

Capacités de traitement par le procédé UV/H₂O₂

La difficulté de traiter certains micropolluants organiques conduit à s'intéresser aux procédés d'oxydation avancée. Dans un premier temps, leur principe est décrit avant de se concentrer sur l'efficacité du traitement UV/H₂O₂ tant au niveau de la désinfection que de l'élimination des micropolluants. La problématique des sous-produits de dégradation est particulièrement évoquée ainsi que l'importance d'évaluer ce procédé de traitement sur des matrices réelles.

I.3.1 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

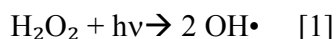
Les POA produisent des radicaux hydroxyles (OH•), espèces oxygénées très actives capables de réagir rapidement et de manière non spécifique sur de nombreuses molécules organiques, même difficilement oxydables par voie biologique ou par traitements chimiques conventionnels. D'autres radicaux ou espèces oxygénés tels que les radicaux superoxydes (O₂•-) ou hydroperoxyde (HO•-) peuvent aussi être impliqués mais le radical hydroxyle est le plus réactif (Munter, 2001). Les POA peuvent théoriquement conduire à une minéralisation complète avec production de CO₂, d'H₂O et d'ions inorganiques comme produit finaux. Généralement, la minéralisation complète n'est jamais atteinte ou nécessite un temps de traitement trop important. Les POA peuvent être classés selon la voie par laquelle ils génèrent des radicaux hydroxyles : chimique, électrochimique, sonochimique et photochimique (Babuponnusami et Muthukumar, 2014). Ils peuvent être caractérisés d'homogènes ou d'hétérogènes selon qu'ils s'appliquent en phase aqueuse simple ou qu'ils nécessitent un catalyseur (TiO₂, ZnO...) (Oliveira *et al.*, 2014).

Les POA les plus utilisés et les plus étudiés se basent sur l'UV ou l'ozone (O₃) et combinent par exemple le peroxyde d'hydrogène et l'UV (UV/H₂O₂), l'ozone et l'UV (O₃/UV), mais également la réaction Fenton en combinaison avec l'UV (UV/Fe²⁺/H₂O₂) (Esplugas *et al.*, 2002; Labas *et al.*, 2008; Sichel *et al.*, 2011; Zaviska *et al.*, 2009). Plus récemment, la combinaison du persulfate et de l'UV (UV/S₂O₈²⁻) ou encore l'utilisation de photocatalyseur comme l'oxyde de titane (UV/TiO₂) ont particulièrement attiré l'attention (Antoniu and Andersen, 2015; Chong *et al.*, 2010; Olmez-Hanci *et al.*, 2014).

Le double objectif de désinfection et de traitement de l'eau conduit à s'intéresser aux POA à base d'UV. Le procédé UV/H₂O₂ est parmi les plus étudiés et est déjà installé sur certaines grandes STEU (Canada, USA ou Hollande) pour traiter les micropolluants. Ce procédé reste coûteux mais sa fiabilité et son efficacité sur un large spectre de micropolluants en font une technologie prometteuse. A ce jour, aucune étude ne s'est intéressée véritablement à l'adaptation de cette technologie aux petits débits dans la perspective de désinfecter et traiter les micropolluants en petites et moyennes STEU. Pourtant, le procédé UV/H₂O₂ semble être un choix pertinent, particulièrement pour les STEU déjà équipée de réacteur UV pour la désinfection.

I.3.1.1 Le procédé UV/H₂O₂

Le procédé UV/H₂O₂ est basé sur l'absorption des photons UV par le peroxyde d'hydrogène. L'activation photochimique induit une rupture homolytique de la liaison O-O qui engendre la formation de deux radicaux hydroxyles selon l'équation [1] :

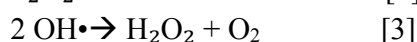


La photolyse du peroxyde d'hydrogène s'effectue à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm. L'absorption du peroxyde d'hydrogène est relativement faible à 254 nm (lampe BP) ($\epsilon = 18,6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ce qui limite la production de radicaux hydroxyles à cette longueur d'onde. Il est à noter que la production des radicaux hydroxyles entraîne également d'autres réactions secondaires qui participent aussi à la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Crissot, 1996). Par exemple, le peroxyde d'hydrogène peut réagir avec un radical hydroxyle et former le radical HO₂• (radical perhydroxyle).

Les radicaux hydroxyles formés sont des espèces composées d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène possédant un électron non apparié sur son orbitale externe. Ils ont une durée de vie très courte ($\approx 10^{-9}$ s) et un potentiel d'oxydoréduction de 2,81 V qui les place parmi les oxydants les plus puissants juste après le fluor (3,03 V) (Zaviska *et al.*, 2009). Ils réagissent de manière non sélective avec la plupart des polluants organiques mais réagissent plus rapidement avec des liaisons non saturées et engendrent l'ouverture des cycles aromatiques (Putois, 2012). Leur vitesse de formation dépend de plusieurs facteurs :

- le pH,
- la dose d'oxydant,
- les caractéristiques des lampes UV,
- les caractéristiques physico-chimiques de la matrice traitée (transmittance, turbidité).

Des composés organiques ou inorganiques présents dans l'eau à traiter ont la capacité d'agir comme inhibiteurs de radicaux hydroxyles. Ils constituent la limite principale de l'efficacité des POA car ils vont réagir avec les radicaux hydroxyles qui ne seront plus disponibles pour dégrader les molécules cibles. Leur présence nécessite donc de plus forte dose d'oxydant ou d'UV dans le cas d'un traitement UV/H₂O₂, augmentant les coûts du procédé. Les principaux inhibiteurs rencontrés sont les carbonates, les bicarbonates, les hydrogénophosphates ou les nitrites (Rosario-Ortiz *et al.*, 2010; Rosenfeldt *et al.*, 2007). La majorité des eaux naturelles contiennent ces composés. Ils doivent être pris en compte lors de l'optimisation du procédé UV/H₂O₂. D'autre part, une autre limite du procédé UV/H₂O₂ réside dans la concentration en oxydant : une forte concentration en H₂O₂ peut être contreproductive. En effet, à un certain seuil, ce composé va lui-même agir comme inhibiteur de radicaux hydroxyles selon les réactions [2] et [3].



Le radical perhydroxyle (HO₂•) formé lors de la réaction [2] est moins réactif que le radical hydroxyle. Dès lors, dans la perspective de l'optimisation d'un traitement par UV/H₂O₂, la

concentration en oxydant devra faire l'objet d'une grande attention pour éviter ce type de réaction secondaire non souhaitée.

Le procédé UV/H₂O₂ est simple d'utilisation (Chong *et al.*, 2010) et a la particularité de pouvoir à la fois éliminer les micro-organismes (bactéries, virus, protozoaires (Bounty *et al.*, 2012; Koivunen et Heinonen-Tanski, 2005; Souza *et al.*, 2013)) et traiter les contaminants organiques. Il a notamment été largement étudié sur diverses molécules (antibiotiques, produits de soins, résidus de médicaments, phtalates, bisphénol A...) (Kim *et al.*, 2009; Köhler *et al.*, 2012; Wols et Hofman-Caris, 2012; Yang *et al.*, 2013).

I.3.2 Désinfection par le procédé UV/H₂O₂

I.3.2.1 Efficacité du procédé

L'UV et le peroxyde d'hydrogène sont utilisés indépendamment pour la désinfection grâce à leurs propriétés oxydantes. Néanmoins, la capacité des microorganismes à réparer les dommages causés par ces méthodes de désinfection (photoréparation, dark repair...) conduisent à s'intéresser à des procédés plus performants, notamment dans une perspective de recyclage de l'eau (Kruithof *et al.*, 2007). Peu d'études se sont intéressées à l'inactivation des micro-organismes par oxydation radicalaire. Ijpelaar *et al.* (2010) ont montré une inactivation de plus de 8 log du phage MS2 ($\lambda=254$ nm, 450 mJ/cm² + 10 mg/L H₂O₂). Mamane *et al.* (2007) ont utilisé un rayonnement UV > 295 nm (UVA et B) pour limiter la désinfection par photolyse directe et étudier spécifiquement la désinfection par oxydation radicalaire sur différents micro-organismes dans une eau de surface : l'inactivation de *B. subtilis* et du bactériophage T4 n'a pas été améliorée avec l'ajout de 25 mg/L H₂O₂ par rapport à la photolyse UV, contrairement à celle du bactériophage T7 (+ 1 Log) et du phage MS2 (+2,5 Log). Concernant les eaux usées traitées, l'étude de Souza *et al.* (2013) montre que le traitement UV/H₂O₂ inactive 100% de *E. coli* et des spores de bactéries sulfito-réductrices suivies dans l'étude après 5 minutes d'exposition ($\lambda=254$ nm, puissance UV= 8,04 mW.cm⁻² + 5 mg/L H₂O₂).

I.3.2.2 Limites et perspectives méthodologiques

La majorité des études s'appuient sur des techniques microbiologiques conventionnelles (culture sur milieux) qui ne prennent en compte qu'une infime fraction des micro-organismes présents dans les eaux résiduaires. L'utilisation de méthodes renseignant sur la viabilité des micro-organismes permet d'évaluer plus précisément le niveau d'efficacité des traitements. Penru *et al.* (2012) utilisent notamment la méthode de dosage de l'ATP (BacTiter-Glo™ Assay, Promega) pour déterminer l'efficacité du procédé UV/H₂O₂ en désinfection de l'eau de mer. Cette méthode est basée sur le dosage de l'Adénosine Triphosphate (ATP) qui n'est produite que par les cellules vivantes. D'autres travaux ont recours à la cytométrie de flux qui permet de mesurer des cellules marquées préalablement selon leur état (mortes ou vivantes). C'est une méthode d'évaluation performante, difficile à mettre en place au regard des équipements nécessaires (Cytomètre de flux), mais qui pourrait être normalisée dans les prochaines années (Foladori *et al.*, 2007; Hammes *et al.*, 2010). L'utilisation de ces méthodes pour l'évaluation du procédé UV/H₂O₂

permettrait de valider plus précisément la performance de désinfection. Elles seront considérées dans la présente étude.

I.3.3 Dégradation des micropolluants organiques

I.3.3.1 Etudes en laboratoire

A l'échelle du laboratoire, l'efficacité du procédé UV/H₂O₂ a été évaluée sur un large spectre de micropolluants organiques étudiés le plus souvent en systèmes monocomposés mais aussi en mélanges, et présente une efficacité accrue par rapport à la photolyse (Yang *et al.*, 2013). L'efficacité de dégradation dépend des lampes (MP ou BP) et des matrices utilisées dans les études. Ijpelaar *et al.* (2010) ont calculé l'énergie nécessaire pour abattre 90 % de 23 molécules ciblées par le procédé UV/H₂O₂ et ont constaté que les lampes BP ont une efficacité énergétique 30 à 50 % plus performantes que les MP (pour une concentration de 10 mg/L d'H₂O₂). Ceci est principalement dû à la capacité des lampes BP de mieux convertir l'énergie en UVC. Cependant, les capacités de dégradation du procédé UV/H₂O₂ dépendent fortement des structures chimiques et de la sensibilité des molécules organiques aux radicaux hydroxyles. Les paramètres photochimiques des molécules, à savoir le coefficient d'extinction molaire ($\epsilon_{254\text{ nm}}$) et le rendement quantique (ϕ), interviennent au même titre que la constante de vitesse de réaction des radicaux libres $k(\text{OH}\cdot)$ (Wols and Hofman-Caris, 2012). Le procédé UV/H₂O₂ est moins efficace dans les matrices chargées en matières organique (eau de STEU artificielle ou eau de STEU) que dans celles peu ou pas chargée (eau ultrapure, eau déminéralisée...) (Pereira *et al.*, 2012; Salgado *et al.*, 2013). Deux phénomènes peuvent justifier cette constatation expérimentale. D'une part, la matière organique peut contenir des inhibiteurs de radicaux hydroxyles qui vont entrer en compétition avec les substances cibles à dégrader. C'est le cas par exemple de certains acides humiques (Chen *et al.*, 2013; Yoon *et al.*, 2012). D'autre part, une faible transmittance de l'eau agit comme filtre UV et peut limiter la production de radicaux hydroxyles à partir d'H₂O₂.

Les conditions expérimentales à l'échelle du laboratoire sont très éloignées de la réalité mais permettent d'avoir une idée de la dose UV ou de la concentration en oxydant nécessaire pour dégrader un ou des micropolluants réfractaires. Néanmoins, les capacités de dégradation du procédé UV/H₂O₂ doivent être vérifiées dans les conditions réelles (notamment pour ce qui est des concentrations en polluants, du débit et du temps de séjour dans le réacteur).

I.3.3.2 Etude à échelle réelle et sur matrices naturelles

L'efficacité du procédé UV/H₂O₂ a été démontrée sur différents micropolluants réfractaires dans des matrices réelles (eau potable ou eau de sortie de STEU). Le gain d'abattement par rapport à la photolyse UV varie fortement d'un composé à un autre en fonction de leur structure chimique (Wols et al, 2012). Le *Tableau I.6* compare les taux de dégradation obtenus par traitement UV/H₂O₂ lors de quatre études réalisées en conditions réelles (débits et matrice réels) sur des micropolluants parmi les plus communs retrouvés en sortie de STEU ou dans les eaux de surfaces. Le traitement UV/H₂O₂ permet d'atteindre des taux d'abattement compris entre 30 et 100% mais 9 molécules sur 11 sont dégradées à plus de 70%. En France, le projet de recherche le plus complet réalisé jusqu'à présent sur l'évaluation du procédé UV/H₂O₂

est le projet ARMISTIQ (Besnault *et al.*, 2011). Le procédé UV/H₂O₂ a été évalué pour différentes classes de molécules à une dose de 795 mJ/cm², à des concentrations de 5 ou 10 mg/L d'H₂O₂ sur une eau usée traitée. Parmi les cinq molécules sentinelles ciblées par la loi Suisse, le diclofénac et la carbamazépine sont dégradés à près de 100% et le sulfaméthoxazole à près de 95%. Parmi la liste européenne des micropolluants prioritaires, l'atrazine est éliminée à plus de 90% aux deux doses testées et le diuron à près de 100%. Le nonylphénol et le fluorène sont dégradés à près de 60% et 30%, respectivement (à 10 mg/L d'H₂O₂). Kim *et al.* (2009) obtiennent de très bons abattements (70-100%) sur tout un panel de micropolluants à une dose UV plus élevée pour une concentration en oxydant d'un ordre de grandeur voisin (2768 mJ/cm² + 7,8 mg/L H₂O₂). Quant à De la Cruz *et al.* (2013), ils ont obtenu des abattements proches de 100 % pour ces molécules, excepté pour le mécoprop (78%), en utilisant une concentration sensiblement plus élevée en H₂O₂ (50 mg/L) et une puissance UV de 53 W/m² (temps de contact = 10 s).

Tableau I.6: comparaison des taux d'abattement de 11 micropolluants, parmi les plus retrouvés en sortie de STEU, obtenus après traitement par UV/H₂O₂.

Molécule	Classe	Projet ARMISTIQ (Besnault <i>et al.</i> , 2011) UV = 795 mJ/cm ² , H ₂ O ₂ = 10 mg/L Matrice= STEU	(Kim <i>et al.</i> , 2009) UV = 2768 mJ/cm ² , H ₂ O ₂ = 7,8 mg/L Matrice= STEU	(De la Cruz <i>et al.</i> , 2013) UV=53 W/m ² H ₂ O ₂ =50 mg/L Matrice= STEU	Kruithof <i>et al.</i> , 2007 UV= 600 mJ/cm ² H ₂ O ₂ = 6 mg/L Matrice =Eau de surface (Lac)	Molécules sentinelles suisses	Liste prioritaire
Diclofénac	AINS	100	100	99	99	x	
Carbamazépine	AINS	100	100	99	80	x	
Sulfaméthoxazole	AB	95	70	98	75	x	
Atrazine	H	90	-	98	-		x
Diuron	H	100	-	-	-		x
Nonylphénol	TA	60	-	-	-		x
Fluorène	HAP	<30	-	-	-		x
Ibuprofène	AINS	95	-	-	65		
Naproxène	AINS	-	100	99	-		
Aténolol	βB	80	100	99	-		
Mécoprop	H	-	-	78	99	x	

AINS : anti-inflammatoires non stéroïdiens ; AB : anti-biotique ; H : herbicides ; TA: tensio-actif ; βB : bêtabloquant.

Les performances du procédé UV/H₂O₂ sont intéressantes pour les molécules ciblées mais varient en fonction de la dose UV et de la concentration en oxydant employées, ainsi que de la qualité de l'eau. D'autre part, l'occurrence des micropolluants est variable d'une STEU à l'autre. Le traitement doit donc être optimisé en fonction des molécules à traiter. Dans une perspective d'application à des petites STEU, il est important de trouver le meilleur compromis entre la dose UV et la concentration en oxydant afin d'obtenir le meilleur rendement possible dans des conditions économiques acceptables

I.3.3.3 Formation des sous-produits de dégradation

Le traitement UV/ H₂O₂ peut favoriser l'élimination des contaminants ayant une forte stabilité chimique et une faible biodégradabilité (Penru *et al.*, 2012). Cependant la dégradation des molécules organiques est en général incomplète car cela nécessiterait des doses UV ou des concentrations en oxydants très importantes et donc économiquement irréaliste. Aussi, de nombreuses réactions secondaires se produisent après traitement par POA et peuvent conduire à la production de différents sous-produits de dégradation. Certains ont notamment été identifiés après traitement d'estrogènes (Oliveira *et al.*, 2011), de produits pharmaceutiques tels que le diclofénac et la carbamazépine (Zhang *et al.*, 2008), et de pesticides tels que l'atrazine (Lekkerkerker-Teunissen *et al.*, 2012). Ces molécules secondaires sont potentiellement plus toxiques, plus estrogéniques ou plus persistantes que les molécules initiales (Rozas *et al.*, 2016; Whidbey *et al.*, 2012). Pour évaluer l'efficacité du procédé UV/H₂O₂, il est donc nécessaire de suivre la dégradation chimique des micropolluants cibles mais aussi de vérifier que les sous-produits de dégradation ne présentent pas non plus d'effets néfastes pour le milieu aquatique. L'identification des sous-produits en conditions réelles reste complexe car leur concentration est inférieure à celle des molécules initiales, déjà elles-mêmes en très faibles concentrations. La limite des outils analytiques (chromatographie liquide ou gazeuse) conduit à s'intéresser aux bioessais *in vitro* ou *in vivo* qui évaluent l'activité biologique globale d'un échantillon donné. Ces bioessais ciblent différentes toxicités telles que l'estrogénicité, la génotoxicité, l'écotoxicité, la toxicité aigüe ou la mutagénicité (Jia *et al.*, 2015; Rizzo, 2011; Wigh *et al.*, 2016). Parmi les nombreux bioessais disponibles, deux ont été ciblés dans la présente étude pour leur fiabilité, leur coût et leur facilité de mise en place. Il s'agit du test *Vibrio fischeri* et du test YES.

La bactérie marine *Vibrio fischeri* fait partie des bioessais les plus utilisés car elle est capable de répondre à un large spectre de molécules chimiques (Raclavska *et al.*, 2013). Ce test est très utilisé pour évaluer la toxicité des sous-produits générés par les POA. Olmez-Hanci *et al.* (2014) l'ont utilisé pour suivre la toxicité d'une solution de BPA (20 mg/l) après traitement avancé (UV/S₂O₈²⁻). Donner *et al.* (2013) utilisent cette bactérie pour suivre les sous-produits de dégradation de la carbamazépine après traitement UV. C'est également l'un des modèles utilisés dans le projet Echibioteb (2014)⁵ qui visait à évaluer la toxicité des sous-produits générés par tout un panel de traitements avancés (Ozonation, UV/H₂O₂, charbon actif...). La méthodologie est normalisée ce qui favorise la comparabilité des résultats issus de diverses études. Sa facilité

⁵ Outils innovants d'échantillonnage, d'analyses chimiques et biologiques pour le suivi de traitements avancés des eaux usées

d'utilisation et son coût modéré contribuent à sa large utilisation. Cette méthode de suivi sera donc considérée dans la présente étude.

Parmi les bioessais les plus répandus, le test YES (Yeast Estrogens Screening) est utilisé pour déterminer l'activité estrogénique globale d'un échantillon. Il a été développé en 1996 par Sumpter et Routledge, et repose sur la modification d'une levure qui contient le récepteur humain aux estrogènes. Le test est décrit en détails dans II.3.4.1 page 76. Il permet d'une part de vérifier que les molécules générant une activité estrogénique sont dégradées et d'autre part qu'elles ne génèrent pas de sous-produits également estrogéniques. La dégradation des molécules estrogéniques par différents POA tels que le BPA ou les estrogènes a été particulièrement suivie par ce test (Frontistis *et al.*, 2011; Olmez-Hanci *et al.*, 2014; Rosenfeldt *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2010). Sa sensibilité lui permet d'être utilisé pour suivre l'activité estrogénique de matrices environnementales (Bistan *et al.*, 2012; Murk *et al.*, 2002; Rizzo, 2011).

I.3.4 Conclusion

L'étude de la dégradation des micropolluants en conditions réelles reste complexe du fait de la variation de la composition des matrices et des types de micropolluants retrouvés. Dès lors, un compromis entre étude à l'échelle du laboratoire et échelle réelle permettrait de se rapprocher des taux de dégradation réelle tout en limitant les contraintes expérimentales. Dans cette optique, l'utilisation d'un pilote à échelle réelle mais dans des conditions contrôlées (doses UV connues, concentration en micropolluants, débit...) permettrait de déterminer de façon plus réaliste les cinétiques de dégradation des micropolluants. L'ensemble des données acquises pourrait ensuite être utilisé pour dimensionner un réacteur à échelle réelle. Cette démarche a été mise en place dans la présente étude. Un pilote a été conçu et est décrit dans le chapitre II (II.1.1 page 55). Pour tester la dégradation de micropolluants réfractaires sur ce pilote, un choix de molécules modèles a été fait et est justifié ci-dessous.

I.4 Les micropolluants modèles

Plus de 100 000 molécules chimiques sont commercialisées dans le monde et peuvent potentiellement se retrouver dans les eaux usées. Le choix de molécules modèles pour évaluer un traitement complémentaire peut donc s'avérer complexe. En effet, ces molécules doivent pouvoir représenter un groupe de composés et/ou avoir des propriétés biologiques ou physico-chimiques qui en font des cibles prioritaires. Il est néanmoins possible de se baser sur les listes prioritaires européennes qui regroupent quelques dizaines de molécules. Dans cette étude, les molécules modèles ont été sélectionnées selon plusieurs critères :

- leur occurrence dans le milieu aquatique,
- leur activité biologique et leur impact écotoxicologique,
- leur présence sur un site d'étude décrit dans le chapitre V (V.2.4 page 145). Dès lors, trois molécules estrogéniques et trois produits pharmaceutiques ont été sélectionnés. Ce chapitre présente ces six molécules et dresse un état de l'art des capacités de traitement photolyse et procédé UV/H₂O₂ sur ces dernières.

I.4.1 Hormones E1, E2 et EE2

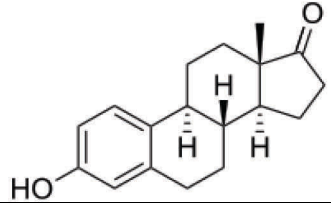
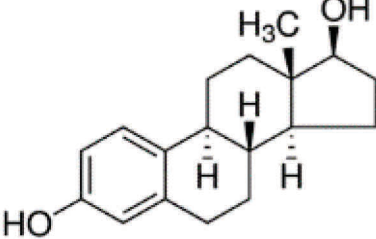
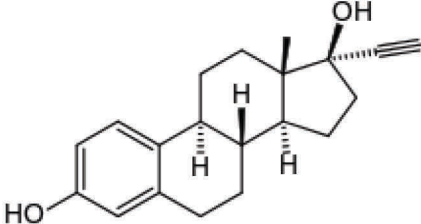
I.4.1.1 Description des composés estrogéniques et impacts potentiels sur les écosystèmes

Dans un premier temps, les hormones estrogéniques estrone (E1), β estradiol (E2) et α ethinyl estradiol (EE2) ont été ciblées. En effet, leur présence en sortie de STEU est fréquente (Li *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2011; Sumpter et Jobling, 2013). Elles agissent comme perturbateurs endocriniens sur les espèces aquatiques à de très faibles concentrations (Jurgens *et al.*, 2002) et sont également suspectées d'avoir des effets sur la santé humaine (Rozati *et al.*, 2002; Vandenberg *et al.*, 2012). Elles agissent principalement au niveau du système endocrinien mais sont potentiellement responsables de certaines perturbations des fonctions neurologiques ou immunes chez l'homme (Colborn *et al.*, 1993). E1, E2 et EE2 sont responsables de la majeure partie de l'activité estrogénique mesurée dans les eaux usées traitées (Routledge *et al.*, 1998; Rodgers-Gray *et al.*, 2000) et constituent donc une menace pour les organismes aquatiques. Elles sont capables d'induire des changements physiologiques majeurs à des concentrations de l'ordre du ng/L tels qu'une féminisation des poissons (Maack et Segner, 2004 ; Christen *et al.*, 2010) ou une induction de la vitellogenèse (Thorpe *et al.*, 2003; Routledge *et al.*, 1998). Pour ces raisons, les hormones E1, E2 et EE2 ont été inscrites sur la liste de vigilance de l'Union Européenne en 2013. La mise en place d'une réglementation européenne sur le rejet de ces composés estrogéniques en sortie de STEU est possible dans les prochaines années. L'évaluation d'un traitement avancé pour éliminer ces 3 hormones est essentielle pour proposer une solution de traitement aux petites ou moyennes STEU.

E1 et E2 sont des hormones stéroïdes féminines naturelles. Elles sont sécrétées principalement par les ovaires dans les cellules de la thèque et de la granulosa du follicule ovarien. EE2 est une hormone synthétique féminine présente notamment dans les pilules

contraceptives. Les hormones stéroïdes sexuelles sont toutes des dérivés du cholestérol. Leur structure chimique et certaines de leurs propriétés physicochimiques présentent ainsi des similitudes (De Champlain, 2011). Le *Tableau I-7* présente les principales caractéristiques physico-chimiques de ces trois hormones. Elles possèdent une fonction phénol, responsable de l'activité estrogénique (Fent *et al.*, 2006) et sont lipophiles (K_{ow} élevé).

Tableau I.7: caractéristiques physico-chimiques des hormones estrogéniques E1, E2 et EE2.

Molécule	CAS	Masse molaire	Formule chimique	Structure chimique	Solubilité (mg/L) à 25°C	Log K _{ow}	Potentiel estrogénique relatif à l'estradiol *
Estrone (E1)	50-28-2	270, 36	C ₁₈ H ₂₂ O ₂		0,8-12,4	3,10-3,40	0,01
Estradiol (E2)	50-27-1	272, 37	C ₁₈ H ₂₄ O ₂		3,9-13,3	3,10-4,00	1
Ethinyl estradiol (EE2)	57-63-6	296,39	C ₂₀ H ₂₄ O ₂		4,8	4,15	1,2

*Mesuré par Yeast Estrogen Screening (YES) (Murk *et al.*, 2002)

K_{ow} : coefficient de partage octanol/eau

EE2 est généralement plus stable dans l'eau que les hormones naturelles et présente un potentiel estrogénique plus important (+20 % par rapport à E2 selon Murk *et al.* (2002)). Ce potentiel estrogénique est calculé par rapport à l'activité estrogénique induite par E2 lors du test YES. Chez le poisson (truite arc en ciel), une concentration d'EE2 de 0,1 ng/L induit l'expression de vitellogénine (Thorpe *et al.*, 2003), des concentrations comprises entre 0,1 et 15 ng/L peuvent affecter la différenciation sexuelle et une concentration de 5 ng/L conduit à une réduction significative de la fécondité (Fent *et al.*, 2006). E1 et E2 provoquent également une induction de la vitellogenèse et des perturbations de la reproduction d'organismes aquatiques à des concentrations de l'ordre du ng/L (Thorpe *et al.*, 2003). Ces effets biologiques sont préoccupants et ont conduit les autorités européennes à proposer des Normes de Qualité Environnementale (NQE) qui pourraient devenir la base d'une réglementation future. Les NQE sont de 0,4 ng/L pour E1 et E2 et de 0,035 ng/L pour EE2. Leur présence dans le milieu aquatique à très faible concentration présente une difficulté analytique majeure. Les techniques analytiques actuelles de routine (chromatographies liquides ou gazeuses couplées à un spectromètre de masse) permettent de mesurer des concentrations de l'ordre de 1 à 10 ng/L, très au-dessus des NQE envisagées. Si les hormones sont présentes en dessous de ces concentrations, elles ne seront pas détectées mais auront tout de même la capacité d'induire une réponse biologique mesurable par le test YES.

I.4.1.2 Occurrence et élimination en petites et moyennes STEU

L'occurrence des estrogènes dans les petites et moyennes STEU est similaire à celle observée au niveau des plus grandes installations (Song *et al.*, 2009; Vymazal *et al.*, 2015). Des concentrations proches de 10 ng/L peuvent être mesurées en sortie de traitement. Le *Tableau I-8* regroupe les données retrouvées dans plusieurs études réalisées sur de petites installations. Il montre que les taux d'élimination d'E1, E2 et EE2 peuvent être très variables selon les études (15 à 100 %). L'élimination des hormones estrogéniques est principalement due à une dégradation au niveau des procédés biologiques (Ternes *et al.*, 1999; Sun *et al.*, 2012) et à une adsorption sur les boues (Qiang *et al.*, 2013). Ces différents travaux montrent que dans certains cas, la concentration en estrogènes peut atteindre des niveaux détectables dans les effluents mais que parfois les limites de quantifications (LQ) sont atteintes. Les LQ sont généralement de l'ordre du ng/L mais la présence d'estrogènes en dessous de ces valeurs est probable. Au regard des valeurs de NQE définies en 2013 pour E1 et E2 (0,4 ng/L) et EE2 (0,035 ng/L), des traitements complémentaires pourraient donc être nécessaires pour éliminer l'activité estrogénique résiduelle.

D'autres perturbateurs endocriniens comme le nonylphénol (NP) ou le Bisphénol A (BPA) ont aussi été l'objet de différents travaux (Papaevangelou *et al.*, 2016; Toro-Vélez *et al.*, 2016). Les taux d'élimination sont variables (50 à 80 %) selon Chen *et al.* (2014). Ces perturbateurs endocriniens ont cependant des potentiels estrogéniques inférieurs d'un facteur 1.10^4 à 1.10^5 à ceux des hormones estrogéniques (Murk *et al.*, 2002).

Tableau I.8: occurrences des hormones cibles en entrée et sortie de petites et moyennes STEU.

Molécules	Informations sur la STEU	Concentration influent (µg/L)	Concentration effluent (µg/L)	Abattement (%)	Références
E1 E2 EE2	Filtre planté de roseaux 100-200 EH République Tchèque	28-58 14-63 3-6	<1 -5,9 <1 <2	>85 >90 >33	(Vymazal <i>et al.</i> , 2015)
E1 E2 EE2	Filtre planté de roseaux à échelle pilote / Japon	1,17-6,18 2,94-4,65 0,94-3,62	0,92-3,60 0,46-2,05 0,60-2,20	15-59 37-86 41-44	(Song <i>et al.</i> , 2009)
E1 E2 EE2	Boue activée (1100 EH) Brésil	- - -	- - -	100 87 94	(Pessoa <i>et al.</i> , 2014)*
E1 E2 EE2	Lagunage (3000 EH) Brésil	- - -	- - -	41 81 99	(Pessoa <i>et al.</i> , 2014)*

* Abattement considéré égal à 100% si concentration finale inférieure aux Limites de Détection (LD) ou Limites de Quantification (LQ)

I.4.1.3 Traitement par photolyse UV et procédé UV/H₂O₂

Les procédés de traitement à base d'UV sont adaptés aux petites et moyennes installations car ils sont fiables et nécessitent peu de surveillance. Dès lors, ils constituent une solution potentielle pour le traitement des estrogènes. Les hormones estrogéniques sont peu sensibles à la photolyse UV. Rosenfeldt *et al.* (2007) ont montré qu'une irradiation UV (lampe BP) seule ne permet pas de réduire l'activité estrogénique issue d'E2 et EE2 même à très forte dose UV (12000 mJ/cm²). Pereira *et al.* (2012) ont observé des taux de dégradation dans une eau de surface proches de 85 % pour E1 (1500 mJ/cm²) et inférieurs à 5 % pour E2 et EE2. La dégradation des hormones dépend non seulement de la dose UV mais aussi de leur concentration initiale (Zhang *et al.*, 2010). La combinaison de l'UV et du peroxyde d'hydrogène augmente drastiquement l'élimination des hormones estrogéniques. Des taux d'abattement supérieurs à 90% sont atteints à 1500 mJ/cm² et 100 mg/L d'H₂O₂ (Pereira *et al.*, 2012). Rosenfeldt *et al.* (2007) ont éliminé plus de 90% de l'activité estrogénique générée par E2 et EE2 dans une eau de surface avec 350 mJ/cm² et 5 mg/L d'H₂O₂. L'étude de Li *et al.* (2013) montre que la dégradation d'EE2 suit une cinétique de pseudo premier ordre dans des eaux artificielles. Ils observent que l'oxydation d'EE2 augmente lorsque la puissance UV et la concentration en H₂O₂ augmentent et lorsque la concentration initiale en EE2 et le pH diminuent. Leur traitement UV, en présence de 5 mg/L d'H₂O₂, d'une eau potable à pH neutre, dont la concentration initiale en EE2 vaut 650 µg/L, permet l'élimination de 90 % d'EE2 en 30 min. Les anions hydrogénocarbonates, sulfates, chlorures et nitrates, présents communément dans l'eau, peuvent ralentir la dégradation d'EE2 à des degrés variables (HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻).

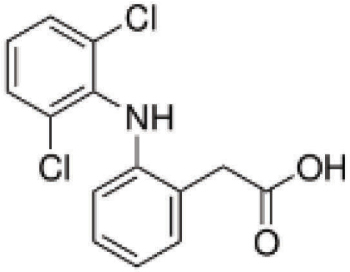
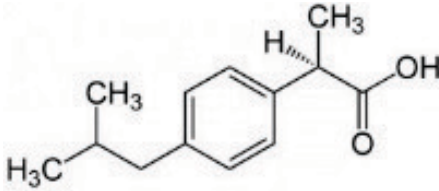
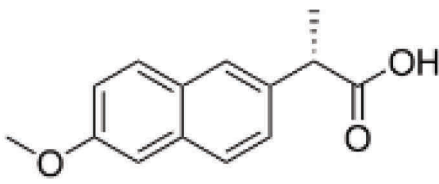
Les études qui s'intéressent à la cinétique de dégradation des estrogènes sont majoritairement réalisées à l'échelle du laboratoire et ne prennent pas en compte les contraintes liées à un réacteur UV commercial (temps de séjour, nombre de lampes UV, variation de la qualité de l'eau). Sur le terrain, il est très complexe de suivre l'efficacité du procédé UV/H₂O₂ sur les estrogènes car leurs occurrences sont variables et leurs concentrations très proches des limites de quantification. Les abattements obtenus à l'échelle du laboratoire sont encourageants mais le rôle de la matrice sur le traitement UV/H₂O₂ et les interactions complexes des estrogènes avec les matrices réelles nécessitent des études complémentaires dans des conditions plus proches de la réalité. En effet, selon les matrices utilisées la dose UV nécessaire pour abattre 90% des molécules initiales peut aller du simple au triple.

I.4.2 Produits pharmaceutiques : diclofénac, ibuprofène et naproxène

I.4.2.1 Description des composés estrogéniques ciblés et impacts potentiels sur les écosystèmes

Dans un second temps, trois autres molécules appartenant à la famille des Anti-Inflammatoires Non Stéroïdiens (AINS) ont été étudiées. Il s'agit du diclofénac, de l'ibuprofène et du naproxène. Ils inhibent notamment la synthèse des prostaglandines, médiateurs de la douleur. Le *Tableau I-9* présente les principales caractéristiques physicochimiques de ces molécules. Les valeurs élevées de leurs coefficients de partage octanol/eau (Log K_{ow}) indiquent une faible solubilité de ces composés dans l'eau. Ces micropolluants sont parmi les anti-inflammatoires les plus consommés au monde et se retrouvent donc très fréquemment en sortie de STEU, à des concentrations généralement proche du µg/L (Lindqvist *et al.*, 2005; Loos *et al.*, 2009; Nakada *et al.*, 2006). Le diclofénac est inclus dans la liste de vigilance européenne depuis 2013. Ses effets écotoxicologiques sur différentes espèces aquatiques ont été mis en évidence, en particulier sa tératogénicité (Chae *et al.*, 2015; Ribeiro *et al.*, 2015, Ferrari *et al.*, 2003; Saravanan *et al.*, 2011). La NQE du diclofénac a été fixée à 100 ng/L. Il fait partie des cinq molécules sentinelles sélectionnées par la Suisse. L'ibuprofène et le naproxène ne sont pas classés comme polluants prioritaires mais sont suspectés d'avoir également des effets néfastes sur les organismes aquatiques. L'ibuprofène est classé dans la liste des médicaments essentiels par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et est donc très largement produit et consommé dans le monde (Heckmann *et al.*, 2007). Or, cette molécule est connue pour interférer avec des enzymes qui contrôlent la régulation de la reproduction chez les vertébrés et les invertébrés (Hayashi *et al.*, 2008). Dès lors, sa présence dans le milieu aquatique peut perturber la reproduction des organismes aquatiques (Han *et al.*, 2010). Le naproxène est suspecté d'avoir une toxicité aigüe sur les organismes aquatiques. Isidori *et al.*, (2005) ont montré que cette anti-inflammatoire présente une toxicité aigüe pour des micro-algues, des crustacées et des rotifères à une concentration de l'ordre du mg/L. Certains des sous-produits de dégradation du naproxène sont plus écotoxiques que la molécule initiale. Il présente également un facteur de risque élevé pour les écosystèmes (Hernando *et al.*, 2006)

Tableau I.9: paramètres physico-chimiques des produits pharmaceutiques ciblés.

Molécule	CAS	Masse molaire (g/mol)	Formule chimique	Structure chimique	Solubilité (mg/L) à 25°C	Log Kow
Diclofénac	15307-86-5	296,2	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂		2,37*	4,51
Ibuprofène	15687-27-1	206,3	C ₁₃ H ₁₈ O ₂		21*	3,97
Naproxène	22204-53-1	230,3	C ₁₄ H ₁₄ O ₃		15,9*	3,18

*pubchem.ncbi.nlm.nih.gov

Martin *et al.* (2012) ont calculé le risque écotoxicologique associé à différentes molécules : s'il est supérieur à 1, la molécule est considérée comme préoccupante. Ils concluent à un risque élevé pour l'ibuprofène, avec un risque écotoxicologique évalué à 3,2 dans l'eau usée traitée. De plus, Cleuvers (2004) a montré qu'un mélange de diclofénac, d'ibuprofène et de naproxène (1 à 320 mg/L) pouvait devenir toxique pour *Daphnia Magna*, même à des concentrations auxquelles peu ou pas de toxicité n'est mesurée lorsque ces petits crustacés planctoniques sont exposés à des solutions monocomposées de ces molécules. Au niveau des STEU, les produits pharmaceutiques sont toujours en mélange. Des effets toxiques synergiques pourraient donc potentiellement se produire même si les molécules sont présentes à de très faibles concentrations.

I.4.2.2 Occurrence et élimination dans les petites et moyennes STEU

L'ibuprofène, le diclofénac et le naproxène sont parmi les produits pharmaceutiques les plus présents en sortie de STEU (concentration de l'ordre du µg/L dans le projet ARMISTIQ). Des concentrations similaires sont retrouvées dans les installations de plus petites tailles : le *Tableau I-10* présente les concentrations mesurées dans les eaux en entrée et en sortie de différentes STEU à filtres plantés de roseaux ou bassins de lagunage. Comme pour les hormones, les abattements de ces molécules sont très variables (40 à 90%). Des concentrations résiduelles de l'ordre du µg/L sont fréquentes. Pour le diclofénac, des concentrations supérieures à la NQE (0,1 µg/L) sont presque systématiquement atteintes.

Tableau I.10: occurrences des produits pharmaceutiques cibles en entrée et sortie de petites et moyennes STEU

Type de station et lieu	Concentration influent (µg/L)	Molécules	Concentration effluent (µg/L)	Abattement	Références
Lit planté de roseaux, Allemagne	5,6 44	Diclofénac Ibuprofène	1,66-2,55 0,2-2,43	55-90% >90%	(Àvila <i>et al.</i> , 2014)
Lit planté de roseaux < 200 EH Espagne	2,73 9,89 7,81	Diclofénac Ibuprofène Naproxène	0,60 5,75 1,37	80 40 >80	(Hijosa-Valsero <i>et al.</i> , 2010)
Lagunage 2500 EH Espagne	0,77 19	Diclofénac Ibuprofène	0,10 0,03	>99 89	(Avila <i>et al.</i> , 2014)
Lit planté de roseaux (pilot scale)	1,14-36,86 10,62-91,99 0,71-8,09	Diclofénac Ibuprofène Naproxène	1,4-73,4 8,35-117,88 0,92-15,65	<30 <30 <30	(Carranza-Diaz <i>et al.</i> , 2014)

I.4.2.3 Traitement par photolyse et procédé UV/ H₂O₂

Le diclofénac est très bien dégradé par photolyse UV : un abattement de près de 80% est atteint dès 300 mJ/cm², il dépasse 90% à partir de 500 mJ/cm² (Lekkerkerker-Teunissen *et al.*, 2012). Par ailleurs, d'après les mêmes auteurs, l'ajout de peroxyde d'hydrogène n'améliore pas l'efficacité de traitement. Cependant, ces résultats sont obtenus pour une concentration initiale en diclofénac élevée (9 mg/L) et dans l'eau distillée sous l'irradiation d'un collimateur UV à faisceau. En conditions réelles, ce même composé nécessite des doses UV plus importantes pour un abattement similaire : Kim *et al.* (2009) obtiennent près de 100% d'abattement à 923 mJ/cm² et n'observent pas non plus d'amélioration sensible par ajout d'H₂O₂. L'ibuprofène et le naproxène sont moins sensibles à la photolyse que le diclofénac d'après leur coefficient d'extinction molaire (Wols et Hofman-Caris, 2012). La dégradation du naproxène atteint 20 % dans l'eau ultrapure à 230 mJ/cm² (Kim et Tanaka, 2009). En conditions réelles (effluent secondaire de STEU), ces mêmes auteurs obtiennent des taux de dégradation du naproxène d'environ 20 % à 923 mJ/cm² mais proches de 100% à 2769 mJ/cm². Dans l'étude de Kwon *et al.* (2015), l'ibuprofène n'est dégradé qu'à 40 % par photolyse (2000 mJ/cm²) dans l'eau ultrapure. Ce taux de dégradation atteint 90 % à seulement 200 mJ/cm² mais en présence de 2 mM d'H₂O₂ (~ 70 mg/L). L'ajout de peroxyde d'hydrogène permet d'atteindre des abattements pouvant dépasser 95 % pour les 3 molécules étudiées selon les conditions expérimentales et la qualité de l'eau (Tableau I.6 page 40). Rozas *et al.*, (2016) ont montré que le traitement d'un mélange de produits pharmaceutiques (diclofénac et carbamazépine) et de pesticide (atrazine) par un procédé UV/H₂O₂ (10 mg/L d'H₂O₂) pouvait conduire à la formation de sous-produits toxiques (toxicité mise en évidence par le test *Daphnia Magna*) selon la dose UV appliquée. A faible dose (300 mJ/cm²), la toxicité augmente puis diminue par la suite à partir de 900 mJ/cm². Les sous-produits formés sont donc eux-mêmes en partie dégradés lorsque la dose UV appliquée est suffisante.

L'ensemble de ces études montrent que les taux d'abattement des produits pharmaceutiques cibles sont très liés aux paramètres expérimentaux choisis. Entre les études de laboratoires et les études sur le terrain, la dose UV nécessaire pour atteindre le même taux d'abattement peut doubler. Dans la perspective d'adapter le traitement pour des petites STEU, la dose UV et la concentration en oxydant doivent être optimisées pour limiter les coûts

I.5 Bilan et Perspectives

La diminution des ressources en eau amène à explorer des technologies permettant de réutiliser les eaux usées pour des usages tels que l'irrigation, la recharge de nappes phréatiques ou à destination des industries. Ces perspectives impliquent de produire des eaux de hautes qualités biologiques et chimiques. La technologie UV et le procédé UV/H₂O₂ suscitent un intérêt particulier car ils permettent une désinfection des eaux usées traitées ainsi que l'élimination d'un large spectre de micropolluants organiques, potentiellement néfastes pour les écosystèmes ou la santé humaine. Cette technologie est d'ores et déjà en place dans plusieurs STEU de grandes tailles (Canada, USA, Pays bas...) mais aucune étude ne s'est intéressée à l'adaptation de ce traitement pour des STEU de plus petites tailles (< 10 000 EH). Pourtant elles constituent une part importante des installations (près de 90% en France, 50 % en Suisse) et sont autant de points d'entrée potentiels de pollutions chimiques et biologiques dans le milieu naturel. Dès lors, cette étude se donne comme objectif principal de démontrer la pertinence technique et économique de systèmes de traitement complémentaires en sortie de petites ou moyennes STEU et se concentre sur l'efficacité de désinfection et d'élimination des micropolluants. Pour chacune de ces applications, l'accent est mis sur les améliorations à apporter en vue d'aboutir à un traitement avec un rapport efficacité/ coût optimal.

Dans le cas de la désinfection, il s'agit d'une part d'évaluer l'efficacité du procédé UV/H₂O₂ par rapport à l'UV seul, en utilisant les bioindicateurs conventionnels (bactéries indicatrices de contamination fécale) mais aussi de montrer la nécessité d'utiliser de nouvelles méthodes de suivi. En effet, les techniques de culture bactériennes actuelles ne permettent pas de différencier les bactéries mortes des bactéries vivantes. Dans le cas de la réutilisation des eaux usées traitées, il est important de limiter toute possibilité de réparation bactérienne. Ces éléments sont traités dans le chapitre III.

Concernant le traitement des micropolluants, la photolyse UV et le procédé UV/H₂O₂ sont évalués sur des micropolluants réfractaires d'intérêts sélectionnés au regard de leur occurrence et de leur toxicité. La littérature scientifique recèle de nombreuses études sur l'abattement de micropolluants en système monocomposé dans des conditions très contrôlées qui ne reflètent pas toujours la réalité. Dès lors il est intéressant de multiplier les expérimentations sur des mélanges de micropolluants dans des matrices complexes et contenant différentes concentrations en matière organique (eau potable ou eau usée). Les résultats seront exposés dans le chapitre IV.

Pour mener à bien ces études, il est nécessaire de trouver un compromis entre les études réalisées à l'échelle du laboratoire et celles réalisées *in situ*. Dans le premier cas, les conditions d'étude très contrôlées sont trop éloignées de la réalité et peuvent générer des données difficiles à extrapoler à une plus grande échelle. Au contraire, les études sur sites sont difficiles à maîtriser du fait des nombreux paramètres qui entrent en jeu (concentration en micropolluants, débit, température, météorologie...) et de la difficulté d'analyser les échantillons. Ceci a conduit au développement d'un pilote de taille intermédiaire capable de traiter des débits et des matrices réalistes tout en permettant de contrôler la dose UV, la concentration en polluant, la concentration en oxydant ou encore la température. Ce pilote est décrit dans le chapitre II.

L'ensemble des résultats obtenus lors de ces études permettront de dimensionner un système de traitement UV/H₂O₂ à taille réelle qui pourra être suivi sur plusieurs mois en

conditions réelles. La mise en place d'un prototype sur une petite STEU et l'évaluation d'efficacité fera l'objet du chapitre V.