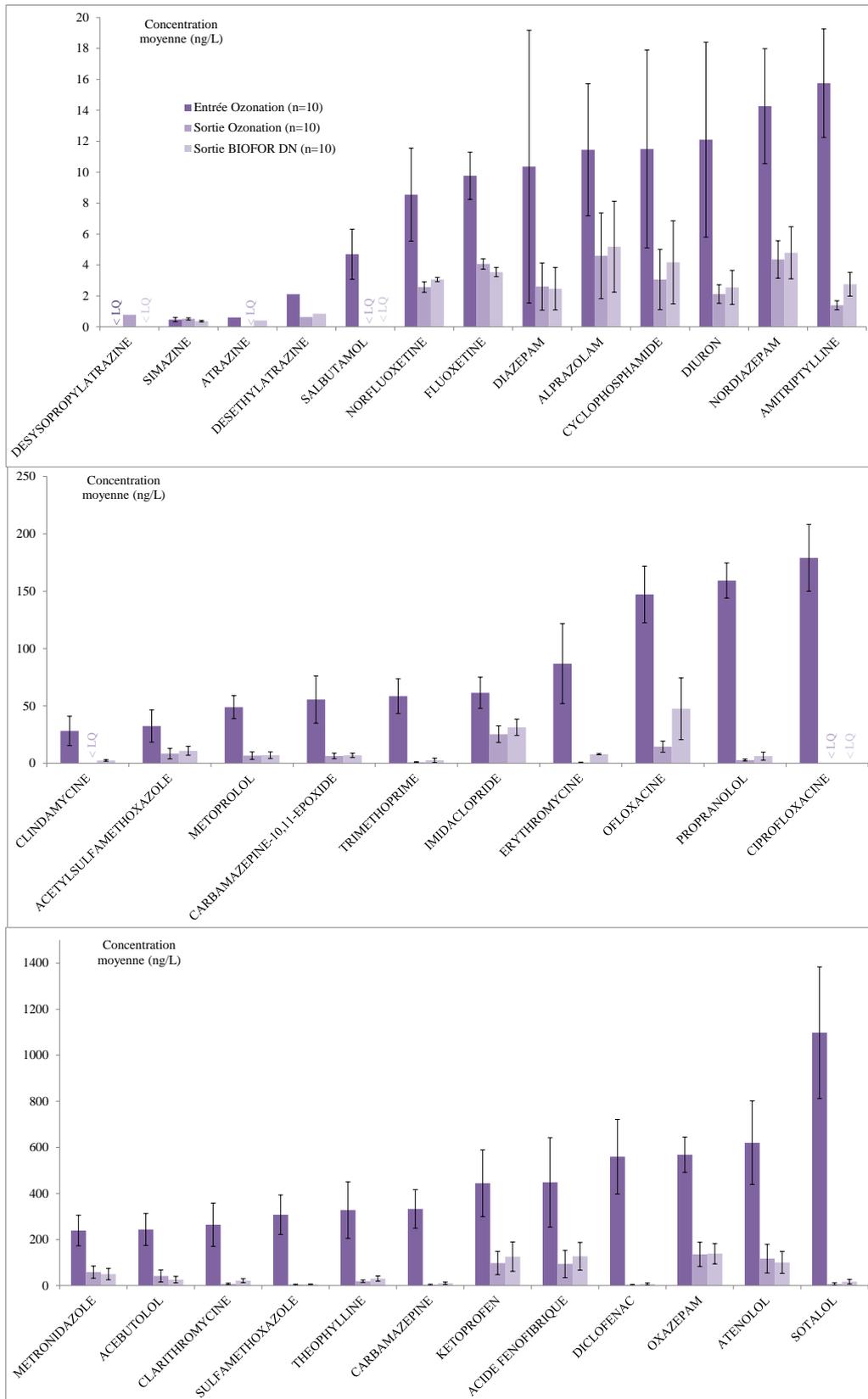


Figure 28 : Concentrations moyennes (ng/L) des pharmaceutiques, pesticides et métabolites en entrée de l’ozonation, sortie de l’ozonation et sortie des biofiltres dénitrifiants. (Axe des abscisses : classement par concentration croissante en entrée de l’ozonation)

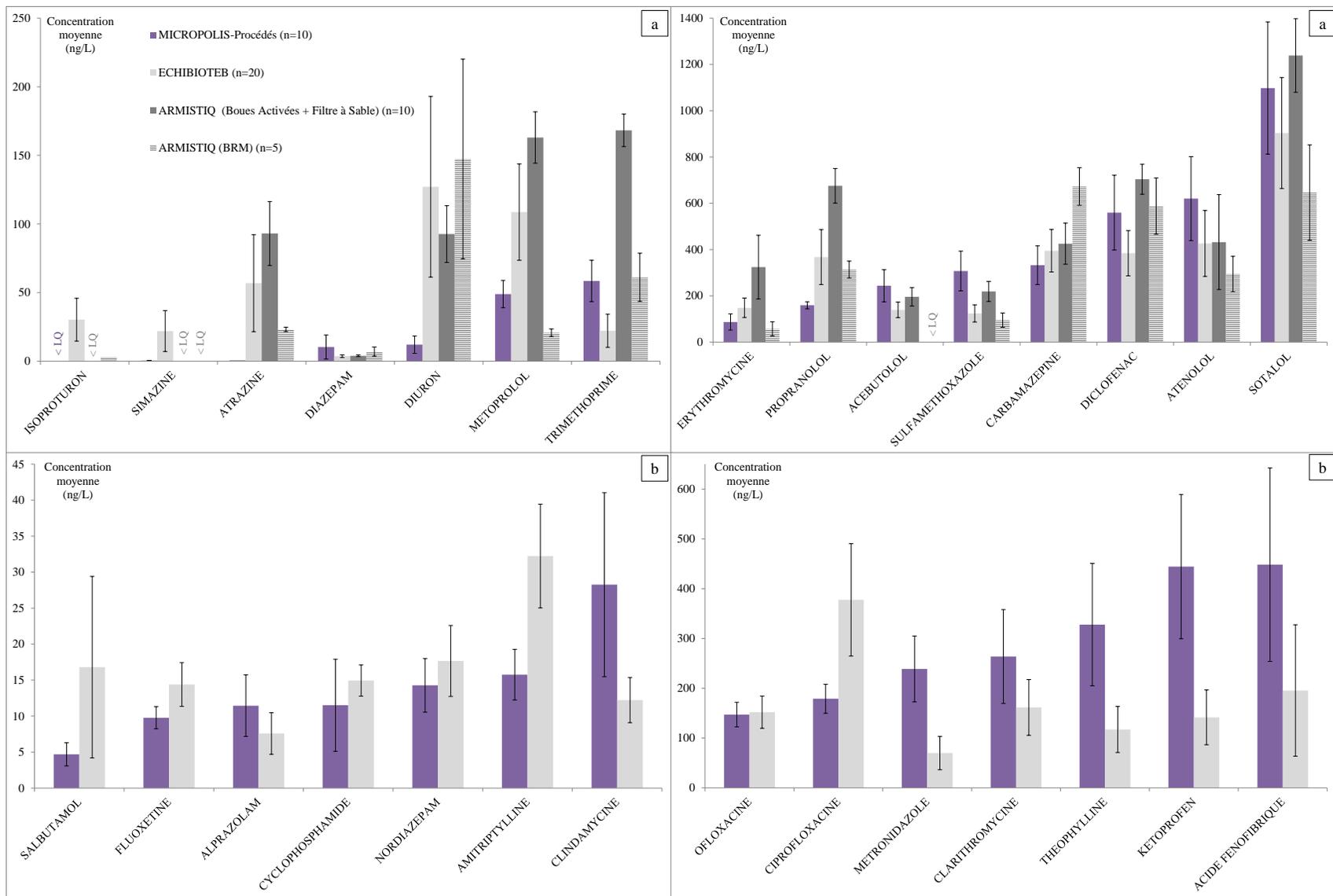


Figure 29 : Comparaison des concentrations moyennes en pharmaceutiques, pesticides et métabolites en sortie de traitement secondaire (= entrée de l'ozonation). A/ Molécules communes aux projets MICROPOLIS, ECHIBIOTEB et ARMISTIQ; B/ Molécules communes aux projets MICROPOLIS-Procédé et ECHIBIOTEB. (Axe des abscisses : classement par concentration croissante en entrée de l'ozonation)

3.2.5 Hormones

- Fréquences de quantification

La Figure 30 présente les fréquences de quantification des 15 hormones dans les différents types d'échantillons.

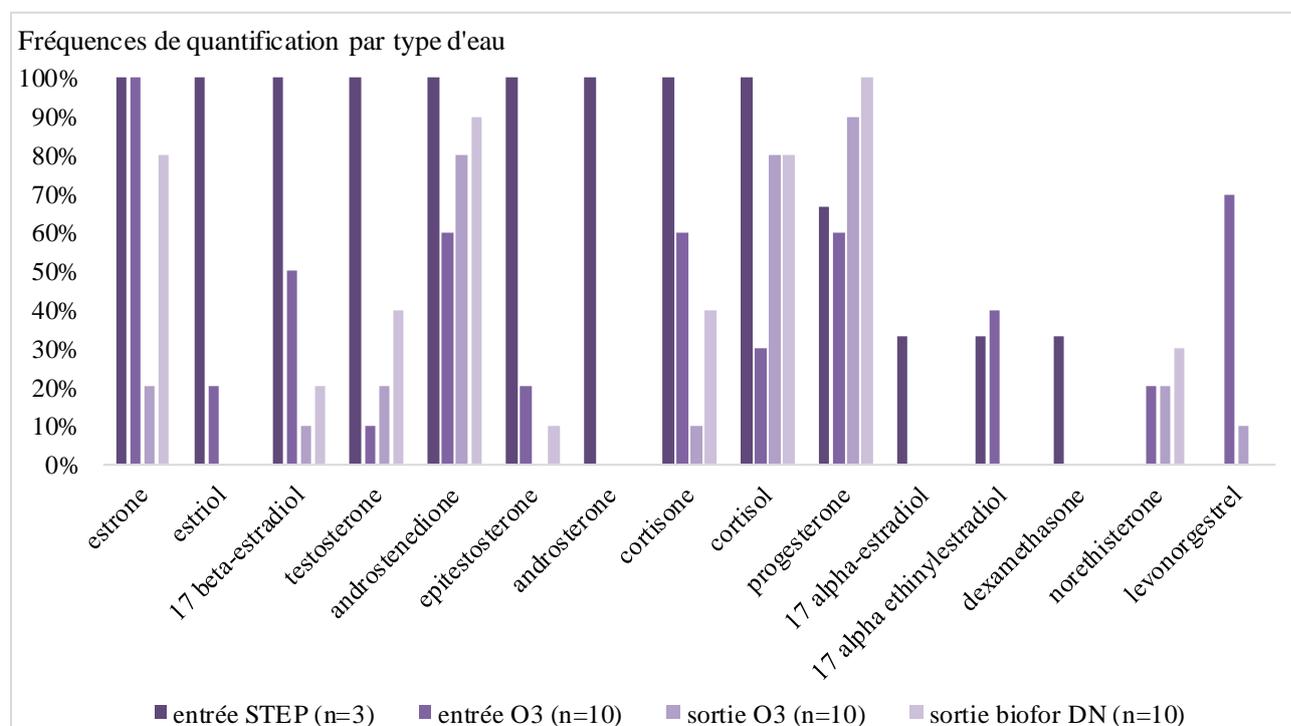


Figure 30 : Fréquence de quantification des hormones dans les échantillons en entrée de STEU, entrée et sortie de l'ozonation (O3) et sortie biofiltre DN

Tous les composés ont été détectés au moins une fois dans un échantillon. Dans l'eau d'entrée de la STEU, 9 hormones ont été quantifiées systématiquement, soit dans les trois échantillons ; tandis que dans l'entrée du traitement complémentaire, seule l'estrone a été quantifiée à 100%. Dans la sortie finale de la filière, seule la progestérone a été quantifiée dans l'ensemble des échantillons.

Trois hormones ont été quantifiées uniquement dans l'entrée de la STEU : l' α -estradiol, la dexaméthasone et l'androstérone.

Les fréquences de quantification en sortie des biofiltres dénitrifiants sont plus élevées qu'en entrée pour le cortisol, la testostérone, la norethisterone, l'androstènedione et la progestérone. Sur ce point, aucune conclusion ne peut être faite puisqu'il faut tenir compte des niveaux de concentrations mesurées qui sont proches des LQ (voir paragraphe suivant).

- Concentrations dans les différents points de la STEU

En entrée de STEU

Le profil des concentrations en hormones en entrée de STEU est présenté sur la Figure 31.

Seuls la norethistérone et le levonorgestrel présentent des concentrations inférieures à la LQ. L'androstérone présente des concentrations très élevées en entrée de STEU, très supérieures au $\mu\text{g/L}$. Cette hormone stéroïdienne est issue du métabolisme de la testostérone. C'est également un sous-produit de dégradation des androgènes et elle est utilisée dans la synthèse de parfums et d'aphrodisiaques. Ces diverses origines pourraient expliquer les fortes concentrations observées. D'autres études ont montré des concentrations similaires dans des entrées de STEU (Chang et al., 2008 ; Streck, 2009 ; Fan et al., 2011).

Sept autres hormones présentent des concentrations supérieures à 50 ng/L (estrone, épitestostérone, cortisone, testostérone et androstenedione). L'estrone est un produit de dégradation des estradiols, ce qui peut expliquer les concentrations mesurées.

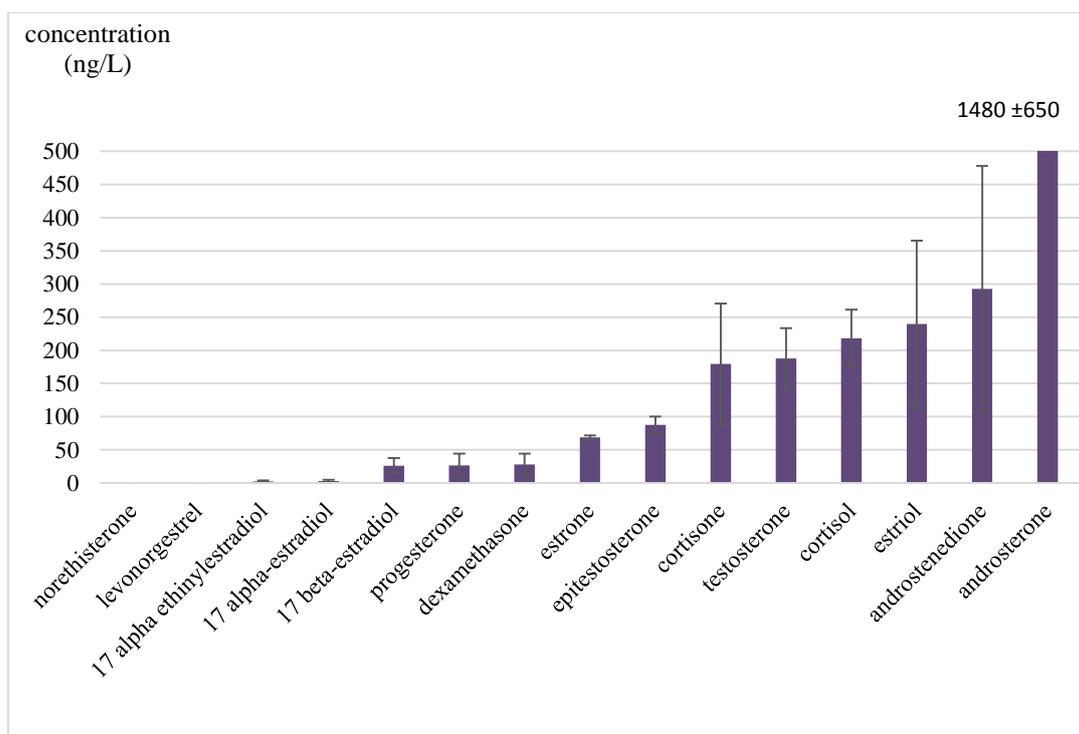


Figure 31 : Concentrations des hormones en entrée de la STEU (ng/L) – n=3

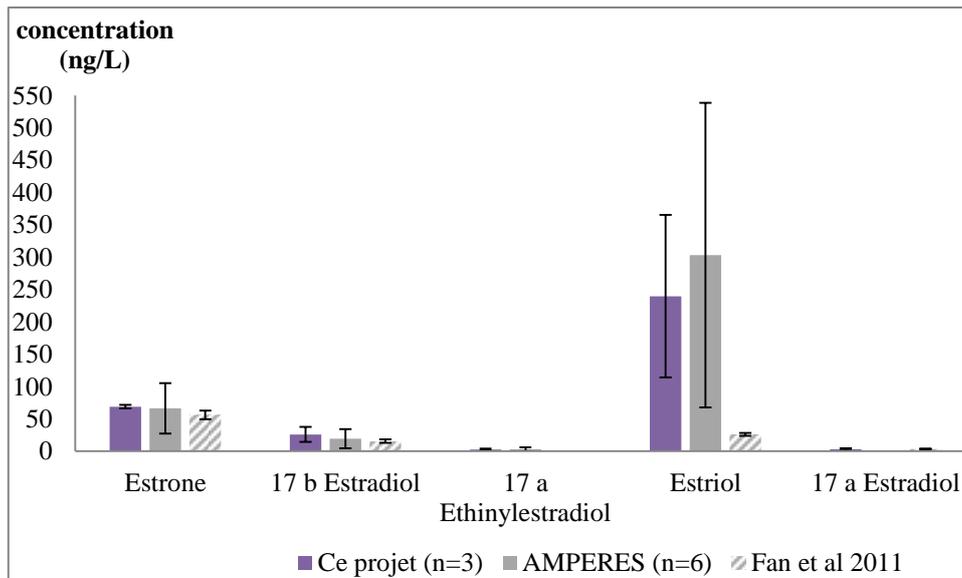


Figure 32 : Comparaison des résultats de 5 hormones estrogéniques en entrée de STEU du projet avec ceux du projet AMPERES

Le profil mesuré pour les estrogènes (Figure 32) dans l'entrée de la STEU est proche de celui obtenu dans le cadre du projet AMPERES réalisé sur différentes STEU françaises (Gabet Giraud et al. 2010) (4). Concernant l'étude de Fan et al. (2011) réalisée sur des effluents en Chine, les concentrations sont également proches, à l'exception de l'estriol, dont les concentrations sont beaucoup plus faibles. Chen et al. (2009) ont mesuré des concentrations en estrogènes dans des eaux de STEU de plusieurs pays et ont noté que les profils et les niveaux de concentrations sont très variables d'un pays à l'autre. Toutefois, l'estrone et l'estriol sont souvent majoritaires par rapport à l'éthinylestradiol et aux estradiols. Peu de données sont disponibles pour les autres molécules et plus particulièrement pour les eaux d'entrée de STEU.

- Influence de la durée de prélèvement sur les concentrations en hormones en entrée de l'ozonation

La Figure 33 présente la comparaison des concentrations en entrée de STEU selon le temps de prélèvement (24h ou 3h). Peu de différences sont observées entre les prélèvements moyens sur 24h et celui de 3h. Toutefois, on remarque que les concentrations en estriol, progestérone et androstérone sont plus importantes dans les prélèvements journaliers. La dexaméthasone n'a été détectée que dans un échantillon 24h, tout comme l' α -éthinylestradiol et l' α -estradiol.

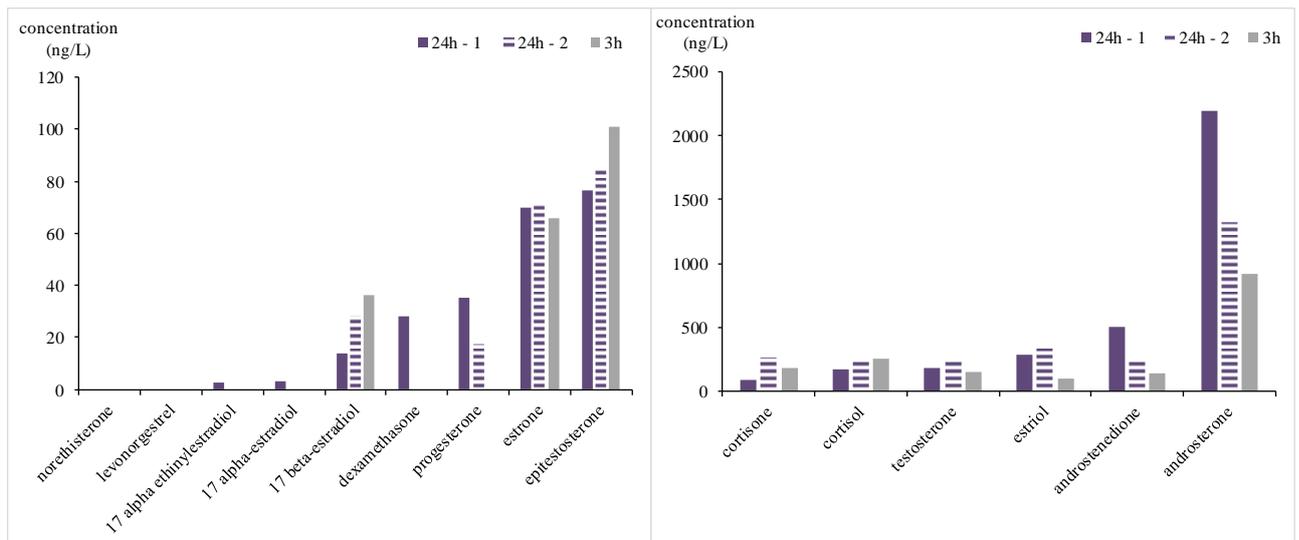


Figure 33 : Concentrations en hormones dans les trois échantillons d'entrée de STEU

Aucun effet de saisonnalité n'a été observé sur ces micropolluants.

- Evolution des concentrations entre l'entrée de l'ozonation et la sortie des biofiltres dénitrifiants :

Les concentrations moyennes mesurées pour les hormones le long de la filière complémentaire sont présentées sur la Figure 34. Pour l'ensemble des composés analysés, les concentrations sont inférieures à celles de l'entrée de STEU. Toutes les concentrations sont inférieures à 10 ng/L quel que soit le composé, à l'exception du cortisol et de la cortisone.

L'androsterone, la dexamethasone et l' α -estradiol ne sont pas représentés car leurs concentrations étaient toujours inférieures aux LQ.

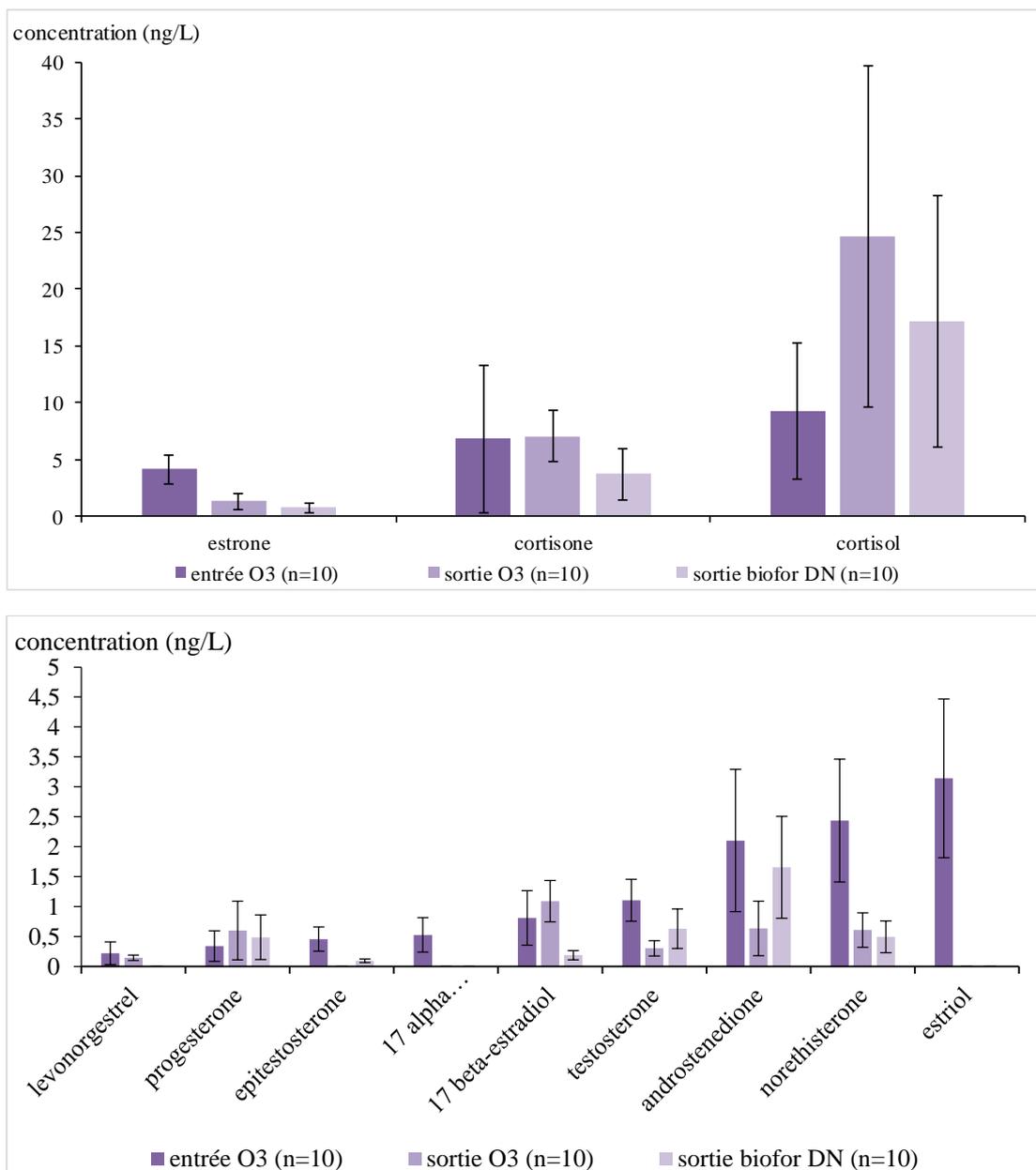


Figure 34 : Concentrations en hormones dans la filière de traitement complémentaire

La Figure 35 présente la comparaison des données des estrogènes de ce projet avec celles recueillies dans le cadre du projet ECHIBIOTEB, qui consistait à évaluer de nouveaux outils d'échantillonnage et d'analyses chimiques et biologiques pour le suivi des traitements complémentaires (Miège, 2015).

Les concentrations en estrogènes sont proches en entrée de l'ozonation avec environ 4 ng/L d'estrone, 3 ng/L d'estriol et < 0,1 ng/L pour l' α -estradiol. En revanche, l' α -éthynylestradiol et le β -estradiol sont détectés dans ce projet, mais à une concentration très proche de la LQ (même LQ pour ECHIBIOTEB).

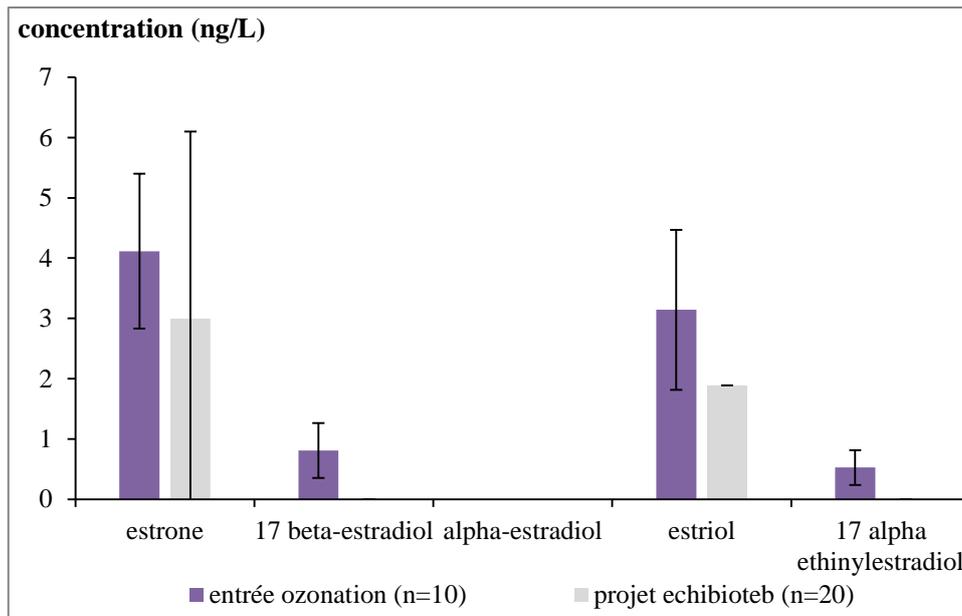


Figure 35 : Comparaison des concentrations mesurées en entrée de l’ozonation dans ce projet avec celles du projet ECHIBIOTEB

La Figure 36 présente les concentrations en cortisol et cortisone dans le traitement complémentaire. Un comportement particulier a été constaté pour ces deux composés lors du traitement par ozonation. En effet, les concentrations en cortisol semblent augmenter après l’ozonation pour certaines campagnes (IR2-A, IR2-B, SE1-A, SE1-B, IR4-B, IR4-C, SE3-A), alors que la cortisone disparaît par le traitement complémentaire. Ceci a également été rapporté par Piram et al. (2008). Ceci pourrait être dû à la déconjugaison de ces hormones (sulfates et/ou glucuronides) ou encore à la dégradation de certaines des molécules. Aucune corrélation avec la saison ou la teneur en COD n’a été observée vis-à-vis de ces comportements.

Les eaux naturelles contiennent souvent des hormones à l’état de traces (concentrations de l’ordre du ng/L) (Chang et al., 2008 ; Tolgyesi et al., 2010).

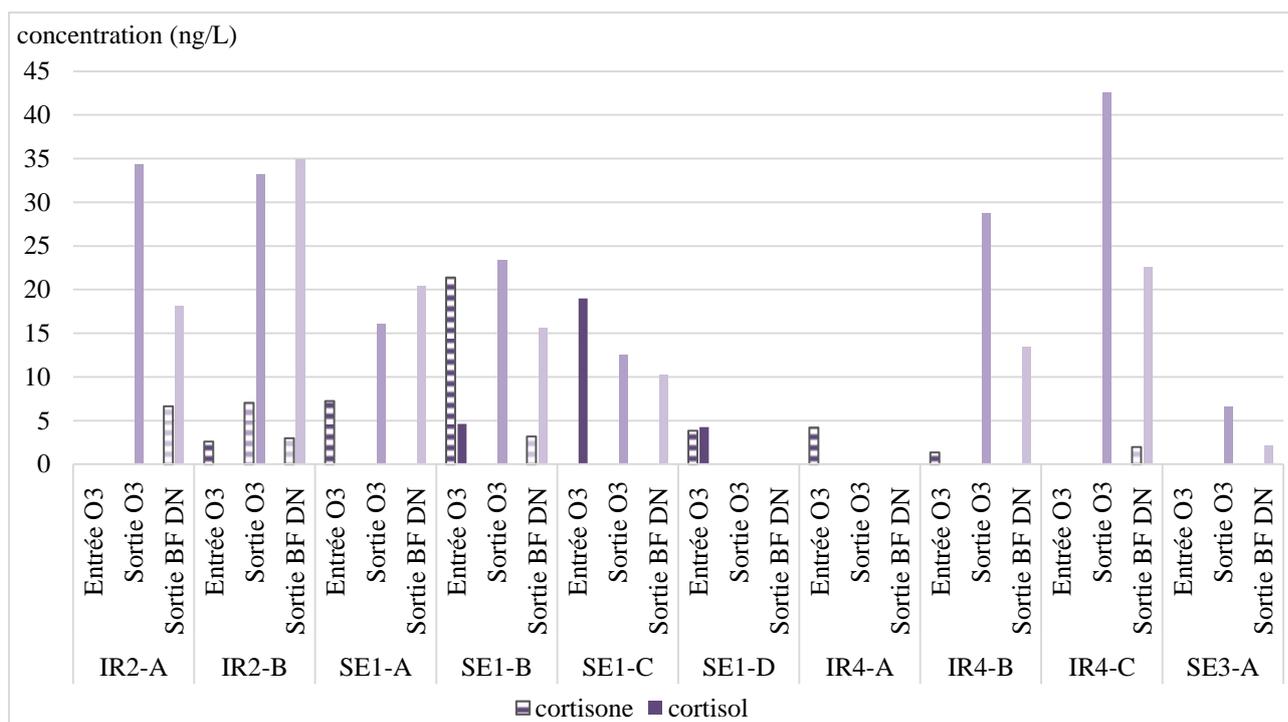


Figure 36 : Concentrations (ng/L) en cortisol et cortisone en entrée et sortie du traitement complémentaire

3.3 Conclusion partielle

Nous avons pu vérifier que la matière organique est bien transformée au cours de l'ozonation (oxydation des doubles liaisons C=C insaturées) sans conduire à une minéralisation, et, que les nitrites sont totalement éliminés par l'ozone lorsqu'ils sont présents en sortie de traitement secondaire.

Les concentrations dissoutes en métaux restent stables au cours du passage par l'ozonation pour la plupart des 19 métaux étudiés, à l'exception de Mo et Zn dissous qui diminuent d'environ 15 % entre l'entrée et la sortie de l'ozonation. Au passage dans les biofiltres dénitrifiants, les concentrations dissoutes de Cu, Ni et Zn diminuent de 50 %, 15 % et 10 % respectivement.

21 molécules couvrant toutes les familles chimiques étudiées, sont systématiquement quantifiées dans les eaux de la STEU Sophia-Antipolis. 3 micropolluants n'ont jamais été quantifiés (isoproturon, pirimicarb et diméthoate), et l'atrazine et ses deux métabolites ont rarement été quantifiés. Nous avons observé des différences de niveaux de concentrations dues à une origine des eaux et une activité particulière, avec par exemple l'absence d'atrazine et d'isoproturon, et de faibles valeurs de concentrations pour la simazine et le diuron. **Nous observons une baisse significative des concentrations moyennes avant et après l'ozonation. Puis, les concentrations moyennes ne varient plus significativement entre la sortie de l'ozonation et la sortie des biofiltres dénitrifiants.** A la sortie des biofiltres

dénitrifiants, les concentrations sont inférieures à 10 ng/L pour 23 substances sur 35. **Elles sont encore supérieures à 100 ng/L pour le kétoprofène, l'acide fénofibrique, l'oxazépam et l'aténolol.**

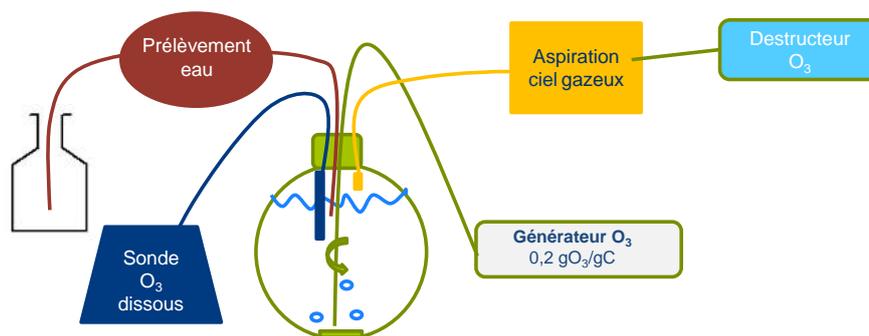
Toutes les hormones ont été détectées au moins une fois dans un échantillon. Dans l'eau d'entrée de la STEU, 9 hormones ont été quantifiées systématiquement, soit dans les trois échantillons ; tandis que dans l'entrée du traitement complémentaire, seule l'estrone a été quantifiée dans tous les échantillons. Dans la sortie finale de la filière, seule la progestérone a été quantifiée dans l'ensemble des échantillons. Toutes les concentrations sont inférieures à 10 ng/L quel que soit le composé, à l'exception du cortisol et de la cortisone.

4 DETERMINATION DE LA REACTIVITE A L'OZONE DES MICROPOLLUANTS ETUDIES

Des expériences d'oxydation à l'ozone ont été menées dans un pilote en vue de déterminer les constantes cinétiques de réaction des micropolluants organiques avec l'ozone (k_{O_3}). Ces mesures avaient pour but de classer les micropolluants étudiés selon leur aptitude à être oxydé par l'ozone moléculaire, et contribuer à l'interprétation des mesures entrée/sortie.

4.1 Expérimentations en pilote

Le pilote consiste en un réacteur en verre fermé au liquide (aussi appelé « batch ») d'une trentaine de litres de volume utile, remplis d'un volume d'effluent issu de l'étage de traitement secondaire de la STEU, dopés en micropolluants, agités et soumis à un flux continu d'air contenant l'ozone. Dans ce réacteur, des prélèvements réguliers ont été réalisés pour déterminer l'évolution des concentrations en micropolluants en fonction du temps (suivis cinétiques). La constante cinétique d'oxydation directe (k_{O_3}) a été déterminée en présence de tert-butyl-alcool (0,1 M) qui piège les radicaux hydroxyles (Stahlin et al., 1985).



Bonbonne en verre (30L)
Effluent secondaire dopé en micropolluants :
- pharmaceutique et pesticides dopés à 10 µg/L
- hormones dopées à 3 µg/L

Figure 37 : Schéma du pilote utilisé pour la détermination des constantes cinétiques d'oxydation directe des micropolluants (Mathon, 2016)

Un dopage des micropolluants a été effectué avec une solution aqueuse sans solvant préparée au laboratoire, congelée, transportée sur la station, décongelée, passé sous ultrason, puis injectée dans chaque réacteur. La concentration supplémentaire visée dans chaque réacteur était de +3 µg.L⁻¹ pour chacune des hormones, et +10 µg.L⁻¹ pour chacun des autres micropolluants organiques. Les métaux n'ont pas été dopés.

Le gaz contenant l’ozone a été fourni par un générateur d’ozone Mimaud Equipements (Noisy-le-Grand, France) équipé d’un concentrateur en oxygène en amont. Ce gaz a été injecté en fond de réacteur avec 4 diffuseurs poreux en céramique, à un débit d’1 L.min⁻¹, ce qui correspond au bout de 15 minutes à une dose d’ozone appliquée de 1,6 g O₃.g COD⁻¹.

Dans chaque réacteur, les prélèvements d’eau de 250 mL ont été réalisés aux instants : à t = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12 et 15 minutes. Le volume réactionnel n’a pas diminué de plus de 10%.

Outre l’analyse des micropolluants, les principales caractéristiques physico-chimiques de l’eau ont été mesurées en début et en fin d’expérience : matières en suspension (MES), demande chimique en oxygène (DCO), carbone organique dissous (COD), carbone organique total (COT), ammonium (NH₄⁺), nitrates (NO₃⁻), nitrites (NO₂⁻), phosphates (PO₄³⁻), hydrogénocarbonates (HCO₃⁻), chlorure (Cl⁻) et Absorbance UV/COD (SUVA). Ces paramètres ont été analysés dès réception au laboratoire. Sur site, des sondes adaptées ont permis de mesurer pH, température, conductivité, ozone dissous et gazeux.

4.2 Calculs des constantes cinétiques d’oxydation directe

En présence de tert-butyl-alcool (piègeur de radicaux hydroxyles), l’oxydation d’un polluant par ozonation s’exprime par l’équation cinétique d’ordre 2 (Equation 7) intégrant la seule voie directe d’oxydation par l’ozone, et impliquant la constante cinétique d’oxydation directe (k_{O₃}). Pour déterminer k_{O₃} pour chaque micropolluant, nous avons utilisé la méthode de compétition cinétique (Yao et Haag, 1991; Benitez et al., 2007) qui consiste à déduire les valeurs à partir de celles de micropolluants dont les constantes sont précisément connues. Nous avons sélectionné la simazine (k_{O₃}=8,7 L.mol⁻¹.s⁻¹; Beltran et al., 2000), le métoprolol (k_{O₃}=2,0.10³ L.mol⁻¹.s⁻¹; Benner et al., 2008) et la carbamazépine (k_{O₃}=3,0.10⁵ L.mol⁻¹.s⁻¹; Gerrity et al., 2012). L’Equation 8 explicite le calcul des constantes cinétiques k_{O₃} des micropolluants en fonction de celle d’un micropolluant de référence (k_{O₃,Ref}).

$$- \text{Ln} \left(\frac{[\text{MP}]_t}{[\text{MP}]_0} \right) = k_{\text{O}_3} \cdot \int [\text{O}_3] dt$$

Equation 7

$$k_{\text{O}_3} = \frac{\text{Ln} \left(\frac{[\text{MP}]_0}{[\text{MP}]_t} \right)}{\text{Ln} \left(\frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]_t} \right)} \cdot k_{\text{O}_3, \text{Ref}}$$

Equation 8

Où [MP] est la concentration pour un micropolluant à l’instant t, [MP]₀ est la concentration à l’instant initial, k_{O₃} est la constante cinétique d’ozonation directe, k_{O_H•} est la constante cinétique indirecte, ∫[O₃]dt est le flux d’ozone consommé entre l’instant initial et l’instant t, k_{O₃,Ref} est la constante cinétique d’un micropolluant de référence

La Figure 38 présente l'évolution des concentrations des micropolluants de référence.

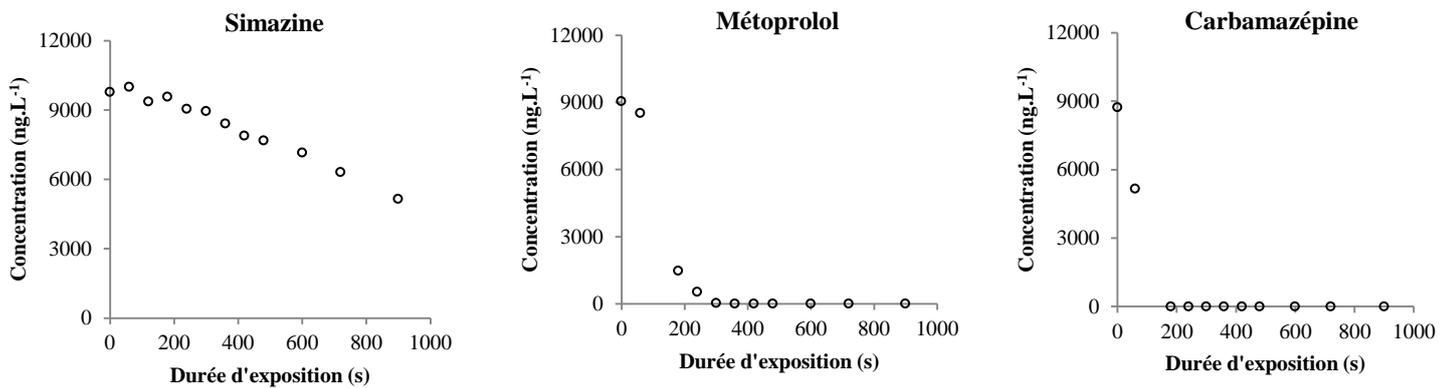


Figure 38 : Evolution au cours du temps de la concentration en simazine, en métoprolol et en carbamazépine dans le pilote pour la voie directe seule (○)

4.3 Résultats de constante k_{O_3} et classification en groupes de réactivité

Les résultats de la constante d'oxydation à l'ozone moléculaire (k_{O_3}) obtenus par les expérimentations décrites ci-dessus sont présentés dans le Tableau 11 pour 42 des micropolluants organiques de ce projet, appartenant aux familles des pesticides, pharmaceutiques et hormones. Par rapport aux micropolluants de ce projet, 11 n'ont pu être documentés.

Les micropolluants ont été classés en 3 groupes de réactivité avec l'ozone moléculaire : **Groupe A - Rapide** ($k_{O_3} > 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), **Groupe B - Intermédiaire** ($10^3 < k_{O_3} < 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et **Groupe C - Lent** ($k_{O_3} < 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Ces groupes ont été définis sur la base d'un classement préalable proposé par Gerrity et al. (2012) qui concernaient 8 micropolluants de ce projet. Le Tableau 11 présente également les valeurs de k_{O_3} de la littérature ; aucune valeur n'a été trouvée pour 19 micropolluants.

Tableau 11 : Constantes cinétiques d'ozonation directe (k_{O_3} , $L.mol^{-1}.s^{-1}$) de 42 micropolluants regroupés en 3 classes de réactivité (A-Rapide, B-Intermédiaire et C-Lent)

Groupe A – Rapide $k_{O_3} > 10^5 L.mol^{-1}.s^{-1}$			Groupe B – Intermédiaire $10^3 < k_{O_3} < 10^5 L.mol^{-1}.s^{-1}$			Groupe C – Lent $k_{O_3} < 10^3 L.mol^{-1}.s^{-1}$		
	Littérature	Cette étude		Littérature	Cette étude		Littérature	Cette étude
Sulfaméthoxazole	$2,50.10^6$ ^a	$1,10.10^5$	Progestérone	$6,01.10^2$ ^h	$1,31.10^3$	Kétoprofène	-	1,50
Propranolol	$1,00.10^5$ ^b	$1,53.10^5$	Erythromycine	$7,90.10^4$ ^c	$1,44.10^3$	Diazépam	$0,75$ ^a	2,67
Salbutamol	-	$1,88.10^5$	Cortisol	-	$1,58.10^3$	Acide fénofibrique	-	2,70
Sotalol	$1,90.10^4$ ^c	$2,57.10^5$	Clarithromycine	$4,00.10^4$ ^c	$1,58.10^3$	Cyclophosphamide	$3,30$ ^j	3,54
Triméthoprime	$2,70.10^6$ ^d	$2,74.10^5$	Isoproturon	$2,13.10^3$ ⁱ	$1,71.10^3$	Atrazine	$6,00$ ^k	5,80
<u>Carbamazépine</u>	$3,00.10^5$ ^e	$3,00.10^5$	Androsténédione	-	$1,71.10^3$	<u>Simazine</u>	$8,70$ ^l	8,70
Clindamycine	-	$3,05.10^5$	Cortisone	-	$1,78.10^3$	Imidaclopride	-	11,2
Diclofénac	$6,80.10^5$ ^f	$5,26.10^5$	Epitestostérone	-	$1,80.10^3$	Diuron	$16,3$ ⁱ	28,2
17 β Estradiol	$2,21.10^6$ ^g	$2,21.10^6$	Testostérone	-	$1,81.10^3$	Androstérone	-	74,2
Estrone	$1,50.10^5$ ^g	$2,30.10^6$	Acébutolol	$1,90.10^3$ ^b	$1,89.10^3$	Diméthoate	-	94,6
17 α Ethinyl Estradiol	$7,00.10^9$ ^a	$2,30.10^6$	<u>Métoprolol</u>	$2,00.10^3$ ^b	$2,00.10^3$	Déxaméthasone	-	$1,96.10^2$
17 α Estradiol	-	$8,18.10^6$	Lévonorgestrel	$1,43.10^3$ ^h	$2,01.10^3$	Métronidazole	-	$3,06.10^2$
			Estriol	-	$2,04.10^3$			
			Théophylline	-	$2,21.10^3$			
			Noréthisterone	$2,22.10^3$ ^h	$2,22.10^3$			
			Pirimicarb	-	$2,37.10^3$			
			Ofloxacin	-	$2,61.10^3$			
			Aténolol	$1,70.10^3$ ^f	$3,11.10^3$			

'-' = pas d'information disponible

Souligué : micropolluant de référence

Pas de valeur pour 7 pharmaceutiques (alprazolam, amitriptylline, ciprofloxacine, fluoxétine, nordiazépam, Norfluoxétine, oxazépam) et 4 produits de dégradation (acétylsulfaméthoxazole, carbamazépine, 10,11 époxide, désisopropylatrazine, deséthylatrazine)

^a : Huber et al., 2003 ; ^b : Benner et al., 2008 ; ^c : Lee et al., 2014 ; ^d : Dodd et al., 2006 ; ^e : Gerrity et al., 2012 ; ^f : Hollender et al., 2009 ; ^g : Deborde et al., 2005 ; ^h : Broséus et al., 2009 ; ⁱ : Benitez et al., 2007 ; ^j : Garcia-Ac et al., 2010 ; ^k : Acero et al., 2000 ; ^l : Beltran et al., 2000

4.3.1 Groupe A - Rapide ($k_{O_3} > 10^5 L.mol^{-1}.s^{-1}$)

Le groupe rapide comporte 12 micropolluants dont les constantes cinétiques k_{O_3} sont comprises entre $9,44.10^4$ et $8,18.10^6 L.mol^{-1}.s^{-1}$: 8 pharmaceutiques (sulfaméthoxazole, propranolol, salbutamol, sotalol, triméthoprime, carbamazépine, clindamycine, diclofénac) et 4 hormones (17 β estradiol, estrone, 17 α éthinyl Estradiol, 17 α estradiol). Les valeurs expérimentales sont similaires à celles de la littérature pour 4 micropolluants (ratio compris entre 0,6 pour le propranolol et 9,8 pour le triméthoprime, avec une moyenne de 2,8) ; celles pour la 17 α éthinyl estradiol et la sulfaméthoxazole sont plus faibles de 4 et 1 ordres de grandeur, respectivement, par rapport à celles de la littérature. A contrario, celles du sotalol et de l'estrone sont plus élevées de 1 à 2 ordres de grandeur par rapport à la littérature, ce qui pourrait s'expliquer par l'influence du pH (de 8 dans les eaux usées du la STEU de Sophia-Antipolis). Enfin, les valeurs de k_{O_3} obtenues de pour le sulfaméthoxazole, le propranolol, le diclofénac et l'estrone diffèrent de celles de la littérature.

L'oxydation directe par l'ozone est la voie la plus efficace pour éliminer tous les micropolluants organiques de ce groupe.

La forte réactivité à l'ozone de ces molécules s'explique par la présence de la fonction éther-oxyde pour 4 micropolluants (clindamycine, propranolol, triméthoprime et sulfaméthoxazole). Ainsi, la faible réactivité de la fonction guanidine qui est présente dans la structure chimique du triméthoprime est compensée par la forte réactivité de la fonction éther-oxyde présente 3 fois dans cette molécule. Quatre hormones (17 β estradiol, estrone, 17 α éthinyl estradiol, 17 α estradiol) possèdent une fonction phénol (i.e. alcool sur un cycle aromatique) ; or, le groupe phénol est très sensible à l'oxydation à l'ozone ($k > 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), ce qui explique leur classification dans le groupe rapide (Gottschalk et al., 2009).

Pour les micropolluants du groupe rapide, la précision des résultats pourrait être améliorée en choisissant une molécule de référence pour chaque ordre de grandeur de k_{O_3} (10^4 , 10^5 et $10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

4.3.2 Groupe B - Intermédiaire ($10^3 < k_{O_3} < 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

Le groupe intermédiaire inclut 18 micropolluants dont les constantes cinétiques k_{O_3} sont comprises entre $1,3.10^3$ et $3,1.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$: 7 pharmaceutiques (érythromycine, clarithromycine, acébutolol, métoprolol, théophylline, ofloxacine, aténolol), 2 pesticides (isoproturon et pirimicarb) et 9 hormones (progestérone, cortisol, androsténédione, cortisone, épitestostérone, testostérone, lévonorgestrel, estriol, noréthisterone). Les valeurs expérimentales sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature pour 7 micropolluants (ratio compris entre 0,5 pour la progestérone et 1,3 pour l'isoproturon, avec une moyenne de 0,8). Les valeurs expérimentales de l'érythromycine et la clarithromycine sont plus faibles d'un ordre de grandeur par rapport à celles de la littérature.

L'oxydation directe par l'ozone peut être suffisante avec des doses d'ozone assez fortes. Huit hormones (androsténédione, cortisone, épitestostérone, noréthisterone, progestérone, cortisol, testostérone, lévonorgestrel) sont classées dans le groupe intermédiaire, ce qui peut s'expliquer par l'absence de noyau aromatique substitué avec un alcool. Cette fonction, remplacée par une cétone, diminue la réactivité à l'ozone et aux radicaux hydroxyles (Mertz et Waters, 1949). L'estriol possède ce cycle aromatique substitué par une fonction alcool ; la seule explication possible pour expliquer l'appartenance à ce groupe est la présence de deux fonctions alcools en position *trans* sur un cyclopentane qui diminue la réactivité.

4.3.3 Groupe C - Lent ($k_{O_3} < 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

Le groupe lent comporte 12 micropolluants dont les constantes cinétiques k_{O_3} sont comprises entre 1,50 et $3,1.10^2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$: 5 pesticides (diméthoate, atrazine, simazine, imidaclopride, diuron), 5 pharmaceutiques (kétoprofène, diazépam, acide fénofibrique, cyclophosphamide, métronidazole) et 2 hormones (androstérone, dexaméthasone). Les

valeurs expérimentales sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature (ratio compris entre 0,3 pour le diazépam et 1,1 pour la simazine, avec une moyenne de 0,8) pour 5 micropolluants.

Ces micropolluants sont majoritairement éliminés par oxydation indirecte. Au regard de leur structure chimique, le diméthoate et le cyclophosphamide possèdent un atome de phosphore, suivi de deux atomes d'oxygène (substitués avec d'autres groupements noté R1 et R2) dont la réactivité avec l'ozone est faible. Plusieurs micropolluants possédant des dérivés des liaisons N-C-N appartiennent à ce groupe. C'est le cas des fonctions triazine ($C_3H_3N_3$) pour l'atrazine et la simazine ; et de la guanidine ($R^1-N-C(=N-R^2)-N-R^3$) pour l'imidaclopride, la metformine et le métronidazole qui semblent réfractaires à l'oxydation à l'ozone. 2 micropolluants classés dans le groupe lent (acide fénofibrique et kétoprofène) sont constitués de la fonction acide carboxylique connue pour être inerte à l'oxydation à l'ozone (Baig et Mouchet, 2010). Enfin, 2 hormones sont classées dans le groupe lent (dexaméthasone, androstérone) ; elles possèdent la fonction alcool, mais pour l'androstérone le cycle n'est pas aromatique ce qui diminue fortement sa réactivité.

5 ELIMINATION DES MICROPOLLUANTS

5.1 Méthodologie de calcul des Rendements R_w

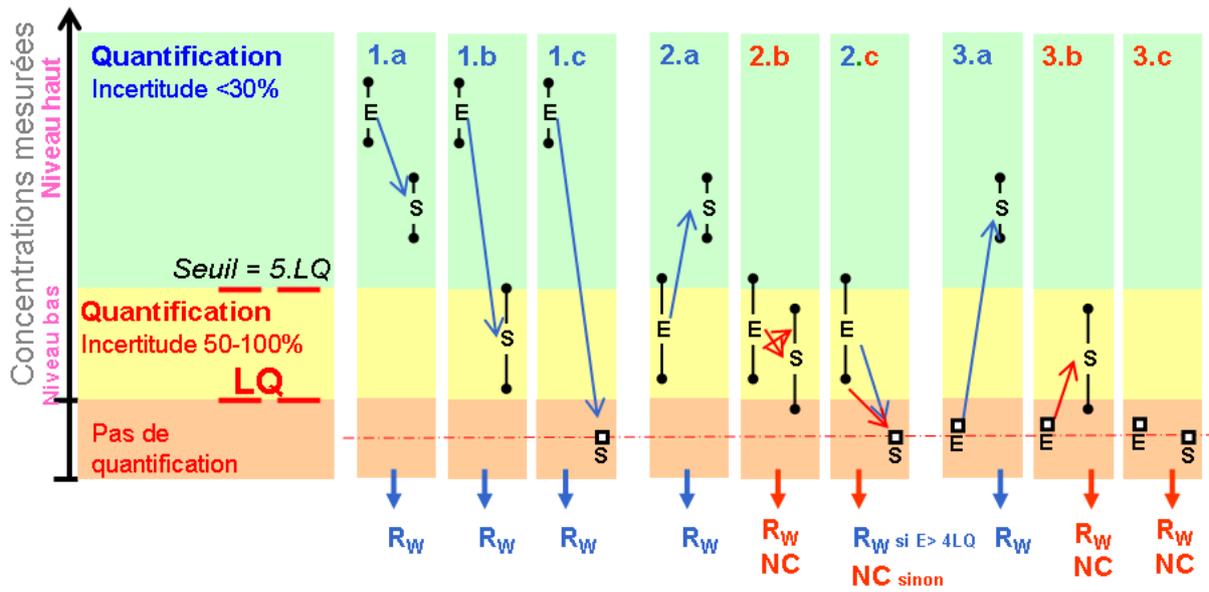
Le domaine de l'élimination des micropolluants par les procédés de traitement nécessite l'utilisation de précautions particulières pour le calcul des rendements d'élimination. En particulier, **des conclusions hâtives et parfois erronées peuvent être obtenues sur les rendements d'élimination** dans le cas où les substances ne sont plus présentes en sortie de STEU, ou bien lorsque la variation de concentration entre l'entrée et la sortie de STEU se situe dans l'incertitude de mesure, au demeurant plus élevée pour les micropolluants que pour les paramètres conventionnels (ex. DCO, NH_4^+ , NO_3^-).

Une règle de calcul des rendements d'élimination (R_w) intégrant l'incertitude globale (prélèvement + analyse), a été appliquée de manière à obtenir des résultats de rendements dit « consolidés ». La Figure 39 présente les différentes situations dans lesquelles les rendements sont obtenus de façon « robuste » et celles pour lesquelles des valeurs aberrantes sont obtenues. Cette approche permet d'aller plus loin que le simple calcul arithmétique ne prenant pas en compte les incertitudes sur les résultats.

Pour chacune des substances étudiées, nous avons défini un seuil de concentration égal à $5 \times \text{LQ}$ pour les eaux d'entrée et de sortie de traitement complémentaire. Ce seuil sépare deux niveaux de performance :

- Le **niveau "haut"**, pour les concentrations supérieures à $5 \times \text{LQ}$, est caractérisé par une incertitude admise sur les résultats des analyses réalisées dans cette étude, de 30 % au maximum ;
- Le **niveau "bas"**, pour les concentrations comprises entre LQ et $5 \times \text{LQ}$, est caractérisé par une incertitude admise sur les résultats des analyses réalisées dans cette étude, comprise entre 50 et 100%.

Dans les situations où la concentration en entrée de traitement complémentaire est dans le niveau haut, le calcul de rendement est toujours possible. Lorsqu'au moins une des deux concentrations en entrée ou en sortie se trouve dans le niveau bas, alors il faut vérifier que la valeur obtenue est pertinente. Les cas où les calculs de rendement sont possibles ou non (non calculables, notés NC), sont présentés dans la Figure 39, et décrits ci-après.



NC : non-calculable ; LQ : limite de quantification ; R_w : rendement de la phase eau ; \bullet : incertitude sur R_w

Figure 39 : Méthodologie pour l'obtention de rendements d'élimination des micropolluants consolidés à partir des données de concentrations en entrée (E) et en sortie (S) de traitement complémentaire (adapté de Choubert et al., 2011)

- Cas pour lesquels les calculs de rendement (R_w) sont possibles

Les écarts de concentrations entre l'entrée et la sortie de procédés complémentaires sont interprétables au regard de l'incertitude admise sur le résultat de concentration dans les différents cas suivants :

- Cas 1.a :** les concentrations d'entrée et de sortie sont dans le niveau haut ;
- Cas 1.b :** la concentration d'entrée est dans le niveau haut et la concentration de sortie est dans le niveau bas ;
- Cas 1.c :** la concentration d'entrée est dans le niveau haut et la concentration de sortie est inférieure à LQ. Dans ce cas, la concentration de sortie est remplacée par une valeur égale à LQ/2 pour calculer le rendement ;
- Cas 2.a :** la concentration d'entrée est dans le niveau bas et la concentration de sortie est dans le niveau haut ;
- Cas 2.c :** la concentration d'entrée est dans le niveau bas mais reste supérieure à $4 \times LQ$, et la concentration de sortie est inférieure à LQ. Dans ce cas, la concentration de sortie est remplacée par une valeur égale à LQ/2 pour calculer le rendement ;
- Cas 3.a :** la concentration d'entrée est inférieure à LQ et la concentration de sortie est dans le niveau haut. Dans ce cas, la concentration d'entrée est remplacée par une valeur égale à LQ/2 pour calculer le rendement.

- Cas où le rendement (R_w) n'est pas calculable (NC)

Les écarts de concentrations entre l'entrée et la sortie de procédé complémentaire ne sont pas interprétables au regard de l'incertitude admise dans les cas suivants :

- Cas 2.b :** les concentrations d'entrée et de sortie sont dans le niveau bas ;
- Cas 2.c :** la concentration d'entrée est dans le niveau bas mais inférieure à $4 \times LQ$, et la concentration de sortie est inférieure à LQ ;
- Cas 3.b :** la concentration d'entrée est inférieure à LQ et la concentration de sortie est dans le niveau bas ;
- Cas 3.c :** les concentrations d'entrée et de sortie sont inférieures à LQ.

Quand le rendement est calculable, il est calculé avec la formule $[(\text{Conc. entrée} - \text{Conc. Sortie}) / \text{Conc. entrée}]$, sauf pour les cas particuliers cités ci-dessus (où l'une des deux concentrations est remplacée par LQ/2).

5.2 Résultats de rendements d'élimination des micropolluants

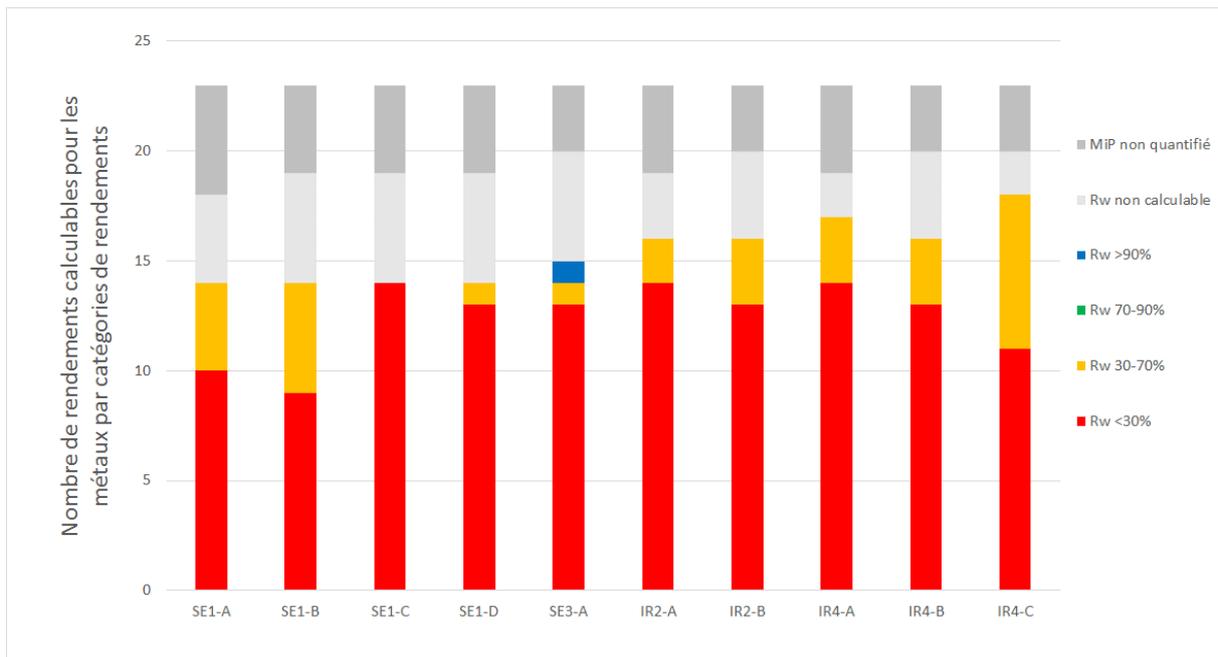
5.2.1 Pour l'ensemble du traitement complémentaire

Parmi les micropolluants disposant d'au moins deux rendements calculables, 9 ont des rendements d'élimination fortement variables (>30 %), en raison des modifications de la dose d'ozone et/ou de la qualité de l'effluent secondaire. C'est le cas par exemple d'un pesticide (imidaclopride), mais également de substances pharmaceutiques (érythromycine, alprazolam, ofloxacine, diazépam), et de quelques hormones (cortisone, androstènedione, progestérone, cortisol).

Au contraire, les rendements d'élimination de 36 autres micropolluants sont peu variables (variabilité < 30 %), ce qui montre qu'ils sont probablement peu influencés par les conditions de fonctionnement (dose d'ozone, composition en nitrites). Pour certains d'entre eux, la variabilité des rendements est très faible (<10%), comme par exemple pour la carbamazépine, le salbutamol, le sulfaméthoxazole, le propranolol, le sotalol, le diclofénac, la clindamycine, la ciprofloxacine et les 17- α et 17- β -estradiols. Ces micropolluants sont, de manière répétable, bien éliminés (70-90%), voire très bien éliminés (>90%).

La Figure 40 présente le nombre de rendements d'élimination calculables par catégorie de rendements (● < 30%, ● 30 à 70%, ● 70 à 90% et ● > 90%) obtenus suite aux 10 campagnes d'échantillonnage.

a. Cas des métaux



b. Cas des micropolluants organiques

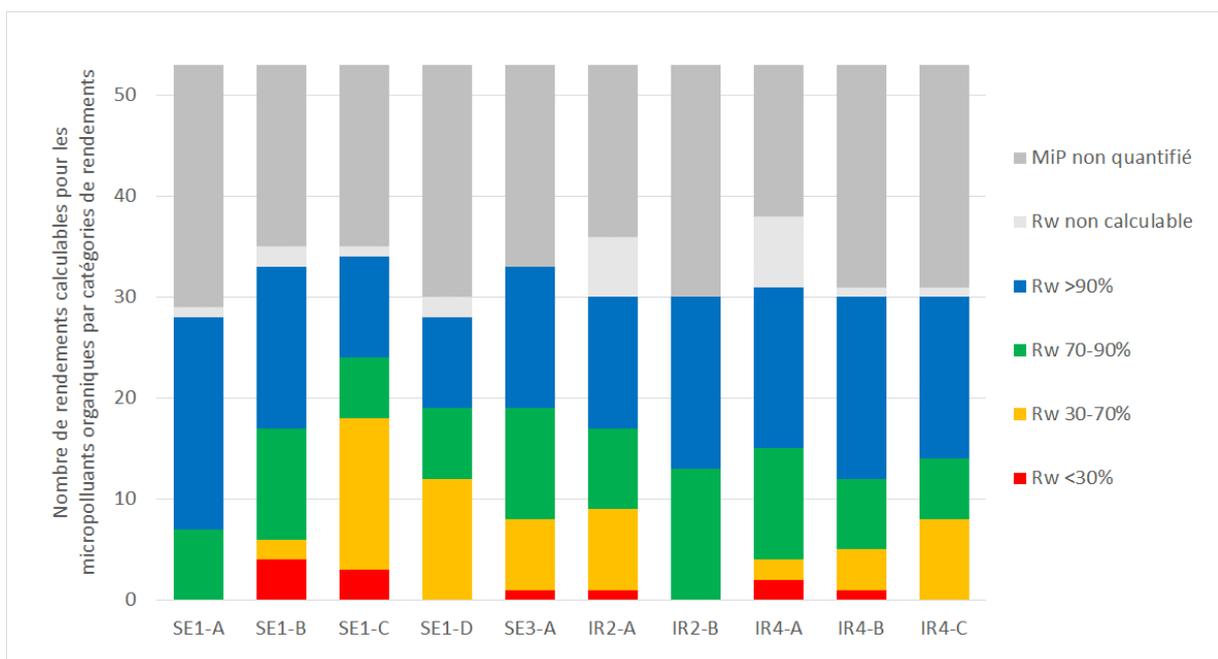


Figure 40 : Nombre de rendements d'élimination calculables (R_w) pour le procédé d'ozonation et de biofiltration DN par catégorie de rendements (< 30%, 30 à 70%, 70 à 90% et > 90%) lors des 10 campagnes menées sur la STEU de Sophia-Antipolis. Cas des métaux (a.) et des micropolluants (b.)

Sur l'ensemble des conditions testées, le traitement complémentaire ozonation + biofiltration conduit à une élimination nulle voire très limitée des métaux présents en phase dissoute (< 30%). Seuls quelques métaux sont partiellement éliminés (30-70%), comme par

exemple le baryum et le plomb, voire, dans certaines campagnes le zinc, le cuivre et le nickel.

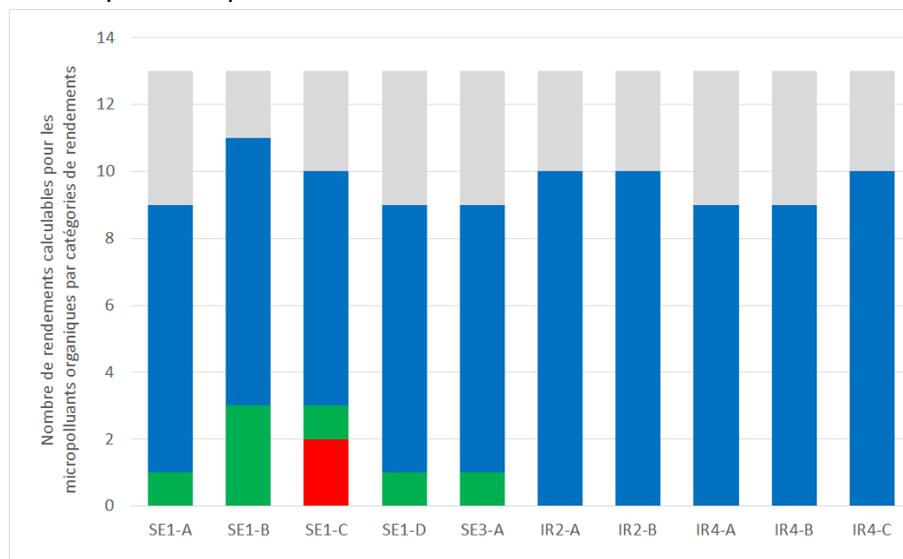
La très grande majorité des micropolluants organiques étudiés est bien éliminée (70-90%), voire très bien éliminée (>90%), avec au total 27 à 30 valeurs de rendements (sur un total de 28 à 34). Cependant, lors de la campagne SE1-C, 16 (sur 34) rendements calculés sont supérieurs à 70% en raison des doses d'ozone transférées corrigées plus faibles.

5.2.2 Pour l'ozonation

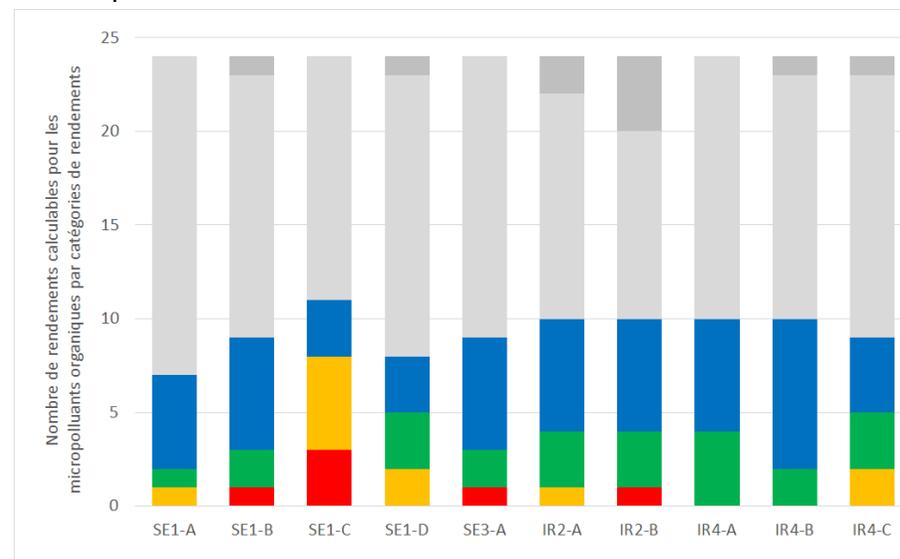
La [Figure 41](#) présente les résultats de rendements d'élimination des micropolluants - de l'ozonation seule - pour chaque groupe de micropolluants (Cf. 0).



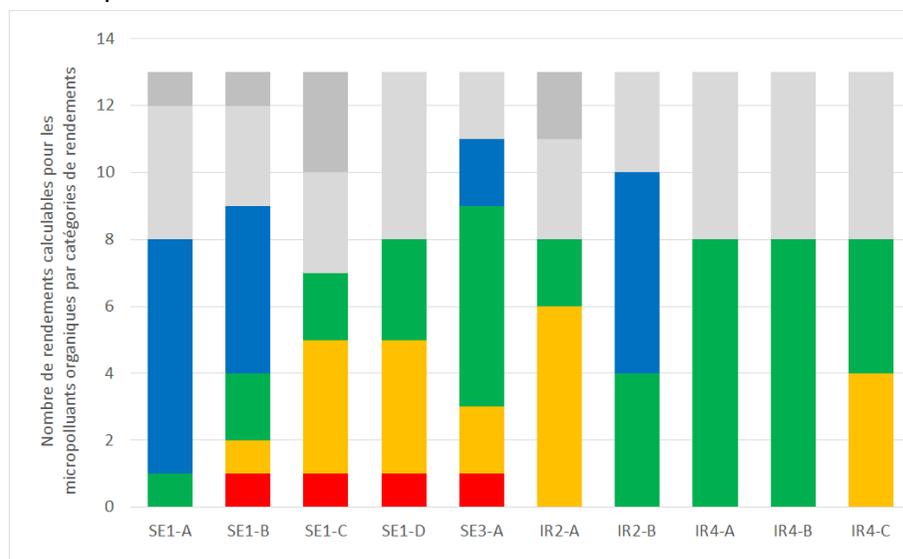
a. Groupe A – Rapide



b. Groupe B - Intermédiaire



c. Groupe C - Lent



d. Hors-groupe (dont métabolites)

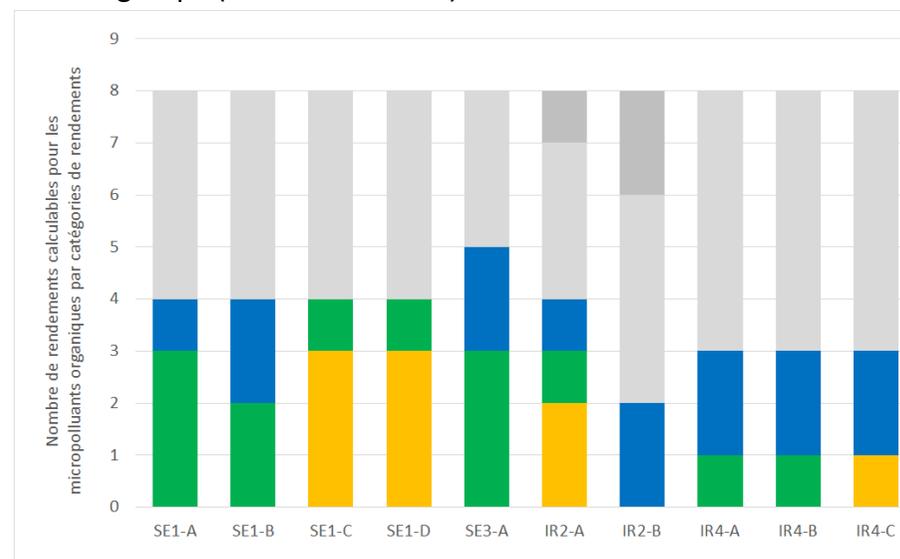


Figure 41 : Nombre de rendements d'élimination (R_w) des micropolluants organiques calculables - pour l'ozonation seule - par catégories de rendements lors des 10 campagnes menées sur le site de Sophia-Antipolis. Groupes A, B et C et micropolluant non-classés

On observe que le nombre de rendements calculables par catégories de rendement diffère de manière importante selon les groupes. Le **Groupe A**, constitué de micropolluants rapidement oxydables (ex. diclofénac, carbamazépine ou sulfaméthoxazole), est caractérisé par un nombre important de micropolluants très bien éliminés (>90%), et ceci quelles que soient les conditions de fonctionnement testées ; en d'autres termes, les micropolluants de ce groupe sont peu sensibles à la dose d'ozone et à la qualité de l'effluent appliqué. Cependant, pour une dose d'ozone faible (6 gO₃/m³) et une concentration en nitrites de 0,7 mgN/L et DCO > 40 mgO₂/L (campagne SE1-C), les rendements d'élimination de l'estrone et du 17-β-estradiol sont faibles (<30%) comparés à ceux obtenus pour les autres campagnes (>70%) (Figure 41.a) ;

Les micropolluants des **Groupes B** (intermédiaire) et **C** (lent) ont des rendements d'élimination plus faibles que ceux obtenus pour le groupe A (Figure 41.b et c), et couvrent toutes les catégories de rendements (<30%, 30-70%, 70-90% et >90%). En revanche, les rendements d'élimination sont supérieurs à 70% pour 3 campagnes (sur 10) (ie : SE1-A, IR4-A et IR4-B, ainsi que pour IR2-B (groupe C)). Pour ces campagnes, les doses d'ozone transférées sont comprises entre 7 à 11,8 gO₃/m³, avec des compositions d'eau appliquée variées (0 < [N-NO₂⁻] < 0,6 mg N/L, DCO comprise entre 21 et 41 mgO₂/L). Lors des campagnes (SE1-C, SE1-D et IR2-A), certains micropolluants présentent des rendements faibles (< 30%) ; et en particulier pour la campagne SE1-C, en raison des faibles doses d'ozone transférées et/ou lorsque la composition de l'eau appliquée était particulièrement dégradée. Pour ces 3 campagnes, les micropolluants qui ont des rendements inférieurs à 70% sont 2 pharmaceutiques (métronidazole et aténolol) et 2 hormones (androstènedione et cortisol) du groupe B ; ainsi que 3 pharmaceutiques (alprazolam, oxazépam et nordiazépam) et 1 pesticide (imidaclopride) pour le groupe C.

Ces résultats montrent que **suivant les objectifs de traitement fixés pour les micropolluants, il est nécessaire d'ajuster la dose d'ozone transférée en fonction de la réactivité des micropolluants** : les micropolluants des groupes B - intermédiaire et C - lent nécessitant des doses plus élevées que ceux du groupe A - rapide. Ils indiquent également que **la dose doit être modulée en fonction de la composition physico-chimique de l'effluent appliqué** (Cf. nitrites et DCO).

Pour les **micropolluants non associés à l'un des 3 groupes**, comme par exemple les métabolites analysés (ex. acétylsulfaméthoxazole, carbamazépine-10,11-époxyde), ainsi que 2 pharmaceutiques (amitryptiline et fénofibrate), les rendements d'élimination présentés Figure 41 sont compris entre 70 et 90% (bien éliminés), voire supérieurs à 90% (très bien éliminés), pour la plupart des conditions de fonctionnement. Toutefois l'élimination est partielle pour les campagnes SE1-C et D et IR2-A (doses d'ozone de 6,1 et 6,4 gO₃/m³) et la campagne IR4-C (conditions dégradées à l'amont) ; et pour ces situations, 2 à 3 micropolluants possèdent un rendement compris entre 30 et 70%.

5.3 Influence de la dose d'ozone sur l'élimination par l'ozonation

5.3.1 Influence de la composition de l'effluent secondaire sur la dose d'ozone disponible pour l'élimination des micropolluants

- Carbone organique dissous

Comme décrit dans le Tableau 5 (Partie 2.2.3), la dose d'ozone transférée peut être exprimée en fonction du débit admis (exprimée en gO_3/m^3), mais aussi en fonction de la concentration en COD dans l'effluent secondaire, et il s'agit alors de la dose d'ozone spécifique (exprimée en gO_3/gC). La Figure 42 représente les rendements d'élimination des micropolluants (R_w) pour les campagnes SE1-A en abscisse et IR4-A en ordonnée, ceci pour les micropolluants des groupes A, B et C ayant des rendements calculés pour chacune des 2 campagnes. Les doses d'ozone transférées sont très proches pour les 2 campagnes ($7,4$ et $7,2 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ respectivement), mais correspondent à des doses d'ozone spécifiques différentes d'un facteur 2 environ, avec $1,58$ et $0,84 \text{ gO}_3/\text{gC}$ respectivement. Les concentrations en nitrites pour ces 2 campagnes sont proches et très faibles ($< 0,15 \text{ mgN-NO}_2/\text{L}$). Il apparaît clairement que les points se situent majoritairement en dessous de la diagonale ($y=x$), droite pour laquelle les rendements d'élimination sont similaires pour les 2 campagnes. Pour la clarithromycine et le métoprolol, pour lesquels les rendements d'élimination des micropolluants sont inférieurs pour la campagne ayant la dose d'ozone spécifique la plus basse (IR4-A) par rapport à SE1-A.

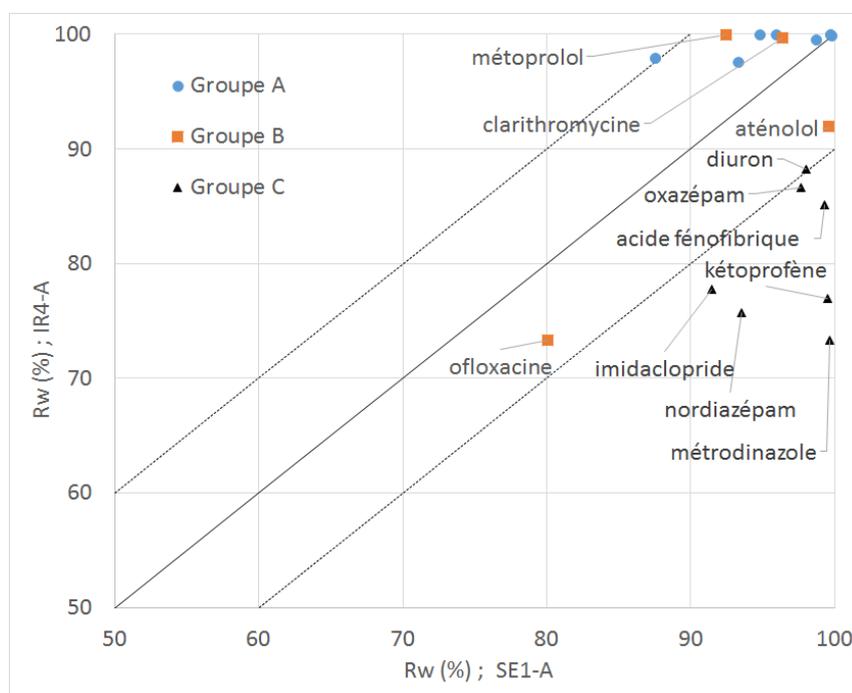


Figure 42 : Rendements d'élimination des micropolluants des groupes A, B et C pour les campagnes SE1-A ($7,4 \text{ gO}_3/\text{m}^3$; $1,58 \text{ gO}_3/\text{gC}$) et IR4-A ($7,2 \text{ gO}_3/\text{m}^3$; $0,84 \text{ gO}_3/\text{gC}$)

Le trait continu ($y=x$) indique les rendements similaires entre les 2 campagnes ; les pointillés indiquent un rendement 10% supérieur/inférieur

- Nitrites

Les nitrites réagissent très rapidement avec l’ozone pour s’oxyder en nitrates ; ils ont en effet une constante cinétique directe située dans la gamme de celles des micropolluants du groupe A. Il en résulte la consommation par les nitrites d’une partie de la dose d’ozone transférée, réduisant par conséquent la dose d’ozone réellement disponible pour l’élimination des micropolluants. Afin de prendre ce paramètre en compte dans la demande en ozone de l’effluent à traiter, et d’améliorer l’interprétation des résultats de rendements d’élimination des micropolluants, les doses d’ozone transférées et spécifiques ont été corrigées par la consommation par les nitrites (Cf. Tableau 5).

Il a été possible d’évaluer l’influence de différentes concentrations de nitrites sur l’élimination des micropolluants du fait de la possibilité de travailler en conditions dégradées (par une réduction forcée des performances des biofiltres nitrifiants). Ainsi, lors de cette étude, les concentrations en nitrites mesurées dans l’effluent secondaire ont varié de <0,15 à 0,7 mg N-NO₂/L. La Figure 43 représente les rendements d’élimination des micropolluants (R_w) des campagnes SE1-C (en abscisse) et IR2-A (en ordonnée), ceci pour une sélection de micropolluants des groupes A, B et C. Pour ces campagnes, les doses d’ozone transférées étaient proches (6,1 et 6,4 gO₃/m³), de même que les doses d’ozone spécifiques (0,65 vs. 0,58 gO₃/gC respectivement).

Les points se situent majoritairement au-dessus de la diagonale $y=x$, sauf pour le kétoprofène et l’acide fénofibrique, indiquant que les rendements d’élimination des micropolluants sont supérieurs pour la campagne IR2-A, alors la dose d’ozone spécifique était plus faible que celle appliquée lors de la campagne SE1-C, notamment pour les micropolluants des groupes B et C les moins réactifs à l’ozone. Toutefois, si l’on prend en compte la consommation d’ozone due à l’oxydation des nitrites, la dose d’ozone corrigée (transférée ou spécifique) était en effet largement supérieure pour la campagne IR2-A (6,0 gO₃/m³, 0,54 gO₃/gC) par rapport à celle de la campagne SE1-C (3,7 gO₃/m³, 0,39 gO₃/gC), du fait de la plus forte présence de nitrites dans l’effluent secondaire dans cette dernière campagne (0,15 vs. 0,7 mg N-NO₂/L). Cela explique donc pourquoi les rendements calculés pour IR2-A ont été supérieurs aux rendements calculés pour SE1-C.

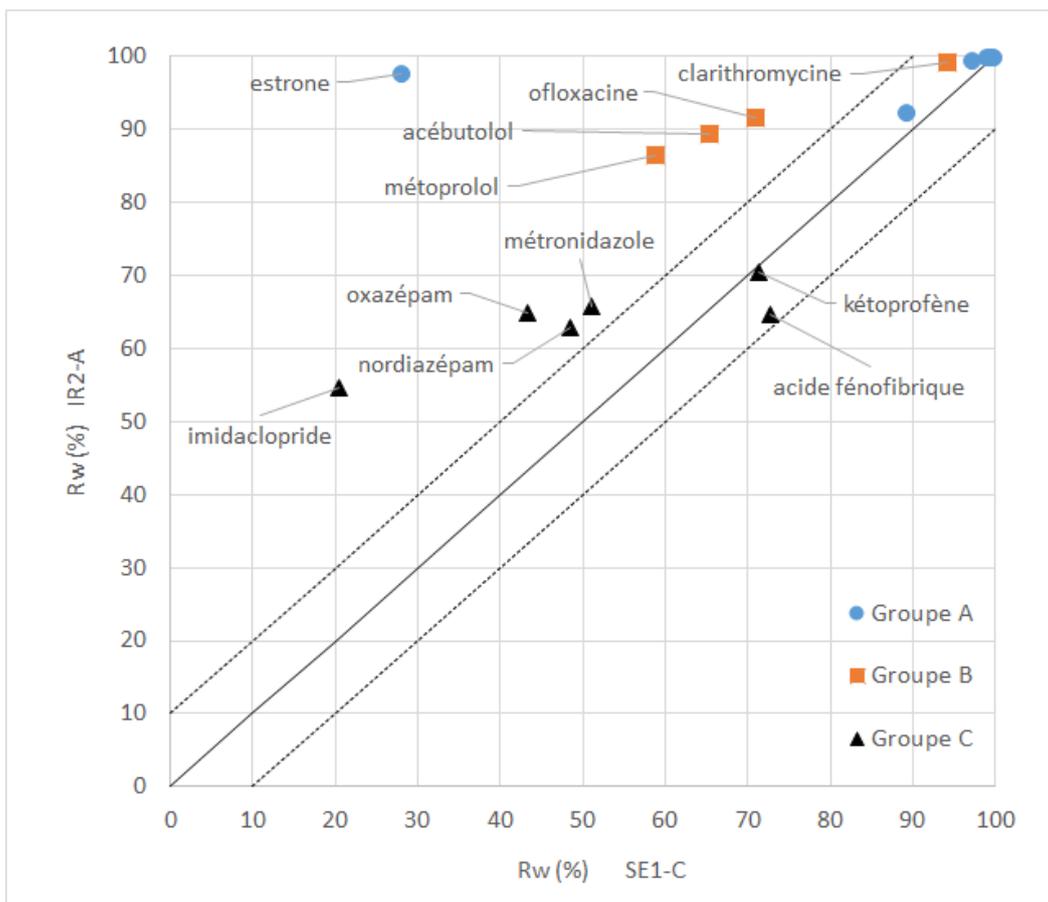


Figure 43 : Comparaison des rendements d'élimination des micropolluants des groupes A, B et C pour les campagnes SE1-C (6,1 gO₃/m³, 0,65 gO₃/gC, 0,7 mg N-NO₂/L, soit en dose corrigée 3,7 gO₃/m³, 0,39 gO₃/gC) et IR2-A (6,4 gO₃/m³, 0,58 gO₃/gC, 0,15 mg N-NO₂/L, soit en dose corrigée 6,0 gO₃/m³, 0,54 gO₃/gC)

Le trait continu (y=x) indique les rendements similaires entre les 2 campagnes ; les pointillés indiquent un rendement 10% supérieur/inférieur

5.3.2 Micropolluants proposés pour suivre les performances d'élimination de l'ozonation

Suite aux observations précédentes, les rendements d'élimination des micropolluants des différentes campagnes d'étude ont été évalués en fonction de la dose d'ozone spécifique corrigée par les nitrites. Nous avons sélectionné les micropolluants selon 3 critères en vue de comparer les rendements d'élimination d'un même micropolluant pour un maximum de conditions de fonctionnement :

- Fréquence de quantification d'au moins 80% dans l'effluent secondaire (soit dans 8 échantillons sur 10) ;
- Concentration suffisamment importante (> 5 LQ) pour disposer d'un calcul robuste du rendement d'élimination. Ce critère est peu limitant du fait des faibles limites de quantification des méthodes d'analyse de cette étude ;

- Distribution dans les 3 groupes de réactivité à l’ozone (A - rapide, B-intermédiaire et C-lent) d’après la constante cinétique de la voie directe (k_{O_3}).

Dans la suite de ce travail, nous appelons « **indicateurs chimiques** », les 20 micropolluants retenus pour élaborer l’analyse de performance du procédé d’ozonation. Nous avons sélectionné, ces micropolluants selon les critères précités, parmi la liste de micropolluants du projet (hormones, pharmaceutiques, pesticides, et métabolites), hors métaux qui ne sont pas impactés par l’ozone. Les micropolluants sélectionnés pour élaborer l’analyse de performance du procédé d’ozonation sont présentés dans le

Tableau 12. Cette liste comprend 1 hormone, 17 pharmaceutiques et 2 pesticides, et couvre les 3 groupes de réactivité à l’ozone : A-rapide (1 hormone et 7 pharmaceutiques), B-intermédiaire (5 pharmaceutiques) et C-lent (5 pharmaceutiques et 2 pesticides).

Cette liste recouvre des micropolluants traceurs déjà retenus dans le cadre du projet ANR ECHIBIOTEB, mais aussi dans les réglementations suisse et/ou de l’Union Européenne (substances prioritaires et substances de la liste de vigilance).

Tableau 12 : Liste de 20 micropolluants choisi pour comparer les performances de l’ozonation

Groupe de réactivité	Constante cinétique k_{O_3} ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	Micropolluants indicateurs
A – rapide	$[9,44 \cdot 10^4 - 8,18 \cdot 10^6]$	carbamazépine ^{a,b} , diclofénac ^{a,b,c} , estro ^{a,c} , propranolol ^a , salbutamol, sotalol, sulfaméthoxazole ^c , triméthoprime,
B – intermédiaire	$[1,3 \cdot 10^3 - 4,9 \cdot 10^3]$	acébutolol, aténolol ^a , clarithromycine ^{a,b,c} , métoprolol ^b , ofloxacine ^a
C - lent	$[1,5 - 4,5 \cdot 10^2]$	métronidazole, diuron ^{a,c} , imidaclopride ^c , nordiazépam, oxazépam, kétoprofène, acide fénofibrique ^a

^a : projet ANR ECHIBIOTEB (Miège, 2015) ; ^b : OEaux, RS 814.201 ; ^c : CE (2013 ; 2015)

5.3.3 Influence de la dose d’ozone et de la composition de l’effluent appliqué

Les Figure 44 à Figure 46 présentent les rendements d’élimination pour l’ozonation en fonction de la dose d’ozone spécifique corrigée par les nitrites, pour les indicateurs chimiques des groupes A, B et C, respectivement.

- Groupe A - Rapide

Les rendements d'élimination des 8 indicateurs chimiques du groupe A sont tous très élevés (> 90%) même pour la plus faible dose d'ozone étudiée (0,4 gO₃/gC corrigée par les nitrites). Seule l'estrone affiche un rendement limité pour cette faible dose (campagne SE1-C). Cela peut être dû à une formation d'estrone, molécule connue pour être un produit de dégradation de certaines hormones estrogéniques. Ces rendements élevés sont en accord avec la grande réactivité de ces molécules avec l'ozone. La compétition avec les nitrites ne semblent pas réduire les rendements, du moins jusqu'à la concentration la plus forte étudiée (NO_{2, max} = 0,7 mg N/L).

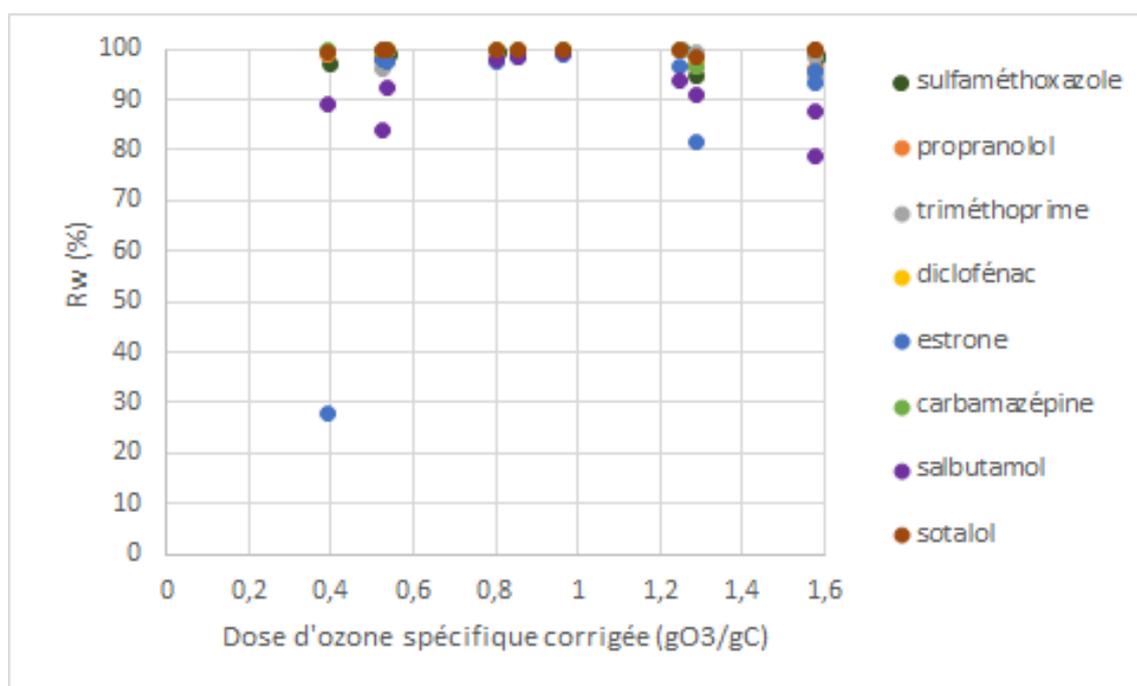


Figure 44 : Rendement d'élimination (R_w) des indicateurs chimiques du groupe A (ozonation seule) en fonction de la dose d'ozone spécifique corrigée par les nitrites (gO₃/gC)

- Groupe B - Intermédiaire

Les rendements d'élimination des 5 indicateurs chimiques du groupe B sont compris entre 56% et > 90% suivant la dose d'ozone spécifique corrigée et le composé ciblé (Figure 45). La clarithromycine est la seule molécule qui présente un rendement >90% même pour la dose la plus faible (0,4 gO₃/gC corrigée par les nitrites), ce qui est cohérent avec le fait qu'elle possède la constante de réaction la plus élevée du groupe B (> 10⁴ L.mol⁻¹.s⁻¹). Pour les autres composés du groupe B, il faut atteindre une **dose d'ozone spécifique, corrigée par les nitrites, comprise entre 0,6 et 0,8 gO₃/gC pour atteindre un rendement > 90%**. Toutefois, pour la campagne en conditions très dégradées (IR4-C ; 0,96 gO₃/gC), les rendements sont inférieurs à ceux attendus (pour cette dose assez élevée) pour 3 micropolluants. La différence s'explique par des concentrations plus élevées en DCO, MES, NO₂⁻, COD dans

l'effluent secondaire, responsable d'une demande plus importante en ozone (note : la correction de la dose d'ozone prend en compte les nitrites, mais pas les variations des MES et de DCO).

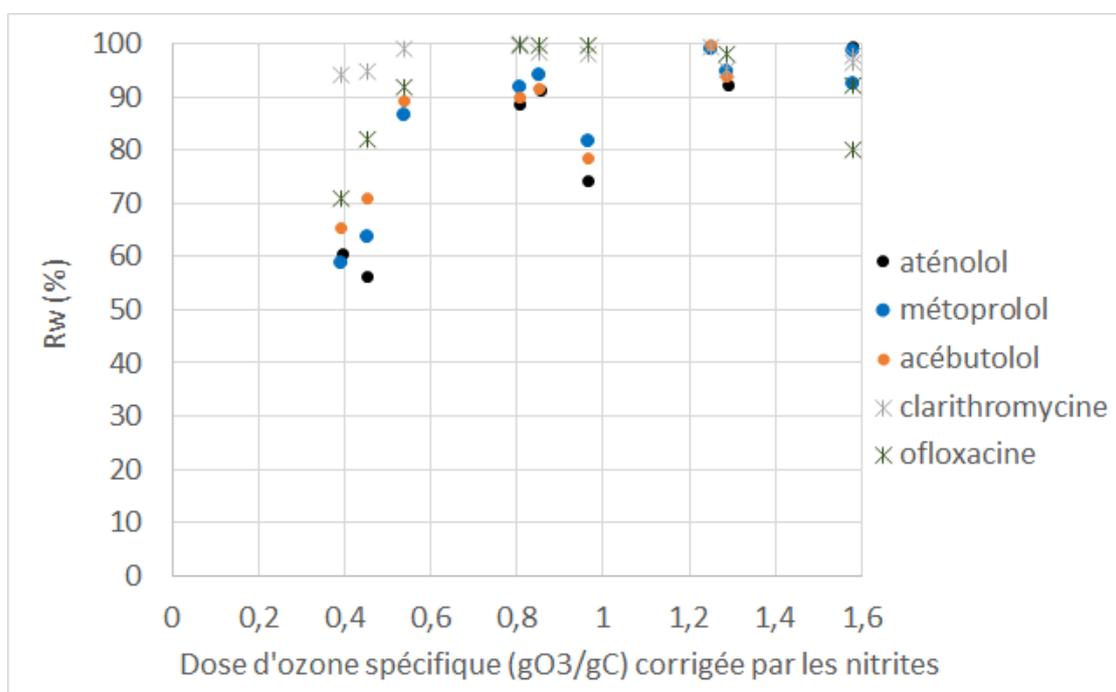


Figure 45 : Rendement d'élimination (R_w) des 5 indicateurs chimiques du groupe B (ozonation seule) en fonction de la dose d'ozone spécifique corrigée par les nitrites (gO_3/gC).

- Groupe C - Lent

Les rendements d'élimination des 7 indicateurs chimiques du groupe C sont compris entre 20 et > 90% suivant la dose d'ozone spécifique corrigée et le composé ciblé. Pour la dose la plus faible (0,4 gO_3/gC), les rendements couvrent la gamme 20-70 %, avec les valeurs les plus faibles pour l'imidaclopride.

Pour le groupe C, il faut une **dose d'ozone spécifique, corrigée par les nitrites comprise entre 0,6 et 0,8 gO_3/gC pour atteindre un rendement > 70%**, alors que ces mêmes doses permettraient d'atteindre >90% d'élimination pour le groupe B. Une dose entre 1 et 1,2 gO_3/gC doit permettre d'atteindre 90% de rendement pour ce groupe C. Comme pour le groupe B, on observe une réduction des performances de traitement en conditions très dégradées (IR4-C, 0,96 gO_3/gC), et les rendements de l'ozonation sont inférieurs de 15 à 25 % à ceux attendus pour cette dose relativement forte. En complément de la correction par le COD et par les nitrites, il serait important de corriger aussi par les MES et la DCO, car même aux faibles valeurs mesurées sur les effluents de Sophia-Antipolis, ces paramètres impactent les rendements d'élimination des indicateurs chimiques des groupes B et C.

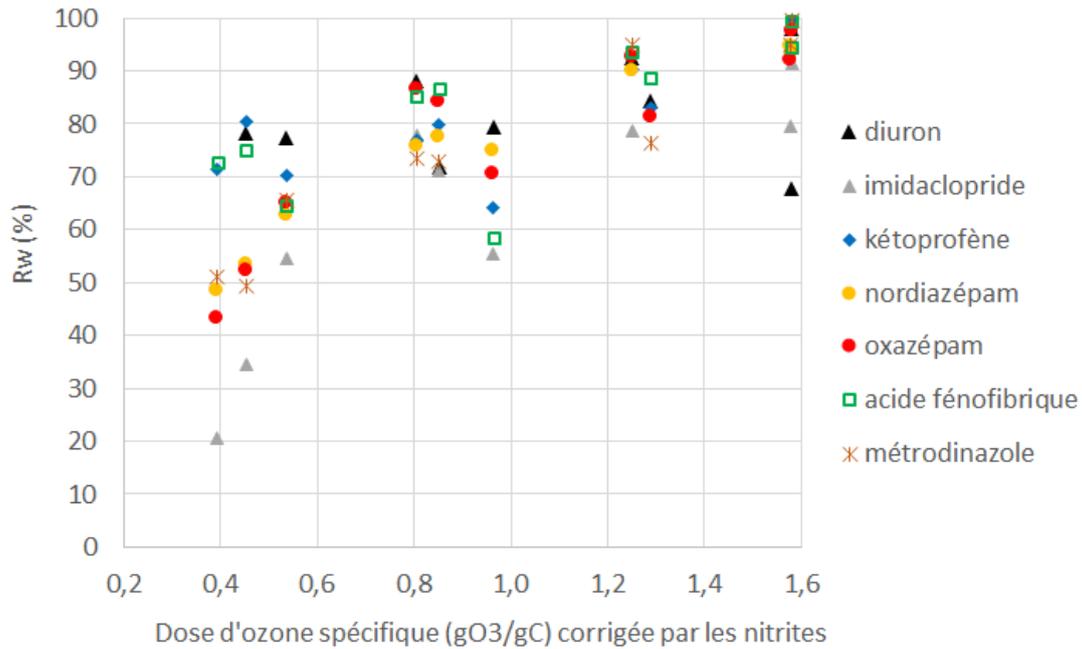


Figure 46 : Rendement d'élimination (R_w) des 7 indicateurs chimiques du groupe C en fonction de la dose d'ozone spécifique corrigée par les nitrites (gO₃/gC)

Le Tableau 20 résume les doses d'ozone spécifique corrigée requises pour permettre d'atteindre un objectif de 80% rendement d'élimination de l'ozonation en fonction du groupe de réactivité des micropolluants. Le choix de 80% a été effectué car il comprend un facteur de sécurité par rapport au seuil de 90%, et qu'il permet aussi de prendre en compte la réglementation Suisse.

Tableau 13 : Dose d'ozone spécifique corrigée pour atteindre 80% d'élimination des indicateurs chimiques

Groupe de réactivité	Constante cinétique de second ordre (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Dose d'ozone spécifique corrigée par les nitrites (gO ₃ /gC) pour atteindre 80% d'élimination par ozonation	Micropolluants
A – Rapide	[9,44.10 ⁴ - 8,18.10 ⁶]	0,2 - 0,4	carbamazépine, diclofénac, estrone, propranolol, salbutamol, sotalol, sulfaméthoxazole, triméthoprime,
B – Intermédiaire	[1,3.10 ³ - 4,9.10 ³]	0,6 – 0,7	acébutolol, aténolol, clarithromycine, métoprolol, ofloxacine
C - Lent	[1,5 - 4,5.10 ²]	0,8 – 0,9	métronidazole, diuron, imidaclopride, nordiazépam, oxazépam, kétoprofen, acide fénofibrique

5.4 Vers le pilotage de la performance de traitement de l'ozonation

L'absorbance UV d'un effluent liquide n'est pas un paramètre conventionnel de suivi des performances des STEU. Cependant, ce paramètre permet d'estimer la DCO, les nitrates ou nitrites, « en ligne », en sortie de STEU, et, d'évaluer les variations journalières des concentrations. Dans le contexte de l'ozonation, la mesure d'absorbance UV présente un intérêt puisque certaines fonctions chimiques absorbent les UV (longueurs d'ondes λ comprises entre 200 et 400 nm), et présentent également une réactivité particulière en ozonation. Il s'agit en particulier de molécules constituées de groupes aromatiques et de doubles liaisons (λ autour de 250 – 280 nm). L'autre intérêt concerne l'évolution de la matière organique absorbant également dans les UV et dont la structure est modifiée au passage dans l'ozonation. En conséquence, suivre l'évolution de l'absorbance UV pourrait permettre de prévoir la disparition de certains micropolluants au sein de l'ozonation, soit directement ou bien via l'évolution de la matière organique (dont l'évolution est corrélée au comportement de certains micropolluants). Dans le rejet de la STEU de Sophia-Antipolis, la mesure UV est peu influencée par l'absorbance par les matières en suspension (< 10 mg/L).

Nous avons cherché à évaluer dans quelle mesure l'absorbance UV mesurée en ligne pourrait permettre le suivi et le pilotage du fonctionnement de l'ozonation, en particulier dans le but de maintenir l'élimination des micropolluants, y compris dans les conditions dynamiques de fonctionnement, et de respecter un objectif de traitement de micropolluants. L'absorbance UV s'exprime en m^{-1} , et l'absorbance spécifique (ou SUVA) s'exprime en $L.mgC^{-1}.m^{-1}$.

Dans ce travail, nous avons comparé l'évolution de l'absorbance UV mesurée à 254 nm, aux différentes doses d'ozone testées, puis aux performances d'élimination des micropolluants par ozonation. Les résultats sont présentés pour les périodes d'échantillonnage de 3h, puis pour les périodes d'échantillonnage de 24h.

5.4.1 Observations sur des périodes de temps de 3h

- Evolution du rendement d'absorbance UV en fonction de la dose d'ozone

La Figure 47 présente le rendement d'élimination de l'absorbance UV à 254 nm en fonction de la dose d'ozone spécifique, avec et sans correction par les nitrites présents dans l'effluent secondaire. Le rendement de l'absorbance UV à 254 nm (R_{A254}) évolue linéairement en fonction de la dose d'ozone spécifique, et plus particulièrement lorsque celle-ci est corrigée en fonction des nitrites (coefficient de régression linéaire R^2 plus élevé). Les rendements d'absorbance UV à 254 nm varient entre 25 et 55%, pour des doses d'ozone spécifiques comprises entre 0,4 et 1,6 gO_3/gC . La relation entre le rendement d'élimination de l'absorbance UV à 254 nm (R_{A254}) et celui de certains micropolluants est étudié ci-après pour les micropolluants des groupes B et C.

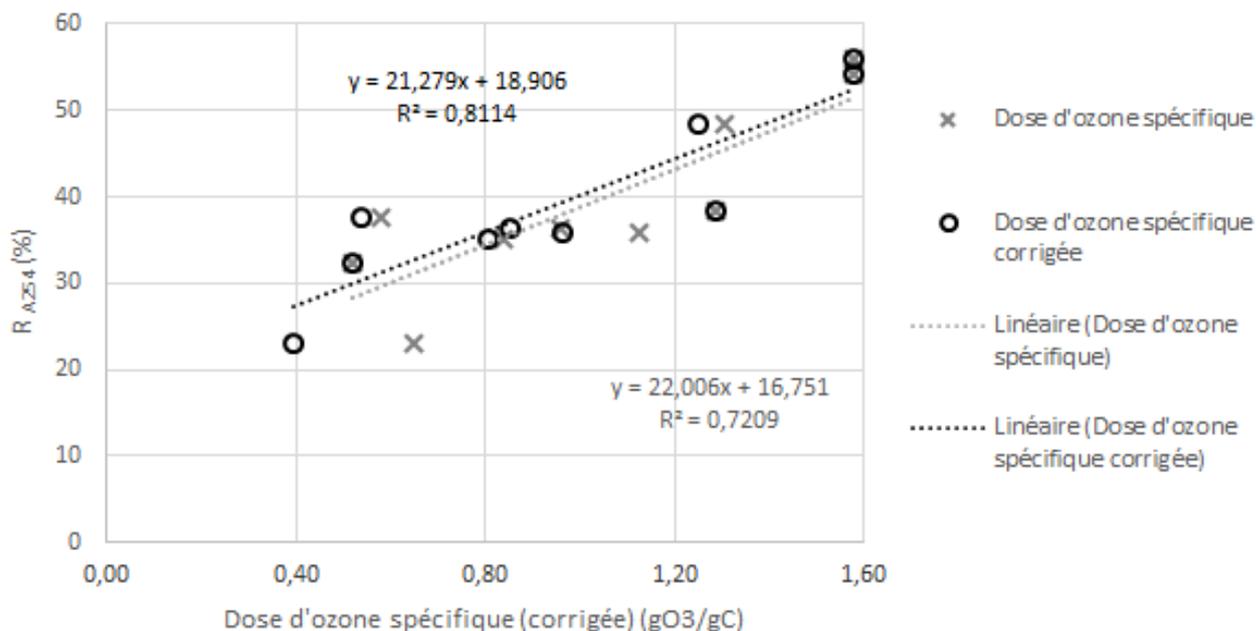


Figure 47 : Rendement d'élimination de l'absorbance UV à 254 nm (R_{A254} , %) en fonction de la dose d'ozone spécifique corrigée et non corrigée par les nitrites (gO₃/gC)

- Evolution des rendements d'élimination des micropolluants des groupes B et C, en fonction de l'absorbance UV de l'effluent de l'ozonation

Les Figure 48 et Figure 49 présentent les rendements d'élimination de certains micropolluants des groupes B et C, en fonction de l'élimination de l'absorbance UV à 254 nm (R_{A254}). Ces figures montrent qu'il existerait des tendances entre l'élimination des micropolluants organiques de cette étude et l'évolution de l'absorbance UV à 254nm (Cf. lignes tracées manuellement sur les graphiques). En conséquence, il serait possible d'adapter, voire de piloter, le fonctionnement d'un réacteur d'ozonation, à partir du rendement d'élimination de l'absorbance UV à 254.

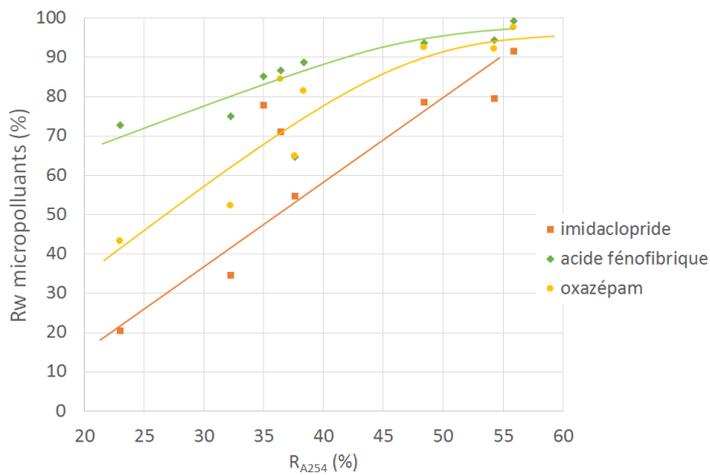


Figure 48 : Rendement d'élimination de 3 micropolluants du groupe C (imidaclopride, acide fénofibrique et oxazépam) en fonction de R_{A254} (%) - les traits continus tracés manuellement correspondent aux tendances pressenties entre R_w et R_{A254}

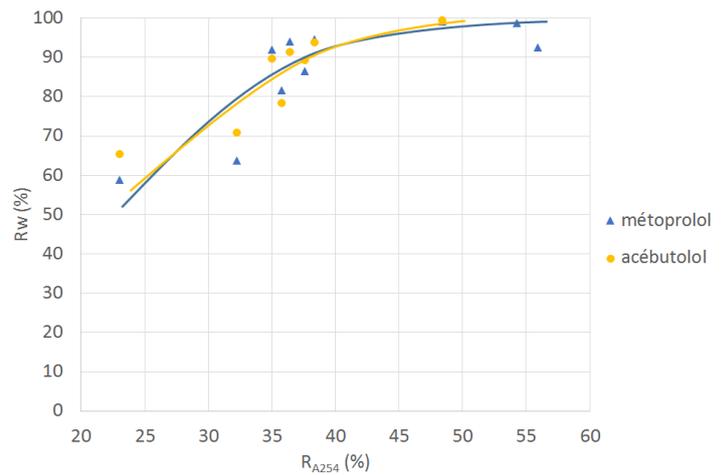


Figure 49 : Rendement d'élimination de 2 micropolluants du groupe B (métoprolol et acébutolol) en fonction de R_{A254} (%) - les traits continus tracés manuellement correspondent aux tendances pressenties entre R_w et R_{A254}

5.4.2 Observations sur des périodes de temps de 24h (STEP3 et STEP5)

- Performances d'élimination des micropolluants

Deux campagnes d'échantillonnage ont été réalisées sur une durée de 24h (STEP3 et STEP5) afin d'étudier les performances de traitement sur 24h et de les comparer à celles obtenues lors des campagnes réalisées sur 3h. Les doses d'ozone transférées (moyennes sur 24h) sont sensiblement les mêmes pour ces deux campagnes, soit 6,3 et 5,2 gO_3/m^3 , pour STEP3 et STEP5 respectivement. Toutefois, la dose d'ozone spécifique de la campagne STEP3 est supérieure à celle de la campagne STEP5, soit 0,85 contre 0,62 gO_3/gC (COD de l'échantillon 24h). Cela peut expliquer que les rendements d'élimination des micropolluants de la campagne STEP5 soient nettement inférieurs à ceux obtenus lors de la campagne STEP3 (Figure 50). Par ailleurs, on observe que les rendements d'élimination des micropolluants du groupe A (70% environ) sont inférieurs aux valeurs attendues > 90% pour une dose d'ozone spécifique de 0,6 gO_3/gC . Il s'agit de la seule campagne pour laquelle les rendements des micropolluants du groupe A sont inférieurs à 90%. La présence de nitrites en sortie de l'ozonation (concentration de 0,4 mg N- NO_2/L) montre que l'ozonation n'a pas été en capacité d'oxyder l'intégralité des nitrites appliqués. En effet, les nitrites ont une réactivité plus forte avec l'ozone ($k_{\text{O}_3} > 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) que les micropolluants des groupes B et C ($k_{\text{O}_3} < 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Nous estimons que la concentration en nitrites a été d'au moins 1,5 mg N- NO_2/L (voir 2 mg N- NO_2/L) dans l'effluent secondaire (pas de mesure faite).

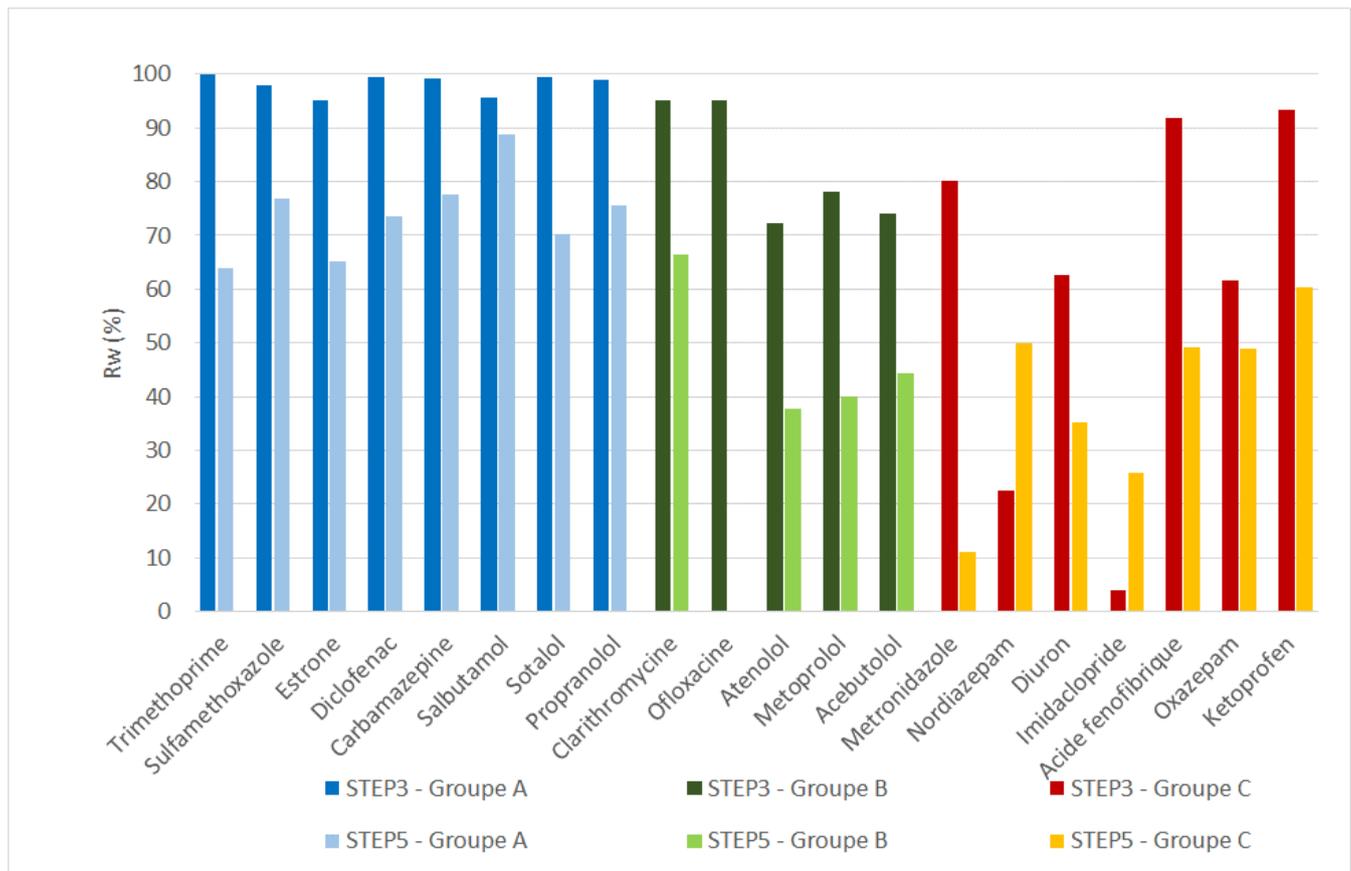


Figure 50 : Rendement d'élimination des indicateurs chimiques pour les deux campagnes d'étude sur 24h (STEP3 et STEP5)

- Evolution des conditions de fonctionnement (Q, DCO, Abs UV)

La Figure 51 présente les concentrations en DCO et en absorbance UV sur une période de 24h (12 échantillons moyens 2h), en entrée et en sortie du procédé d'ozonation. Elle présente aussi les charges hydraulique et polluante appliquées. La charge hydraulique varie fortement sur une période de 24h et de manière similaire pour les campagnes STEP3 et STEP5. Le débit (en bleu) est compris entre 300-350 m³/h de 8h à 22h, puis chute entre 100 et 200 m³/h la nuit, soit un coefficient de pointe de 1,3. La charge organique (exprimée en DCO) fluctue aussi fortement pour les deux campagnes, et de manière plus prononcée pour la campagne STEP5 : de 12h à 22h (14h à minuit pour STEP5), la charge organique est comprise autour de 7-8 kg DCO/h (8 – 12 kg DCO/h pour STEP5), puis elle chute fortement pour être comprise entre 3-5 kg DCO/h durant la période nocturne et matinale (minuit à 10h). L'augmentation de la charge organique en sortie du traitement secondaire pour la campagne STEP5 correspond à une augmentation de la charge en entrée du traitement biologique secondaire ; ceci a pu conduire à une diminution de l'oxygène disponible et entrainer la production de nitrites suspectée précédemment. La « charge en absorbance UV » suit la même tendance que la charge en DCO. Ces résultats correspondent bien au fonctionnement de la STEU de Sophia-Antipolis où l'ozonation est située en aval d'une filière

biofiltration (flux piston). Les variations de composition chimique seraient moins variables en sortie d'une STEU de type boues activées (réacteur complètement mélangé), dotée d'une capacité d'amortissement hydraulique plus importante.

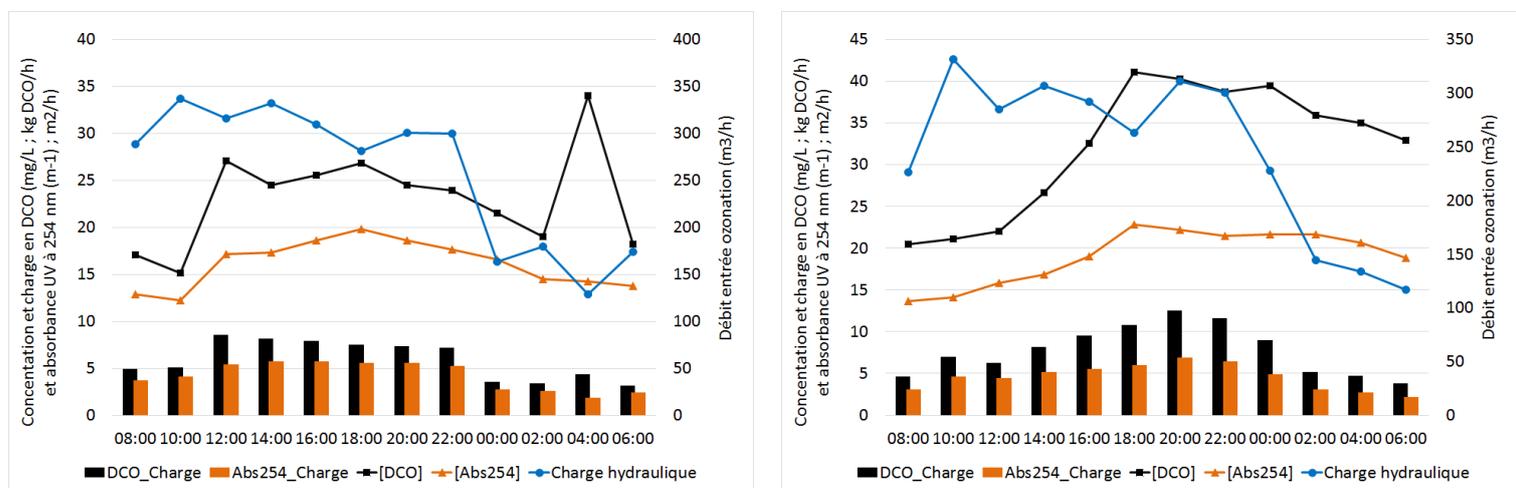


Figure 51 : Evolution des débits (m^3/h), de la DCO (concentration et charge) et de l'absorbance UV à 254 nm (concentration et charge) pour les campagnes STEP3 (à gauche) et STEP5 (à droite).

- Evolution de la dose d'ozone

La Figure 52 présente les évolutions temporelles des doses d'ozone transférée ($\text{g O}_3/\text{m}^3$) et spécifique (gO_3/gC) pour les campagnes STEP3 et STEP5. On note une forte différence dans les formes d'évolution des doses d'ozone entre les 2 campagnes STEP3 et STEP 5 :

- La dose d'ozone **transférée** de la campagne STEP3 a été supérieure à celle de la campagne STEP5, car le débit de gaz était de $80 \text{ Nm}^3/\text{h}$ contre $45 \text{ Nm}^3/\text{h}$ pour STEP5. Elle est stable ($5 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) entre 8h et minuit, puis augmente jusqu'à $7,6 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ durant la nuit (minuit – 6h). La régulation de la production d'ozone est asservie au débit hydraulique en vue de maintenir une dose d'ozone transférée de $5 \text{ g O}_3/\text{m}^3$, ce qui est cohérent avec ces résultats. L'augmentation observée durant la période de nuit est due aux faibles débits d'effluent à traiter et à la capacité de production d'ozone par le générateur à puissance minimum (dimensionné pour 50 000 EH). La réduction du temps de séjour entraîne aussi une légère amélioration du transfert (du fait d'un temps de contact plus long) ;
- La dose d'ozone **spécifique** de STEP3 a été beaucoup plus élevée que celle de STEP5, qui par conséquent a été limitée (chute de $0,8$ à $0,45 \text{ g O}_3/\text{gC}$ à partir de 18h, du fait de l'augmentation de la concentration en COD dans l'effluent secondaire). Elle reste stable jusqu'à minuit pour remonter à $0,8 \text{ g O}_3/\text{gC}$ pendant la période de nuit du fait de l'augmentation de la dose d'ozone transférée. Cette variation de la dose d'ozone

spécifique au cours d'une période de 24h est une des causes de la différence de rendements d'élimination des micropolluants entre les deux campagnes.

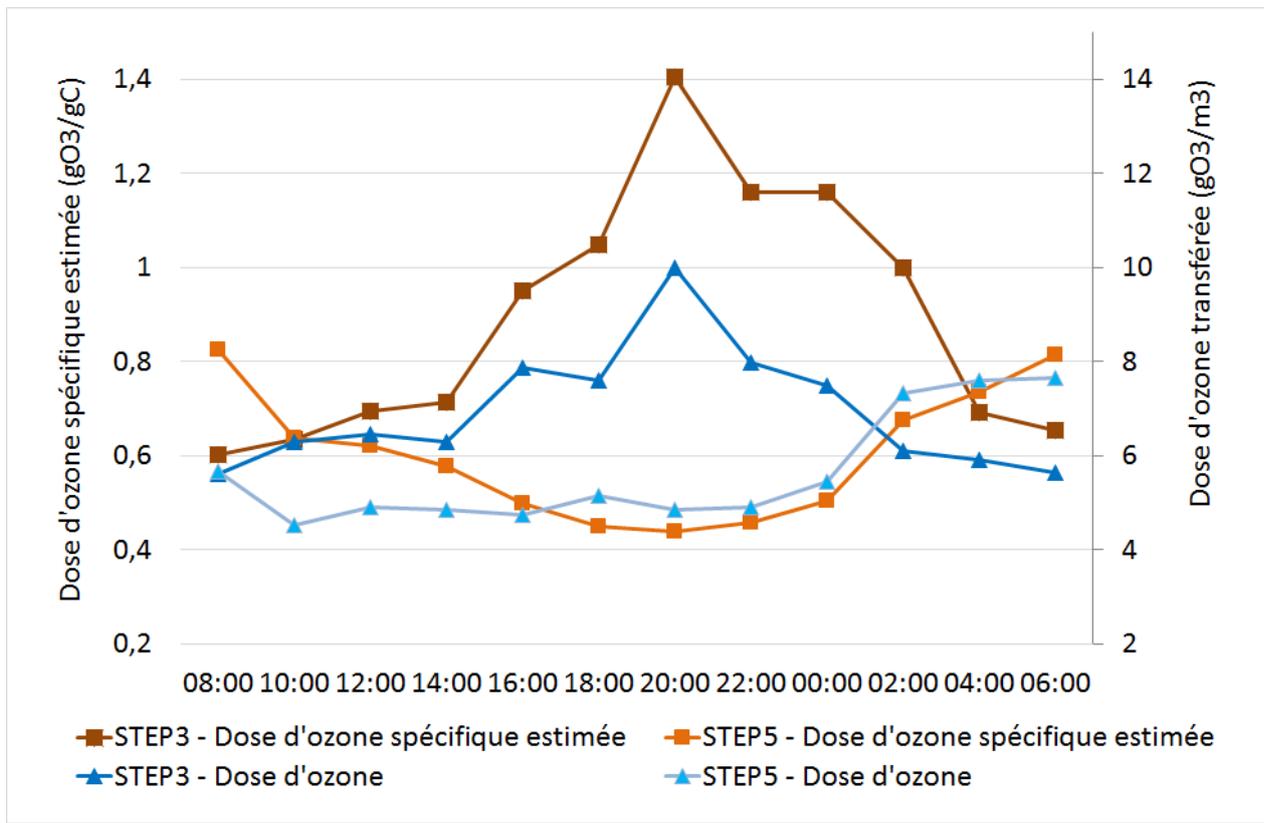


Figure 52 : Evolution de la dose d'ozone transférée et de la dose d'ozone spécifique au cours de 2 périodes de 24h (STEP3 et STEP5)

Note : La concentration en COD des échantillons moyens 2h a été estimée à partir de l'absorbance UV à 254 nm et d'une valeur de SUVA (absorbance UV spécifique à 254 nm) choisie à $2 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ($\pm 0,2$), sur la base des résultats obtenus sur les échantillons moyens 3h ($n = 22$).

En prenant en compte la présence de nitrites (très probable lors du pic de charge pour STEP5), alors nous pouvons considérer que la dose d'ozone réellement disponible pour les micropolluants lors du pic de charge (16h – minuit) a été très inférieure à la dose d'ozone spécifique moyenne 24h calculée sur la base des valeurs moyennes 24h. Cette interprétation explique les performances plus faibles obtenues lors de la campagne STEP5, notamment pour les micropolluants du groupe A (R_w environ 70%). Il est donc indispensable d'adapter la fourniture d'ozone aux fluctuations de la demande liée aux variations de la qualité de l'effluent appliqué pour maintenir des performances de traitement stable. L'absorbance UV permet d'augmenter la consigne de génération d'ozone pour oxyder les micropolluants des

groupes B et C les plus sensibles à la compétition pour l’ozone (notamment vs. nitrites). La mesure des nitrites est également appropriée.

- Relation entre rendement d’élimination de l’absorbance UV et la dose d’ozone

L’évolution temporelle du rendement d’élimination de l’absorbance UV à 254 nm (R_{A254}) est représentée pour les campagnes STEP3 et 5 sur la Figure 53. On observe que R_{A254} varie dans une amplitude plus importante pour la campagne STEP5 (de 16 à 50%) que pour la campagne STEP3 (30 à 50%). De plus, lors de la campagne STEP5, **R_{A254} reste inférieur à 20%**, de 20h à 06h (ie la moitié du temps). Ce constat est à rapprocher des différences de rendements d’élimination des micropolluants des groupes B et C.

Cette différence de R_{A254} entre les deux campagnes peut s’expliquer en partie par la différence de dose d’ozone spécifique (comme présenté plus haut). Toutefois, lorsque l’on représente R_{A254} en fonction de la dose d’ozone spécifique (Figure 54), on observe que la tendance pour la campagne STEP3 est similaire à celle observée pour l’ensemble des campagnes de 3h (Figure 47, §4.5.1), alors que ce n’est pas le cas pour la campagne STEP5. En effet, les R_{A254} ont principalement été obtenus pour des doses d’ozone spécifiques (estimée) allant de 0,4 à 0,8 g O_3 /gC ce qui aurait dû permettre d’atteindre des R_{A254} entre 25 et 35%. Ainsi, l’hypothèse proposée est qu’il y a une possible influence des nitrites dans l’effluent secondaire sur les performances d’élimination de l’absorbance UV (et dont la présence a été mise en évidence).

La moins bonne performance d’élimination de l’absorbance UV confirme la présence de nitrites dans l’effluent secondaire lors de la campagne STEP5, ce qui expliquerait les plus faibles rendements d’élimination de l’ensemble des micropolluants pour cette campagne.

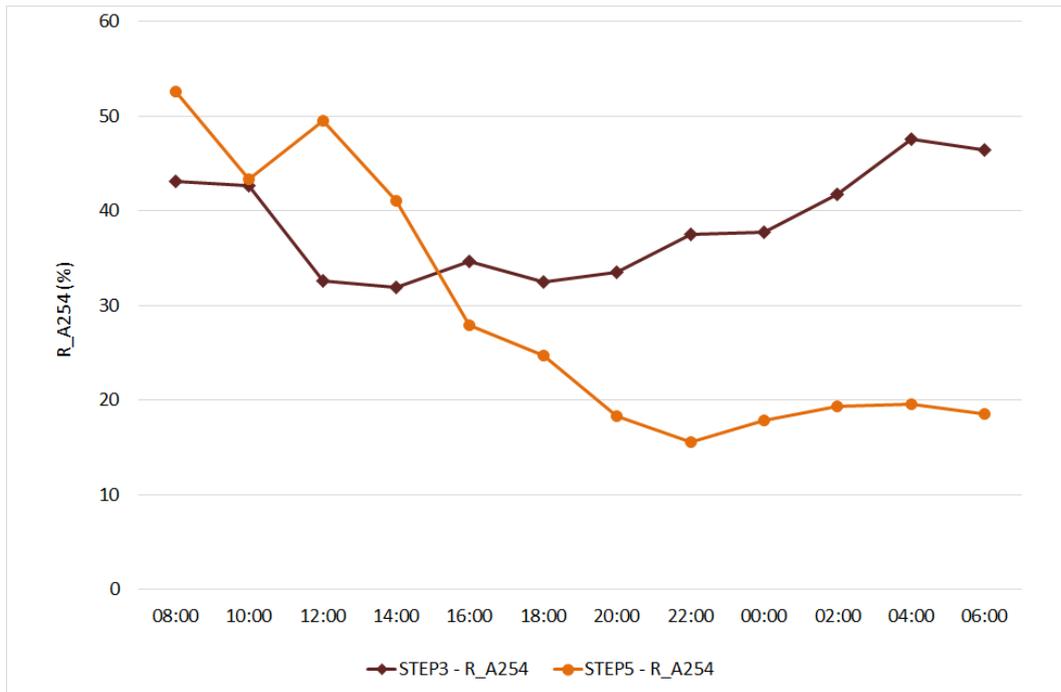


Figure 53 : Evolution du rendement de l'absorbance UV à 254 nm (R_{A254}) au cours de 2 périodes de 24h (STEP3 et STEP5)

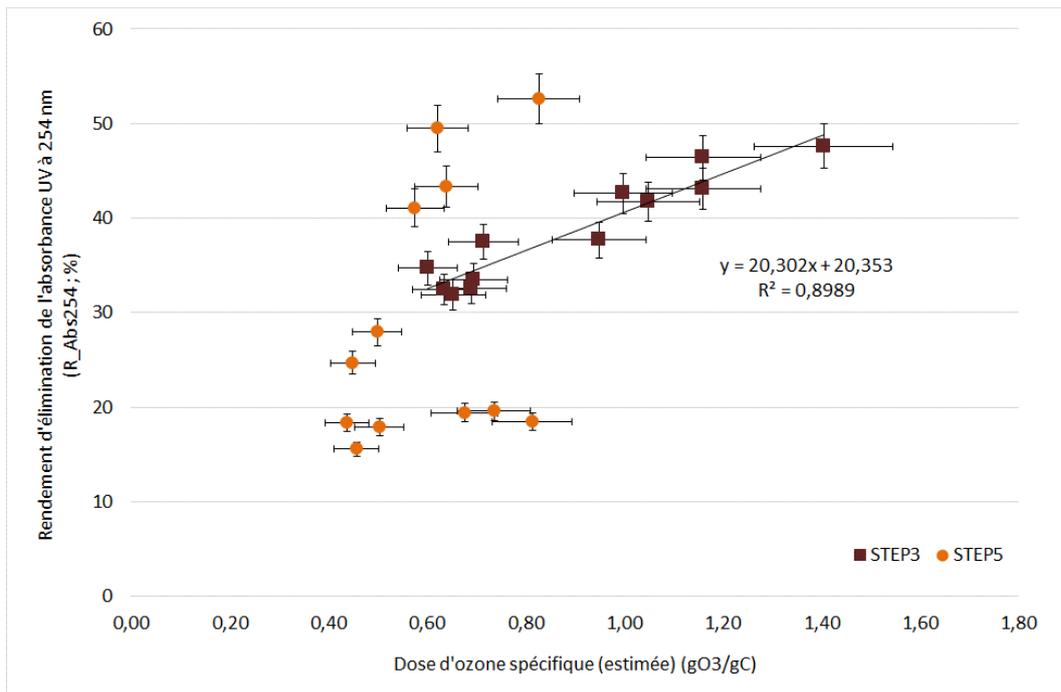


Figure 54 : Elimination de l'absorbance UV (R_{A254}) en fonction de la dose d'ozone spécifique (gO_3/gC) et régression linéaire

4.5.3 Conclusion partielle

L'ensemble de ces résultats démontre l'intérêt de déterminer le rendement d'élimination de l'absorbance UV à 254 nm (R_{A254}). Cela permet de détecter les périodes de la journée où la fourniture d'ozone est inférieure à la demande en raison des variations de concentrations en COD et nitrites. La mise en place d'un tel pilotage sur les installations d'ozonation permettrait de réguler la production d'ozone et de maintenir les bonnes performances d'élimination des micropolluants des groupes B et C.

5.5 Exemple d'adaptation des performances pour prendre en compte la sensibilité du milieu récepteur

Cette partie vise à déterminer les performances d'ozonation nécessaires pour réduire l'impact des micropolluants sur le milieu récepteur de la STEU de Sophia-Antipolis. Nous illustrons comment définir des objectifs de traitement à atteindre par l'ozonation, en fonction du risque de dépassement des concentrations et des flux admissibles pour le milieu récepteur de surface. Dans cet exemple, les concentrations et les flux de micropolluants rejetés au milieu récepteur de surface sont pris en compte en considérant les normes de qualité environnementale, et les valeurs de qualité du milieu récepteur disponibles à ce jour.

5.5.1 Démarche

En complément de la détermination des rendements d'élimination R_w , nous avons mis en œuvre une démarche d'étude des concentrations et des flux de micropolluants dans les rejets, prenant en compte la dilution lors du rejet au milieu récepteur. Celle-ci s'inspire des travaux de l'action RSDE (INERIS, 2016) qui vise à caractériser les flux de substances dangereuses déversées par les rejets aqueux des stations de traitement des eaux usées et a contribué à l'identification et à la réduction des émissions de polluants les plus problématiques au regard des objectifs de la DCE. Les critères utilisés dans le RSDE pour déterminer si un micropolluant présente une concentration ou un flux journalier à risque dans l'effluent secondaire sont présentés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Critères utilisés pour déterminer si un micropolluant présente une concentration ou un flux à risque dans l'effluent secondaire (RSDE, 2016)

Critère	Définition
#1	Concentration médiane $\geq 10 \times \text{NQE}^a$
#2	Flux journalier médian $^b \geq 0,1 \times \text{Flux}^c$ journalier théorique admissible par le milieu

Avec :

- ^a : La NQE, ou Norme de Qualité Environnementale (NQE), définit la concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement. Les NQE sont définies au niveau européen pour toutes les substances intégrées dans la réglementation (bon état chimique) dont les substances prioritaires (SP), les substances dangereuses prioritaires (SDP) et au niveau national pour d'autres substances (bon état écologique).
- ^b : Flux journalier médian calculé à l'aide de la médiane des concentrations mesurées lors des 10 campagnes courtes et la valeur moyenne annuelle du débit traité par la STEU de Sophia-Antipolis en 2015 (Tableau 3), soit 4688 m³/j
- ^c : Flux journalier théorique admissible par le milieu calculé comme le produit du Débit mensuel d'étiage de fréquence quinquennale (QMNA5) par la NQE

Pour les substances ne disposant pas de NQE, nous avons recherché des valeurs guides environnementales (VGE), soit sur le portail de l'INERIS⁵ (institut en charge de proposer des NQE pour la France), soit sur le portail du Centre ECOTOX⁶ de Lausanne. En cas d'existence de deux valeurs différentes pour un micropolluant, nous avons retenu la valeur la plus faible (sécuritaire).

Cette démarche a été appliquée aux 20 indicateurs chimiques présentés au paragraphe 5.3.2, quantifiés dans au moins 80% des échantillons des campagnes d'échantillonnage moyen 3h. Les valeurs de NQE et de VGE sont compilées dans le Tableau 15. Les valeurs médianes des concentrations en micropolluants dans les rejets ont été utilisées pour calculer les critères #1 et #2. Ces valeurs étaient toujours supérieures (ou égales) à celles obtenues pour les échantillons des campagnes 24h (excepté pour la théophylline, micropolluant non retenu comme indicateur).

5.5.2 Application à l'effluent secondaire de la STEU de Sophia-Antipolis (amont de l'ozonation)

- **Critère #1** : « Concentration médiane $\geq 10 \times$ NQE ou $10 \times$ VGE »

Dans l'effluent secondaire de la STEU de Sophia-Antipolis, le critère #1 est vérifié pour le diclofénac (concentration médiane de 545 ng/L et VGE de 50 ng/L proposée par le centre ECOTOX de Lausanne). Par contre, il n'est pas vérifié si l'on considère la VGE de 100 ng/L proposée par l'INERIS. Toutefois, sur la base de la concentration maximale observée (1197

⁵ <http://www.ineris.fr/substances/fr/>

⁶ <http://www.centrecotox.ch/>

ng/L), le critère #1 serait vérifié (VGE de 100 ng/L). De plus, 2 antibiotiques (clarithromycine et ofloxacine) présentent une concentration médiane dans l'effluent secondaire supérieure à la NQE (ou VGE), sans toutefois vérifier le critère #1. Le diclofénac et la clarithromycine font partie de liste de de vigilance (UE 2015/495) ainsi que de la réglementation suisse (OEaux, RS 814.201). Aucun micropolluant inorganique ne vérifie le critère #1.

- **Critère #2** : « Flux journalier médian $\geq 0,1$ x Flux journalier théorique admissible »

A l'étiage, le rejet de la STEU de Sophia-Antipolis représente 80 à 100% du débit de la Bouillide. Ainsi, dans le cadre du RSDE, le critère #2 n'est pas utilisé. Nous avons calculé le flux journalier théorique admissible par le milieu à quelques km à l'aval du rejet de la STEU, à la confluence de la Brague et de la Bouillide (QMNA5 = 0,212 m³/s, point Y5605210).

Dans l'effluent secondaire de la STEU de Sophia-Antipolis, 7 micropolluants organiques vérifient le critère #2 (flux journalier médian calculé à partir des concentrations médianes) : estrone, sulfaméthoxazole, diclofénac, propranolol, clarithromycine, ofloxacine et acide fénofibrique. De plus, pour l'imidaclopride le flux journalier maximal (calculé avec la concentration maximale) dépasse le flux journalier théorique. Huit métaux vérifient le critère #2 (à partir des concentrations médianes) : le nickel (bon état chimique), le cuivre, le zinc et l'arsenic (bon état écologique) ainsi que le cobalt, l'uranium, le molybdène et le titane (sur la base de VGE proposées par l'INERIS).

Tableau 15. Valeurs des NQE et VGE, et concentrations en entrée ozonation, pour les 20 indicateurs chimiques

Classe de réactivité	Famille	Molécule	Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 - NQE	Liste de vigilance UE 2015/495	NQE eau douce ^a (µg/L)	INERIS ^b VGE _{EAU-DOUCE} (µg/L)	Centre ECOTOX ^c de Lausanne VGE _{EAU-DOUCE} (µg/L)	Concentration en entrée d'ozonation	
								Médiane (ng/L)	Maximum (ng/L)
A	Hormones	Estrone		oui		0,1	0,0036	2,1	5,3
A	Pharmaceutique	Salbutamol						3,8	12,9
A	Pharmaceutique	Sulfaméthoxazole				0,59	0,6	342	529
A	Pharmaceutique	Triméthoprim					60	52	109
A	Pharmaceutique	Carbamazépine				2,5	2	274	727
A	Pharmaceutique	Diclofénac		oui		0,1	0,05	546	1197
A	Pharmaceutique	Propranolol					0,16	157	206
A	Pharmaceutique	Sotalol						1145	2168
B	Pharmaceutique	Clarithromycine		oui			0,12	173	633
B	Pharmaceutique	Ofloxacin				0,11		141	215
B	Pharmaceutique	Métoprolol					8,6	182	448
B	Pharmaceutique	Acébutolol						466	1416
B	Pharmaceutique	Aténolol					150	45	91,1
C	Pesticide	Diuron	Etat chimique		0,2	0,2	0,07	6,9	37,2
C	Pesticide	Imidaclopride	Etat écologique	oui	0,2		0,013	69,4	103
C	Pharmaceutique	Nordiazépan						11,0	29,8
C	Pharmaceutique	Oxazépan				25,34		567	846
C	Pharmaceutique	Métronidazole						230	431
C	Pharmaceutique	Kétoprofène				3,12		274	870
C	Pharmaceutique	Acide fénofibrique				0,383		346	1180

Classe de réactivité	Famille	Molécule	Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 - NQE	Liste de vigilance UE 2015/495	NQE eau douce (µg/L)	INERIS VGE _{EAU-DOUCE} (µg/L)	Centre ECOTOX de Lausanne VGE _{EAU-DOUCE} (µg/L)	Concentration en entrée d'ozonation	
								Médiane (ng/L)	Maximum (ng/L)
	métaux	Al						4,02	9,4
	métaux	Co				0,3		0,51	7,44
	métaux	Cu	Etat écologique		1,6			3,93	5,72
	métaux	Ni	Etat chimique		4			9,27	10,8
	métaux	U				0,3		0,32	0,71
	métaux	Zn	Etat écologique		7,8 (dureté >24mgCaCO3/L) 3,1 (dureté = <24mgCaCO3/L)			8,36	12,5
	métaux	As	Etat écologique		0,83			0,56	0,98
	métaux	Fe						138	293
	métaux	Li						5,28	6,27
	métaux	Mn						16,13	1063
	métaux	B				218,5		63,27	88,6
	métaux	Cd	Etat chimique		≤ 0,08 (Class 1) 0,08 (Class 2) 0,09 (Class 3) 0,15 (Class 4) 0,25 (Class 5)			0,01	0,052
	métaux	Cr	Etat écologique		3,4			0,23	0,35
	métaux	Mo				6,7		6,61	10,2
	métaux	Pb	Etat chimique		1,2			0,10	3,19
	métaux	Ti				2		1,76	1,9
	métaux	V				2,5		0,24	0,29

(a) : arrêté du 27 juillet 2015 ; (b) <http://www.ineris.fr/substances/fr/> ; (c) <http://www.centrecotox.ch/>.

5.5.3 Application à la sortie de l'ozonation et détermination des rendements minimum nécessaires

Nous avons déterminé les performances d'élimination minimales nécessaires pour que les micropolluants qui présentaient une concentration ou un flux journalier à risque (c'est-à-dire qui vérifiaient les critères #1 et/ou #2) en sortie de traitement secondaire, ne les vérifient plus en sortie de l'ozonation. Le Tableau 16 présente les rendements d'élimination minimum obtenus (noté R_w min), c'est-à-dire les valeurs qui permettraient d'atteindre les concentrations de 10 x NQE (critère #1) et de 0,1 x QMNA5 x NQE / Q_{STEU} en sortie de l'ozonation pour les micropolluants organiques ciblés précédemment ; les métaux ne sont pas considérés dans cette réflexion (l'ozonation ne les élimine pas). Les valeurs de R_w min sont obtenues à partir des valeurs médianes des concentrations en entrée de l'ozonation, et des concentrations à atteindre en sortie de l'ozonation (Cf. Tableau 15).

Tableau 16. Estimation des rendements d'élimination minimum (R_w min) de micropolluants organiques par ozonation pour ne plus vérifier les critères #1 et/ou #2 de risque pour le milieu récepteur

Classe de réactivité à l'ozone	Micropolluant	Concentration à atteindre sortie STEU (ng/L)		R_w min pour atteindre les concentrations (%)		Dose d'O ₃ spécifique minimum corrigée par NO ₂ (gO ₃ /gC)
		10 x NQE	0,1 x QMNA5 x NQE / Q_{STEU}	10 x NQE	0,1 x QMNA5 x NQE / Q_{STEU}	
A	Estrone (hormone)		1,4		33	< 0,4
A	Sulfaméthoxazole (Pharmaceutique)		230		33	< 0,4
A	Diclofénac (Pharmaceutique)	500	19,5	8	96	< 0,4
A	Propranolol (Pharmaceutique)		62,5		60	< 0,4
B	Clarithromycine (Pharmaceutique)		46,9		73	0,4 **
B	Ofloxacine (Pharmaceutique)		43,0		70	0,4 **
C	Acide fénofibrique (Pharmaceutique)		150		57	0,4 -0,5 ***

Q_{STEU} : Débit rejeté par la STEU

* : calculés à partir des valeurs médianes des concentrations en entrée/sortie de l'ozonation

** : valeur tirée de la Figure 45 indiquant qu'une dose de 0,4 gO₃/gC est suffisante pour atteindre 70% de rendement d'élimination. Une dose de 0,6-0,7 permettrait d'atteindre 80% de rendement (Cf. Tableau 13)

*** : valeur tirée de la Figure 46 indiquant qu'une dose de 0,4 à 0,5 gO₃/gC est suffisante pour atteindre 57% de rendement d'élimination. Une dose de 0,8-0,9 permettrait d'atteindre 80% de rendement (Cf. Tableau 13)

On constate que pour respecter la concentration maximale de 0,1 x QMNA5 x NQE / Q_{STEU} , le rendement d'élimination R_w minimum est compris entre 33 % (estrone, sulfaméthoxazole) et 96% pour le diclofénac. A contrario, pour respecter la concentration 10 x NQE, le rendement minimum à atteindre pour le diclofénac est de 8% (Tableau 16). Pour atteindre ces valeurs minimales de R_w , il est nécessaire de transférer une dose d'ozone minimum de

0,4 gO₃/gC pour les micropolluants des groupes A et B. Si l'acide fénofibrique (groupe C le moins réactif à l'ozone) doit être traité, il est nécessaire d'appliquer une dose d'ozone spécifique de 0,4 à 0,5 gO₃/gC.

Si l'on choisit d'utiliser les valeurs maximales des concentrations en entrée/sortie de l'ozonation (au lieu des valeurs médianes), les rendements R_w à atteindre seraient compris entre 56% (sulfaméthoxazole) et 98% (diclofénac), avec 4 micropolluants à éliminer à plus de 80% (clarithromycine, ofloxacine, acide fénofibrique et diclofénac). Ce choix nécessiterait une dose d'ozone spécifique supérieure à 0,85 gO₃/gC (soit presque le double de la dose définie sur la base des concentrations médianes).

5.5.4 Cas des campagnes 24h et conséquences pour le pilotage de la dose d'ozone

Les concentrations mesurées en sortie de biofiltres dénitrifiants lors des 2 campagnes 24h (STEP3 et STEP5) ont été comparées aux valeurs 10 x NQE et 0,1 x QMNA5 x NQE / QSTEU des 7 micropolluants organiques évoqués précédemment (i.e. estrone, sulfaméthoxazole, diclofénac, propranolol, clarithromycine, ofloxacine et acide fénofibrique).

Lors de la campagne STEP3, les concentrations de ces micropolluants en sortie de l'ozonation sont inférieures aux valeurs 10 x NQE et 0,1 x QMNA5 x NQE / QSTEU respectivement. Ce résultat est cohérent avec la dose d'ozone transférée de 6,3 gO₃/m³, soit 0,85 gO₃/gC (moyenne sur 24h calculée avec le COD de l'échantillon 24h).

Pour la campagne STEP5, malgré l'élimination efficace des micropolluants observée (paragraphe 5.4.2), les concentrations en diclofénac, clarithromycine et acide fénofibrique en sortie de l'ozonation (respectivement 268, 71, 547 ng/L) sont supérieures aux concentrations maximum admissibles. Ceci s'explique par la dose d'ozone transférée (i.e. 5,2 gO₃/m³, soit 0,62 gO₃/gC en moyenne sur 24h) qui a été plus faible que lors de STEP3, et par la présence de nitrites dans l'effluent secondaire qui a fortement réduit la quantité d'ozone disponible. Un pilotage « fin » de la dose d'ozone à l'aide du rendement de l'absorbance UV, voire à l'aide d'une mesure de la concentration en nitrites (dans l'effluent secondaire), permettrait d'éviter ce type de situation qui entraîne une dégradation de l'efficacité du traitement, surtout pour les micropolluants les moins rapidement oxydables.

5.6 Conclusion partielle

Le traitement par ozonation de Sophia-Antipolis permet d'atteindre des rendements d'élimination élevés des micropolluants étudiés (70%, voire > 90%), même pour les micropolluants lentement oxydables (e.g. diuron). Le rendement d'élimination des micropolluants étudiés dépend de la réactivité à l'ozone, de la dose d'ozone transférée et de

la composition en nitrites et en carbone organique dissous de l'effluent appliqué. Pour atteindre 80% d'élimination, la dose d'ozone spécifique (corrigée par les nitrites) est comprise entre 0,2-0,4 gO₃/gC (micropolluants du groupe A) et 0,8-0,9 gO₃/gC (micropolluants du groupe C). Ces valeurs minimales de rendement d'élimination sont imposées depuis janvier 2016 en Suisse pour une liste de 12 micropolluants, dont 10 composés pharmaceutiques. Il est possible de maîtriser le rendement d'élimination de certains micropolluants grâce à la détermination en ligne du rendement d'élimination de l'absorbance UV à 254 nm (entre l'entrée et la sortie de l'ozonation).

6 CONTRIBUTION DU BIOFILTRE ET INFLUENCE DE L'OZONATION

L'étude s'est également intéressée à la biofiltration (dénitification avec ajout de méthanol) située en aval de l'ozonation. Deux questions ont été traitées : 1) quel(s) micropolluant(s) y sont éliminé(s) ?, et sur quelle hauteur efficace de matériau ? 2) quelle(s) perturbation(s) éventuelle(s) induite par l'ozonation sur la dénitrification dans le biofiltre ? Pour y répondre, nous avons d'abord comparé les rendements d'élimination R_W de l'association « ozonation + biofiltres dénitrifiants (BF DN) » aux rendements R_W de l'ozonation seule, ceci pour les campagnes basées sur les échantillons moyen 3h, comme défini sur la Figure 55. Puis, nous avons étudié les évolutions des concentrations (paramètres majeurs et micropolluants) le long du biofiltre.

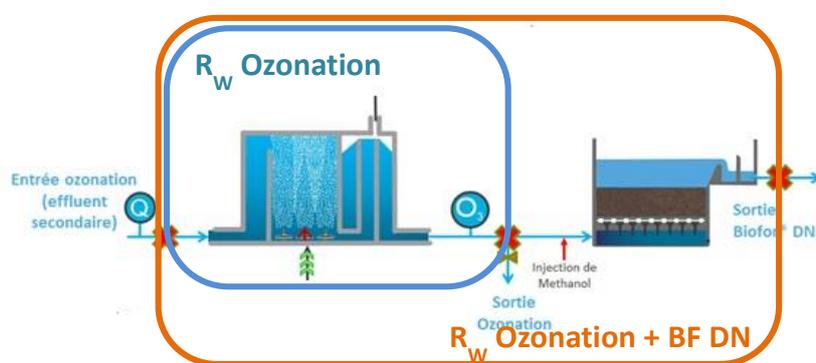


Figure 55 : Schématisation des rendements d'élimination R_W (1. association « ozonation + biofiltres dénitrifiants » et 2. ozonation seule) pour déterminer la contribution des biofiltres dénitrifiants à l'élimination des micropolluants

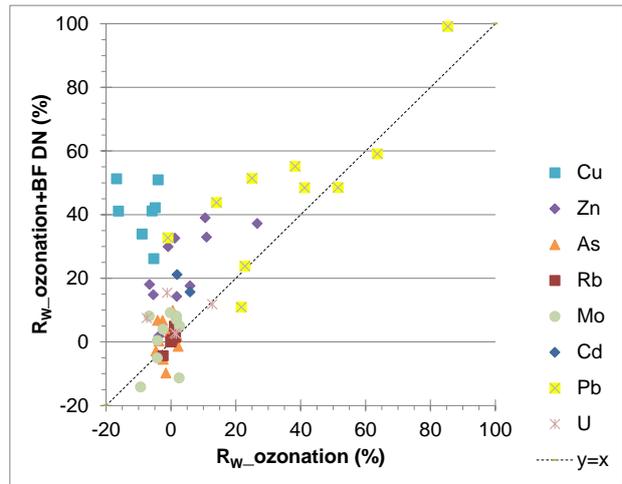
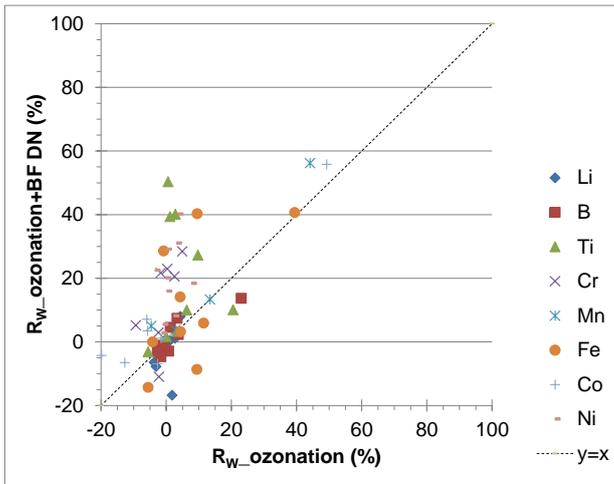
6.1 Contribution des biofiltres dénitrifiants à l'élimination des micropolluants

6.1.1 Rendements d'élimination entrée/sortie

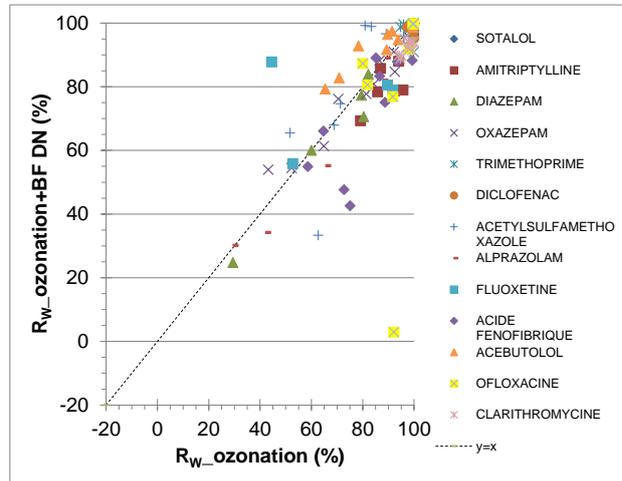
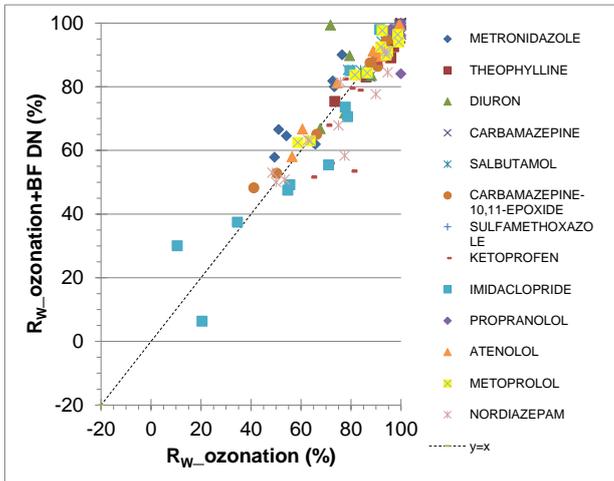
Les rendements d'élimination des micropolluants par les biofiltres dénitrifiants ont été étudiés pour un débit moyen de $290 \pm 30 \text{ m}^3/\text{h}$, soit un temps de séjour hydraulique moyen de 9 ± 1 minutes. La recirculation était à l'arrêt. Dans ces conditions, les concentrations moyennes de l'eau appliquée ont été de $25,9 \pm 6,1 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{L}$ et $0,06 \pm 0,03 \text{ mg N-NO}_2^-/\text{L}$. En sortie du biofiltre, les concentrations moyennes de l'eau traitée ont été de $3,2 \pm 2,7 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{L}$ et de $0,4 \pm 0,1 \text{ mg N-NO}_2^-/\text{L}$.

Les graphiques de la Figure 56 présentent - pour les métaux (dissous), les pharmaceutiques les pesticides et les hormones - les rendements d'élimination (R_W) de l'association « ozonation + biofiltres dénitrifiants » comparés aux rendements de l'ozonation seule, ceci pour les 10 campagnes basées sur les échantillons moyen 3h.

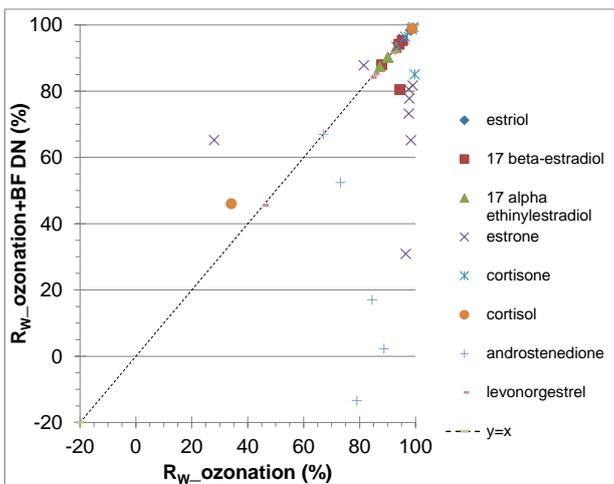
a. Métaux



b. Pharmaceutiques et pesticides



c. Hormones



Quelques métaux (Mn, Co et Fe) on atteint des rendements un peu élevés (~50%) par ozonation et ozonation+biofiltres dénitrifiants pour une campagne (i.e. IR4-C, Cf. [Figure 40.a](#)), ceci en raison de plus fortes concentrations en entrée lors de cette campagne.

Pour la majorité des métaux (Li, B, Mn, Fe, Co, As, U, Rb, Mo), ainsi que pour la plupart des pharmaceutiques et pesticides, et pour la plupart des hormones, les rendements obtenus avec et sans biofiltres dénitrifiants sont similaires compte-tenu de la répartition des données de rendements le long de la diagonale $y=x$.

Cependant, pour plusieurs métaux, les rendements d'élimination de l'association « ozonation + biofiltres dénitrifiants » sont majoritairement au-dessus de la diagonale $y=x$. C'est le cas du cuivre, du nickel, du chrome, du zinc, du cadmium, et pour certaines campagnes du titane et du plomb. Ainsi, les biofiltres dénitrifiants éliminent une quantité supplémentaire de certains métaux de la phase dissoute, en particulier +20 à +50% pour le cuivre, le nickel et le titane (certaines campagnes pour Ti), +10 à +20% pour le chrome, le zinc, du cadmium et le plomb (certaines campagnes pour Pb). La sorption ou l'augmentation de pH sont deux raisons possibles pour expliquer ce comportement.

Les biofiltres dénitrifiants éliminent aussi 2 molécules organiques, l'acébutolol et le métronidazole, avec une efficacité supplémentaire 5 à 10 unités de rendements plus élevés. La biodégradation ou la sorption sont deux raisons possibles pour expliquer ce comportement.

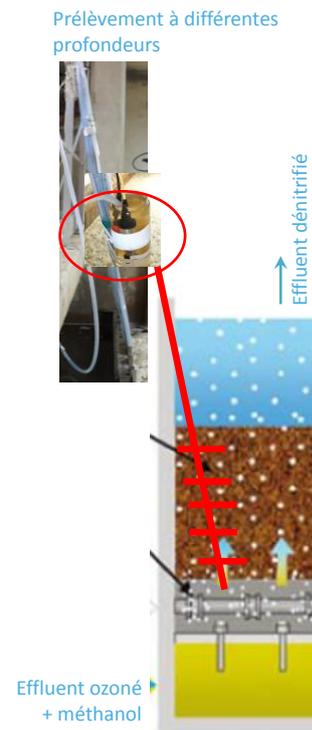
En revanche, pour l'androstènedione et l'estrone, certains rendements d'élimination de l'association « ozonation + biofiltres dénitrifiants » sont en-dessous de la diagonale $y=x$. Ceci signifie que les biofiltres dénitrifiants produiraient par voie biologique ces 2 hormones à partir d'autres hormones ; c'est en effet le cas de l'estrone puisque c'est un produit de dégradation des estradiols ; l'androstènedione produit est également un produit de dégradation de la testostérone, de l'estrone et d'autres androgènes (Cf. paragraphe 3.2.5).

6.1.2 Zoom sur le devenir des micropolluants au sein des biofiltres dénitrifiants

L'évolution des concentrations en micropolluants au sein des biofiltres dénitrifiants a été étudiée lors de 2 campagnes (IR4-A et IR4-B), à 2 doses d'ozone transférées contrastées (7,2 et 11,8 g O_3/m^3 respectivement, soit 0,8 et 1,0 g O_3/gC), ceci pour étudier si l'influence sur les biofiltres diffère selon l'efficacité et le transfert de l'ozonation en amont. Lors de ces prélèvements, les biofiltres dénitrifiants étaient soumis à un débit moyen de $260 \pm 10 m^3/h$, soit un temps de séjour hydraulique moyen de 10 minutes. La recirculation était à l'arrêt.

Différents échantillons ont été à l'aide d'une canne métallique spécifiquement installée au sein d'un des biofiltres dénitrifiants, et équipée de 6 tuyaux de prélèvements dont les extrémités étaient positionnées tous les 0,5 m (Figure 57). Les paramètres majeurs ont été analysés sur tous les échantillons, et les micropolluants ont été analysés sur 1 échantillon sur 2 (0, 1, 2, 3 m). Compte-tenu du temps de séjour hydraulique moyen de 9 minutes, les prélèvements ont été décalés d'une minute trente tous les 0,5 m pour permettre à l'eau de parcourir le chemin correspondant.

Figure 57 : Système d'échantillonnage visant à prélever des échantillons d'eau à différentes profondeurs à au sein du biofiltre dénitrifiant à l'aide d'une canne équipée de tuyaux positionnés tous les 0,5 m



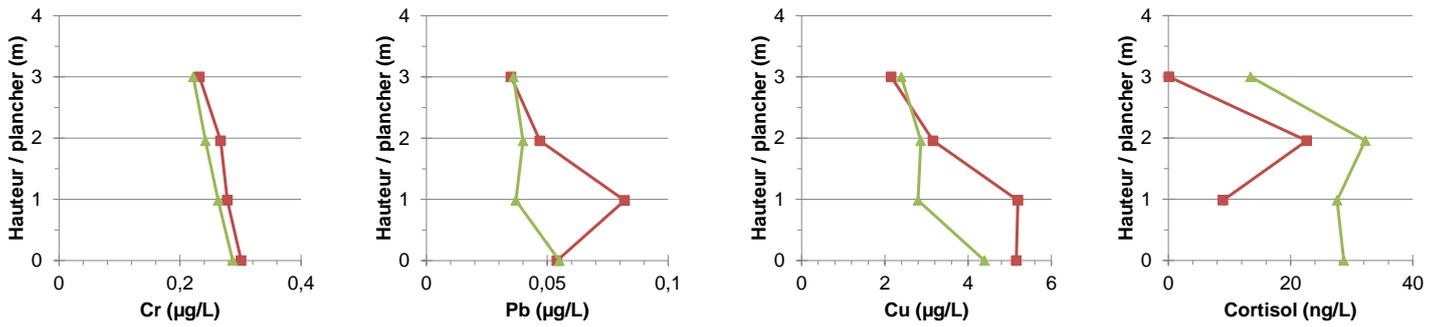
Les concentrations des polluants dans les eaux prélevées aux différentes profondeurs et leurs variations ont été interprétées au regard des incertitudes de mesure et de leur ratio vis-à-vis des LQ. Les résultats sont exploitables pour une trentaine de micropolluants : 11 métaux, 14 pharmaceutiques et pesticides et 4 hormones.

Pour 5 micropolluants, les concentrations diminuent soit au cours des 3 mètres (Cr, Cu, Pb) par sorption sur le biofilm, soit dans le 1^{er} mètre (acébutolol, cortisol) par sorption ou biodégradation.

Pour 3 autres micropolluants (estrone, carbamazépine-10,11-époxyde, nordiazépam), nous avons constaté une augmentation des concentrations le long du biofiltre (Figure 58), témoignant soit d'une production biologique à partir d'autres micropolluants, soit d'une désorption.

Ces comportements sont peu influencés par la dose d'ozone appliquée en amont des biofiltres dénitrifiants.

Diminution



Augmentation

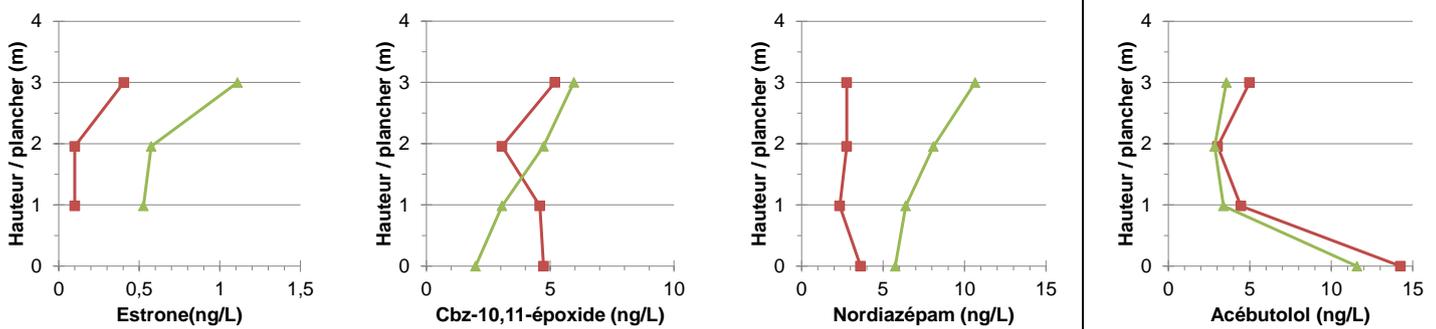


Figure 58 : Evolution des concentrations d'une sélection de micropolluants au sein des biofiltres dénitrifiants, pour une dose d'ozone faible (Δ : IR4-A) et une dose forte (□ : IR4-B) – Cas des micropolluants dont les concentrations augmentent ou diminuent au sein du biofiltre dénitrifiant

Nous n'avons pas observé d'augmentation des rendements d'élimination pour les micropolluants connus pour être des produits de dégradation d'autres micropolluants, tels que l'estrone et la carbamazépine-10,11-époxyde, l'acétylsulfaméthoxazole ou l'acide fénofibrique.

Pour une vingtaine de micropolluants, nous avons observé très peu de modification des concentrations entre l'entrée et la sortie du biofiltre, mais les concentrations variaient dans le biofiltre (Figure 59). C'est par exemple le cas pour Zn (2 doses d'ozone), et pour la l'androstènedione et la progestérone (dose d'ozone faible). A contrario, les concentrations diminuent puis augmentent pour le métronidazole, l'aténolol et le métoprolol (2 doses d'ozone), et aussi pour le kétoprofène (dose d'ozone faible). Les concentrations n'évoluent pas dans le biofiltre (à l'incertitude près) pour une douzaine d'autres micropolluants (Figure 60) : pour 7 métaux (Al, Ti, V, Ni, Mo, Cd, U) et pour 6 organiques (diuron, sulfaméthoxazole, imidaclopride, diazépam, oxazépam, acide fénofibrique).

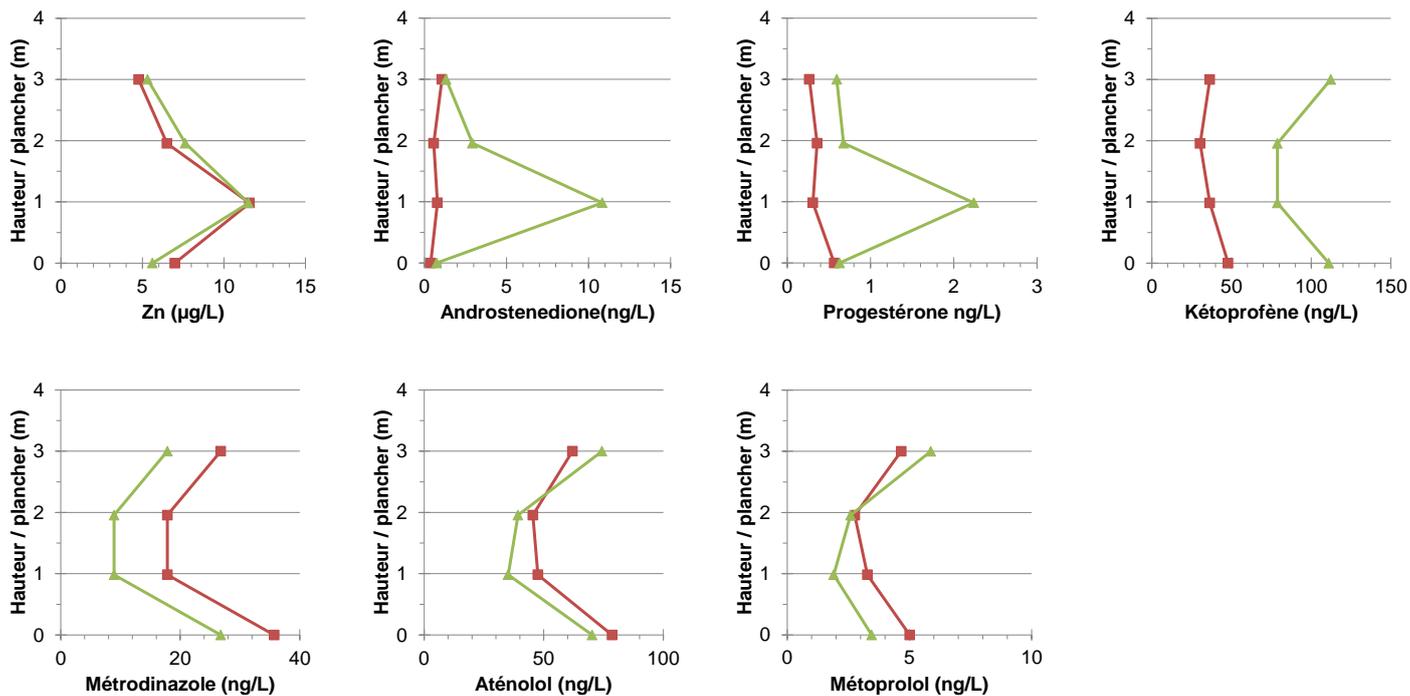


Figure 59 : Evolution des concentrations d'une sélection de micropolluants au sein des biofiltres dénitrifiants, pour une dose d'ozone faible (Δ : IR4-A) et une dose forte (□ : IR4-B) – Cas des micropolluants dont les concentrations sont modifiées au sein du filtre mais inchangées entre entrée/sortie biofiltre

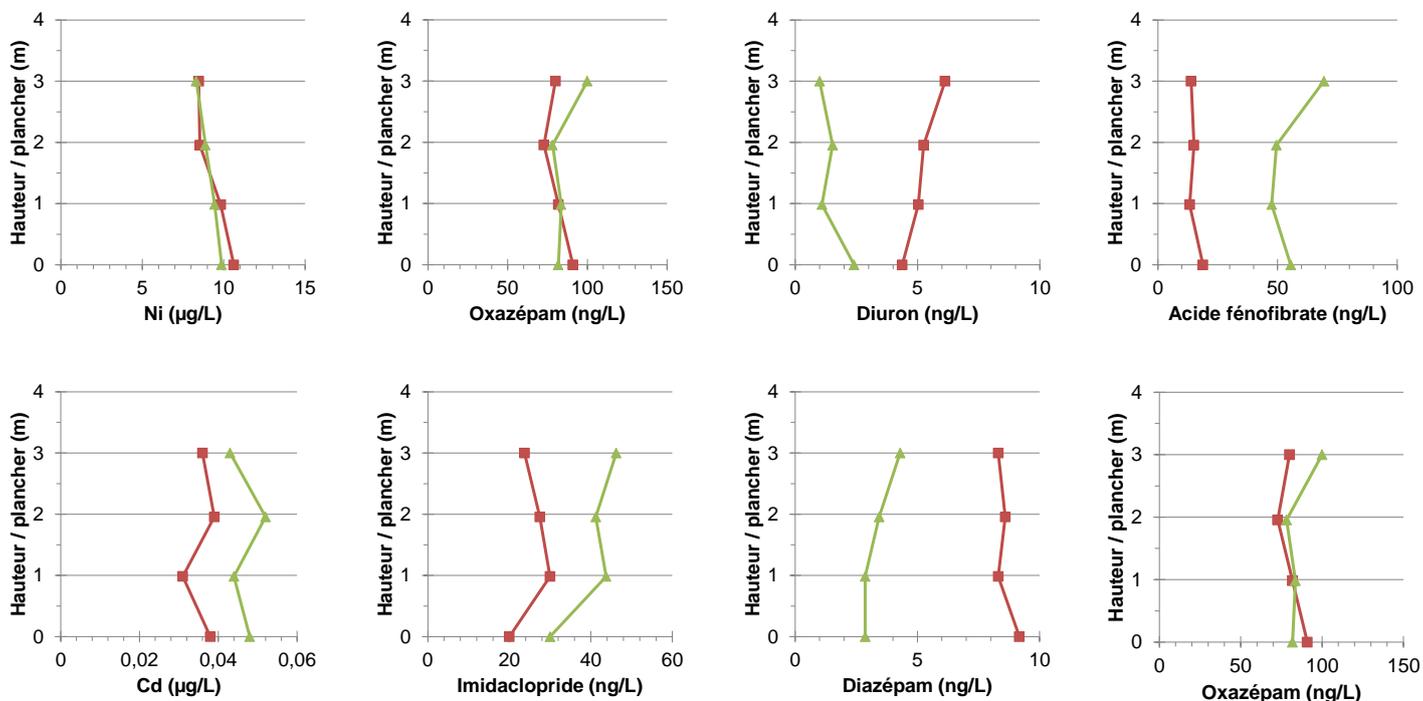


Figure 60 : Evolution des concentrations d'une sélection de micropolluants au sein des biofiltres dénitrifiants, pour une dose d'ozone faible (Δ : IR4-A) et une dose forte (□ : IR4-B) - Exemples de micropolluants dont les concentrations sont inchangées dans le biofiltre (à l'incertitude près)

6.2 Réflexion sur la localisation de l'ozonation dans la filière de traitement

La localisation de l'ozonation en amont des biofiltres dénitrifiants interroge souvent au sujet de l'inhibition de la dénitrification. Celle-ci pourrait être due soit au pouvoir hygiénisant de l'ozone résiduel, soit à l'apport d'oxygène dissous (produit par décomposition de l'ozone résiduel éventuel). Ainsi, nous avons réalisé des prélèvements d'eau réalisés aux différentes hauteurs dans le biofiltre dénitrifiant, couplés avec la mesure de l'ozone dissous résiduel en entrée de biofiltre, pour examiner le déroulement de la dénitrification. La Figure 61 présente les résultats pour l'oxygène dissous et le pH, pour la DCO filtrée, et pour les formes de l'azote (ammonium, nitrates et nitrites).

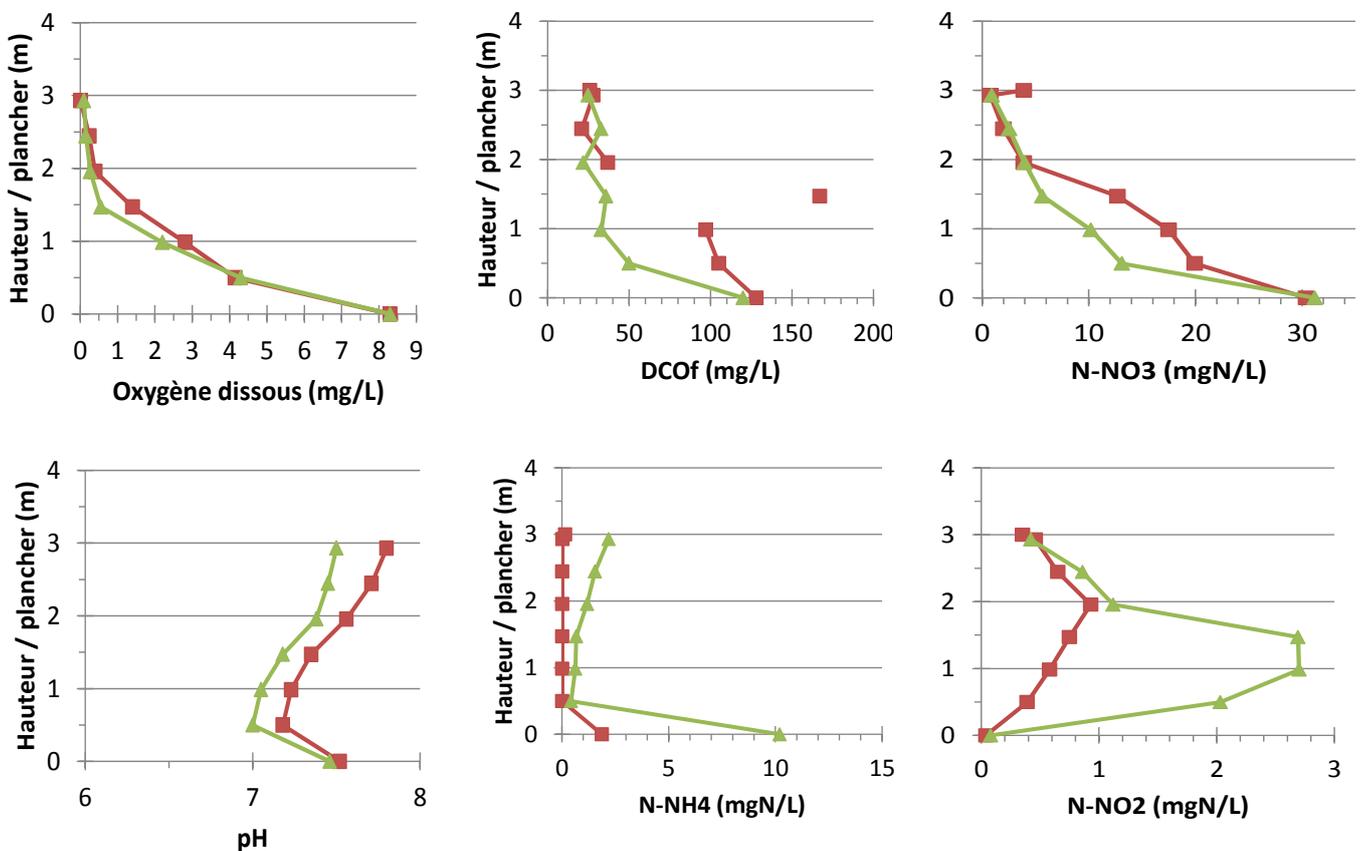


Figure 61 : Evolution des concentrations en paramètres majeurs au sein des biofiltres dénitrifiants, pour une dose d'ozone faible (Δ : IR4-A) et une dose forte (□ : IR4-B)

A l'entrée du biofiltre, la concentration en oxygène dissous était proche de la saturation (i.e. 8 à 9 mg O₂/L à 20°C), ceci en raison de l'apport d'oxygène via le gaz contenant l'ozone, de l'aération dans la filière secondaire et des différentes chutes d'eau. Le résiduel d'ozone dissous était nul lorsque la dose d'ozone transférée était inférieure 1 gO₃/gC (soit 8 gO₃/m³), mais il était compris entre 0,1 et 0,5 mg O₃/L pour les doses d'ozone transférées comprises

entre 1 et 1,5 gO₃/gC. On calcule qu'un apport supplémentaire d'oxygène dissous d'environ 0,2 à 0,6 mg O₂/L, a lieu du fait de la décomposition de l'ozone résiduel mesurées aux doses d'ozone transférées supérieures à 1,3 gO₃/gC.

Pour les deux doses d'ozone transférées dans l'ozonation, la concentration en oxygène dissous diminue fortement dans le 1^{er} mètre de biofiltre (8 à 2 mg O₂/L), puis plus lentement dans le 2^e mètre (2 à 0,5 mg O₂/L). Le pH se maintient dans le 1^{er} mètre (environ 7), puis augmente à 7,5 en fin du 2^e mètre. La DCO et les nitrates diminuent pour atteindre 30 mg O₂/L en DCO et 5 mg N-NO₃⁻/L à la fin du 2^e mètre de biofiltre. Les nitrates diminuent de 10 à 20 mg N-NO₃⁻/L dès le premier mètre pour les 2 situations. La dénitrification est vraisemblablement en place à partir de 0,5 m (voire 1 m) de biofiltre, ceci jusqu'à la fin du 2^e mètre.

Pour les nitrites, nous observons des évolutions différentes selon la dose d'ozone transférée en amont. En effet, à faible dose d'O₃, la concentration en nitrites augmente fortement atteignant +1 mg N-NO₂⁻/L après 2 mètres de biofiltre ; à forte dose d'O₃, la concentration atteint +2,6 mg N-NO₂⁻/L au bout d'un mètre de biofiltre. Il s'agit soit d'une production par nitritation (et absence de nitratisation), soit d'une limitation de la conversion de NO₂ en N₂ dans certaines couches du biofilm. Au-delà, les concentrations en nitrites diminuent ensuite pour atteindre +0,5 mg N-NO₂⁻/L en sortie du biofiltre. On constate parallèlement que la consommation de méthanol dans le 1^{er} mètre de biofiltre est de -30 mg DCO/L à faible dose d'O₃, et -80 mg DCO/L à forte dose d'O₃ pour une élimination similaire des nitrates, et plus de nitrites produits à forte dose d'ozone transférée. On note aussi une capacité à éliminer l'ammonium en cas de moins bonne performance sur la filière amont (Cf. [Figure 62](#)).

Les conditions rédox du biofilm sont donc hétérogènes dans le 1^{er} mètre de biofiltre dénitrifiant de la station de Sophia-Antipolis, convertissant certainement les nitrites en azote gazeux dans les couches profondes, mais en produisant des nitrites dans les couches de surface, ceci en raison de l'oxygène apporté par l'effluent ou par l'apport dû à la décomposition de l'ozone résiduel. Ces conditions perturbent la conversion de nitrites en N₂, et sont vraisemblablement plus marquées aux fortes doses d'ozone.

En conclusion, on retiendra que la place de l'ozonation en amont des biofiltres dénitrifiants ne limite pas la dénitrification dans les conditions de fonctionnement de la station de Sophia-Antipolis.

7 ETUDE DES PERFORMANCES ENERGETIQUES

7.1 Méthodologie

Deux études ont été réalisées pour connaître la consommation énergétique du traitement complémentaire de la STEU, et la positionner par rapport à la consommation de la STEU. La première étude a été réalisée en 2015, pendant 2 jours consécutifs, sur le traitement complémentaire (ozonation + biofiltration) par le Cirsee (Suez) ; la seconde a été réalisée en 2016, pendant 4 jours consécutifs, sur l'intégralité de la STEU de Sophia-Antipolis par l'exploitant (Suez - Eau France). Ces études consistent en la mesure de la consommation électrique des différents équipements de la STEU à l'aide de la méthode présentée ci-après.

7.1.1 Appareils de mesure

Les mesures d'énergie sont réalisées à l'aide d'un analyseur de puissance portable type NANOVIP ELCONTROL, prévu pour le courant alternatif monophasé et triphasé comportant un neutre intégré. Pour la mesure d'énergie d'un moteur équipé d'un variateur de fréquence, le wattmètre est équipé d'un analyseur d'harmoniques en conformité avec la norme internationale IEC61000-4-7 et les intègre dans sa mesure du cos phi (appareil DPF – Distorsion Power Factor) type CHAUVIN ARNOUX CA8332B ou DIMELCO HT4022.

Pour les machines de production d'air (soufflantes, surpresseurs, turbo compresseurs ...) et les ventilateurs centrifuges, une mesure de perte de charge (pression statique en mbar) est effectuée à l'aspiration pour certaines machines (machines non volumétriques : soufflantes, turbo compresseurs et ventilateurs) et au refoulement de toutes les machines à l'aide d'un manomètre portable. Ces mesures sont réalisées dans les mêmes conditions que celles relatives à l'énergie. Dans ces mêmes conditions et uniquement pour les machines de production d'air, une mesure de la vitesse de rotation du moteur (en tr/min) est également réalisée à l'aide d'un stroboscope ou d'un tachymètre optique à infra-rouge portable.

Les mesures ont été réalisées par des personnes habilitées, et équipées (chaussures et gants isolants, écran facial ou lunettes, casque), après balisage des zones d'intervention.

7.1.2 Méthodologie de mesure

Les grandeurs électriques mesurées en instantané pour chacune des phases sont : la puissance absorbée (en kW), la tension (en V), l'intensité (en A) et le cos φ (ou le PF/DPF en cas de présence de variateur de fréquence). La mesure est réalisée dans les armoires basse tension de distribution, au niveau des contacteurs des moteurs des différents équipements. Le wattmètre étant équipé d'un neutre intégré, la mesure est réalisée sur 2 phases avec les pointes de touche. La 3ème phase est cerclée par la pince ampérométrique.

Lorsqu'un moteur est équipé d'un variateur de fréquence, l'énergimètre RMS est utilisé et la mesure de puissance est réalisée en amont du variateur. Les 3 pinces ampérométriques sont placées autour des 3 phases et les 3 pointes de touche sont placées sur les 3 phases.

Les moteurs à une vitesse n'ont fait l'objet que d'une seule mesure d'énergie en fonctionnement en régime stabilisé. Pour les moteurs à 2 vitesses, les mesures sont réalisées à petite et grande vitesses. Pour les moteurs équipés d'un variateur de fréquence, les mesures sont réalisées à fréquence la plus faible (environ 35 Hz) la plus forte (environ 50 Hz) et à la fréquence moyenne d'utilisation, si elle est connue. Ces moteurs ont fait l'objet d'un nombre plus important de mesures (notamment pour les machines de production d'air).

7.1.3 Postes étudiés sur le traitement complémentaire

Les postes de consommation électrique du traitement complémentaire sont presque exclusivement liés au procédé d'ozonation. Ils comprennent : le poste de production d'air sec (ie compresseur d'air, déshumidificateur pour sécher l'air avant le générateur d'ozone), le générateur d'air contenant l'ozone, le groupe de refroidissement du générateur d'ozone, le destructeur d'ozone (sur le gaz sortant du réacteur avant rejet dans l'atmosphère), l'extracteur d'air (création d'une légère dépression en sortie de réacteur d'ozonation) et le ventilateur du local « ozonation ».

Les consommations électriques liées au fonctionnement du procédé de dénitrification par biofiltration sont considérées comme négligeables comparées aux consommations du procédé d'ozonation (pompe de dosage du méthanol) ; elles sont difficiles à extraire (par exemple fonctionnement des pompes de lavages et retours eaux sales). Elles ne sont pas considérées dans l'étude détaillée des consommations du traitement complémentaire ; elles ont cependant été intégrées dans l'étude portant sur l'ensemble de la STEU.

7.2 Résultats

7.2.1 Consommation énergétique de la STEU

Nous avons tout d'abord déterminé la consommation électrique de 7 postes de la STEU, hors traitement complémentaire (Figure 62). Les postes consommant le plus d'énergie sont : le traitement biologique secondaire (44%), avec principalement l'aération des biofiltres C et N (39%/44%), les différents postes de relèvement des eaux (13%), la désodorisation (12%). Les 20% « Autres » comprennent notamment l'électricité de services et les locaux.

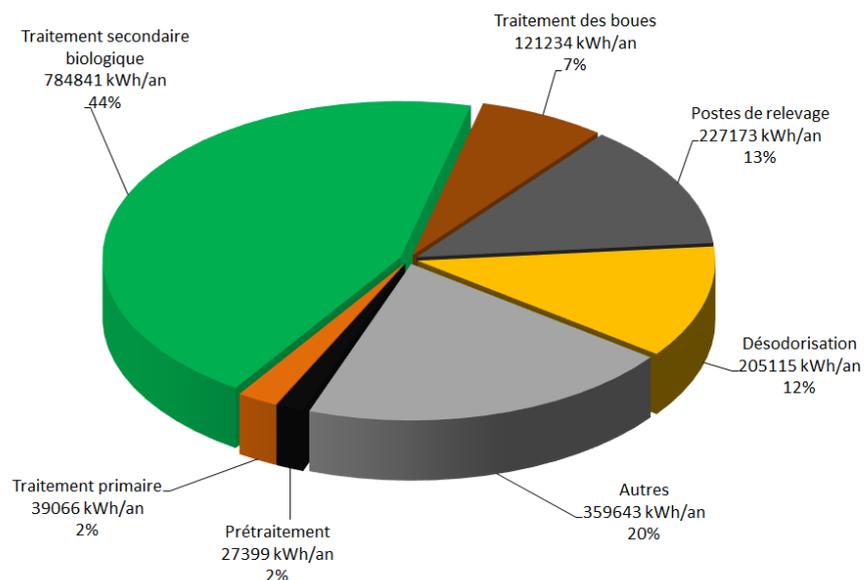


Figure 62 : Distribution de la consommation électrique suivant les différents postes de la STEU de Sophia-Antipolis (hors traitement complémentaire)

Le traitement complémentaire consomme 647 560 kWh/an, soit 27% de la consommation globale de la STEU de Sophia-Antipolis, principalement dû à l'étape d'ozonation (consommation détaillée ci-après). Cela conduit à une nouvelle distribution des consommations électriques de la STEU (Figure 63). Elle est relativement atypique en comparaison de stations de traitement des eaux usées urbaines équipées de biofiltration, notamment en raison de la consommation énergétique de l'ozonation, mais reste toutefois cohérente au vu des différents procédés installés sur le site.

Par conséquent, les postes consommateurs d'énergie sont : le traitement biologique secondaire (33%), le traitement complémentaire par ozonation (27%), les différents postes de relèvement des eaux (9%) et la désodorisation (8%).

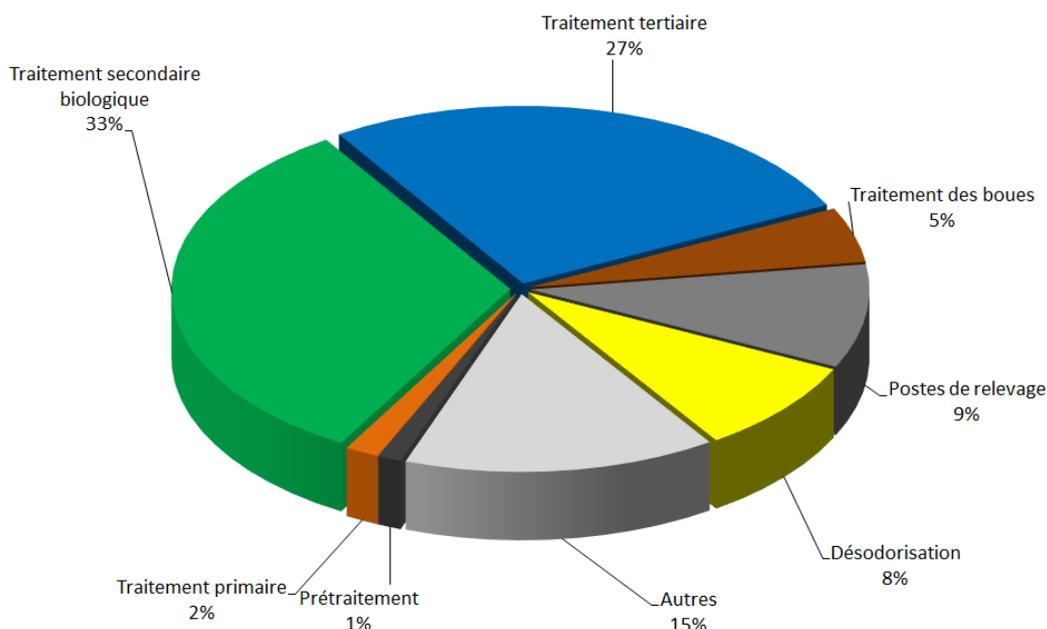


Figure 63 : Distribution des consommations électriques de la STEU de Sophia-Antipolis

A partir des données acquises lors de l'étude énergétique, des données d'exploitation et des bilans d'autosurveillance, les ratios d'efficacité énergétique globaux de la station ont pu être calculés et comparés aux valeurs récemment déterminées pour un parc de 52 STEU françaises équipées d'un procédé par biofiltration (étude Irstea/AERMC « consommation énergétique du traitement intensif des eaux usées en France : état des lieux et facteurs de variations »). Ces résultats sont présentés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Ratios énergétiques de la STEU de de Sophia-Antipolis (dans sa totalité, ou sans traitement complémentaire) et comparaison avec des valeurs de référence pour la biofiltration (52 STEU, France)

Ratio énergétique	STEU de Sophia-Antipolis		Référence biofiltration (Stricker et al. 2016)				
	complète	hors traitement complémentaire	Moyenne	Médiane	Ecart-type	Min	Max
kWh/kgDCO éliminée	2,12	1,46	1,9	1,8	0,76	0,78	3,72
kWh/kgDBO ₅ éliminée	4,73	3,25	4,5	4,0	1,94	1,6	9,6
kWh/m ³ traité	1,41	1,00	0,86	0,76	0,43	0,24	2,15

Pour la STEU de Sophia-Antipolis (hors traitement complémentaire), les ratios relatifs à la charge organique (DCO et DBO₅) sont un peu inférieurs aux valeurs moyenne et médiane

obtenues pour le parc de STEU françaises étudiées par Irstea (Stricker et al., 2016). Lorsque l'on inclut le traitement complémentaire, ces ratios augmentent et passent légèrement au-dessus de la moyenne de référence, tout en restant dans l'écart-type des valeurs obtenues pour ces 52 STEU.

Le ratio relatif à la charge hydraulique est un peu supérieur à la moyenne et à la médiane nationale obtenue pour l'étude Irstea (Stricker et al., 2016), que l'on prenne ou non en compte les consommations du traitement complémentaire. L'ajout du traitement complémentaire de Sophia-Antipolis aboutit à une consommation électrique supérieure à la somme de la moyenne et de l'écart-type. La STEU de Sophia-Antipolis est la première installation équipée d'une ozonation complémentaire pour le traitement des micropolluants en France et il en existe très peu à l'étranger. Il est donc difficile de comparer ces résultats intégrant le traitement complémentaire. Hors traitement complémentaire, la performance énergétique de la STEU est globalement correcte et dans la moyenne des STEU françaises (Stricker et al., 2016).

7.2.2 Focus sur l'ozonation

La consommation de l'étage de dénitrification étant très faible devant l'ozonation, nous avons réalisé un zoom sur la consommation électrique de l'ozonation. Celle-ci induit une consommation énergétique additionnelle de 647 560 kWh/an, ce qui représente +0,6 kWh/kgDCO_{él}, +1,5 kWh/kgDBO_{5,él} et +0,4 kWh/m³_{traité} (Tableau 17).

La contribution du traitement complémentaire dans le bilan global de la STEU n'est pas négligeable (27% du total) et la répartition de la consommation électrique présentée dans la Figure 64 a été détaillée. Les postes les plus forts consommateurs d'énergie sont : le générateur d'ozone (26%), la production d'air sec (25%) et le destructeur thermique d'ozone (25%). Les autres postes étant composés du ventilateur du local d'ozonation, de l'extracteur d'air en sortie de réacteur d'ozonation et le refroidisseur.

La production d'air pour l'ozonation contribue fortement à la consommation électrique du traitement complémentaire (25%), ce qui pourrait être fortement réduit en cas d'utilisation d'oxygène liquide. En effet, sur la STEU de Sophia-Antipolis (comme sur d'autres STEU françaises), la production d'ozone est faite à partir d'air (compression puis déshumidification sur site) et non d'oxygène, comme cela peut l'être sur d'autres sites étrangers (notamment en Suisse). Toutefois la production d'ozone à partir d'oxygène nécessite l'achat et la gestion d'oxygène liquide sur site, ce qui ne consomme pas d'électricité sur site mais rentre dans les coûts d'exploitation de la STEU. Le choix entre ces deux systèmes de production d'ozone doit être évalué pour chaque installation (coût, espace disponible pour le stockage, gestion de l'approvisionnement en d'oxygène). Dans le cas de la STEU étudiée, c'est la production d'ozone à partir de l'air qui présentait le meilleur compromis.

Le traitement par ozonation de la STEU est équipé d'un système de destruction d'ozone thermique qui représente aussi une part non-négligeable de la consommation électrique du traitement complémentaire (25%). Il pourrait être remplacé avantageusement par un destructeur d'ozone thermo-catalytique, qui fonctionne à une plus faible température (autour de 60°C) et donc consommerait moins d'énergie. Une économie d'énergie de 75% est envisageable pour la partie destruction d'ozone (remplacement du destructeur thermique et réduction du débit de l'extracteur d'air à l'aval), soit une réduction de 25%. Cet équipement thermo-catalytique possède toutefois à l'achat un coût supérieur au destructeur thermique. De plus, au moment de la construction de l'ozonation, il existait une incertitude sur le possible empoisonnement du catalyseur. Des travaux de recherche interne à Suez ont désormais levé ces doutes, et confirmé la possibilité d'installer ce type d'équipement sur des installations d'ozonation d'eaux usées urbaines, après un examen des caractéristiques de l'effluent à traiter (notamment la présence de COV). Le remplacement du destructeur actuel est donc une voie possible d'amélioration de l'efficacité énergétique de cette installation.

Le générateur d'ozone contribue aussi pour 26% de la consommation du traitement complémentaire. Sur la STEU étudiée, la production d'ozone se fait à débit d'air constant, (actuellement 45 Nm³/h, soit un peu moins de 30% du débit maximal du générateur d'ozone). La puissance du générateur est asservie au débit hydraulique afin d'assurer la production d'ozone nécessaire à la dose d'ozone cible de 5 gO₃/m³. Dans ces conditions de fonctionnement, la consommation spécifique du générateur est de 13,7 kWh/kgO_{3,produit}, ce qui est dans la gamme des performances attendues pour ce type de générateur d'ozone à l'air. Toutefois, en cas d'utilisation d'un débit d'air supérieur, cette consommation spécifique diminue. La STEU reçoit une charge organique de 30 000 EH, mais le système d'ozonation est en capacité de traiter 50 000 EH, ce qui explique pourquoi le générateur d'ozonr a fonctionné à faible puissance. A titre d'exemple, pour un débit d'air de 80 Nm³/h, le ratio spécifique serait de 10,9 kWh/kgO_{3,produit}, car la production d'ozone augmenterait sans consommation électrique supplémentaire. Cette nouvelle production permettrait de traiter un débit supérieur de 40%, tout en maintenant la dose ciblée.

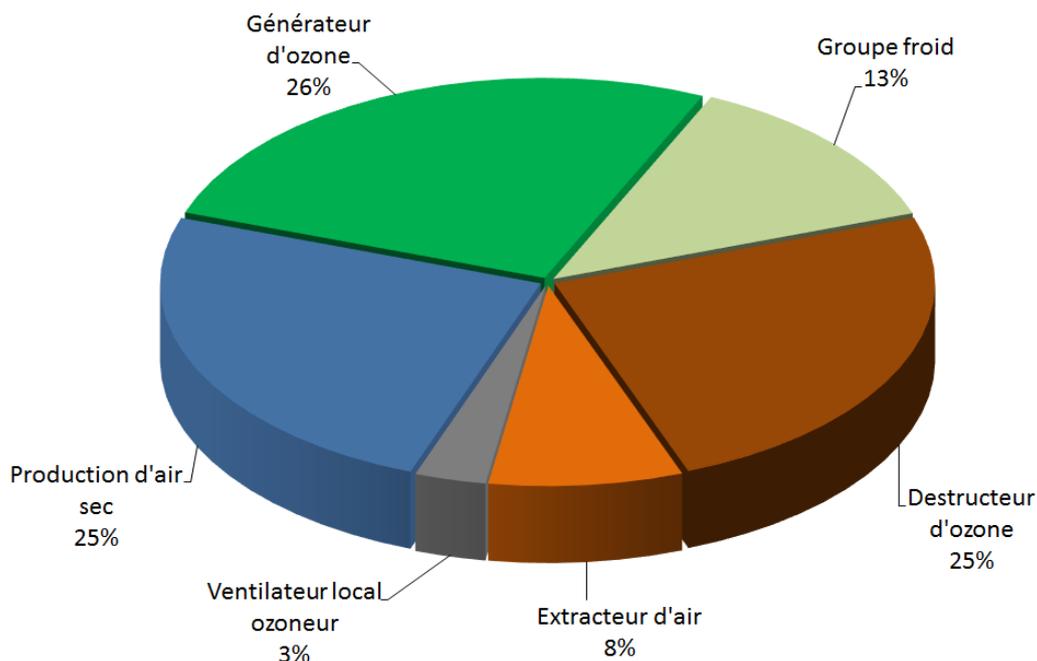


Figure 64 : Distribution des consommations électriques du traitement complémentaire de la STEU de Sophia-Antipolis

7.3 Conclusion partielle et impact sur le prix de l'eau

La présente étude énergétique montre que la performance énergétique globale de l'installation - hors traitement complémentaire - se situe dans la moyenne des ratios d'efficacité énergétique d'installations Française de traitement équivalentes.

Actuellement, le traitement complémentaire représente 647 560 kWh/an, soit 27% de la consommation globale de la STEU, dont un quart est lié au fonctionnement du générateur d'ozone, un autre pour la production d'air, un troisième quart pour le destructeur d'ozone, et un dernier quart pour le refroidissement, la ventilation et l'extraction d'air.

Nous avons estimé entre 15 et 20% la réduction possible de la consommation d'énergie, par rapport à la consommation actuelle ; cette réduction porte principalement sur le traitement secondaire (fonctionnement des surpresseurs, régulation de l'aération), mais aussi sur le traitement complémentaire (utilisation d'un destructeur d'ozone thermo-catalytique), qui pourrait conduire à une réduction de 360 à 480 000 kWh/an, dont 120 000 kWh/an, pour l'étape d'ozonation).

Cette consommation électrique additionnelle ainsi que la maintenance de l'installation d'ozonation, se traduisent par des coûts d'exploitation (OPEX) qui viennent s'ajouter à ceux de la STEU. Ces OPEX ont été étudiés dans le cadre de plusieurs projets français, suisses ou européens à partir de données d'exploitation d'installations pleine échelle ou par

extrapolation de résultats d'études à l'échelle pilote. Les objectifs (ou hypothèses) de traitement des micropolluants peuvent varier suivant les pays de même que les coûts de l'électricité ou des réactifs (notamment oxygène liquide), ce qui peut limiter la comparabilité des résultats. De plus, comme démontré dans le projet ARMISTIQ, la taille de la STEU peut conduire à un OPEX allant du simple au double (1 et 2 ct€/m³ respectivement pour une STEU de 200 000 EH et 60 000 EH).

Suivant les hypothèses du projet ARMISTIQ (prix de l'électricité de 7 ct €/kWh), la consommation électrique de l'étape d'ozonation de la STEU de Sophia-Antipolis (30 000 EH, production d'ozone à l'air) correspond à un coût de 2,6 ct €/m³. A ce coût, il faut ajouter le coût de la main d'œuvre pour la maintenance et l'entretien et le coût de renouvellement des équipements qui peuvent représenter de 20 à 40% du coût total, soit un coût compris entre 3,3 et 4,4 ct € HT /m³. En incluant l'amortissement des investissements, l'impact sur le prix de l'eau est au final compris entre 10 et 18 ct € HT /m³ (énergie, maintenance, renouvellement des équipements, et amortissement des investissements sur 5 ou 10 ans).

8 PERFORMANCES ENVIRONNEMENTALES - ACV

Afin d'évaluer la performance environnementale du traitement complémentaire de la STEU de Sophia-Antipolis, une étude a été réalisée s'appuyant sur la méthodologie de l'analyse de cycle de vie. Une attention particulière a été portée sur l'importance des micropolluants dans la détermination de la performance environnementale du procédé de traitement.

8.1 Méthodologie

8.1.1 En quoi consiste une analyse de cycle de vie ?

L'Analyse du Cycle de Vie (ACV) est une analyse multi-critères évaluant les impacts d'une installation, d'un produit ou d'un service, et ce tout au long de sa vie. En ce sens, le bilan carbone® est un critère de l'ACV et l'analyse de risque quantifie les impacts seuls liés à l'exploitation des installations (Cf. Figure 65).

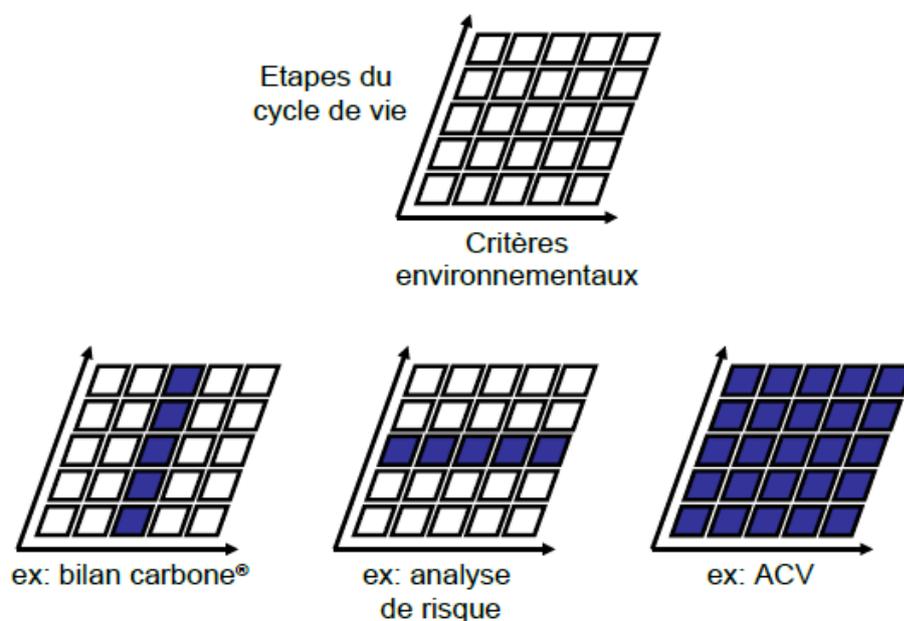


Figure 65 : Concept de l'ACV par rapport à d'autres types d'évaluation environnementale

Une ACV peut servir plusieurs objectifs dont une **comparaison entre deux technologies rendant un service comparable**. Il est important de préciser que l'ACV est un outil descriptif d'impacts environnementaux permettant une comparaison sans pour autant proposer une hiérarchisation des systèmes. L'ACV, de par sa vision multicritère sur toute la durée de vie d'un système, est la seule méthode d'évaluation environnementale capable de **démontrer les gains environnementaux tout en identifiant les éventuels transferts de pollution**. C'est cet objectif qui est recherché dans cette étude de la station de Sophia-Antipolis où l'ACV doit permettre d'évaluer les bénéfices du nouveau traitement complémentaire démarré en 2012

sans pour autant négliger les impacts supplémentaires générés par celui-ci. L'ACV peut également être utilisée comme support à l'écoconception en identifiant les procédés, les substances ou les étapes qui impactent le plus l'environnement. C'est aussi un outil d'aide à la décision lorsqu'il faut faire le choix entre plusieurs technologies.

Reconnue internationalement grâce à la norme ISO 14040, l'ACV se décompose en plusieurs étapes :

- la définition des objectifs et du champ de l'étude,
- la phase d'inventaire du cycle de vie (inventaire des technologies, matériaux, énergies, etc. mis en œuvre et de tous les flux de polluants associés),
- l'évaluation de l'impact,
- et l'interprétation des résultats.

Afin de faciliter les étapes d'inventaires et d'évaluation de l'impact, des outils sont mis à notre disposition : des bases de données et des méthodes de calcul. Pour les exploiter dans les meilleures conditions, nous avons choisi de les exploiter à travers le logiciel SimaPro®.

Les données utilisées pour cette étude sont issues des suivis d'exploitation de la STEU (ex : consommation de réactifs...), ainsi que des résultats de l'analyse des performances de traitement du projet (ex : concentration en micropolluants, consommations électriques, ...). Le calcul des impacts s'est appuyé sur la base de données « EcolInvent version 2.2 » largement utilisée par les praticiens de l'ACV.

8.1.2 Méthodes de calcul d'impacts

L'enjeu de l'étude sur la STEU étudiée est de bien quantifier les éventuelles réductions d'impacts environnementaux liées à l'ajout du traitement complémentaire. Il est donc primordial que la méthode de calcul des impacts prenne en compte les impacts liés aux émissions des micropolluants.

Deux méthodes de calcul d'impact ont été utilisées :

- **ReciPe**⁷, une méthode multicritères incluant de nombreux indicateurs environnementaux, et impliquant 8 métaux dans l'évaluation des impacts ;
- **USEtox**⁸, la méthode se concentre sur les critères liés à la toxicité et l'écotoxicité, et c'est la plus consensuelle pour les catégories d'impacts de ce projet. Elle implique 32

⁷ <http://www.lcia-ReciPe.net>

⁸ <http://www.USEtox.org>

micropolluants dans l'évaluation des impacts, dont 10 métaux, 4 pesticides, 8 hormones, 9 pharmaceutiques et 1 métabolite étudiés dans ce projet.

Les micropolluants pris en compte dans chacune des 2 méthodes, et les facteurs de caractérisation (CF) associés, sont détaillés en *Annexe 3*.

La méthode ReciPe

Avec 18 impacts, la méthode ReciPe est reconnue comme étant une méthode complète et robuste. Elle propose deux catégories d'impact : les Midpoint et les Endpoint⁹. Les indicateurs Midpoint quantifient des effets environnementaux directs et observables sur plusieurs échelles d'actions (globale, régionale et locale). Ils sont listés dans le **Tableau 18**. Dans la mesure où un des objectifs de l'étude est d'évaluer l'impact de l'effluent rejeté par la STEU (avant et après implémentation du traitement complémentaire), une attention toute particulière est portée aux indicateurs *eutrophisation eau douce (fresh water) et marine, toxicité humaine, et écotoxicité terrestre, eau de surface et marine*. Mais, l'ensemble des indicateurs sont utilisés pour l'analyse du fonctionnement des procédés de traitement.

Tableau 18 : Catégories d'impacts Midpoint de la méthode ReciPe

Catégories d'impacts Midpoint	Unité
Changement climatique	kg CO ₂ eq
Destruction de la couche d'ozone	kg CFC-11 eq
Acidification terrestre	kg SO ₂ eq
Eutrophisation "eau de surface"	kg P eq
Eutrophisation marine	kg N eq
Toxicité humaine	kg 1,4-DB eq
Formation d'oxydant photochimique	kg NMVOC
Formation de particules	kg PM10 eq
Ecotoxicité terrestre	kg 1,4-DB eq
Ecotoxicité "eau de surface"	kg 1,4-DB eq
Ecotoxicité marine	kg 1,4-DB eq
Radiation ionisante	kg U235 eq
Occupation de sol agricole	m ² a
Occupation de sol urbain	m ² a
Transformation des terres naturelles	m ²
Epuisement des ressources en eau	m ³
Epuisement des ressources en métaux	kg Fe eq
Epuisement des ressources fossiles	kg oil eq

En gras : attention particulière portée.

⁹ Quick introduction into ReCiPe LCIA Methodology <http://www.lcia-recipe.net/project-definition>

Les indicateurs Endpoint sont une quantification des dommages induits par ces effets. Ils sont moins consensuels que les indicateurs midpoint du fait des limites en termes de robustesse des modèles environnementaux mis en œuvre mais apportent un éclairage plus facile à communiquer sur les résultats de l'étude. Les indicateurs Endpoint permettent de regrouper les midpoint en 3 catégories de dommages (parfois 4 en isolant le réchauffement climatique. La méthode ReciPe en propose trois :

- Dommages sur la santé humaine : exprimés en DALY (Espérance de vie corrigée de l'incapacité) ;
- Dommages sur la qualité des écosystèmes : exprimés en espèces (disparues) par an ;
- Dommages aux ressources disponibles pour les générations futures : exprimé en \$.

Compte tenu des limites associées à ces indicateurs, l'analyse réalisée pour cette étude se limitera aux indicateurs midpoint.

L'évaluation de l'impact se fait à travers la **caractérisation** qui consiste à convertir les résultats obtenus par l'inventaire de cycle de vie en unités communes, et à agréger les résultats convertis au sein de la même catégorie d'impact (AFNOR, 2006).

Le problème rencontré lors de la caractérisation est la disparité des unités dans lesquelles sont quantifiés les impacts. C'est l'une des raisons pour laquelle l'ACV ne permet de faire que des comparaisons entre systèmes : chaque indicateur du système A est comparé individuellement en proportion (%) à l'indicateur du système B ce qui permet de s'affranchir des unités.

Méthode USEtox®

La méthode ReciPe, cependant, ne caractérise pas l'intégralité des micropolluants recherchés dans ce projet. C'est pourquoi, nous l'avons complété par l'utilisation de USEtox® pour déterminer l'impact des substances chimiques sur la *toxicité humaine* et sur l'*écotoxicité* (plus particulièrement dans le milieu aquatique) (détails en *Annexe 3*).

Seuls, 3 impacts environnementaux sont issus de la méthode USEtox® avec une unité de mesure particulière : le CTU (Comparative toxic units)¹⁰. Ainsi, les deux indicateurs de *toxicité humaine cancérigène* et *non cancérigène* sont calculés selon l'estimation de l'augmentation de la mortalité dans la population humaine, par unité (en kg) de substance émise. En complément, l'indicateur *d'écotoxicité aquatique* est exprimé par la capacité d'une espèce à être affectée par une substance selon le temps et le volume d'exposition, par unité (en kg) de substance émise.

¹⁰ How to use USEtox® characterization factors? <http://www.USEtox.org>

8.1.3 Objectif et périmètre de l'étude ACV

L'objectif est d'évaluer la performance environnementale du traitement complémentaire de la STEU Sophia-Antipolis. Nous avons évalué les coûts environnementaux supplémentaires induits par le fonctionnement et le renouvellement d'équipements, et, les gains environnementaux dus à l'amélioration de la qualité de l'effluent. Nous avons également réalisé cette évaluation avec les postes avant construction du traitement complémentaire, c'est-à-dire pour les traitements primaire et secondaire, le traitement et la gestion des boues, et le traitement de l'air).

Nous avons raisonné sur le flux véhiculé par l'effluent (entre l'entrée de la STEU jusqu'au rejet dans le milieu récepteur, la rivière les Bouillides), pendant une période d'un an. En effet, l'unité fonctionnelle qui permet d'évaluer les impacts et de les comparer sur les deux systèmes ne doit pas être influencée par les variations des concentrations ou de débits induites pas la saison, l'activité humaine (jour travaillé/chômé ou diurne/nocturne). Par ailleurs, comme les polluants étudiés ont des propriétés physico-chimiques différentes, et que leur comportement diffère selon les étapes du traitement (pollution particulaire ou non, carboné/azotée/phosphorée, organique et minérale...), il est difficile de se baser sur un flux de référence dépendant d'un paramètre de qualité de l'eau pour comparer les différentes étapes de traitement de la STEU. En conséquence, nous avons choisi **le volume d'effluent traité pendant un an ramené à un m³** pour l'unité fonctionnelle.

8.1.4 Inventaire de cycle de vie (ICV)

Pour analyser les impacts environnementaux de la STEU, celle-ci a été décomposée en processus « élémentaires » présentés dans le Tableau 19, avec notamment les éléments suivants : « *Traitement primaire et secondaire, Traitement Boues, Traitement Air, Emission boues, Emissions secondaires, Emissions tertiaires* ». Ensuite, chaque configuration de STEU, l'une sans traitement complémentaire, et l'autre avec traitement complémentaire, a été schématisée à l'aide de ces processus comme le présentent la Figure 66 et la Figure 67. Cette démarche est menée afin de déterminer les gains et coûts environnementaux du traitement complémentaire.

Tableau 19 : Description des contributeurs des différents processus

Processus	Description
Traitement primaire et secondaire	(Petits) équipements, réactifs (dont transport) et électricité consommés pour le fonctionnement des traitements primaires et secondaires
Traitement complémentaire	(Petits) équipements, réactifs (dont transport) et électricité consommés pour le fonctionnement du traitement complémentaire (ozonation + biofiltration DN)
Traitement Boues	(Petits) équipements, réactifs (dont transport) et électricité consommés pour le fonctionnement du traitement des boues
Traitement Air	Réactifs (dont transport) et électricité consommés pour le fonctionnement du traitement des boues
Emissions boues	Emissions de nutriments et de micropolluants par l'épandage des boues
Emissions du traitement secondaire	Emissions de nutriments et de micropolluants dus à la qualité (et débit) de l'effluent secondaire.
Emissions du traitement complémentaire	Emissions de nutriments et de micropolluants dus à la qualité (et débit) du rejet de la STEU après le traitement complémentaire (ozonation + biofiltration DN).
STEU secondaire	Inclus <i>Traitement primaire et secondaire, Traitement Boues, Traitement Air, Emission boues, Emissions secondaires</i>
STEU avec traitement complémentaire	Inclus <i>Traitement primaire et secondaire, Traitement Boues, Traitement Air, Traitement complémentaire, Emission boues, Emissions tertiaire</i>

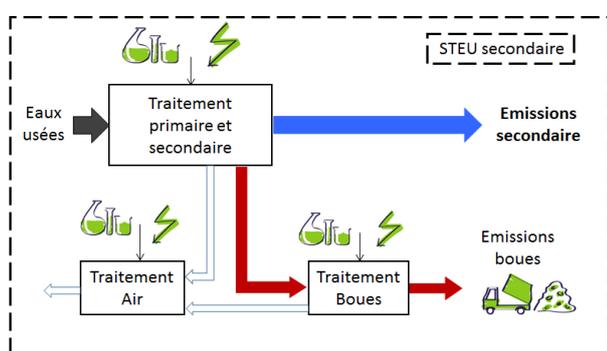


Figure 66 : Schéma simplifié des processus regroupés dans « STEU secondaire »

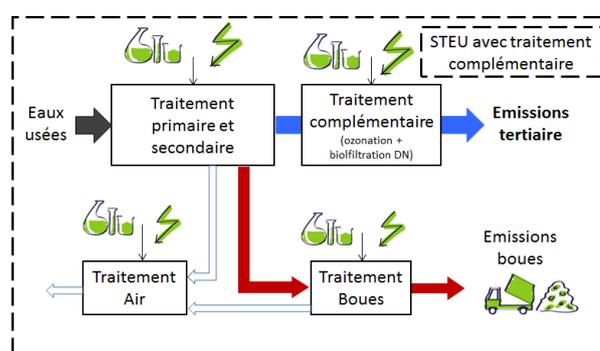


Figure 67 : Schéma simplifié des processus regroupés dans « STEU avec traitement complémentaire »

8.2 Caractérisation des impacts de l'effluent secondaire

Le traitement complémentaire a pour objectif d'améliorer la qualité de l'effluent rejeté à la rivière par l'élimination des micropolluants organiques (via l'ozonation) et l'élimination de l'azote (via les biofiltres dénitrifiants). Il convient donc d'analyser les impacts liés à l'amélioration de la qualité de l'effluent secondaire.

8.2.1 Caractérisation des impacts de l'effluent secondaire vis à vis des impacts totaux de la STEU (méthode ReciPe)

L'effluent secondaire (*Emissions secondaire*) contribue à 5 des 18 impacts environnementaux de la méthode ReciPe (catégories midpoint), dans des proportions plus ou moins importantes (Figure 68). Son impact sur l'*eutrophisation (eau de surface et marine)* est dû à la présence de phosphore et d'azote (principalement sous forme de nitrates) dans l'effluent secondaire. L'étape de post-dénitrification devrait donc permettre de réduire les impacts de l'effluent traité, liés à la présence d'azote dans le rejet, et donc améliorer globalement la performance de la STEU sur ce midpoint. L'effluent secondaire contribue aussi aux impacts de *toxicité humaine* et d'*écotoxicité (eau de surface et marine)* en raison des micropolluants présents dans les rejets. Toutefois, suivant leur nature (organique/inorganique), il est plus ou moins envisageable d'espérer une réduction de ces impacts grâce à l'étape d'ozonation et, dans une moindre mesure, de biofiltration.

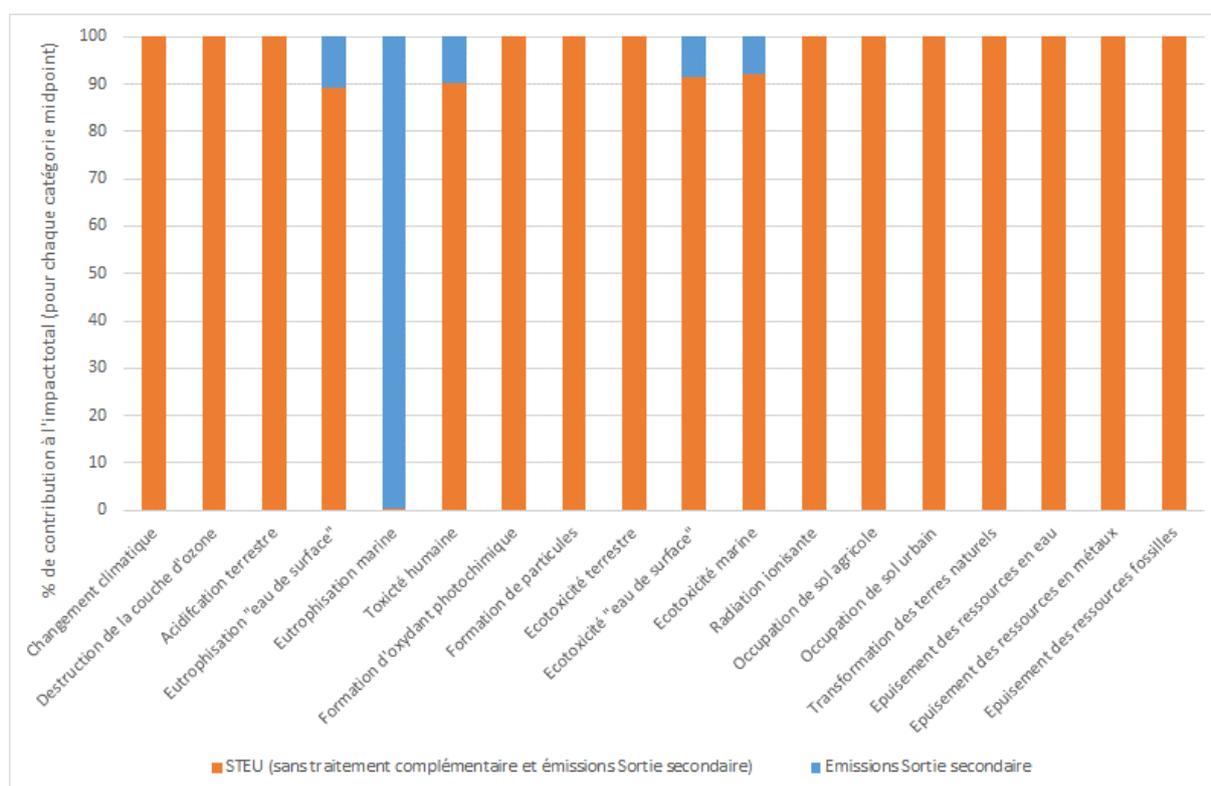


Figure 68 : Contributions de l'effluent secondaire aux différents impacts de la STEU (avant intégration du traitement complémentaire)

8.2.2 Caractérisation des micropolluants contribuant aux impacts d'écotoxicité et de toxicité humaine (méthode ReciPe)

Les impacts d'écotoxicité et de toxicité humaine de l'effluent secondaire sont dus à la présence de micropolluants dans l'effluent. Dans la méthode ReciPe, il apparaît que seuls certains métaux contribuent à ces indicateurs d'effets « **midpoints** » (Figure 69). Pour le midpoint *toxicité humaine*, les principaux contributeurs sont le manganèse, le molybdène et le sélénium ; tandis que pour les midpoints d'écotoxicité (eau de surface et marine), le principal contributeur est le cuivre, ainsi que, dans une plus faible mesure, le manganèse, le sélénium et le cobalt.

La seule prise en compte des éléments traces métalliques est une limite à l'utilisation de la méthode ReciPe pour évaluer la performance environnementale du traitement complémentaire par ozonation, car elle ne permet pas de prendre en compte l'élimination des micropolluants organiques par l'ozonation dans le calcul des bénéfices environnementaux. C'est pourquoi nous l'avons associé à l'utilisation de la méthode USEtox®.

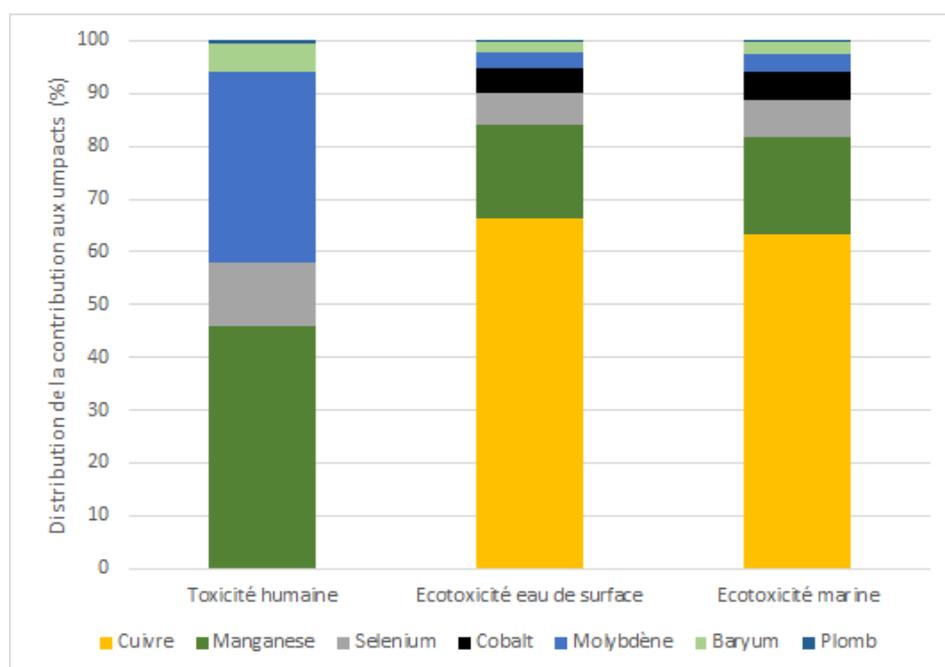


Figure 69 : Distribution des contributions des micropolluants présents dans l'effluent secondaire aux impacts environnementaux toxicité humaine, écotoxicité eaux de surface et écotoxicité marine (Méthode ReciPe)

8.2.3 Caractérisation des micropolluants contributeurs aux impacts d'écotoxicité et de toxicité humaine (méthode USEtox®)

Les Figure 70 et Figure 71 présentent les résultats de la méthode USEtox® (détails en Annexe 3). On observe que la plupart des substances génératrices des impacts les plus importants de

toxicité humaine sont des substances qui ne sont pas prises en compte par la méthode ReciPe.

Il s'agit par exemple de l'arsenic et du zinc pour la *toxicité humaine non-cancérogène*, du chrome et de l'oxazépam pour la *toxicité humaine cancérogène*. D'autres micropolluants organiques, tels que l'imidaclopride, la simazine et le diuron, sont également présents, mais leur contribution à ces impacts est limitée. Par contre, le manganèse (identifié précédemment comme l'une des substances ayant le plus d'impact sur la *toxicité humaine* par la méthode ReciPe) n'apparaît pas dans les résultats de la méthode USEtox®.

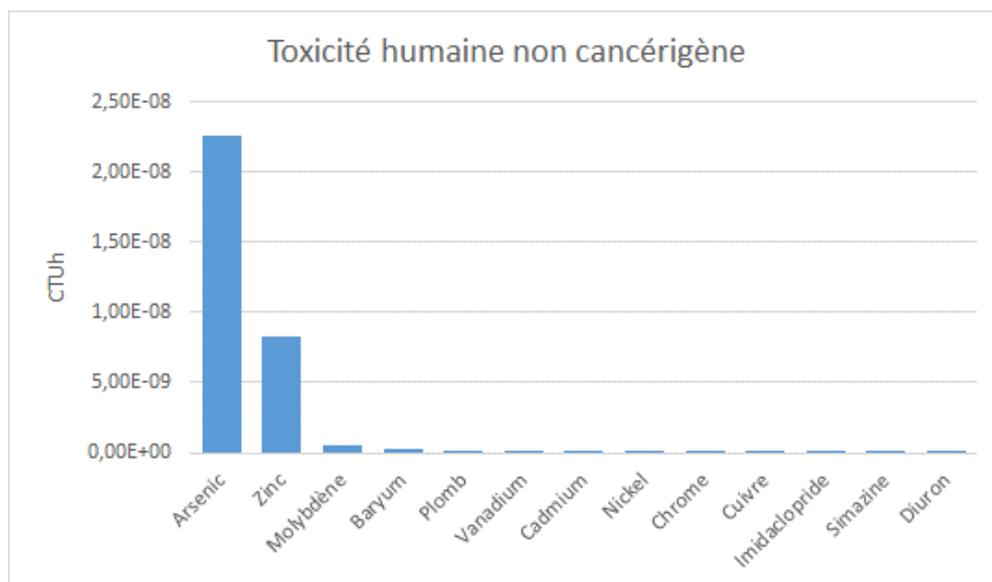


Figure 70 : Toxicité humaine non-cancérogène (CTUh) des micropolluants de l'effluent secondaire (méthode USEtox®)

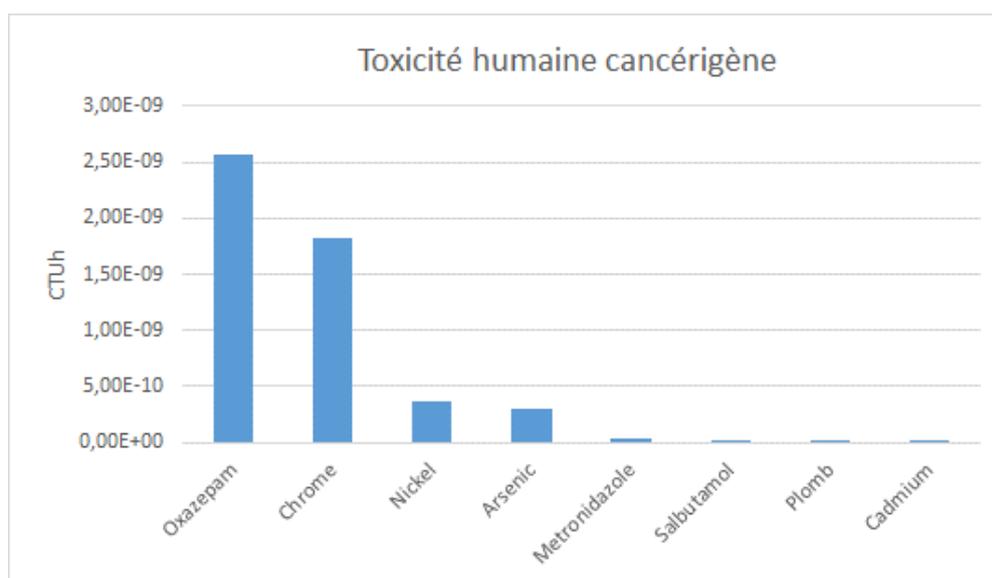


Figure 71 : Toxicité humaine cancérogène (CTUh) des micropolluants de l'effluent secondaire (méthode USEtox®)

Les résultats pour l'écotoxicité sont présentés Figure 72. Six substances contribuent à plus de 10 %, 3 pesticides (diuron, imidaclopride et simazine) et 3 métaux (zinc, nickel et cuivre). Le cuivre, auparavant premier contributeur pour la méthode ReciPe n'est qu'en 5^{ème} position pour la méthode USEtox®, derrière des micropolluants organiques et inorganiques qui ne sont pas considérés dans la méthode ReciPe. Les effets cumulés des micropolluants organiques (ie un tiers des substances caractérisées) représentent plus de 50% de l'impact total, et ces micropolluants sont bien voire très bien éliminés par l'ozonation. Le procédé devrait donc permettre d'obtenir un bénéfice environnemental qu'il sera possible de quantifier au moyen de ces indicateurs de toxicité humaine et d'écotoxicité.

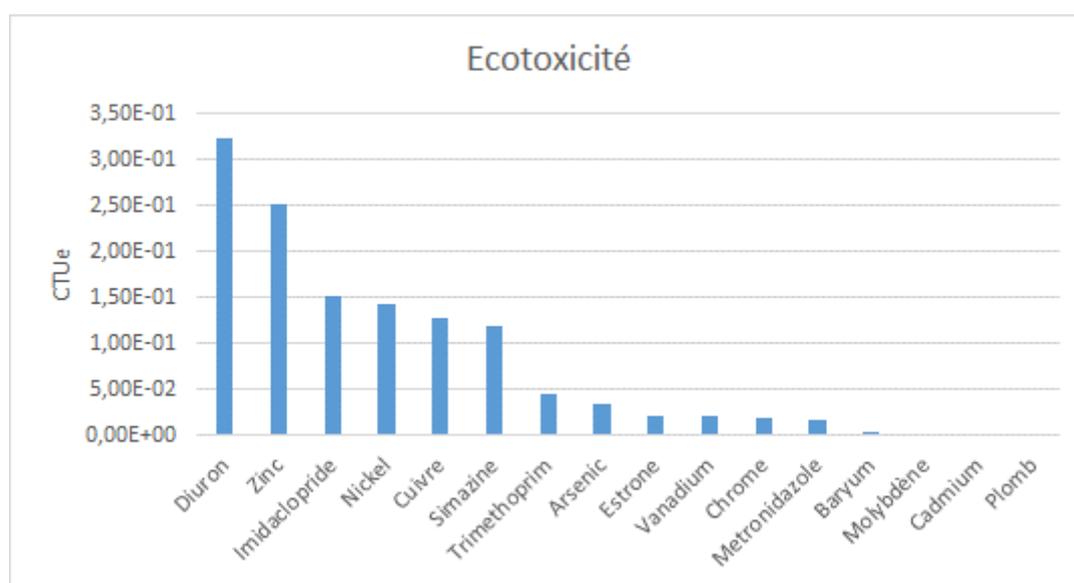


Figure 72 : Ecotoxicité (CTUe) des micropolluants de l'effluent secondaire (méthode USEtox®).

8.2.4 Résultats : impacts et bénéfices de l'ajout du traitement complémentaire par ozonation

Le traitement complémentaire par ozonation et biofiltration DN génère des impacts environnementaux lors de leur fonctionnement. Il convient donc d'étudier les gains et coûts environnementaux pour chacun des impacts des méthodes utilisées (ReciPe et USEtox®).

- Evaluation au niveau effet (Midpoint) par la méthode ReciPe

Dans la Figure 74, les impacts midpoint normalisés (méthode ReciPe) sont représentés pour la STEU de Sophia-Antipolis sans et avec traitement complémentaire (respectivement « STEU secondaire » et « STEU avec traitement complémentaire »). Les résultats sont représentés en base 100 en fonction de l'impact total (pour chaque midpoint) de la « STEU secondaire ». Un focus sur les midpoints liés aux émissions des effluents (eutrophisation, toxicité humaine et écotoxicité) est présenté en Figure 73.

Suivant les indicateurs, l'ajout du traitement complémentaire peut conduire soit à une amélioration de la performance (valeur <100 pour « STEU avec traitement complémentaire »), soit à une dégradation (valeur >100). Les améliorations sont dues à la réduction des émissions de phosphore et d'azote pour *eutrophisation eau de surface* (5%) et *marine* (> 65%) et à l'élimination de micropolluants pour les impacts d'*écotoxicité d'eau de surface* et *marine* (5%). Pour l'*eutrophisation eau de surface* et *marine*, il existe un gain malgré la contribution additionnelle du traitement complémentaire (coût environnemental de la consommation électrique et de méthanol). A contrario pour les autres indicateurs d'impact, la consommation d'électricité (pour la production d'ozone) et l'apport en méthanol (pour la dénitrification) génèrent des impacts additionnels qui ne sont pas compensés par l'amélioration de la qualité d'eau. Cela est particulièrement notable pour le critère de *radiation ionisante* (+50%, lié à l'augmentation de la consommation électrique), *l'acidification terrestre* (+20%), *le changement climatique* (+16%), et la *formation de matière particulaire* et d'*oxydant photochimique* (+20%). Des indicateurs tels que la *toxicité humaine* et *l'écotoxicité marine* restent stables malgré l'amélioration de la qualité de l'eau car les gains sont compensés par les coûts générés par le fonctionnement du traitement complémentaire. Cela est aussi dû au fait que l'élimination des micropolluants organiques n'est pas pris en compte par ReciPe (voir ci-dessus).

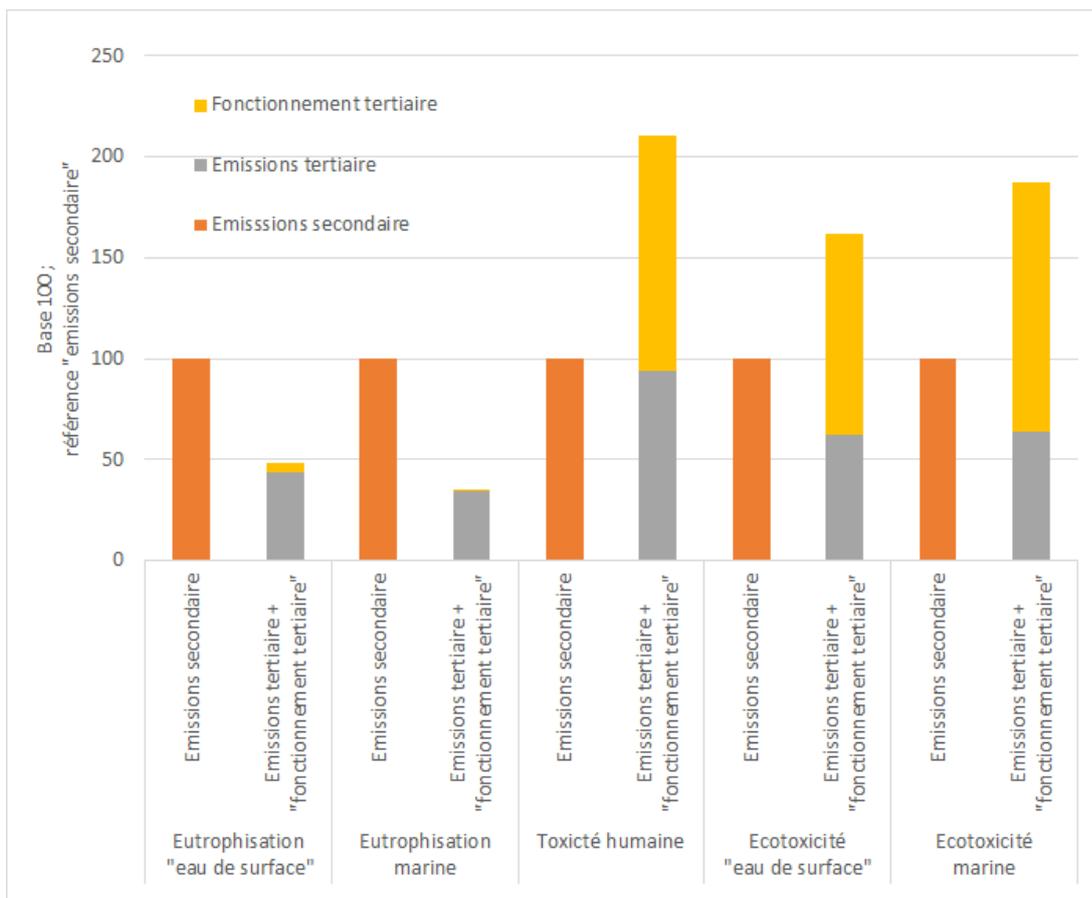


Figure 73 : Comparaison « Emissions secondaire » vs. « Emissions tertiaire » + « Traitement complémentaire » (Midpoint, méthode ReciPe)

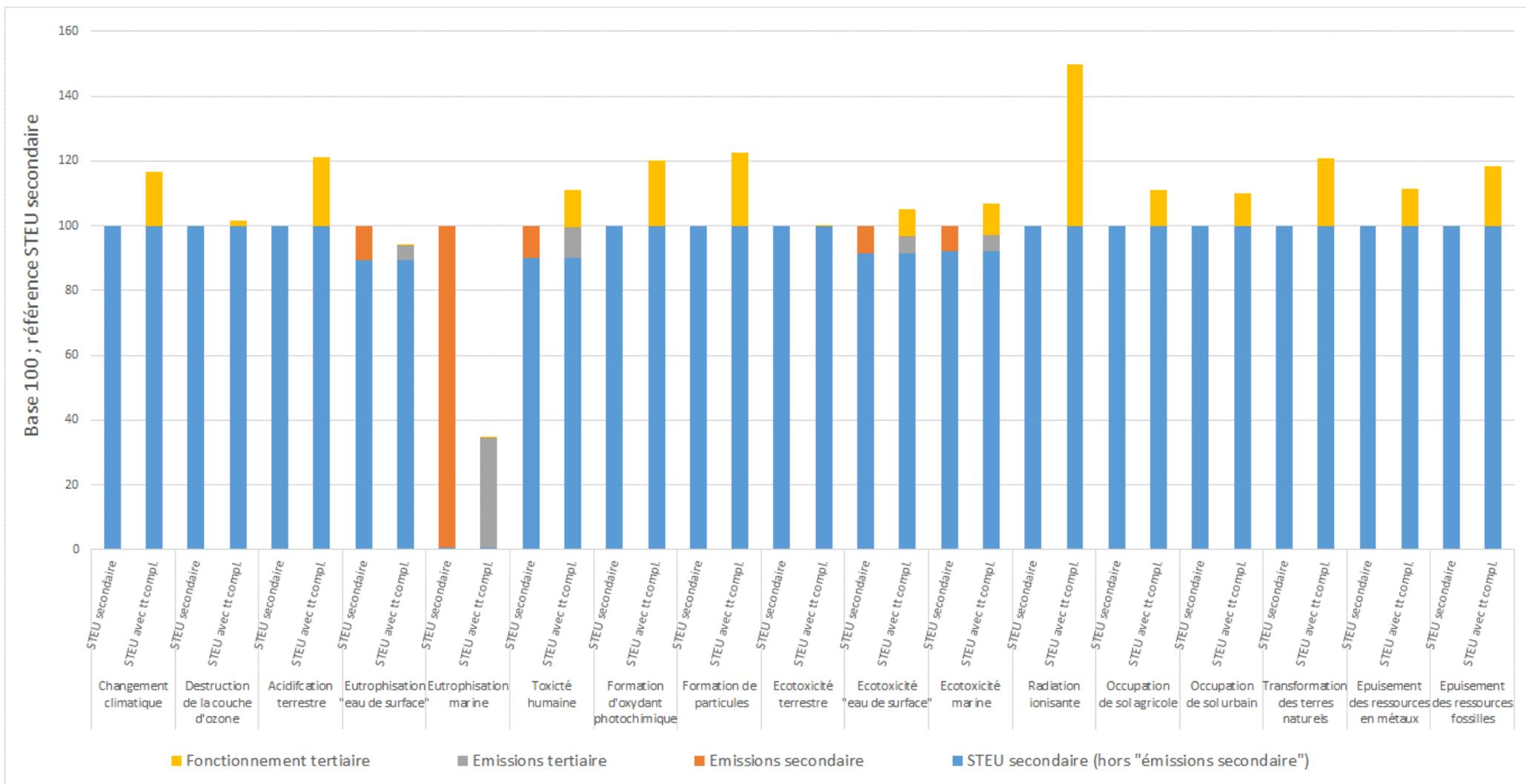


Figure 74 : Comparaison « STEU secondaire » vs. « STEU avec traitement complémentaire » pour l'ensemble des catégories midpoints de la méthode ReciPe

8.2.5 Evaluation avec la méthode USEtox®

On observe que les impacts sur la toxicité humaine sont plus élevés pour « *Traitement complémentaire* » + « *Emissions tertiaire* » (Figure 75), notamment pour le midpoint *toxicité humaine cancérigène* (+50%). Les gains apportés par l'élimination des micropolluants sont masqués par les coûts supplémentaires dus au fonctionnement de l'ozonation. Ce qui paraît logique puisque, comme il a été soulevé précédemment, la majorité des impacts sont dus à la consommation d'électricité et le mix électrique français est composé à plus de 70 % d'énergie nucléaire. Cependant, pour l'*écotoxicité* les impacts sont 40% moins importants même en prenant en compte le coût environnemental généré par le fonctionnement de l'ozonation.

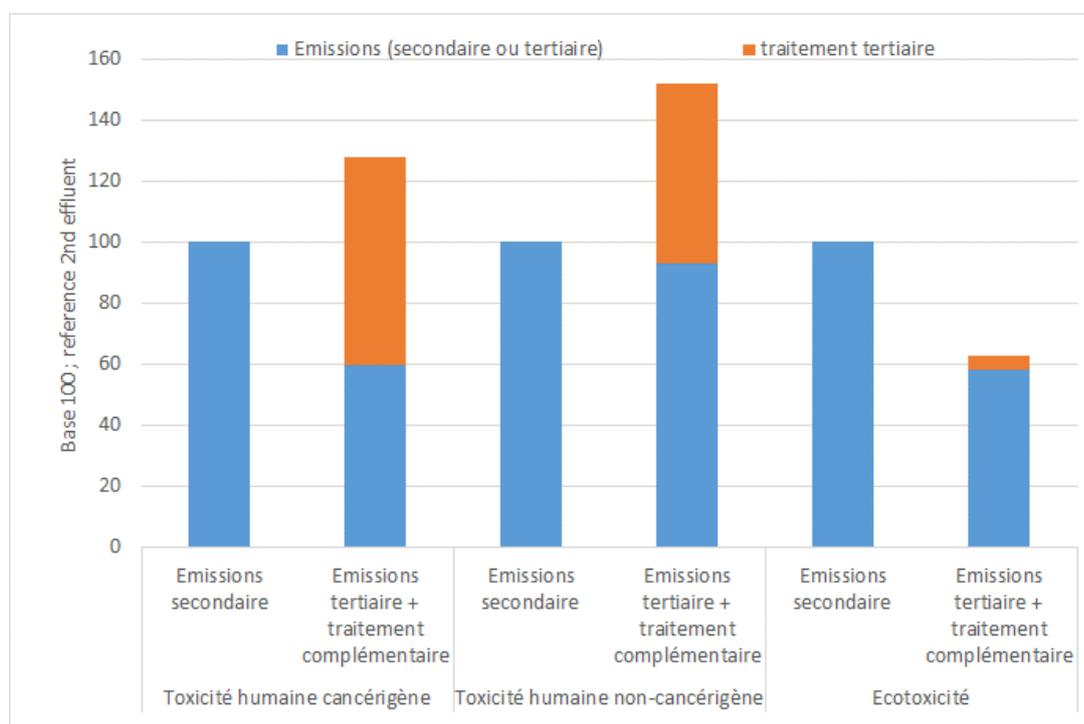


Figure 75 : Comparaison « Emissions secondaire » vs. « Emissions tertiaire » + « Traitement complémentaire » (Midpoint, méthode USEtox®)

8.2.6 Focus sur la qualité de l'effluent traité (méthode USEtox®)

L'amélioration de la qualité de l'effluent (résultant de l'élimination de certains micropolluants par l'étape d'ozonation et de biofiltration) se traduit par une baisse importante des impacts liés aux « *Emissions* » (Cf. Figure 75) pour toutes les catégories d'impacts USEtox®. Le traitement complémentaire a pour conséquence de modifier l'ordre des micropolluants contributeurs. En effet, si les métaux résistent à l'ozonation, certains d'entre eux sont faiblement retenus par les biofiltres dénitrifiants, ce qui réduit l'impact environnemental du rejet.

L'arsenic (premier contributeur de la *toxicité humaine non-cancérogène*) est particulièrement concerné par ce point puisque que ce métal n'est pas éliminé par le traitement complémentaire (Figure 76). Par conséquent, sa contribution ne varie pas, et il reste le principal contributeur pour le midpoint. Les micropolluants organiques bien éliminés (entre 12 et 60%) ne représentent cependant qu'une faible fraction des contributeurs de cet impact. Leur élimination a donc une faible influence sur cette catégorie midpoint. La résistance à l'ozonation de l'arsenic et du zinc) induit que la qualité de l'effluent est améliorée de seulement 4%.

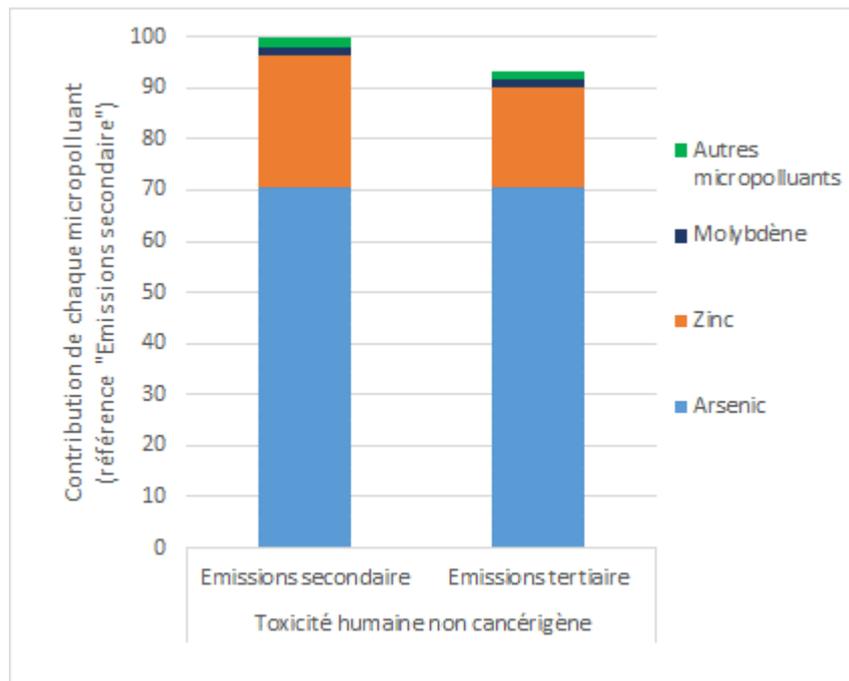


Figure 76 : Distribution des contributions des micropolluants présents dans les effluents du traitement secondaire et du traitement complémentaire au midpoint toxicité humaine non cancérogène (Méthode USEtox®)

Pour la *toxicité humaine cancérogène*, le premier contributeur de l'impact, oxazépam, est bien éliminé par le traitement (>60%), ce qui explique, en partie, la plus forte diminution de cet impact (Figure 77). Par conséquent, après traitement c'est le chrome moins bien éliminé qui devient le plus fort contributeur de cet impact.

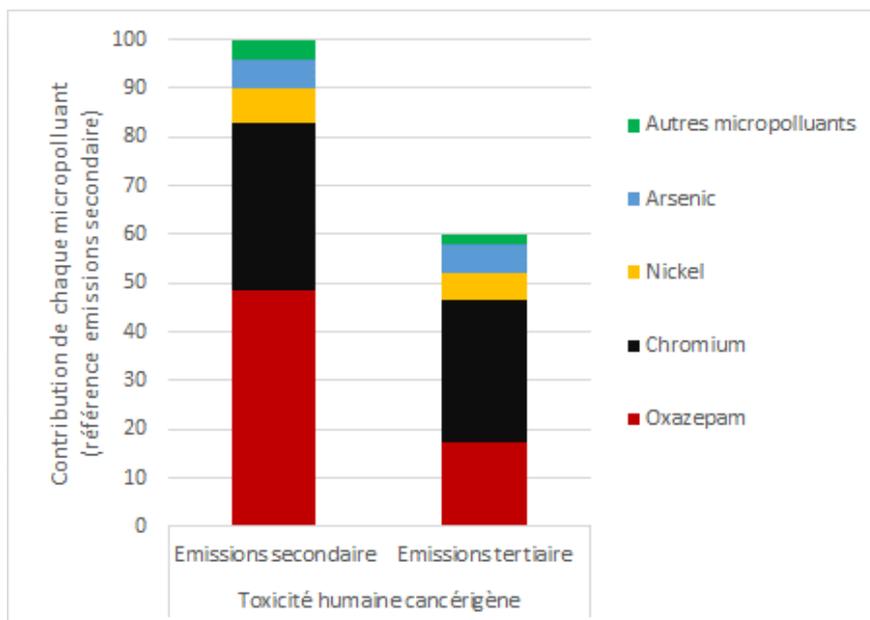


Figure 77 : Distribution des contributions des micropolluants des effluents du traitement secondaire et du traitement complémentaire au midpoint toxicité humaine cancérogène (Méthode USEtox®)

Le cas de l'écotoxicité permet de mieux apprécier la valeur ajoutée du traitement par ozonation des micropolluants organiques. En effet, l'ozonation permet d'atteindre des rendements d'élimination > 85% pour 3 substances caractérisées (triméthoprime, estrone et métronidazole) et des rendements >50 % pour 2 substances (diuron et simazine). Les substances éliminées sont également celles qui concentrent les plus fortes contributions, en particulier les pesticides (diuron et simazine). Après traitement, ces micropolluants organiques conservent une contribution à l'impact total relativement élevée (>15% chacun pour diuron et imidaclopride).

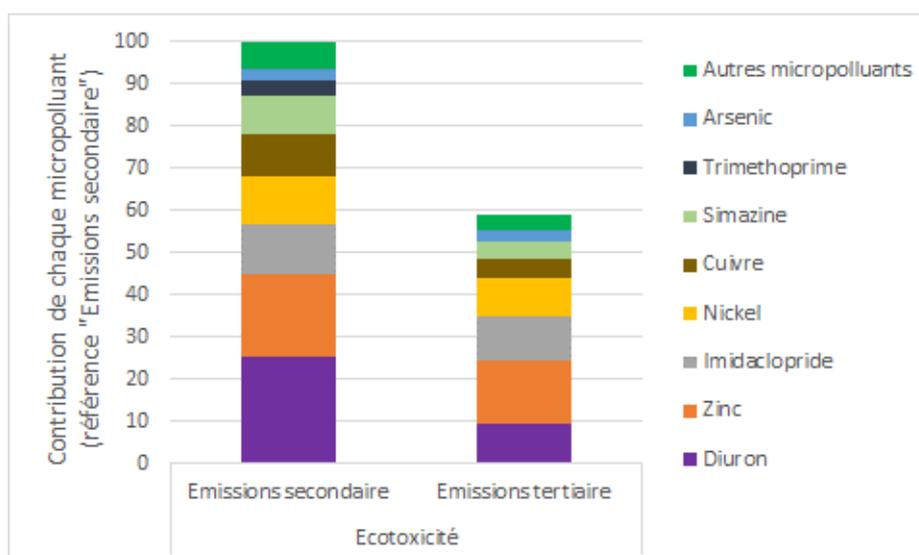


Figure 78 : Distribution des contributions des micropolluants des effluents du traitement secondaire et du traitement complémentaire au midpoint écotoxicité (Méthode USEtox®)

Une augmentation de la dose d’ozone ainsi qu’une prise en compte de plus de micropolluants organiques dans la méthode USEtox® permettraient vraisemblablement d’améliorer l’apport positif du traitement par ozonation à la réduction des impacts de *toxicité humaine* et d’*écotoxicité* des rejets.

8.3 Conclusion partielle

L’effluent secondaire (« *Emissions secondaire* ») contribue à l’impact environnemental de la STEU sur 5 catégories midpoints d’*eutrophisation (marine et eau de surface)*, de *toxicité humaine* et d’*écotoxicité (marine et eau de surface)* sur les 18 indicateurs de la méthode ReciPe. Ces contributions sont attribuées au rejet d’azote et de phosphore pour l’*eutrophisation* et au rejet de certains métaux (cuivre, manganèse et molybdène) pour les autres indicateurs. Cette unique contribution des métaux est une des limites de la méthode ReciPe. Par conséquent, la méthode USEtox® a aussi été utilisée. Cette seconde méthode fait apparaître de nouveaux micropolluants inorganiques et organiques comme principaux contributeurs des impacts. Comme pour ReciPe, des métaux affectent particulièrement les impacts relatifs à la santé humaine. Il s’agit du zinc, de l’arsenic et du chrome pour la méthode USEtox®. Toutefois des micropolluants organiques comme l’oxazépam et certains pesticides (diuron, imidaclopride) ont un fort impact sur les indicateurs *toxicité humaine cancérogène* et *écotoxicité*.

L’ajout du traitement complémentaire sur la STEU de Sophia-Antipolis a un effet contrasté avec les indicateurs ReciPe. En effet, suivant les indicateurs, il peut conduire soit à une amélioration de la performance environnementale, soit à sa dégradation. Les améliorations sont toutes dues à la réduction des émissions en polluants classiques des paramètres majeurs (*eutrophisation eau de surface et marine*). La réduction des émissions de micropolluants se traduit par une réduction, pour certaines catégories, de l’impact dû aux émissions directes (« *émissions tertiaire* ») mais ces gains sont compensés par les impacts générés du fait du fonctionnement du traitement complémentaire (consommation électriques, méthanol, processus « *traitement complémentaire* »). De plus, pour certaines catégories midpoints, la consommation d’électricité (pour la production d’ozone) génère des impacts additionnels qui ne sont pas compensés par l’amélioration de la qualité du rejet de la STEU. Cela est particulièrement notable pour *radiation ionisante (+50%)*, *acidification terrestre (+20%)*, *changement climatique (+16%)*, *formation de particules (+20%)* et *formation d’oxydant photochimique (+20%)*.

Suivant la méthode USEtox®, l’ajout du traitement complémentaire permet une réduction significative des impacts liés à la qualité de l’effluent pour les indicateurs de toxicité humaine. Toutefois, ces gains sont largement compensés par les impacts liés au fonctionnement du traitement complémentaire. Ces derniers sont en majorité dus à la consommation d’électricité, or la production électrique française est réalisée à plus de 70 %

par du nucléaire. Bien qu'il soit « neutre » en carbone, il provoque d'autres pollutions ayant notamment des impacts sur la santé humaine.

Cependant pour l'*écotoxicité* (méthode USEtox®), il existe un gain net significatif du fait de l'ajout du traitement des micropolluants par ozonation. Les impacts de *toxicité humaine* étant principalement dus à certains métaux, il n'est pas envisageable d'améliorer la performance pour ces indicateurs (à moins d'installer un traitement dédié pour ces micropolluants). Par contre, pour l'indicateur d'*écotoxicité* certains micropolluants organiques conservent une contribution à l'impact total relativement élevée (15% chacun pour diuron et imidaclopride). Une augmentation de la dose d'ozone permettrait d'améliorer les rendements d'élimination de ces substances et ainsi de réduire encore plus l'impact d'*écotoxicité* des rejets.

Les choix méthodologiques et les limites de la méthode ACV sont à mettre en évidence afin d'assurer la totale transparence de l'étude. Au niveau des données d'inventaire, nous avons accès à plus de 63 substances grâce aux analyses effectuées sur les effluents en sortie de station. **Cependant il n'a été possible d'utiliser qu'une vingtaine de micropolluants du fait d'un manque de facteurs de caractérisation dans les méthodes employées** (ReciPe et USEtox®) ce qui minimise forcément les impacts évités par le traitement complémentaire. Afin de mieux prendre en compte les bénéfices du traitement des micropolluants, il serait donc indispensable d'enrichir ces méthodes de calcul d'impact (en particulier USEtox® qui présente le modèle le plus pertinent) avec de nouvelles substances chimiques. En complément, des améliorations des méthodes de caractérisation ReciPe et USEtox® sont aussi nécessaires, avec notamment la prise en compte des effets de type « perturbateurs endocriniens » qui représentent une problématique spécifique des micropolluants (notamment des résidus de pharmaceutiques), ceux-ci ayant des effets néfastes sur la biodiversité bien avant la dose létale.

9 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'ozonation constitue une solution technologique efficace pour limiter les flux de micropolluants organiques rejetés au milieu récepteur de la STEU de Sophia-Antipolis. Nous avons observé une baisse significative des concentrations après l'étape d'ozonation même pour les micropolluants lentement oxydables (e.g. diuron). Ainsi, les concentrations dans le rejet sont abaissées à une dizaine de ng/L pour de nombreux micropolluants, voire à une centaine de ng/L pour quelques-uns.

Le rendement d'élimination des micropolluants est fonction de leur réactivité à l'ozone, de la dose d'ozone transférée, mais également de la composition physico-chimique de l'effluent appliqué (e.g. nitrites, carbone organique). Pour atteindre 80% d'élimination, la dose d'ozone spécifique (corrigée par les nitrites) est comprise entre 0,2-0,4 gO₃/gC (pour les micropolluants rapidement oxydables (comme le diclofénac, la carbamazépine, le sulfaméthoxazole et l'estrone), et, 0,8-0,9 gO₃/gC pour les micropolluants lentement oxydables (comme le diuron et l'imidaclopride). Pour maintenir les performances d'oxydation tout au long de la journée, et prendre en compte l'éventuelle présence de nitrites et la fluctuation de la concentration en matière organique, il est vivement recommandé de déterminer en ligne le rendement d'élimination de l'absorbance UV à 254 nm (entre l'entrée et la sortie de l'ozonation), ou bien, de mesurer les nitrites pour adapter la dose d'ozone transférée.

L'étude énergétique a confirmé la consommation importante d'électricité pour ce procédé et a permis de proposer des pistes d'économie sur le poste de destruction de l'ozone gazeux résiduel. L'étude environnementale a montré que l'ajout du traitement complémentaire sur la STEU de Sophia-Antipolis a réduit les impacts environnementaux liés à l'émission directe de micropolluants mais ces gains sont compensés par les impacts générés par le fonctionnement (consommation électrique, méthanol).

Pour mieux caractériser l'efficacité du procédé d'ozonation, il serait intéressant de qualifier le rejet à l'aide de descripteurs plus globaux, par exemple de toxicité. Il serait également intéressant de définir les facteurs de caractérisation manquant actuellement pour de nombreux micropolluants organiques, ceci en vue de déterminer plus précisément les impacts évités par le traitement complémentaire.

10 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abegglen, C., Siegrist, H. (2012). Micropolluants dans les eaux usées urbaines. Etape de traitement supplémentaire dans les stations d'épuration. Office fédéral de l'environnement (OFEV). 89 p.
- Acero, J. L., Stemmler, K., & Von Gunten, U. (2000). Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: a predictive tool for drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*, 34 (4), 591-597.
- AFNOR (2009) EN ISO 10304-1 : Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 1 : dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate. 16 p.
- AFNOR (2009) NF T 90-210 : Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire. 43 p.
- AFNOR (2006) NF EN ISO 14040 : Management environnemental - Analyse du Cycle de vie - Principes et cadres – 4.4.2.4. Calcul des résultats d'indicateurs de catégories (caractérisation). 35 p.
- AFNOR (2005) NF EN 872 : Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre. 10 p.
- AFNOR (2005) NF EN ISO 6878 : Qualité de l'eau - Dosage du phosphore - Méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium. 22 p.
- AFNOR (2005). NF EN ISO 17294-2 : Qualité de l'eau — Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : Dosage de 62 éléments. 36 p.
- AFNOR (2003). XP T 90-220 : Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques. 74 p.
- AFNOR (2002). NF EN ISO 15587-1 : Qualité de l'eau – Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau – Partie 1 : Digestion à l'eau régale. 30 p.
- AFNOR (2002) ISO 15705 : Qualité de l'eau - Détermination de l'indice de demande chimique en oxygène (ST-DCO) - Méthode à petite échelle en tube fermé.
- AFNOR (2001) NF T90-101 : Qualité de l'eau - Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO). 7 p.
- AFNOR (2000) NF T90-015-1 : Qualité de l'eau - Dosage de l'ammonium - Partie 1 : méthode par titrimétrie après entraînement à la vapeur. 4 p.
- AFNOR (2000) NF T90-015-2 : Qualité de l'eau - Dosage de l'ammonium - Partie 2 : méthode spectrophotométrique au bleu d'indophénol. 5 p.
- AFNOR (1999) NF EN ISO 14911: Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie ionique, des ions Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} dissous - Méthode applicable pour l'eau et les eaux résiduaires. 20 p.
- AFNOR (1998) NF EN 1899-1 : Qualité de l'eau - Détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBOn) - Partie 1 : méthode par dilution et ensemencement avec apport d'allylthio-urée. 18 p.
- AFNOR (1997) NF EN 1484 : Qualité de l'eau - Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (TOC) et carbone organique dissous (COD). 13 p.
- AFNOR (1996) NF EN ISO 9963-1 : Qualité de l'eau - Détermination de l'alcalinité - Partie 1 : détermination de l'alcalinité totale et composite. 6 p.
- AFNOR (1996) NF EN ISO 13395 : Qualité de l'eau - Détermination de l'azote nitreux et de l'azote nitrique et de la somme des deux par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique. 19 p.

- AFNOR (1994) NF EN 25663 : Qualité de l'eau - Dosage de l'azote Kjeldahl - Méthode après minéralisation au sélénium. 4 p.
- Baig, S., Mouchet, P. (2010). Oxydation et réduction appliqués au traitement de l'eau. Techniques de l'ingénieur, 10 p.
- Beltran, F.J., García-Araya, J.F., Rivas, J., Álvarez, P.M., Rodriguez, E. (2000). Kinetics of simazine advanced oxidation in water. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 35 (4), 439-454.
- Benitez, F. J., Real, F. J., Acero, J. L., & Garcia, C. (2007). Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions. *Water Research*, 41 (18), 4073-4084.
- Benner, J., Salhi, E., Ternes, T., & von Gunten, U. (2008). Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. *Water Research*, 42 (12), 3003-3012.
- Besnault, S., Choubert, J.M., Miège, C., Martin Ruel, S., Noyon, N., Esperanza, M., Budzinski, H., le Menach, K., Dherret, L., Bados, P., Coquery, M. (2015). Devenir des micropolluants adsorbables à travers les procédés de traitement des boues. *Techniques Sciences Méthodes*, n° 3, p. 84-102
- Broséus, R., Vincent, S., Aboufadi, K., Daneshvar, A., Sauvé, S., Barbeau, B., & Prévost, M. (2009). Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water research*, 43(18), 4707-4717.
- CE (2015). Décision d'exécution (UE) 2015/495 de la commission du 20 mars 2015 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil. *Journal officiel de l'Union européenne L 78/40*. Notifié C(2015) 1756. 3 p.
- CE (2013). Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau, *Journal officiel de l'Union européenne*, L 226, 17 p.
- Chang, H., Wu, S., Hu, J., Asami, M., Kunikane, S. (2008). Trace analysis of androgens and progestogens in environmental waters by ultra-performande liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1195, 44-51.
- Chen, H.C., Kuo, H.W., Ding, W.H. (2008). Determination of estrogenic compounds in wastewater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry with electrospray and atmospheric pressure photoionization following desalting extraction. *Chemosphere*, 74, 508-514.
- Choubert, J.M., Pomiès, M., Budzinski, H., Esperanza, M., Le Menach, K., Noyon, N., Crétollier, C., Dherret, L., Miège, C., Coquery, M. (2015). Peut-on améliorer l'élimination des micropolluants des eaux usées en optimisant le procédé à boues activées ? *Techniques Sciences Méthodes*, 3, 32-50.
- Coquery, M., Pomiès, M., Martin Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Choubert, J.M. (2011). Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. *Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. Techniques Sciences Méthodes*, 1-2, 25-43.
- Deborde, M., Rabouan, S., Duguet, J. P., & Legube, B. (2005). Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors. *Environmental science & technology*, 39(16), 6086-6092.
- 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. *Environmental Science & Technology*, 40 (6), 1969-1977.
- Elovitz, M.S., von Gunten, U., (1999). Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The Rct concept. *Ozone Science Engineering*, 21, 239-260.

- Fan, Z., Wu, S., Chang, H., Hu, J. (2011). Behaviors of glucocorticoids, androgens and progestogens in a municipal sewage treatment plant: comparison to estrogens. *Environmental Science and Technology*, 45, 2725-2733.
- Eymery F., Choubert J.M., Lepot B., Gasperi, J. Lachenal J., Coquery M. (2011). Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel. 85 p.
- Gabet-Giraud, V., Miège, C., Choubert, J.M., Martin Ruel, S., Coquery, M. (2010). Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 408, 4257-4269.
- Garcia-Ac, A., Broséus, R., Vincent, S., Barbeau, B., Prévost, M., & Sauvé, S. (2010). Oxidation kinetics of cyclophosphamide and methotrexate by ozone in drinking water. *Chemosphere*, 79 (11), 1056-1063.
- 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 Research*, 46 (19), 6257-6272.
- Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A. (2009). *Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications*. Wiley, ISBN: 978-3-527-31962-6, 376 p.
- Hollender, J., Zimmermann, S.G., Koepke, S., Krauss, M., Mc Ardell, 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. *Environmental science & technology*, 43 (20), 7862-7869.
- Huber, M. M., Canonica, S., Park, G. Y., & Von Gunten, U. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology*, 37 (5), 1016-1024.
- INERIS (2016). Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets des stations de traitement des eaux usées urbaines. Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les stations de traitement des eaux usées urbaines (RSDE) – Synthèse des résultats de surveillance initiale. Rapport – version publique Mars 2016 DRC-15-136871-11867E. 117 p.
- Lee, Y., Kovalova, L., Mc Ardell, C. S., & von Gunten, U. (2014). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. *Water research*, 48, 134-148.
- Martin Ruel, S., Choubert, J.M., Esperanza, M., Miège, C., Navalon Madrigal, P., Budzinski, H., le Menach, 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 Science and Technology*, 63(11), 2486-2497.
- 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 Science and Technology* 62(12), 2970-2972.
- Mathon, B. (2016). Photodégradation et oxydation chimique de micropolluants pharmaceutiques et phytosanitaires en traitement complémentaire : performances, mécanismes et modélisation. Thèse de l'université de Lyon 1, 279 p. et annexes.
- Merz, J.H., Waters, W.A. (1949). The oxidation of aromatic compounds by means of the free hydroxyl radical. *Journal of the Chemical Society*, 511, 2427-2433.
- Miège, C. (2015). ECHIBIOTEB - Outils innovants d'Echantillonnage, d'analyses CHImiques et BIOLogiques pour le suivi de Traitements avancés des Eaux usées et des Boues. Rapport final du projet ANR- 10-ECOT-005-01 (Programme ECOTECH 2010).

- OEaux (2016). Ordonnance sur la protection des eaux, OEaux (RS 814.201).
- Piram, A., Salvador, A., Gauvrit, J.Y., Lanteri, P., Faure, R. (2008). Development and optimisation of a single extraction procedure for the LC/MS/MS analysis of two pharmaceutical classes residues in sewage treatment plant. *Talanta*, 74, 1463–1475.
- Soulier, C., Gabet, V., Lardy, S., le Menach, K., Pardon, P., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.M., Martin Ruel, S., Bruchet, A., Coquery, M., Budzinski, H. (2011). Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration. *Techniques Sciences Méthodes*, 1/2, 63-77.
- Staehelein, J., Hoigne, J. (1985). Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science & Technology*, 19 (12), 1206-1213.
- Streck, G. (2009). Chemical and biological analysis of estrogenic, progestagenic and androgenic steroids in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 28 (6), 635-652.
- Stricker, A.E., Husson, A., Canler, J.P. (2016). Consommation énergétique du traitement intensif des eaux usées en France : état des lieux et facteurs de variation. 275 p.
- Tölgyesi, A., Verebey, Z., Sharma, V.K., Kovacsics, L., Fekete, J. (2010). Simultaneous determination of corticosteroids, androgens, and progesterone in river water by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Chemosphere*, 78, 972–979.
- Wert, E.C., Rosario-Ortiz, F.L., & Snyder, S.A. (2009). Effect of ozone exposure on the oxidation of trace organic contaminants in wastewater. *Water Research*, 43 (4), 1005-1014.
- Yao, C.D., Haag, W.R. (1991). Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants. *Water Research*, 25 (7), 761-773.
- Yu H.W., Anumol T., Park M., Pepper I., Scheideler J., Snyder S.A. (2015). On-line sensor monitoring for chemical contaminant attenuation during UV/H₂O₂ advanced oxidation process. *Water Research* 81, 250-260.

11 LISTE DES ABREVIATIONS ET SIGLES

ABS 254	Absorbance UV à 254 nm
ACV	Analyse du cycle de vie
APCI	Atmospheric pressure chemical ionization
AQUAREF	Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques
AMPERES	Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles http://projetamperes.cemagref.fr
ARMISTIQ (AMQ)	Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques http://armistiq.irstea.fr/armistiq
BIOFOR C, N, DN	Biofiltre traitant le carbone, l'azote ammoniacal (N : nitrification) et les nitrates (DN : dénitrification)
CF	Facteurs de caractérisation en ACV
CNTP	Conditions normales de température et de pression
COT, COD	Carbone organique total et dissous
DBO5	Demande biochimique en oxygène
DCOf, DCOb	Demande chimique en oxygène filtrée et brute
ECHIBIOTEB	Outils innovants d'échantillonnage, d'analyses chimiques et biologiques pour le suivi de traitements avancés des eaux usées et des boues https://echibioteb.irstea.fr
FQ	Fréquence de quantification
GF/F	Filtre en fibres de verre
ICP-MS	Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif
IOD	Demande initiale en ozone
LQ	Limite de quantification
MES	Matières en suspension
MPP	MICROPOLIS-PROCEDES
NKJ / NTK	Azote kjeldhal
NQE	Norme de qualité environnementale
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
STEU	Station de traitement des eaux usées
RSD	Ecart-type relatif (RSD)
RSDE	Rejets de substances dangereuses dans l'eau par les stations de traitement des eaux usées urbaines
SP	Substances prioritaires
SPD	Substances dangereuses prioritaires
SPE	Extraction en phase solide
TSH	Temps de séjour hydraulique
UHPLC-MS/MS	Chromatographie liquide avec spectromètre de masse en tandem
UPLC-HRMS	Spectrométrie de masse haute résolution

▪ **Abréviations pour les équations**

C_{diss}	Concentration d'ozone dissous dans l'effluent du réacteur d'ozonation
$C_{\text{g},\text{in}}$	Concentration d'ozone en phase gaz en sortie de générateur d'ozone (gO_3/Nm^3)
$C_{\text{g},\text{out}}$	Concentration d'ozone en phase gaz en sortie de réacteur avant destruction (gO_3/Nm^3)
$C_{\text{NO}_2^-, \text{in}}$	Concentrations en nitrites dans l'effluent appliqué au réacteur d'ozonation
$C_{\text{NO}_2^-, \text{out}}$	Concentrations en nitrites dans l'effluent traité par l'ozonation
$C_{\text{COD}, \text{in}}$	Concentrations en carbone organique dissous dans l'effluent appliqué au réacteur d'ozonation
k_{O_3}	Constante cinétique de réaction avec l'ozone moléculaire
$k_{\text{O}_3, \text{ref}}$	Constante cinétique de réaction avec l'ozone moléculaire pour le micropolluant de référence
k_{OH}	Constante cinétique de réaction avec les radicaux hydroxyles
$[\text{MP}]$	Concentration instantanée en micropolluant
$n=$	Nombre de données utilisées
$[\text{O}_3]$	Concentration d'ozone dissous à l'instant t
$[\text{OH}\cdot]$	Concentration des radicaux hydroxyles à l'instant t
Q_{eff}	Débit d'effluent appliqué au réacteur d'ozonation (m^3/h)
Q_{g}	Débit de gaz en sortie de générateur d'ozone (Nm^3/h)
Q_{MNAS}	Débit mensuel d'étiage de fréquence quinquennale
R_{ct}	Ratio entre l'exposition des radicaux hydroxyles et l'ozone
t	Temps
T	Température

12 LISTE DES ILLUSTRATIONS

■ Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de l’ozone _____	10
Tableau 2 : Filière de traitement des eaux de la STEU de Sophia-Antipolis suite à l’extension en 2012 _____	16
Tableau 3 : Charges journalières mesurées en 2015 sur la STEU, et charges journalières nominales (Arrêté préfectoral du 1 ^{er} février 2016) _____	17
Tableau 4 : Concentrations moyennes des paramètres majeurs en sortie de STEU mesurées en 2015 et valeurs réglementaires _____	17
Tableau 5 : Différentes équations utilisées pour le calcul des doses d’ozone _____	22
Tableau 6 : Conditions opératoires appliquées pour chacun des 10 campagnes d’échantillonnage de 3h, et codes des campagnes associés _____	23
Tableau 7 : Méthodes d’analyses et performances analytiques (LQ, incertitudes) pour les paramètres majeurs. Les cases vertes et bleues font respectivement référence au laboratoire d’analyse L.E. LAB’EAU de SUEZ Eau France et au laboratoire LAMA d’Irstea Lyon. Deux incertitudes élargies sont données en fonction des types d’effluents (a : entrée STEU ; b : effluents secondaires et complémentaires). __	26
Tableau 8 : Performances analytiques (LQ, incertitudes) pour les métaux en phase dissoute et particulaire ____	27
Tableau 9 : Limites de quantification (LQ, ng/L) obtenues pour les 38 substances pharmaceutiques, pesticides et métabolites dans l’eau (phase dissoute) _____	29
Tableau 10 : Limites de quantification des hormones en phase dissoute par type d’eau (ng/L) _____	32
Tableau 11 : Constantes cinétiques d’ozonation directe (k_{O_3} , L.mol ⁻¹ .s ⁻¹) de 42 micropolluants regroupés en 3 classes de réactivité (A-Rapide, B-Intermédiaire et C-Lent) _____	81
Tableau 12 : Liste de 20 micropolluants choisi pour comparer les performances de l’ozonation _____	95
Tableau 13 : Dose d’ozone spécifique corrigée pour atteindre 80% d’élimination des indicateurs chimiques __	98
Tableau 14 : Critères utilisés pour déterminer si un micropolluant présente une concentration ou un flux à risque dans l’effluent secondaire (RSDE, 2016) _____	107
Tableau 15. Valeurs des NQE et VGE, et concentrations en entrée ozonation, pour les 20 indicateurs chimiques _____	110
Tableau 16. Estimation des rendements d’élimination minimum (R_w min) de micropolluants organiques par ozonation pour ne plus vérifier les critères #1 et/ou #2 de risque pour le milieu récepteur _____	112
Tableau 17 : Ratios énergétiques de la STEU de de Sophia-Antipolis (dans sa totalité, ou sans traitement complémentaire) et comparaison avec des valeurs de référence pour la biofiltration (52 STEU, France) _____	126
Tableau 18 : Catégories d’impacts Midpoint de la méthode ReciPe _____	133
Tableau 19 : Description des contributeurs des différents processus _____	136
Tableau 20 : Conditions de fonctionnement du traitement complémentaire de la STEU de Sophia-Antipolis pour chaque chacune des 10 campagnes d’échantillonnage 3h _____	162
Tableau 21 : 23 Métaux analysés et performances analytiques de la méthode (LQ, incertitudes) pour les phases dissoute et particulaire _____	163
Tableau 22 : 53 micropolluants organiques analysés et performances analytiques en phase dissoute (LQ, ng/L) par type d’eau _____	164
Tableau 23 : Facteurs de caractérisation (CF) des micropolluants considérés pour l’étude ACV _____	165

■ Liste des figures

Figure 1 : Représentation schématique de la filière de traitement des eaux de la STEU de Sophia-Antipolis, et points de prélèvements (Extension à 30 000 EH réalisée en 2012 ; extension à 50 000 EH non réalisée à la date du projet)	15
Figure 2 : Représentation schématique du traitement complémentaire de la station de Sophia-Antipolis, et points de prélèvements	18
Figure 3 : Photo de l'analyseur d'ozone gazeux (BMT 964 C)	20
Figure 5 : Evolution des concentrations moyennes (et des écarts types associés quand $n=3$; et variations calculées par rapport à l'écart moyen quand $n=2$) pour les paramètres majeurs en entrée de STEU (n =nombre d'échantillons analysés ; q =nombre de données quantifiées)	34
Figure 6 : Evolution des concentrations moyennes (et des écarts types associés quand $q \geq 3$; et variations calculées par rapport à l'écart moyen quand $q=2$ pour les paramètres majeurs entre l'entrée de l'ozonation, la sortie de l'ozonation et la sortie des biofiltres dénitrifiants (n =nombre d'échantillons analysés ; q =nombre de données quantifiées)	36
Figure 7 : Concentrations en MES en entrée de l'ozonation, sortie de l'ozonation et la sortie des biofiltres dénitrifiants (Axe des abscisses : classement par échantillon prélevé ; losanges : analyses Irstea ; ronds : analyses CIRSEE ; les points situés sur l'axe des abscisses représentent des concentrations inférieures à la LQ)	38
Figure 8 : Concentrations en DCO brute en entrée de l'ozonation, sortie de l'ozonation et sortie biofiltres dénitrifiants (Axe des abscisses : classement par échantillon prélevé ; losanges : analyses Irstea ; ronds : analyses CIRSEE ; croix : concentrations non déterminées ; les points situés sur l'axe des abscisses représentent des concentrations inférieures à la LQ)	38
Figure 9 : Concentrations en COD en entrée de l'ozonation, sortie de l'ozonation et sortie biofiltres dénitrifiants (Axe des abscisses : classement par échantillon prélevé ; losanges : analyses Irstea ; ronds : analyses CIRSEE ; les points situés sur l'axe des abscisses représentent des concentrations inférieures à la LQ)	39
Figure 10 : Concentrations en nitrites en entrée de l'ozonation, sortie de l'ozonation et sortie biofiltres dénitrifiants (Axe des abscisses : classement par échantillon prélevé ; losanges : analyses Irstea ; ronds : analyses CIRSEE ; les points situés sur l'axe des abscisses représentent des concentrations inférieures à la LQ)	39
Figure 11 : Fréquence de quantification des métaux dissous dans les échantillons en entrée STEU, entrée de l'ozonation, sortie de l'ozonation et sortie biofiltres dénitrifiants. (Axe des abscisses : classement par FQ croissante en entrée de STEU, et par ordre alphabétique)	40
Figure 12 : Concentration ($\mu\text{g/L}$) en métaux dissous et particulaire en entrée STEU ($n=3$). (Axe des abscisses : classement par concentration totale croissante avec IR2-A comme référence ; na = non analysé ; * = particulaire < LQ)	42
Figure 13 : Pourcentage de fraction dissoute en entrée STEU pour 12 métaux quantifiés dans la phase dissoute et dans la phase particulaire ($n = 3$, sauf Ni : $n = 2$ avec variations calculées par rapport à l'écart moyen et Ba, Mo : $n = 1$). (Axe des abscisses : classement par pourcentage de fraction dissoute croissant)	43
Figure 14 : Concentration moyenne en métaux en entrée STEU de ce projet (MPP, $n = 3$; concentration totale ou dissoute lorsque particulaire < LQ) et comparaison avec les concentrations moyennes en entrée de 6 STEU boues activées du projet AMPERES ($n = 6$) et en entrée d'une STEU du projet ARMISTIQ (AMQ, $n = 4$, suivi sur un an). (Axe des abscisses : classement par concentration moyenne MICROPOLIS-PROCEDES croissante)	44
Figure 15 : Concentration moyenne en métaux dissous en entrée de l'ozonation de ce projet (MPP, $n = 10$) et comparaison avec les concentrations moyennes dissoutes en entrée de l'ozonation de 2 STEU du projet ARMISTIQ (une STEU boue activée, AMQ BA, $n = 10$ et une STEU BRM, AMQ BRM, $n = 5$) et en sortie de traitements secondaires de 5 STEU du projet ECHIBIOTEB ($n = 20$). (Axe des abscisses : classement par concentration moyenne MPP croissante)	46

Figure 16 : Evolution saisonnière des concentrations moyennes en métaux dissous en entrée de l'ozonation (hiver n = 6, été n = 4). (Axe des abscisses : classement par concentration hiver croissante)	48
Figure 17 : Evolution des concentrations moyennes en métaux dissous en entrée de l'ozonation en fonction de la teneur en COD (COD non dilué : n = 7, COD dilué : n = 2, la barre d'erreur correspond à l'écart moyen obtenu entre les 2 valeurs). (Axe des abscisses : classement par concentration en condition de COD non dilué croissante)	50
Figure 18 : Evolution des concentrations moyennes en métaux dissous en entrée de l'ozonation en fonction de la durée de prélèvement (3h : n = 8 à 10, 24h : n = 2, la barre d'erreur correspond à l'écart moyen obtenu entre les 2 valeurs). (Axe des abscisses : classement par concentration croissante dans le prélèvement 3h)	52
Figure 19 : Evolution des concentrations moyennes en métaux dissous entre l'entrée de l'ozonation, la sortie de l'ozonation et la sortie biofiltres dénitrifiants (n = 10). (Axe des abscisses : classement par concentration croissante de l'entrée de l'ozonation)	54
Figure 20 : Evolution de la concentration en Al dissous entre l'entrée de l'ozonation, la sortie de l'ozonation et la sortie des biofiltres dénitrifiants (n = 10). (Axe des abscisses : classement par échantillon prélevé)	55
Figure 21 : Concentrations en Co et Mn dissous en entrée de l'ozonation, sortie de l'ozonation et sortie biofiltres dénitrifiants (n = 10). (Axe des abscisses : classement par échantillon prélevé)	56
Figure 22 : Concentration en Pb dissous en entrée de l'ozonation, sortie de l'ozonation et sortie des biofiltres dénitrifiants (n = 10). (Axe des abscisses : classement par échantillon prélevé)	57
Figure 23 : Fréquence de quantification (%) des composés pharmaceutiques, pesticides et métabolites dans la fraction dissoute des eaux prélevées en entrée STEU, entrée de l'ozonation, sortie de l'ozonation et sortie des biofiltres dénitrifiants. (Axe des abscisses : classement par FQ croissante en entrée de STEU, et par ordre alphabétique)	58
Figure 24 : Concentrations moyennes (ng/L) des pharmaceutiques, pesticides et métabolites en entrée de la STEU (n = nombre de mesures > LQ, n est précisé en abscisse si < 3). (Axe des abscisses : classement par concentration croissante). Désisopropylatrazine, deséthylatrazine, atrazine, érythromycine < LQ	60
Figure 25 : Comparaison des concentrations moyennes en pharmaceutiques, pesticides et métabolites en entrée de STEU. A/ Molécules communes aux projets MICROPOLIS, AMPERES et ARMISTIQ ; B/ Molécules communes aux projets MICROPOLIS et AMPERES; C/ Molécules communes aux projets MICROPOLIS et ARMISTIQ. (Axe des abscisses : classement par concentration moyenne croissante, projet MICROPOLIS)	61
Figure 26 : Comparaison des concentrations moyennes pharmaceutiques et pesticides en entrée de l'ozonation entre l'été et l'hiver (Axe des abscisses : classement par concentration croissante hiver)	63
Figure 27 : Comparaison des concentrations moyennes pharmaceutiques et pesticides (34 molécules ; desisopropylatrazine jamais quantifié) en entrée de l'ozonation entre les échantillons caractérisés avec un COD dilué (pour n=2 la barre d'erreur correspond à l'écart moyen obtenu entre les 2 valeurs) et ceux caractérisés avec un COD non dilué (Axe des abscisses : classement par concentration croissante COD non dilué).	64
Figure 28 : Comparaison des concentrations moyennes pharmaceutiques et pesticides (34 molécules ; desisopropylatrazine jamais quantifié) en entrée de l'ozonation entre les échantillons moyennés 24h (pour n=2 la barre d'erreur correspond à l'écart moyen obtenu entre les 2 valeurs) et les échantillons moyennés 3h (Axe des abscisses : classement par concentration croissante des échantillons moyennés 3h)	66
Figure 29 : Concentrations moyennes (ng/L) des pharmaceutiques, pesticides et métabolites en entrée de l'ozonation, sortie de l'ozonation et sortie des biofiltres dénitrifiants. (Axe des abscisses : classement par concentration croissante en entrée de l'ozonation)	68
Figure 30 : Comparaison des concentrations moyennes en pharmaceutiques, pesticides et métabolites en sortie de traitement secondaire (= entrée de l'ozonation). A/ Molécules communes aux projets MICROPOLIS, ECHIBIOTEB et ARMISTIQ; B/ Molécules communes aux projets MICROPOLIS-Procédé	

et ECHIBIOTEB. (Axe des abscisses : classement par concentration croissante en entrée de l'ozonation)	69
Figure 31 : Fréquence de quantification des hormones dans les échantillons en entrée de STEU, entrée et sortie de l'ozonation (O3) et sortie biofiltre DN	70
Figure 32 : Concentrations des hormones en entrée de la STEU (ng/L) – n=3	71
Figure 33 : Comparaison des résultats de 5 hormones estrogéniques en entrée de STEU du projet avec ceux du projet AMPERES	72
Figure 34 : Concentrations en hormones dans les trois échantillons d'entrée de STEU	73
Figure 35 : Concentrations en hormones dans la filière de traitement complémentaire	74
Figure 36 : Comparaison des concentrations mesurées en entrée de l'ozonation dans ce projet avec celles du projet ECHIBIOTEB	75
Figure 37 : Concentrations (ng/L) en cortisol et cortisone en entrée et sortie du traitement complémentaire	76
Figure 38 : Schéma du pilote utilisé pour la détermination des constantes cinétiques d'oxydation directe des micropolluants (Mathon, 2016)	78
Figure 39 : Evolution au cours du temps de la concentration en simazine, en métoprolol et en carbamazépine dans le pilote pour la voie directe seule (o)	80
Figure 40 : Méthodologie pour l'obtention de rendements d'élimination des micropolluants consolidés à partir des données de concentrations en entrée (E) et en sortie (S) de traitement complémentaire (adapté de Choubert et al., 2011)	85
Figure 41 : Nombre de rendements d'élimination calculables (R_w) pour le procédé d'ozonation et de biofiltration DN par catégorie de rendements (< 30%, 30 à 70%, 70 à 90% et > 90%) lors des 10 campagnes menées sur la STEU de Sophia-Antipolis. Cas des métaux (a.) et des micropolluants (b.)	88
Figure 42 : Nombre de rendements d'élimination (R_w) des micropolluants organiques calculables - pour l'ozonation seule - par catégories de rendements lors des 10 campagnes menées sur le site de Sophia-Antipolis. Groupes A, B et C et micropolluant non-classés	90
Figure 43 : Rendements d'élimination des micropolluants des groupes A, B et C pour les campagnes SE1-A (7,4 gO_3/m^3 ; 1,58 gO_3/gC) et IR4-A (7,2 gO_3/m^3 ; 0,84 gO_3/gC)	92
Figure 44 : Comparaison des rendements d'élimination des micropolluants des groupes A, B et C pour les campagnes SE1-C (6,1 gO_3/m^3 , 0,65 gO_3/gC , 0,7 mg N- NO_2/L , soit en dose corrigée 3,7 gO_3/m^3 , 0,39 gO_3/gC) et IR2-A (6,4 gO_3/m^3 , 0,58 gO_3/gC , 0,15 mg N- NO_2/L , soit en dose corrigée 6,0 gO_3/m^3 , 0,54 gO_3/gC)	94
Figure 45 : Rendement d'élimination (R_w) des indicateurs chimiques du groupe A (ozonation seule) en fonction de la dose d'ozone spécifique corrigée par les nitrites (gO_3/gC)	96
Figure 46 : Rendement d'élimination (R_w) des 5 indicateurs chimiques du groupe B (ozonation seule) en fonction de la dose d'ozone spécifique corrigée par les nitrites (gO_3/gC)	97
Figure 47 : Rendement d'élimination (R_w) des 7 indicateurs chimiques du groupe C en fonction de la dose d'ozone spécifique corrigée par les nitrites (gO_3/gC)	98
Figure 48 : Rendement d'élimination de l'absorbance UV à 254 nm (R_{A254} , %) en fonction de la dose d'ozone spécifique corrigée et non corrigée par les nitrites (gO_3/gC)	100
Figure 49 : Rendement d'élimination de 3 micropolluants du groupe C (imidaclopride, acide fénofibrique et oxazépam) en fonction de R_{A254} (%) - les traits continus tracés manuellement correspondent aux tendances pressenties entre R_w et R_{A254}	101
Figure 50 : Rendement d'élimination de 2 micropolluants du groupe B (métoprolol et acébutolol) en fonction de R_{A254} (%) - les traits continus tracés manuellement correspondent aux tendances pressenties entre R_w et R_{A254}	101
Figure 51 : Rendement d'élimination des indicateurs chimiques pour les deux campagnes d'étude sur 24h (STEP3 et STEP5)	102
Figure 52 : Evolution des débits (m^3/h), de la DCO (concentration et charge) et de l'absorbance UV à 254 nm (concentration et charge) pour les campagnes STEP3 (à gauche) et STEP5 (à droite).	103
Figure 53 : Evolution de la dose d'ozone transférée et de la dose d'ozone spécifique au cours de 2 périodes de 24h (STEP3 et STEP5)	104

Figure 54 : Evolution du rendement de l'absorbance UV à 254 nm (R_{A254}) au cours de 2 périodes de 24h (STEP3 et STEP5)	106
Figure 55 : Elimination de l'absorbance UV (R_{A254}) en fonction de la dose d'ozone spécifique (gO_3/gC) et régression linéaire	106
Figure 56 : Schématisation des rendements d'élimination R_W (1. association « ozonation + biofiltres dénitrifiants » et 2. ozonation seule) pour déterminer la contribution des biofiltres dénitrifiants à l'élimination des micropolluants	115
Figure 57 : Rendements d'élimination R_W pour l'association « ozonation + biofiltres dénitrifiants » comparés aux rendements de l'ozonation seule, pour les campagnes basées sur les échantillons moyens 3h	116
Figure 58 : Système d'échantillonnage visant à prélever des échantillons d'eau à différentes profondeurs à au sein du biofiltre dénitrifiant à l'aide d'une canne équipée de tuyaux positionnés tous les 0,5 m	118
Figure 59 : Evolution des concentrations d'une sélection de micropolluants au sein des biofiltres dénitrifiants, pour une dose d'ozone faible (Δ : IR4-A) et une dose forte (\square : IR4-B) – Cas des micropolluants dont les concentrations augmentent ou diminuent au sein du biofiltre dénitrifiant	119
Figure 60 : Evolution des concentrations d'une sélection de micropolluants au sein des biofiltres dénitrifiants, pour une dose d'ozone faible (Δ : IR4-A) et une dose forte (\square : IR4-B) – Cas des micropolluants dont les concentrations sont modifiées au sein du filtre mais inchangées entre entrée/sortie biofiltre	120
Figure 61 : Evolution des concentrations d'une sélection de micropolluants au sein des biofiltres dénitrifiants, pour une dose d'ozone faible (Δ : IR4-A) et une dose forte (\square : IR4-B) - Exemples de micropolluants dont les concentrations sont inchangées dans le biofiltre (à l'incertitude près)	120
Figure 62 : Evolution des concentrations en paramètres majeurs au sein des biofiltres dénitrifiants, pour une dose d'ozone faible (Δ : IR4-A) et une dose forte (\square : IR4-B)	121
Figure 63 : Distribution de la consommation électrique suivant les différents postes de la STEU de Sophia-Antipolis (hors traitement complémentaire)	125
Figure 64 : Distribution des consommations électriques de la STEU de Sophia-Antipolis	126
Figure 65 : Distribution des consommations électriques du traitement complémentaire de la STEU de Sophia-Antipolis	129
Figure 66 : Concept de l'ACV par rapport à d'autres types d'évaluation environnementale	131
Figure 67 : Schéma simplifié des processus regroupés dans « STEU secondaire »	136
Figure 68 : Schéma simplifié des processus regroupés dans « STEU avec traitement complémentaire »	136
Figure 69 : Contributions de l'effluent secondaire aux différents impacts de la STEU (avant intégration du traitement complémentaire)	137
Figure 70 : Distribution des contributions des micropolluants présents dans l'effluent secondaire aux impacts environnementaux toxicité humaine, écotoxicité eaux de surface et écotoxicité marine (Méthode ReciPe)	138
Figure 71 : Toxicité humaine non-cancérogène (CTUh) des micropolluants de l'effluent secondaire (méthode USEtox®)	139
Figure 72 : Toxicité humaine cancérogène (CTUh) des micropolluants de l'effluent secondaire (méthode USEtox®)	139
Figure 73 : Ecotoxicité (CTUe) des micropolluants de l'effluent secondaire (méthode USEtox®).	140
Figure 74 : Comparaison « Emissions secondaire » vs. « Emissions tertiaire » + « Traitement complémentaire » (Midpoint, méthode ReciPe)	141
Figure 75 : Comparaison « STEU secondaire » vs. « STEU avec traitement complémentaire » pour l'ensemble des catégories midpoints de la méthode ReciPe	142
Figure 76 : Comparaison « Emissions secondaire » vs. « Emissions tertiaire » + « Traitement complémentaire » (Midpoint, méthode USEtox®)	143
Figure 77 : Distribution des contributions des micropolluants présents dans les effluents du traitement secondaire et du traitement complémentaire au midpoint toxicité humaine non cancérogène (Méthode USEtox®)	144
Figure 78 : Distribution des contributions des micropolluants des effluents du traitement secondaire et du traitement complémentaire au midpoint toxicité humaine cancérogène (Méthode USEtox®)	145

Figure 79 : Distribution des contributions des micropolluants des effluents du traitement secondaire et du traitement complémentaire au midpoint écotoxicité (Méthode USEtox®) _____ 145

ANNEXES

ANNEXE 1 : Doses d’ozone appliquées par campagne

ANNEXE 2 : Micropolluants analysés

ANNEXE 3 : Micropolluants étudiés dans les méthodes ACV Recipe et USEtox

ANNEXE 1 : Doses d'ozone appliquées par campagne

Tableau 20 : Conditions de fonctionnement du traitement complémentaire de la STEU de Sophia-Antipolis pour chaque chacune des 10 campagnes d'échantillonnage 3h

	Dose d'ozone transférée (gO ₃ /m ³)		Dose d'ozone spécifique (gO ₃ /gC)		COD	A ₂₅₄	NO ₂	Débit moyen d'eau appliqué	Temps de séjour hydraulique moyen (TSH)
	Brute	corrigée	Brute	corrigée	mg/L	m ⁻¹	mg N/L	m ³ /h	min
SE1-A	7,4	7,4	1,58	1,58	4,7	9,98	<LQ	341	11
SE1-B	7,6	7,6	1,58	1,58	4,8	10,7	<LQ	273	14
SE1-C	6,1	3,7	0,65	0,39	9,4	17,0	0,7	299	13
SE1-D	3,4	3,4	0,52	0,52	6,5	13,1	<LQ	301	13
SE3-A	9,4	9,4	1,29	1,29	7,3	16,5	<LQ	328	12
IR2-A	6,4	6,0	0,58	0,54	11,1	14,1	0,14	298	13
IR2-B	11,0	10,6	1,30	1,25	8,45	15,7	0,13	281	13
IR4-A	7,2	6,9	0,84	0,81	8,6	19,7	0,13	258	15
IR4-B	11,8	10,5	0,96	0,85	12,3	23,7	0,47	266	14
IR4-C	12,7	10,9	1,13	0,96	11,3	27,9	0,62	237	16

ANNEXE 2 : Micropolluants analysés

Au total, 76 micropolluants ont été analysés par des méthodes analytiques robustes et sensibles :

- 23 métaux analysés en phases dissoute et particulaire (détails [Tableau 21](#)) ;
- 53 micropolluants organiques analysés dans les phases dissoutes des échantillons, dont 38 substances traceurs de contamination urbaine, et 15 hormones (détails [Tableau 22](#)).

Tableau 21 : 23 Métaux analysés et performances analytiques de la méthode (LQ, incertitudes) pour les phases dissoute et particulaire

Paramètre	Dissous		Particulaire	
	LQ (µg/L)	Incertitude élargie (k=2) (%)	LQ (µg/L)	Incertitude élargie (k=2) (%)
Ag	0,010 à 0,20	60	0,10 à 0,50	25
Al	1,0 à 2,0	15	2,0	25
As	0,010 à 0,10	20	0,10	45
B	1,0 à 8,0	15	5,0	30
Ba	2,0	15	2,0	25
Cd	0,010	40	0,020	50
Co	0,010	15	0,050	35
Cr	0,010 à 0,020	15	0,050 à 0,10	40
Cu	0,050 à 0,50	15	0,10 à 0,50	25
Fe	0,50 à 2,0	15	0,50	25
Li	0,050	20	0,10	35
Mn	0,050 à 0,20	15	0,10 à 0,50	25
Mo	0,050 à 0,20	15	0,10 à 0,20	25
Ni	0,050 à 0,20	20	0,020 à 0,10	25
Pb	0,010	25	0,010	35
Rb	0,020	15	0,20	30
Sb	0,10 à 5,0	30	0,20 à 0,50	45
Se	0,20 à 0,50	40	0,10 à 0,50	50
Sn	0,20	20	0,20 à 1,0	35
Ti	0,10 à 0,20	20	0,20 à 2,0	35
U	0,010	20	0,10	20
V	0,050 à 0,20	45	2,0	35
Zn	0,10 à 0,50	15	0,20	25

Tableau 22 : 53 micropolluants organiques analysés et performances analytiques en phase dissoute (LQ, ng/L) par type d'eau

Molécule	Famille*	LQ (ng/L) Entrée de STEU	LQ (ng/L) Effluents secondaires et complémentaires	
Atrazine	7 PESTICIDES	T	0,1-2	
Diméthoate		OP	0,1-2	
Diuron		P	0,1-4	
Imidaclopride		N	0,1-3	0,1-1
Isoproturon		P	0,05-2	
Pirimicarb		C	0,1-0,3	
Simazine		T	0,05-2	
Acébutolol	26 PHARMACEUTIQUES	BB	0,1-6	0,1-0,5
Acide fénofibrique		HP		0,1-1
Alprazolam		Anx	0,3-6	0,2-1
Amitriptyline		AD	15	0,1-4
Aténolol		BB	0,1-4	0,1-1
Carbamazépine		AE		0,1-0,5
Ciprofloxacine		AB		5
Clarithromycine		AB	0,1-8	0,1-2
Clindamycine		AB		0,1-2
Cyclophosphamide		AC	0,1-4	0,1-1
Diazépam		Anx		0,1-2
Diclofénac		AI		0,1-3
Erythromycine		AB		0,2-2
Fluoxétine		AD	20	1-4
Kétoprofène		AI		0,1-2
Métoprolol		BB		0,05-2
Métronidazole		AB	0,2-4	0,2-2
Nordiazépam		Anx		0,1-2
Ofloxacine		AB		1-4
Oxazepam		Anx		0,1-5
Propranolol		BB	0,1-8	0,1-2
Salbutamol		BD		0,2-2
Sotalol		BB	0,1-6	0,1-2
Sulfaméthoxazole		AB		0,2-2
Théophylline		AI	15	0,4-2
Triméthoprime		AB		0,05-1
Acétylsulfaméthoxazole	5 METABOLITES		0,1-2	
Carbamazépine 10,11 époxide			0,2-1	
Deséthylatrazine			0,1-5	
Désopropylatrazine			0,1-2	
Norfluoxétine			35	2-7
estriol	15 HORMONES		0,2	0,1
17 β-estradiol			0,2	0,1
17 α-estradiol			0,2	0,1
17 α-éthinyloestradiol			0,2	0,1
estrone			0,2	0,1
cortisone			0,2	0,1
cortisol			0,2	0,1
testostérone			0,2	0,1
norethistérone			0,2	0,1
androstènedione			0,2	0,1
épitestostérone			0,2	0,1
lévonorgestrel			0,2	0,1
progestérone			0,2	0,1
androstérone			2	1
dexaméthasone			4	2

* AB : antibiotique, AC : anticancéreux, AD : antidiabétique, AE : antiépileptique, AI : antiinflammatoire, Anx : anxiolytique, BB : bêtabloquant, BD : bronchodilatateur, C : carbamate, HP : hypolipémiant, N : néonicotinoïde, OP : organophosphoré, P : phénylamine, T : triazine

ANNEXE 3 : Micropolluants étudiés dans les méthodes ACV Recipe et USEtox

Tableau 23 : Facteurs de caractérisation (CF) des micropolluants considérés pour l'étude ACV

Substances	Famille	ReCiPe		USEtox
		CF Eau	CF Sol	CF Eau
Aluminium	métal	-	-	-
Argent	métal	-	-	X
Arsenic	métal	-	X	X
Baryum	métal	X	X	X
Bore	métal	-	-	-
Cadmium	métal	-	-	X
Chrome	métal	-	X	X
Cobalt	métal	X	X	-
Cuivre	métal	X	X	X
Etain	métal	X	X	X
Fer	métal	-	-	-
Lithium	métal	-	-	-
Manganèse	métal	X	X	-
Molybdène	métal	X	X	X
Nickel	métal	-	X	X
Plomb	métal	X	X	X
Rubidium	métal	-	-	-
Sélénium	métal	X	X	-
Titane	métal	-	-	-
Atrazine	pesticide	-	-	X
Diuron	pesticide	-	X	X
Imidaclopride	pesticide	-	-	X
Simazine	pesticide	-	-	X
17 α -éthinyloestradiol	hormone	-	-	X
17 α -estradiol	hormone	-	-	X
17 β -estradiol	hormone	-	-	X
Androstènedione	hormone	-	-	X
Androstérone	hormone	-	-	X
Estriol	hormone	-	-	X
Estrone	hormone	-	-	X
Testostérone	hormone	-	-	X
Clarithromycine	pharmaceutique	-	-	X
Cyclophosphamide	pharmaceutique	-	-	X
Diazépam	pharmaceutique	-	-	X
Métronidazole	pharmaceutique	-	-	X
Nordiazépam	pharmaceutique	-	-	X
Ofloxacine	pharmaceutique	-	-	X
Oxazépam	pharmaceutique	-	-	X
Salbutamol	pharmaceutique	-	-	X
Sulfaméthoxazole	pharmaceutique	-	-	-
Triméthoprime	pharmaceutique	-	-	X
Déséthylatrazine	métabolite	-	-	X



Irstea

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



SUEZ – Cirsee

38 rue du Président Wilson
78230 Le Pecq

et le soutien de :



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

2 Allée de Lodz
69007 Lyon