
Evaluation du traitement UV/H₂O₂ pour l'élimination des micropolluants.

IV.1 Introduction

Les progrès récents en matière de chimie analytique ont conduit à identifier de nombreux micropolluants dans les effluents de STEU. Ces derniers sont issus principalement des activités agricoles, urbaines ou industrielles et sont peu ou pas traités. Le procédé d'oxydation avancée basé sur la combinaison du rayonnement UV et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est présenté comme une solution prometteuse pour le traitement d'un grand nombre de ces micropolluants (Wols *et al.*, 2013). Des études antérieures ont mis en avant la possibilité de traiter les eaux issues des STEU à un coût abordable (Besnault *et al.*, 2014 ; De la Cruz *et al.*, 2013). Néanmoins, la possibilité d'adapter le traitement pour de petites ou moyennes installations < 10000 EH n'a pas fait l'objet d'étude approfondie tant au point de vue technique qu'économique.

Ainsi, cette étude a pour but principal de comparer l'efficacité du traitement UV/ H_2O_2 par rapport au traitement UV pour éliminer les hormones estrogéniques E1, E2, et EE2 en raison de leur occurrence ou de leur impact potentiel sur les écosystèmes aquatiques. L'efficacité des traitements est évaluée par un suivi chimique et biologique afin de vérifier qu'ils ne conduisent pas à la formation de sous-produits toxiques ou estrogéniques. Dans un premier temps, l'influence de la qualité de l'eau et celle de la dose en oxydant sont étudiées. Par la suite, les paramètres nécessaires à l'élimination des estrogènes à un coût abordable pour les petites et moyennes STEU sont identifiés pour deux concentrations en H_2O_2 (30 et 50 mg/L). Enfin, le procédé UV/ H_2O_2 est comparé au traitement UV/persulfate sur les hormones étudiées et également évalué pour éliminer trois produits pharmaceutiques (diclofénac, naproxène et ibuprofène).

IV.2 Comparaison des traitements UV et UV/ H_2O_2

Des expériences préliminaires ont été conduites pour répondre à deux objectifs principaux :

- Evaluer et valider le pilote de laboratoire sur différentes qualités d'eaux. En effet, la qualité de l'eau (transmittance, contenu en matière organique, concentrations en micropolluants...) en sortie de STEU peut varier sensiblement sur un site donné, en fonction de la météo ou de la saison, ainsi que d'une installation à une autre. Deux matrices différentes ont donc été étudiées pour vérifier l'impact de la qualité de l'eau sur l'efficacité du traitement. L'eau du réseau a été choisie comme matrice contenant peu de matière organique et présentant une très bonne transmittance à la longueur d'onde de 253,7 nm ($T = 97\%$). Les résultats sont comparés à ceux obtenus dans une eau usée traitée prélevée à la STEU de la Feysine ($T = 55-70\%$).

Evaluer l'efficacité des traitements UV et UV/ H_2O_2 sur un mélange d'hormones (E1, E2 et EE2) en conditions proches de la réalité pour déterminer les doses UV et les concentrations en H_2O_2 optimales. L'objectif de traitement est fixé à 80 % d'abattement des molécules initiales. Il se base sur la nouvelle loi sur l'eau Suisse (OEaux, 814.201) qui impose 80 % d'abattement sur cinq molécules sentinelles. Les concentrations en oxydant testées sont 10, 40 et 90 mg/L.

La photolyse UV est tout d'abord évaluée dans les deux matrices étudiées et comparée ensuite au traitement UV/H₂O₂. Les constantes et les taux de dégradation sont déterminés selon la méthodologie expliquée dans II.3.2.

IV.2.1 Effets des matrices et de la concentration en H₂O₂

IV.2.1.1 Traitement d'E1, E2 et EE2 par UV

IV.2.1.1.1 Cinétique de dégradation

Les cinétiques de dégradation sont réalisées dans le pilote en laboratoire selon la méthode décrite dans II.3.1. Il a été choisi dès le départ d'utiliser la dose UV calculée à partir du logiciel UVCalc2 (Bolton photosciences) afin de prendre en compte la transmittance de l'eau et le débit de circulation dans le pilote. Le fait d'être en mode 2 (circuit fermé) implique que le volume de solution traitée a aussi une incidence sur la dose appliquée à l'eau. Dans le cadre de cette expérience, le volume traité est fixé à 50 L et le débit à 40 L/min, correspondant à un temps de séjour d' 1,7 secondes par cycle. A titre d'exemple, la *Figure IV.1* montre les cinétiques de dégradation obtenues pour E1 dans l'eau du réseau (ER) et l'eau de STEU (ET B). A partir des équations de droite obtenues, il est possible de déterminer la constante de dégradation k pour chaque hormone ainsi que la dose UV correspondant à 80 % d'abattement.

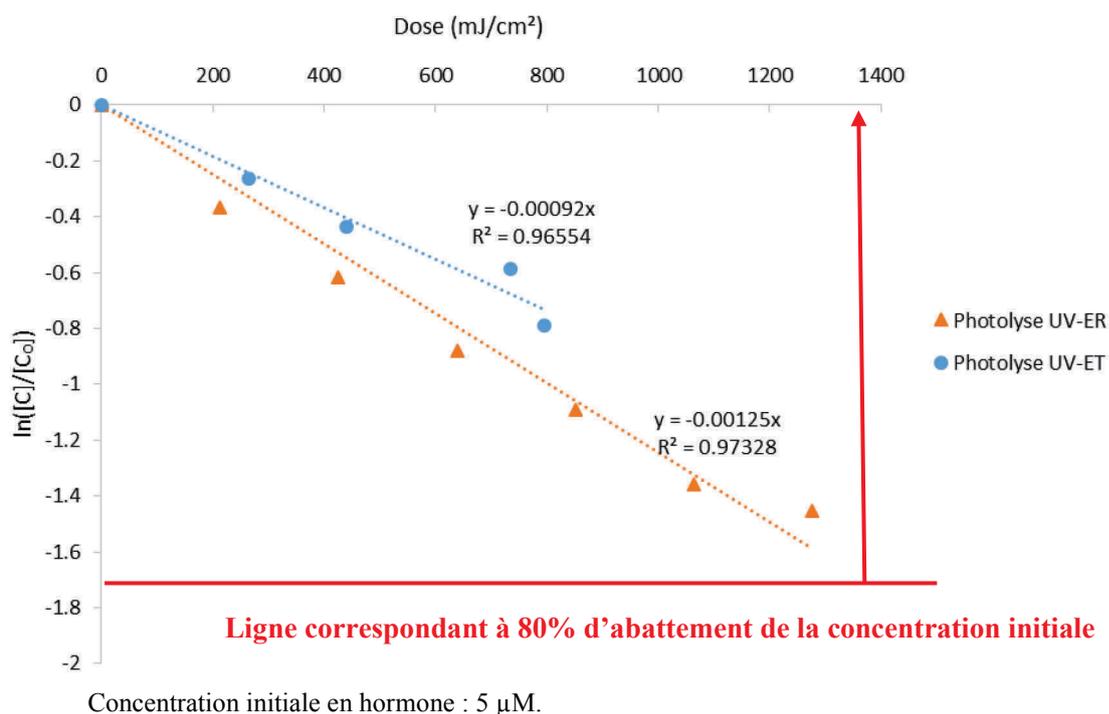
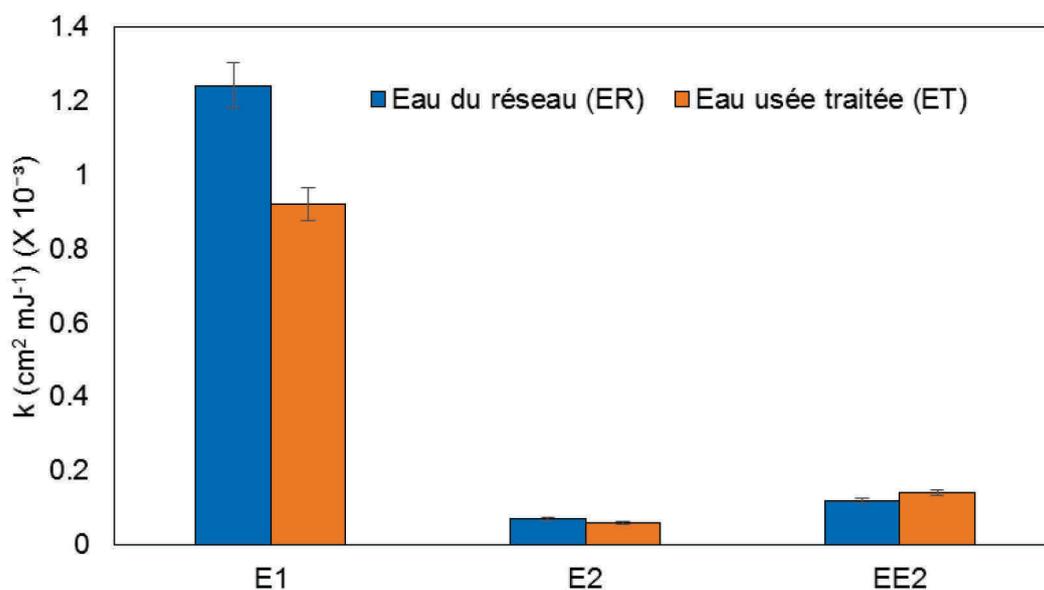


Figure IV.1 : cinétiques de pseudo ordre 1 obtenues pour l'Estrone (E1) après traitement par photolyse UV dans l'eau du réseau (photolyse UV-ER) et l'eau usée traitée B (photolyse UV-ET).

Les cinétiques obtenues sont toutes du pseudo premier ordre. L'ensemble des constantes de dégradation est présenté *Figure IV.2*. Le traitement UV dégrade plus rapidement E1 qu'E2 et

EE2 dans les deux matrices étudiées. Les constantes de dégradation d'E2 et EE2 dans l'eau du réseau sont respectivement 18 et 10 fois plus faibles que celle d'E1. Dans l'eau usée traitée, les rapports sont du même ordre de grandeur (15 et 9 fois plus faibles pour E2 et EE2). Les constantes de dégradation des hormones estrogéniques sont du même ordre de grandeur dans l'eau du réseau et l'eau usée traitée. La matrice (matière organique, matière en suspension solide ou dissoute) semble ne pas avoir d'influence sur les constantes de dégradation d'E2 (0,06 dans ER et 0,07 dans ET) et EE2 (0,12 dans ER et 0,14 dans ET) qui restent très faibles. En revanche, la constante de dégradation d'E1 est 35 % plus faible dans l'eau usée traitée. L'obtention d'une constante de dégradation plus rapide pour E1 par rapport à E2 et EE2 résulte de sa capacité à mieux absorber les photons émis à la longueur d'onde de 253,7 nm par rapport aux deux autres hormones. En effet, E1 présente un fort rendement quantique comparé à E2 et EE2 : Pereira *et al.* (2012) ont mesuré des rendements quantiques de 5,45, 0,06 et 0,09 pour E1, E2 et EE2, respectivement.

La diminution de la constante de dégradation de E1 dans ET par rapport à ER peut s'expliquer par la transmittance plus faible de l'eau usée traitée. Étant donné qu'E1 absorbe plus fortement les UV que E2 et EE2, sa dégradation sera beaucoup plus impactée dans la matrice ET. En effet, la matière organique présente va agir comme un filtre UV et diminuer l'efficacité du traitement. Cette observation est en contradiction avec celle de Peireira *et al.* (2012) qui observe une meilleure dégradation d'E1 dans une matrice complexe (eau de surface) par rapport à une eau ultra pure. Ils expliquent ce résultat par un phénomène de photolyse indirecte qui peut se produire dans des matrices complexes. En effet, le rayonnement UV peut conduire à la formation de radicaux libres oxydants lors de l'exposition de certaines molécules (nitrates, acides humique) présentes dans des matrices complexes comme l'eau usée traitée. Même si l'eau usée traitée utilisée dans la présente étude (ET A) contient des nitrates (*Tableau II.6*) connus pour être des précurseurs de radicaux hydroxyles (Brezonik and Fulkerson-Brekken, 1998; Park *et al.*, 2014), elle ne contient probablement pas assez de précurseurs de radicaux hydroxyles pour compenser la faible transmittance de l'eau. Toutefois, dans la présente étude, le protocole mis en place ne permet pas de faire la part entre photolyse directe et photolyse indirecte.



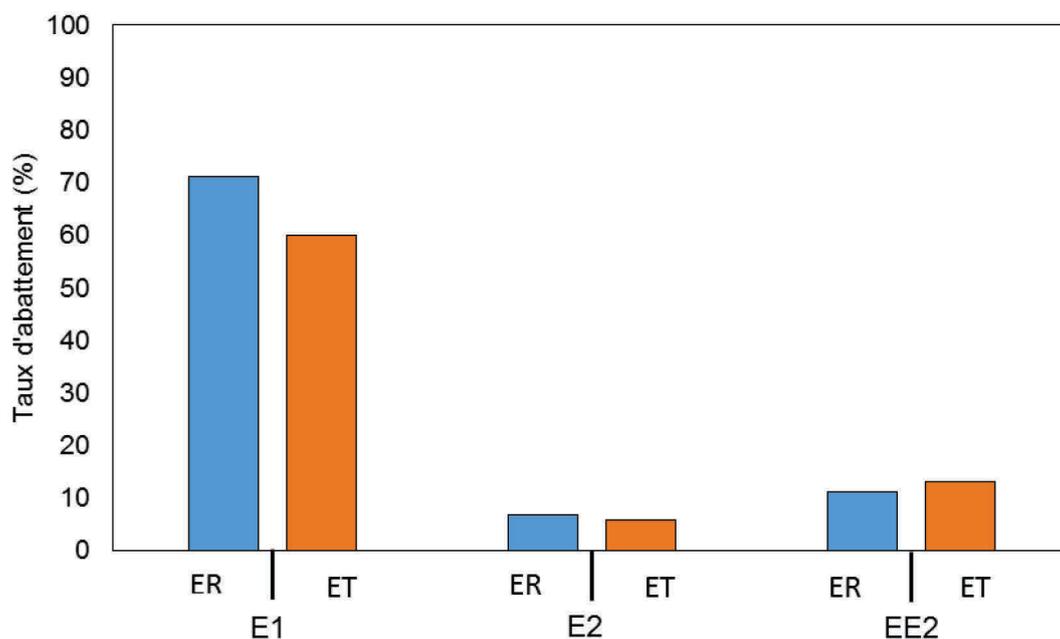
La barre d'erreur représente l'intervalle de confiance à 95%.

Concentration initiale de chaque hormone : $[E1]_0 = [E2]_0 = [EE2]_0 = 5 \mu\text{M}$.

Figure IV.2 : constantes de dégradation obtenues lors du traitement UV d'un mélange d'hormones E1, E2 et EE2 dans l'eau du réseau (ER) ou l'eau usée traitée (ET)

IV.2.1.1.2 Taux d'abattement à 1000 mJ/cm^2

A partir des équations de droites représentatives des cinétiques de dégradation de chaque hormone, il est possible de calculer le pourcentage d'abattement pour une dose donnée. Une dose de 1000 mJ/cm^2 est utilisée pour comparer les différents traitements car selon Rosenfeldt et al (2004), il s'agit d'une dose UV maximale pertinente pour le traitement de l'eau. Au-delà, les coûts techniques et énergétiques sont trop importants. D'après la *Figure IV.3*, cette dose ne permet d'éliminer que 70 % d'E1 dans l'eau du réseau et 60 % dans l'eau usée traitée. Les hormones E2 et EE2 sont à peine dégradées dans les deux matrices étudiées (< 7% and <13%, respectivement). L'efficacité de la photolyse UV est donc limitée pour l'élimination des composés estrogéniques ciblés.



Concentration initiale de chaque hormone : $[E1]_0 = [E2]_0 = [EE2]_0 = 5 \mu\text{M}$.
 Dose UV = 1000 mJ/cm^2

Figure IV.3 : taux d'abattement des hormones E1, E2 et EE2 dans l'eau du réseau (ER) ou l'eau usée traitée (ET) après traitement UV

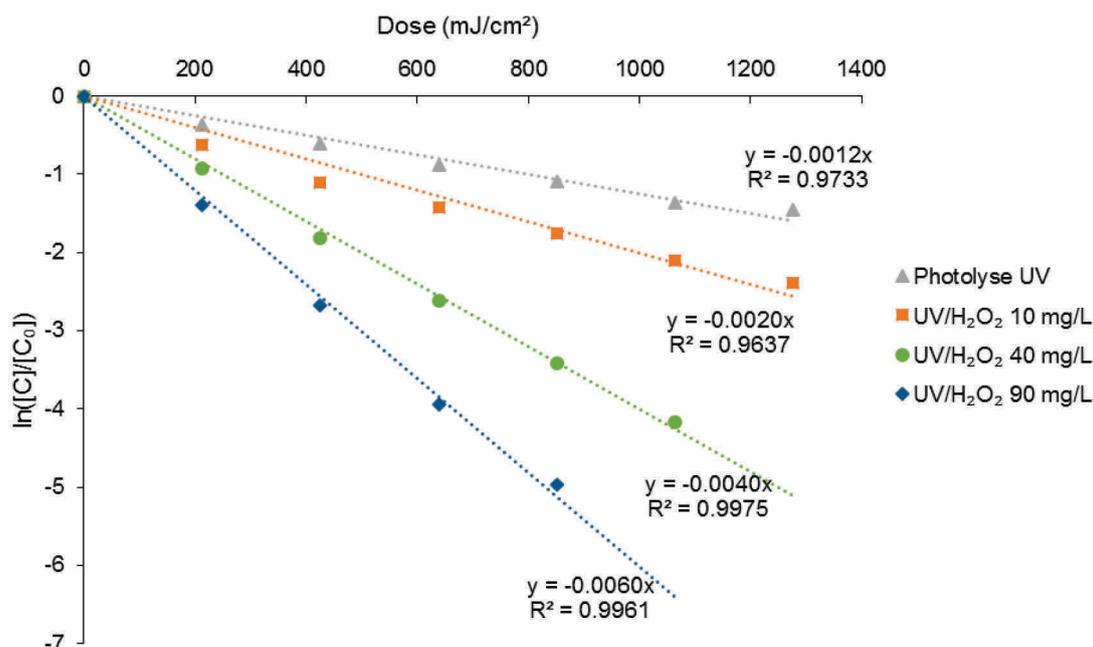
D'après la nouvelle loi Suisse (OEaux, 814.201), au moins 80% des 5 composés sentinelles (I.1.3.6 page 23) doivent être dégradés en STEU avant rejet des effluents vers le milieu récepteur. En extrapolant cet objectif aux estrogènes, il faudrait, pour dégrader 80% d'E1 dans l'eau usée traitée, appliquer une dose d'environ 1800 mJ/cm^2 . Cet objectif est possible mais l'émission d'une forte dose UV est économiquement incompatible avec une utilisation en petites STEU. D'autre part, la dégradation d'E2 et d'EE2 par photolyse est si faible que des doses UV irréalistes devraient être appliquées pour atteindre l'objectif de traitement. Ces résultats permettent de conclure que la photolyse UV n'est pas efficace pour éliminer les estrogènes des eaux usées traitées à des doses UV pertinentes. Dès lors, l'attention s'est portée sur le traitement UV/H₂O₂

IV.2.1.2 Traitement d'E1, E2 et EE2 par UV/H₂O₂

Le traitement UV/H₂O₂ est évalué pour 3 doses différentes d'oxydant (10, 40 et 90 mg/L). Le choix de ces doses est basé sur la littérature scientifique et prend en compte le coût de l'oxydant pour une application future à échelle réelle.

IV.2.1.2.1 Cinétique de dégradation

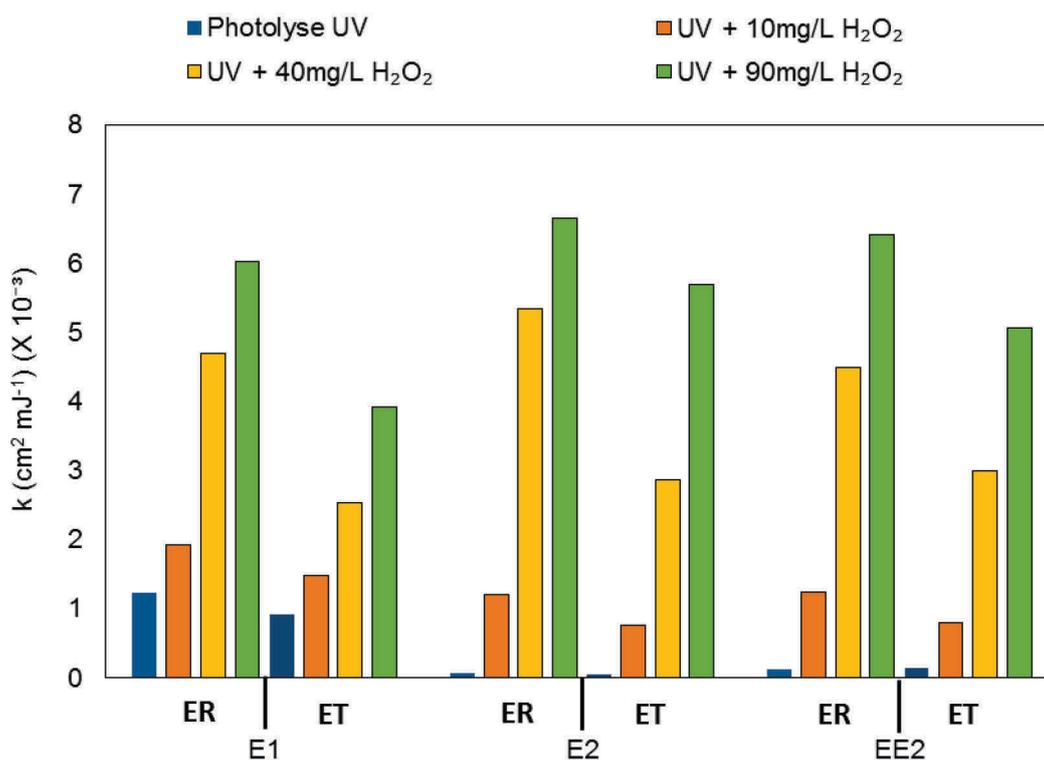
De la même manière que pour la photolyse UV, les équations des droites issues des cinétiques réalisées après traitement UV/H₂O₂ permettent de déterminer les constantes de dégradation des différentes hormones aux trois doses d'H₂O₂ étudiées (10, 40 et 90 mg/L). La *Figure IV.4* montre les résultats obtenus pour E1 dans ER en comparaison avec le traitement UV seul. La même démarche est réalisée pour les autres hormones (E2 et EE2) et dans les deux matrices étudiées (ER et ET).



Concentration initiale [E1]₀ = 5 μM.

Figure IV.4 : cinétiques de dégradation d'E1 après traitement UV seul ou en combinaison avec différentes dose d'H₂O₂ dans ER

La *Figure IV.5* regroupe toutes les constantes de dégradation calculées après traitement UV/H₂O₂ dans ER et ET et les compare au traitement UV. Les constantes de dégradation sont toutes plus élevées après traitement UV/H₂O₂ qu'après traitement UV. La dégradation d'E2 dans l'eau du réseau est par exemple 95 fois plus rapide après traitement UV + H₂O₂ à 90 mg/L qu'après simple traitement UV. De plus, le traitement est plus efficace lorsque la concentration en oxydant augmente. Le traitement le plus efficace est observé avec 90 mg/l d'H₂O₂ pour l'ensemble des hormones. L'effet de la concentration en H₂O₂ est également montré dans d'autres études (Hansen et Andersen, 2012; Ma *et al.*, 2015).



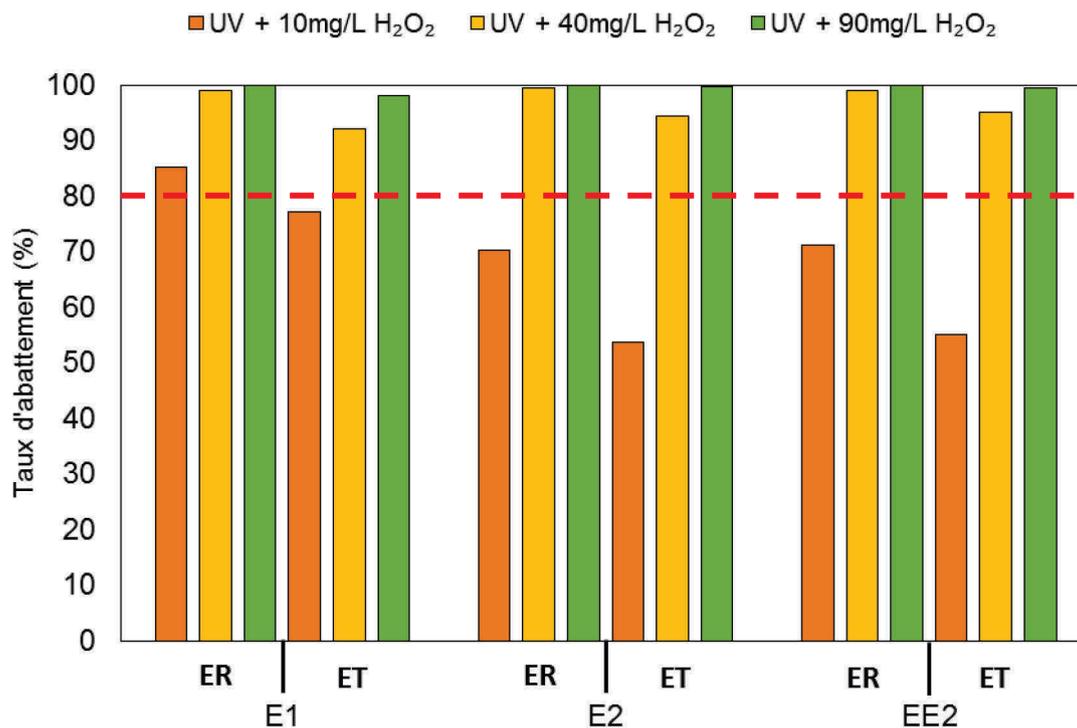
$[E1]_0 = [E2]_0 = [EE2]_0 = 5 \mu\text{M}$.

Figure IV.5 : effet de la concentration en H₂O₂ sur les constantes de dégradation de 3 hormones en mélange dans l'eau du réseau (ER) ou l'eau usée traitée (ET).

Le traitement UV/H₂O₂ est sensiblement altéré par la qualité de la matrice, pour les trois molécules ciblées. Toutes les constantes de dégradation observées dans l'eau usée traitée sont plus faibles que celles obtenues dans l'eau du réseau (20% à 50%). Cette différence est due à la présence de matière organique qui peut agir comme un filtre UV et limiter ainsi l'exposition du peroxyde d'hydrogène au rayonnement UV avec pour conséquence une plus faible formation de radicaux hydroxyles (Olmez-Hanci *et al.*, 2014). D'autre part, les radicaux hydroxyles formés peuvent réagir avec d'autres molécules ou ions présents dans les matrices complexes. Les réactions avec les hormones cibles seront par conséquent moins fréquentes d'où un ralentissement de leur dégradation. Certains inhibiteurs de radicaux sont déjà connus. Il s'agit principalement des ions chlorures (Cl⁻), hydrogénocarbonates (HCO₃⁻) et sulfates (SO₄²⁻) (Ijpelaar *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2013). Ces ions n'ont pas été recherchés spécifiquement dans ET A ni ER.

IV.2.1.2.2 Taux d'abattement à 1000 mJ/cm²

Les résultats présentés dans la Figure IV.6 indiquent que l'augmentation de la concentration en H₂O₂ améliore fortement les taux de dégradation des hormones. Une concentration en oxydant de 10 mg/L ne permet d'atteindre l'objectif de 80 % d'abattement que pour E1. Les deux autres traitements (UV + 40 mg/L d'H₂O₂ et UV + 90 mg/L d'H₂O₂) sont efficaces sur toutes les hormones. Une concentration de 40 mg/L d'H₂O₂ permet d'éliminer plus de 90% de l'ensemble des composés ciblés couplée à une dose de 1000 mJ/cm² dans les deux matrices. En doublant la concentration en oxydant, le gain d'abattement est minime (< 1%).



$E1]_0 = [E2]_0 = [EE2]_0 = 5 \mu\text{M}$.

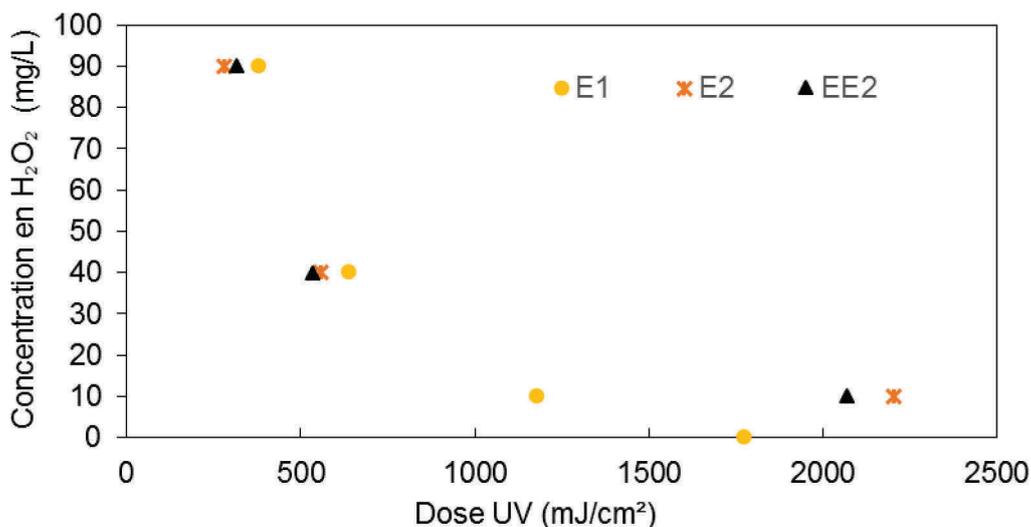
Dose UV = 1000 mJ/cm²

Figure IV.6 : taux d'abattement des hormones E1, E2 et EE2 en mélange dans l'eau du réseau (ER) ou l'eau usée traitée (ET) après traitement UV/H₂O₂

Lors de leurs expérimentations (lampes UV MP), Hansen et Andersen (2012) ont mis en évidence une augmentation des taux de dégradation des micropolluants suivis (dont E1, E2 et EE2) après l'ajout d'une plus forte concentration en H₂O₂ (10, 30, 60 et 100 mg/L). Cependant, à partir d'une concentration de 100 mg/L, ils observent une baisse d'efficacité de la dégradation. Un phénomène similaire a été signalé pour d'autres micropolluants comme les produits pharmaceutiques (Rosario-Ortiz *et al.*, 2010). En effet, plus la concentration en oxydant est importante dans le réacteur UV, plus la quantité de radicaux formés est élevée et plus la dégradation des molécules estrogéniques sera aisée. Cependant, à partir d'une certaine concentration, l'H₂O₂ lui-même peut agir comme un inhibiteur de radicaux OH• en formant le radical HO₂•, moins réactif que le radical hydroxyle, ce qui explique la diminution de l'efficacité du traitement. Cette tendance est observée dans la présente étude mais l'utilisation de doses en oxydant plus élevées serait nécessaire pour le confirmer ici.

En présentant graphiquement les concentrations en H₂O₂ nécessaires pour éliminer 80% des estrogènes dans l'eau usée traitée en fonction des doses UV (Figure IV.7), il est possible d'observer qu'en dessous d'une concentration en oxydant de 20 mg/L, les doses UV requises dans les conditions de cette étude sont trop importantes (> 1000 mJ/cm²) et non viables économiquement pour une utilisation dans les petites STEU. A l'inverse, de trop fortes concentrations en H₂O₂ (> 50 mg/L) vont devenir très coûteuses et ne compenseront pas le gain énergétique. Sachant que le coût du peroxyde d'hydrogène est l'un des facteurs limitant du

procédé UV/H₂O₂, sa concentration doit donc être optimisée au maximum en fonction de la qualité de l'eau et des objectifs de traitement.



$$[E1]_0 = [E2]_0 = [EE2]_0 = 5 \mu\text{M}$$

Figure IV.7 : effet de la dose UV sur la concentration nécessaire en H₂O₂ sur pour éliminer au moins 80 % des molécules estrogéniques dans ET

IV.2.1.2.3 Consommation de l'oxydant

Le *Tableau IV.1* présente la consommation d'H₂O₂ mesurée dans chaque matrice après les différents traitements. La mesure est réalisée en fin de traitement ce qui correspond à une dose UV accumulée d'environ 1000 mJ/cm². Entre 20 % et 40 % de l'oxydant est utilisé selon la matrice. La consommation en oxydant est près de deux fois plus importante dans l'eau usée traitée que dans l'eau du réseau. Cette observation peut probablement s'expliquer par la présence de matière organique qui réagit avec H₂O₂ (Michael-Kordatou *et al.*, 2015). Pour vérifier cela, l'oxydant et la matrice seule (eau usée traitée) ont été mis en contact dans le pilote pendant 60 minutes pour déterminer la part de réaction avec la matière organique. Environ 15% de l'H₂O₂ a été consommé ce qui confirme qu'une partie de l'oxydant réagit avec la matière organique. La consommation d'H₂O₂ dans l'étude de De la Cruz *et al.*(2012) atteint également 40 % en conditions réelles (UV + 30 mg/L d'H₂O₂ ; 39 W/m² et 2 m³/h) dans une eau usée traitée. C'est donc plus de la moitié de la quantité initiale d'oxydant qui est rejetée dans les eaux traitées. Néanmoins, la neutralisation du peroxyde d'hydrogène résiduel ne semble pas nécessaire, non seulement parce que l'effet de dilution dans le milieu est important mais aussi parce que le peroxyde d'hydrogène a la capacité de se décomposer en eau et oxygène. Ces résultats montrent que l'excès en oxydant est nécessaire pour obtenir des taux de dégradation satisfaisants.

L'optimisation du procédé doit être prise en compte pour transposer le traitement à grande échelle. En effet, en améliorant l'efficacité des lampes, l'hydraulique du réacteur et la distance entre les lampes, il est possible d'améliorer le taux d'activation du peroxyde d'hydrogène et ainsi de produire une plus grande quantité de radicaux hydroxyles pour une même concentration initiale. En revanche, lorsqu'un pilote à échelle réelle est considéré, le temps de séjour

(généralement de quelques secondes) est un facteur limitant pour activer l'oxydant. D'autre part, pour des raisons économiques, le temps de séjour ne peut pas être compensé par une forte dose UV. Au-delà d'une dose de 1000 mJ/cm², le nombre de lampes nécessaires devient très important pour traiter de petits volumes et implique des coûts d'investissement et d'entretien difficilement compatibles avec les petites STEU. Il devient alors plus intéressant d'ajouter l'oxydant en excès. Ces différents points doivent être considérés dans l'étude économique afin de tendre vers un ratio coût/efficacité optimal.

Tableau IV.1 : taux de consommation du peroxyde d'hydrogène lors des expérimentations préliminaires sur le pilote.

[H ₂ O ₂] initiale en mg/L	10	40	90
H ₂ O ₂ consommé dans ER (%)	20±2	20±3	16±2
H ₂ O ₂ consommé dans ET (%)	39±3	30±1	30±1

IV.2.1.3 Bilan

Le *Figure IV.3* compare les résultats obtenus dans la présente étude (traitement UV ou UV/H₂O₂) à d'autres travaux ciblant la dégradation des hormones estrogéniques dans différentes matrices mais à des concentrations proches du mg/L. Les taux de dégradation obtenus sont rapportés. Seules les études présentant des paramètres expérimentaux similaires à la présente étude (concentration en hormones et dose UV) ont été sélectionnées pour permettre de comparer l'efficacité des traitements (taux de dégradation des hormones E1, E2 et EE2) appliqués en fonction des doses UV, des concentrations en oxydant et des matrices utilisées.

IV.2.1.3.1 Photolyse UV

Concernant la photolyse UV, le taux de dégradation d'E1 est toujours supérieur à celui d'E2 et EE2 après traitement UV, du fait de sa meilleure capacité à absorber les photons à 254 nm que les autres hormones. Selon les études, les conditions expérimentales varient, notamment la matrice, les concentrations initiales en hormones et le fait d'être en mélange ou en mono-composé (*Tableau IV.2*). Les meilleurs taux de dégradation sont obtenus dans des solutions à forte transmittance (eau déminéralisée) ne contenant qu'une seule hormone et à faible concentration (de l'ordre du µg/L) (Zhang *et al.*, 2010). En effet, un mélange d'hormones à fortes concentrations présente un nombre de molécules très important à une dose UV donnée et pour un même volume. Le rapport photons émis/nombre de molécules cibles va être faible comparé à celui d'une solution d'une seule hormone peu concentrée. Pereira *et al.* (2012) ont mené des travaux similaires avec une solution composée de 8 hormones (dont E1, E2 et EE2) dans une eau de surface. Ils obtiennent des taux d'abattement proches de ceux obtenus dans la présente étude, même s'ils utilisent une matrice contenant peu de matière organique par rapport à l'eau de STEU. Le fait d'utiliser 8 hormones en mélange à des concentrations de l'ordre du mg/L influe

probablement sur l'efficacité de traitement UV. Il est important de noter que la plupart des études présentées sont réalisées dans des conditions expérimentales éloignées de la réalité, à savoir des appareils UV à faisceau collimaté et des matrices contenant peu ou pas de matière organique. A l'inverse, la présente étude permet de déterminer l'efficacité des différents traitements dans des conditions de débit, de qualité d'eau et de dose UV proche de la réalité.

Tableau IV.2 : abatements des hormones estrogéniques (concentration initiale de l'ordre du µg/L au mg/L) dans différentes matrices après traitement UV ou UV/H₂O₂ : comparaison des résultats obtenus avec ceux de la bibliographie.

Matrice	[estrogènes]	Traitement UV (254 nm)	Photolyse UV dégradation (%)	UV/ H ₂ O ₂ dégradation (%)	Références
ER	E1=E2=1,3mg/L EE2= 1,5 mg/L en mélange	55 W 1000 mJ/cm ²	E1 (70%)>EE2 (13%) >E2 (7%)	[H ₂ O ₂]= 40 mg/L E1 = E2 =EE2 ≈ 99%	Cette étude
ER	E1=E2=EE2=50 µg/L En mélange	50 minutes 350 µW/cm ²	E1 (97%)>EE2 (32%) >E2 (28,2%)	[H ₂ O ₂]= 10 mg/L EE2 (100%)	Ma <i>et al.</i> (2015)
ET	E1=E2=1,3mg/L EE2= 1,5 mg/L en mélange	55 W 1000 mJ/cm ²	E1 (60%)>EE2 (13%) >E2 (6%)	[H ₂ O ₂]= 40 mg/L E1 = E2 =EE2 > 90%	Cette étude
ET	EE2 = 100 µg/L	11 W 15min	EE2 (≈20 %)	[H ₂ O ₂]= 10 mg/L EE2 (100%)	Frontistis <i>et al.</i> (2015)
ES	E1= E2= 1 mg/L en mélange	1500 mJ/cm ²	E1 (82%)>E2 (6%) > EE2 (1%) *	[H ₂ O ₂]= 100 mg/L E1 (86%)>E2 (75%) = EE2 (75%) *	Peirera <i>et al.</i> (2012)
ED	E1=E2= 3mg/L Mono-composé	30 W 60 min	E1 (93%)>E2 (60%)	- -	Liu and Liu (2004)
ED	E1= E2= 1 mg/L en mélange	- 1500 mJ/cm ²	E1 (76%) > E2 (7%) > EE2 (4%) *	[H ₂ O ₂]= 40 mg/L E1 (85%) >E2 (14%)>E2 (10%)*	Peirera <i>et al.</i> (2012)
ED	E1=E2=EE2=50 µg/L en mélange	- 1050 mJ/cm ² *	-	[H ₂ O ₂]= 10 mg/L EE2 (100%)	Ma <i>et al.</i> (2015)
EU	EE2 = 2 mg/L	30 W 960 mJ/cm ² *	EE2 ≈90%*	[H ₂ O ₂]= 5 mg/L EE2 ≈99%	Zhang <i>et al.</i> (2010)
EU	E1=E2=EE2=50 µg/L en mélange	1050 mJ/cm ² *	E1 (97%) > E2 (32%) ≈ EE2 (28.2%)	[H ₂ O ₂]= 15 mg/L E1 (99.7%)>EE2 (78%)>E2 (76%)	Ma <i>et al.</i> (2015)

* Calculé à partir des données disponibles dans l'étude. ER : eau du réseau ; ET : eau usée traitée ; ES : eau de surface ; ED : eau déminéralisée ; EU : eau ultrapure.

IV.2.1.3.2 Traitement UV/H₂O₂

Le traitement UV/H₂O₂ est efficace dans l'ensemble des études présentées dans le *Tableau* IV.2. Des concentrations en H₂O₂, comprises entre 5 et 100 mg/L, permettent généralement d'atteindre des taux de dégradation supérieurs à 80 %. Comme cela a été observé dans la présente étude, les meilleurs taux d'abattement sont obtenus dans les matrices contenant peu ou pas de matière organique et sur des mélanges d'hormones en mono-composé. En effet, la présence d'inhibiteurs de radicaux hydroxyles, associée à la réaction probable d'une partie d'H₂O₂ avec la matière organique, diminue l'efficacité du traitement dans les matrices complexes. De plus, les molécules elles-mêmes peuvent agir comme un filtre UV (Zhang *et al.*, 2010).

L'optimisation de la concentration en H₂O₂ est primordiale pour limiter les coûts de traitement. Au regard des expériences précédentes réalisées sur l'eau de la STEU de la Feyssine, des concentrations de l'ordre de 50 mg/L semblent optimales. Dès lors, pour garantir un objectif d'abattement des molécules cibles d'au moins 80%, deux doses d'H₂O₂ (30 et 50 mg/L) ont été sélectionnées pour étudier à la fois l'abattement des estrogènes mais également l'abattement de l'activité estrogénique dans les eaux usées traitées. Pour cela, le test YES sera utilisé. L'association du test YES et du test *V. fischeri* aura également pour objectif de mettre en évidence l'éventuelle formation de sous-produits estrogéniques ou toxiques. L'efficacité des deux traitements UV/H₂O₂ est comparée à la photolyse UV seule.

IV.2.2 Evaluation de l'efficacité des traitements UV ou UV/H₂O₂ par suivi chimique et biologique

IV.2.2.1 Objectifs de l'étude

Les procédés d'oxydation avancée ne conduisent pas à une minéralisation totale des micropolluants organiques. Ceci est également le cas pour le traitement UV/H₂O₂. D'une part, la dégradation des molécules cibles, à savoir les estrogènes E1, E2 et EE2, peut former des sous-produits conservant une activité estrogénique ou présentant une toxicité aigüe. D'autre part, la complexité des matrices engendre des réactions non spécifiques entre les radicaux hydroxyles et d'autres molécules organiques conduisant aussi à la formation de sous-produits de dégradation potentiellement néfastes. Dans le large panel des tests écotoxicologiques existant, les tests YES et *V. fischeri* ont été choisis pour leur capacité à mettre en évidence la présence d'un large spectre de molécules estrogéniques ou toxiques (I.3.3.3). L'activité estrogénique est notamment associée aux micropolluants estrogéniques endogènes de l'eau de STEU, aux composés estrogéniques étudiés ou aux éventuels sous-produits de dégradation. Dès lors, l'objectif de cette étude est de vérifier que l'élimination des composés estrogéniques par les différents traitements étudiés entraîne également un abattement de l'activité estrogénique globale.

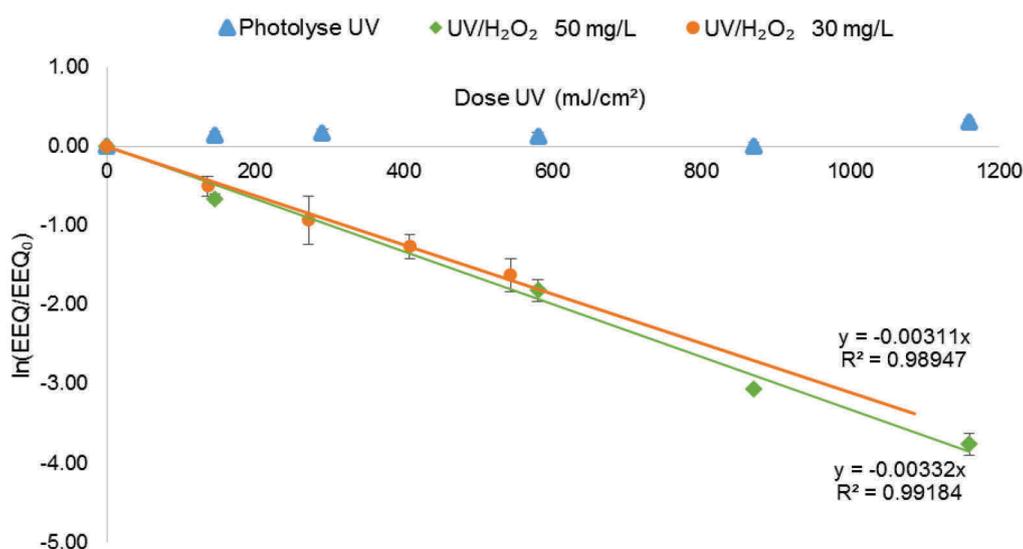
Dans un premier temps, l'efficacité de la photolyse UV et celle du traitement UV/H₂O₂ sont déterminées par un suivi biologique (évaluation de l'activité estrogénique par Test YES) puis comparées aux résultats obtenus par analyse chimique (détermination de concentrations en hormones par HPLC). La toxicité aigüe des effluents après les deux traitements est ensuite évaluée par le test *V. fischeri*.

IV.2.2.2 Dégradation des hormones et évolution de l'activité estrogénique

Dans cette étude, l'activité estrogénique est déterminée par le test YES à différente dose UV (II.3.4.1.) et exprimée en équivalent estradiol (EEQ). Les mêmes échantillons sont analysés pour déterminer la concentration en composés estrogéniques (E1, E2 et EE2). Le principe de calcul des constantes et des taux de dégradation est similaire au point IV.2.1 (page 107). Les constantes de dégradation sont présentées dans la *Figure IV.9*.

IV.2.2.2.1 Suivi de l'activité estrogénique

Des concentrations en équivalent E2 (EEQ) sont obtenues à partir des mesures réalisées par le test YES à différentes doses UV avec ou sans H₂O₂. Les cinétiques sont ensuite obtenues en traçant $\ln(EEQ/EEQ_0)$ en fonction de la dose UV où EEQ représente l'activité estrogénique à une dose UV donnée et EEQ₀ représente l'activité estrogénique initiale. La capacité des traitements UV et UV/H₂O₂ à abattre l'activité estrogénique du mélange d'hormones (5 μM par hormone) a été étudiée dans l'ET uniquement. Les concentrations en H₂O₂ sélectionnées sont 30 et 50 mg/L. La composition chimique des eaux utilisées (ET B et ET C) est rappelée dans *Tableau II.7* page 66.



$$[E1]_0 = [E2]_0 = [EE2]_0 = 5 \mu\text{M}$$

Figure IV.8 : cinétiques de diminution de l'activité estrogénique obtenues lors des traitements UV et UV/H₂O₂ dans ET B.

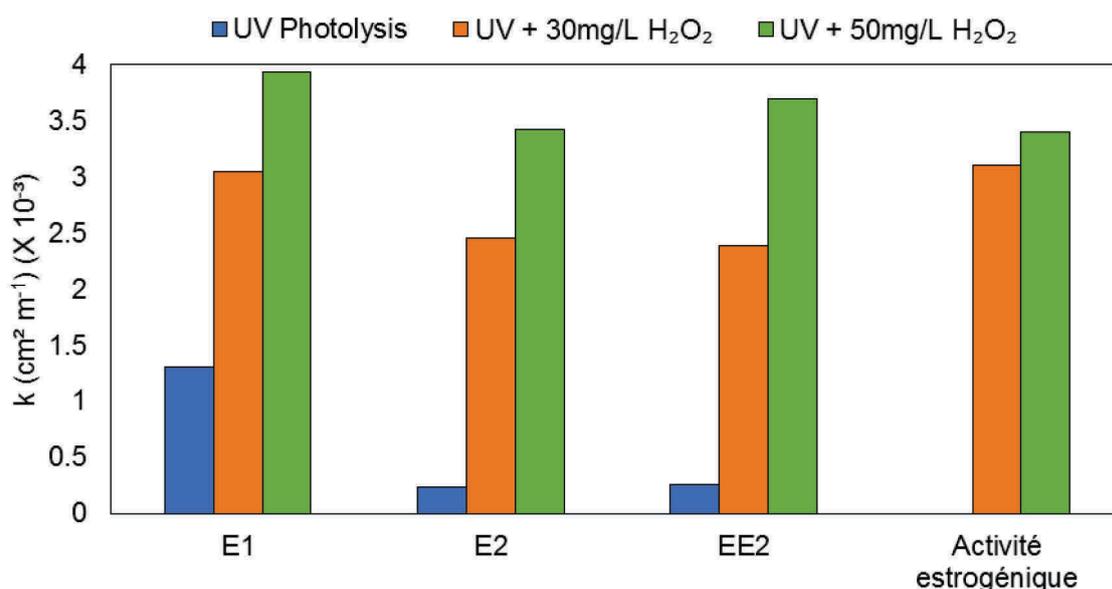
La *Figure IV.8* compare les cinétiques de l'activité estrogénique générée par le mélange des 3 hormones lors du traitement UV ou du traitement UV/H₂O₂, aux deux concentrations testées. Comme c'était le cas pour la dégradation des molécules estrogéniques (*Figure IV.4*), l'abattement de l'activité estrogénique suit une loi de pseudo premier ordre pour le traitement UV/H₂O₂. Cette cinétique est également observé dans d'autres études (Chen *et al.*, 2007; Ma *et*

al., 2015). D'autre part, la *Figure IV.8* montre aussi que le traitement par photolyse UV n'a pas d'effet notable sur l'activité estrogénique qui reste stable alors que le traitement UV/H₂O₂ (30 et 50 mg/L d'H₂O₂) engendre une forte diminution de l'activité estrogénique initiale. Les traitements UV/H₂O₂ ne semble pas former de sous-produits intermédiaires hautement estrogéniques. Si cela avait été le cas, une cinétique de pseudo ordre 1 n'aurait pas été observée et une augmentation de la concentration en équivalent E2 aurait été détectée par le test.

A partir des équations de droite, il est possible de déterminer les doses nécessaires pour éliminer 80 % de l'activité estrogénique initiale. Elles s'élèvent à 520 mJ/cm² pour le traitement UV + 30 mg/L H₂O₂ (ET B) et 463 mJ/cm² pour le traitement UV + 50 mg/L H₂O₂ (ET C).

IV.2.2.3 Comparaison des constantes de dégradation

Les constantes de dégradation de l'activité estrogénique sont calculées à partir des droites obtenues dans la *Figure IV.8*. Par la suite, ces données sont comparées aux constantes de dégradation obtenues pour chaque hormone suite aux analyses chimiques par HPLC. Les résultats sont présentés et comparés dans la *Figure IV.9*.



$$[E1]_0 = [E2]_0 = [EE2]_0 = 5 \mu\text{M}$$

Figure IV.9 : comparaison des constantes de dégradations de E1, E2 et EE2 et de l'activité estrogénique dans l'eau usée traitée (ET B et ET C) après traitement UV ou UV/H₂O₂.

IV.2.2.3.1 Traitement par UV

Pour le traitement UV, les constantes de dégradations des hormones individuelles sont cohérentes avec les résultats de l'étude préliminaire (*Figure IV.5*) où elles étaient de 0,92, 0,06 et 0,14.10⁻³ cm⁻².mJ dans ET A contre 1,3, 0,23 et 0,26.10⁻³ cm⁻².mJ dans ET C pour E1, E2 et EE2, respectivement. Etant donné que le traitement UV seul ne permet pas d'abattre l'activité estrogénique, aucune constante de dégradation n'a donc pu être calculée.

Le traitement UV est capable de dégrader partiellement E1 mais n'a quasiment pas d'effet sur E2 et EE2. En effet, E1 absorbe plus efficacement les photons à 254 nm (IV.2.1.1.IV.2.1.1.1). Par contre, l'activité estrogénique mesurée reste constante après traitement ce qui est cohérent avec le fait que le potentiel estrogénique est principalement dû à E2 et EE2 (Murk *et al.*, 2002 ; Thorpe *et al.*, 2003). Néanmoins, une faible proportion de l'activité estrogénique initiale devrait tout de même diminuer du fait de la dégradation, même très partielle, des composés estrogéniques. La stabilité de l'activité estrogénique observée pourrait s'expliquer par la formation de sous-produits eux-mêmes estrogéniques en plus de la rémanence d'E2 et d'EE2. Whidbey *et al.* (2012) ont montré que la photolyse directe d'E1 par un simulateur solaire conduisait à la production de lumiestrone, un sous-produit stéroïde qui présente une activité estrogénique. Souissi *et al.* (2014) ont montré que la photolyse de l'estrone par des lampes à mercure haute pression (UV visible) peut même former des sous-produits plus estrogéniques que la molécule initiale. Ils ont utilisé le test MELN (autre test basé sur un gène reporter activés par les estrogènes), équivalent au test YES, pour évaluer l'activité estrogénique et l'ont associé à une analyse chimique par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse (LC MS/MS). Ils ont identifié 9 sous-produits présentant une activité estrogénique vis-à-vis du test MELN.

Dans la présente étude, deux cas de Figure peuvent se présenter : soit les sous-produits estrogéniques sont formés à très faible concentration mais présentent une activité estrogénique plus importante que celle de la molécule mère, soit ils sont produits à une concentration importante mais présentent une activité estrogénique inférieure à celle de la molécule mère. Pour vérifier cela, il conviendrait d'identifier les sous-produits générés et d'évaluer leur potentiel estrogénique par le test YES. La méthodologie basée sur la séparation des sous-produits par LC MS/MS associée à un test de l'activité estrogénique par un bioessai (YES ou MELN) pourrait être envisagée (Souissi *et al.*, 2012). Rosenfeldt *et al.* (2007) observent également une inefficacité de la photolyse UV pour abattre l'activité estrogénique issue d'E2 et EE2 dans l'eau distillée. Ils mesurent une activité estrogénique constante à des doses UV très importantes (12000 mJ/cm², concentration initiale d'E2 et EE2 = 3 µg/L). Cependant, ils n'ont ni mesuré la concentration individuelle des hormones E2 et EE2 après traitement, ni recherché les sous-produits potentiellement formés. Il n'est donc pas possible de savoir si l'activité estrogénique est due aux hormones elles-mêmes ou à des sous-produits de dégradation. D'autre part, ils n'ont pas réitéré l'expérimentation dans une matrice plus complexe sous irradiation UV BP.

IV.2.2.3.2 Traitement par UV/H₂O₂

L'association de l'UV et du peroxyde d'hydrogène (30 et 50 mg/L) engendre une diminution rapide de l'activité estrogénique. Les deux traitements UV/H₂O₂ permettent de diminuer significativement l'activité estrogénique avec des constantes de dégradation atteignant près de 3.10⁻³cm².mJ⁻¹ pour les 2 concentrations en H₂O₂ testées (Figure IV.9). Il est à noter que l'activité estrogénique est abattue seulement 9% plus vite à 50 mg/L qu'à 30 mg/L d'H₂O₂.

Concernant les constantes de dégradation des hormones, des résultats similaires à ceux obtenus précédemment ont été observés (IV.2.1.2.1). Il y a un effet notable de la concentration en initiale en oxydant. Le traitement d'E1 est par exemple 2, 3 fois plus rapide que l'UV seul en présence de 30 mg/L d'H₂O₂ et 3 fois plus efficace en présence de 50 mg/L d'H₂O₂.

Il est intéressant de noter que les constantes de dégradation des différentes hormones et de l'activité estrogénique totale sont du même ordre de grandeur pour chaque concentration en H₂O₂

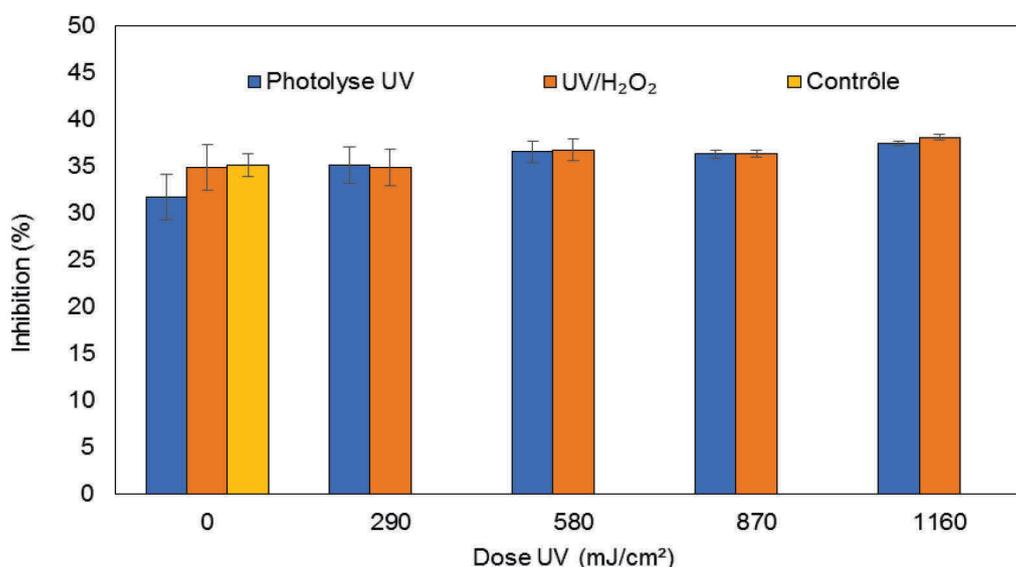
testée. Ceci montre qu'il n'y a pas eu formation de sous-produits hautement estrogéniques lors du traitement UV/H₂O₂ dans l'eau usée traitée. Dans le cas contraire, les constantes de dégradation de l'activité estrogénique auraient été plus faibles que celle des hormones ou même nulle comme pour la photolyse UV. Rosenfeldt *et al.* (2007) aboutissent aux mêmes conclusions dans leur étude : les constantes de dégradations d'E2 et d'EE2 sont similaires à celle de l'activité estrogénique pour tous les traitements testés dans l'eau distillée. Néanmoins, ils n'ont pas vérifié ces observations dans des conditions plus proches de la réalité. Dans la présente étude, malgré la complexité de la matrice et la présence de nombreux composés non identifiés, la diminution de l'activité estrogénique est corrélée à la dégradation des composés estrogéniques initialement présents, ce qui laisse penser que le traitement appliqué n'induit pas la formation de composés estrogéniques. Frontistis *et al.* (2015) ont suivi la dégradation d'EE2 (100 µg/L) dans un réacteur UVC en batch et avec une eau usée traitée (COT = 7,8 mg/L) à la fois par analyse chimique (HPLC et UPLC MS/MS) et biologique (test YES). Ils ont mis en évidence une rémanence partielle de l'activité estrogénique après 15 minutes de traitement UV/H₂O₂ ([H₂O₂]=10 mg/L). Pourtant, dans les conditions de leur étude, EE2 est dégradée à hauteur de 100%, mais l'activité estrogénique associée n'est abattue que de 35 %, si bien que des sous-produits estrogéniques stables semblent être formés lors du traitement, contrairement à ce qui a été observé dans la présente étude. Par ailleurs, Ma *et al.* (2015), en traitant un mélange d'E1, E2 et EE2 par UV/H₂O₂ (15 mg/L d'H₂O₂), ont détecté un sous-produit par HPLC qu'ils nomment intermédiaire X. En revanche, ils n'ont pas mesuré son activité estrogénique mais sa structure étant proche d'E1, son activité estrogénique peut potentiellement être conservée. Il se forme en début de réaction à faible dose UV puis l'intermédiaire X est lui-même dégradé par le traitement. Dès lors, le sous-produit ne présente pas de problème dans ce cas.

IV.2.2.3.3 Conclusion

La complémentarité entre les analyses chimiques et biologiques est primordiale dans la présente étude car elle démontre clairement que l'activité estrogénique totale diminue en même temps que les composés qui l'induisent. Le traitement UV/H₂O₂ ne forme donc pas de sous-produits fortement estrogéniques dans les conditions expérimentales appliquées et avec la matrice utilisée. Les deux concentrations en H₂O₂ et les deux doses UV testées sont donc efficaces. Cependant, de nombreux sous-produits ont été mis en évidence dans la littérature à la suite des traitements d'oxydation avancée destinés à l'élimination des estrogènes (Mazellier *et al.*, 2008, Frontistis *et al.*, 2015, Ma *et al.*, 2015). S'ils présentent une activité estrogénique nulle ou faible, comme cela semble être le cas dans la présente étude, ils peuvent néanmoins présenter d'autres formes de toxicité. Dès lors, il paraît indispensable de compléter l'évaluation du traitement UV/H₂O₂ par d'autres tests écotoxicologiques pour vérifier l'innocuité des sous-produits potentiellement formés. Il existe un large panel de tests permettant par exemple d'évaluer la carcinogénicité, la génotoxicité ou la toxicité aiguë. Ils sont généralement complexes à mettre en place et coûteux, particulièrement pour des matrices complexes qui contiennent potentiellement de nombreux micropolluants aux activités diverses. Dans le cadre de cette étude, une évaluation de la toxicité aiguë est proposée en première approche au moyen du test normalisé *V. fisheri*, largement utilisé sur des matrices de types eaux usées (Donner *et al.*, 2013 ; Olmez-Hanci *et al.*, 2014).

IV.2.2.4 Evaluation de la toxicité aigüe par le test *Vibrio fischeri*.

La toxicité aigüe a été évaluée par le test *Vibrio fischeri* après traitement UV ou UV/H₂O₂ dans l'eau usée traitée C où un mélange d'hormones E1, E2 et EE2 (5 µM) a été ajouté. Seuls les échantillons avec la plus forte concentration en oxydant (50 mg/L) ont été testés dans cette étude. Ce bioessai permet de mettre en évidence la toxicité d'un large panel de composés chimiques (Olmez-Hanci *et al.*, 2014). Lorsque le métabolisme de la bactérie est perturbé par un composé chimique, la luminescence naturellement générée par cette dernière va décroître, décroissance qui peut être mesurée par un luminomètre (II.3.4.3 page 81). La Figure IV.10 montre le pourcentage d'inhibition de luminescence obtenu pour chaque échantillon à différentes doses UV. L'eau de STEU (contrôle) induit une inhibition d'environ 35 % après 30 minutes d'exposition. L'origine de cette inhibition n'a pas été étudiée car l'objectif de ce test est seulement de vérifier qu'il n'y a pas formation de sous-produits provoquant une toxicité aigüe plus importante après les deux traitements mis en œuvre. Des taux d'inhibition compris entre 31 et 38 % ont été mesurés sur les différents échantillons après traitement UV ou UV/H₂O₂. Les échantillons analysés ne présentent pas de toxicité aigüe. En effet la luminescence initiale ne diminue pas de plus de 50%. Ainsi l'EC50 n'est pas atteinte, permettant de conclure que les traitements n'engendrent pas de toxicité vis-à-vis de *V. fischeri* (Velegraki *et al.*, 2010) dans les conditions expérimentales de l'étude, très proches de celles retrouvées en STEU.



[E1]₀ = [E2]₀ = [EE2]₀ = 5 µM

Figure IV.10 : suivi de la toxicité aigüe des mélanges d'E1, E2 et EE2 dans ET C traités par UV ou UV/H₂O₂ (50 mg/L) à différentes doses UV.

Ce test, bien que normalisé, ne permet pas à lui seul d'affirmer qu'il n'y a aucun sous-produit toxique formé. Pour cela, il serait nécessaire de cibler d'autres types de toxicité (génétoxicité, cytotoxicité...) sur des modèles plus sensibles (Wigh *et al.*, 2016). D'autre part, la composition des matrices peut varier d'une STEU à une autre. Le traitement appliqué peut ainsi aboutir à la production de différents sous-produits. Le projet Echibioteb (IRSTEA, 2013) s'est

intéressé à l'évaluation de la toxicité des effluents de STEU après traitement UV/H₂O₂. Le test *Vibrio fischeri* a été réalisé soit sur des extraits concentrés (par SPE) soit sur des échantillons bruts comme c'est le cas dans la présente étude. Sur l'une des deux STEU étudiée, le traitement UV/H₂O₂ n'induit pas de toxicité avec et sans SPE mais sur l'autre site, les échantillons concentrés présentent une toxicité après traitement UV/H₂O₂. L'origine de cette toxicité n'est pas établie mais traduit l'apparition probable de sous-produits.

L'une des principales limites de ces tests écotoxicologiques est la non prise en compte de la toxicité chronique. En effet, le temps d'exposition avec l'effluent peut fortement influencer la réponse biologique d'un organisme (Rizzo, 2011). La toxicité ne peut se révéler qu'après plusieurs jours voire plusieurs années en ce qui concerne l'homme

IV.2.3 Perspectives économiques du traitement UV/H₂O₂

L'application du procédé UV/H₂O₂ pour éliminer l'activité estrogénique en sortie de petites ou moyennes STEU doit répondre à un objectif de traitement mais aussi à des contraintes économiques. Ainsi, une étude préliminaire dont la méthodologie est basée sur les travaux de De la Cruz *et al.*(2013) a été réalisée pour vérifier la pertinence économique de ce système sur de petits volumes à traiter. La méthodologie de De la Cruz *et al.*(2013) prend uniquement en compte les coûts opérationnels afin de comparer différentes combinaisons de débits d'eau à traiter et de doses en oxydant. Ils sélectionnent ainsi les paramètres adéquats pour un rapport efficacité/coût optimal. Le coût d'investissement n'est pas évoqué ici car il fera l'objet d'une étude sur un prototype à échelle réelle ultérieurement (Chapitre V) lorsque la dose en oxydant sera optimisée. L'objectif de traitement est l'élimination d'au moins 80 % des molécules cibles. Dans le cas de la présente étude, deux débits ont été sélectionnés (5 et 10 m³/h). Un débit de 10 m³/h correspond à celui d'une STEU de 1000 EH. Les paramètres de traitement retenus sont, pour chacune des concentrations étudiées, les doses UV minimales qui permettent d'éliminer 80 % de l'activité estrogénique, déterminées précédemment (IV.2.2.2.1 page IV-119) soit :

- 463 mJ/cm² + 50 mg/L d'H₂O₂
- 520 mJ/cm² + 30 mg/L d'H₂O₂

IV.2.3.1 Paramètres de traitement retenus

Un compromis entre le coût de la lampe et sa puissance est nécessaire pour limiter le nombre de lampes dans le réacteur sans atteindre un budget exorbitant. Ce compromis est atteint avec des lampes de 325 W. La simulation sous le logiciel UVCalc2 indique que 14 lampes de cette puissance électrique sont nécessaires pour atteindre les doses UV ciblées à une transmittance de 50 %. Cette transmittance est la plus faible mesurée en sortie de la STEU de la Feyssine lors des expériences préliminaires. L'utilisation de critères contraignants permet de tester les paramètres de traitement établis dans les conditions les plus défavorables. Le réacteur considéré pour cette première étude économique est un réacteur UV commercial de 89 L. Une pompe doseuse de 24 W est proposée pour ajouter le peroxyde d'hydrogène en continu. L'eau à traiter

s'écoule dans le réacteur par gravité. Les principaux coûts de fonctionnement pris en compte dans l'étude sont les suivants :

- l'électricité : 0,14 €.kWh⁻¹: EDF (2016) ;
- la maintenance : 2000 €/an, estimation basée sur le remplacement des lampes (durée de vie estimée à 12 000 heures) et le coût de la main d'œuvre ;
- le réactif H₂O₂ : 0,73 €.L⁻¹ (Solvay, France) sur la base d'une tonne de produit (environ 900 L).

IV.2.3.2 Résultats

A partir de tous ces éléments, les coûts de fonctionnement ont été établis pour les différentes conditions regroupées dans le *Tableau IV.3*. Les coûts de fonctionnement sont présentés en Euros (€) par mètre cube, ils atteignent 0,148 à 0,197 €/m³ selon les paramètres établis. Le peroxyde d'hydrogène représente entre 43 et 73 % des coûts globaux et constitue le principal poste de dépense. Le mode de fonctionnement le plus économique est toujours obtenu pour la concentration la plus faible en oxydant soit 30 mg/L. Ces résultats montrent que la réduction de la concentration en H₂O₂ est primordiale pour limiter le coût du traitement. Il est plus économique d'augmenter la dose UV plutôt que la concentration en peroxyde d'hydrogène.

Tableau IV.3: coûts de fonctionnement du traitement UV/H₂O₂ selon la dose UV et le débit de la STEU.

Débit [H ₂ O ₂]		Dose UV	Dose UV	H ₂ O ₂	Puissance totale requise	Coût électrique	Maintenance	Coût total
m ³ /h	mg/L	ciblée (mJ/cm ²)	atteinte (mJ/cm ²)	€/m ³	Wh	(€/m ³)	(€/m ³)	(€/m ³)
10	30	520	563	0,07	4225	0,059	0,023	0,152
10	50	463	520	0,12	3900	0,054	0,023	0,197
5	30	520	614	0,07	2275	0,032	0,046	0,148
5	50	463	529	0,12	1950	0,027	0,046	0,193

La dose UV ciblée est celle nécessaire pour éliminer 80% de l'activité estrogénique initiale. La dose UV atteinte est celle calculée par le logiciel UVCalc 2 au regard des paramètres de l'eau et du réacteur UVC.

Coûts basés sur l'équipement d'une STEU de 1100 EH

A un débit maximal de 10 m³/h et 30 mg/L d'oxydant, le coût de fonctionnement atteint 0,152 €/m³. Cette première étude économique montre que ce type de traitement coûterait approximativement 13 €/an/EH en terme de fonctionnement (sur une base de 30 mg/L d'H₂O₂ et un débit de 10 m³/h). Par comparaison, le projet ARMISTIQ (Besnault *et al.*, 2011) extrapole les résultats obtenus après un traitement UV/H₂O₂ sur pilote à des STEU de taille réelle (200 000 et 60 000 EH), et montre que le coût d'exploitation s'élève à 0,17 €/m³ pour les grandes STEU de 200 000 EH et 0,08 €/m³ pour les STEU de 60 000 EH avec une concentration d'H₂O₂ de 10 mg/L et une dose UV d'environ 800 mJ/cm². D'autres études ont également montré que le traitement UV/H₂O₂ présente un rapport coût/efficacité intéressant pour de petits débits. De la Cruz *et al.* (2013) ont montré qu'un réacteur équipé de 5 lampes UVC de 150 W en combinaison

avec 50 mg/L d' H_2O_2 pouvait éliminer 95% de 22 micropolluants émergents à un débit de 14 m^3/h (temps de séjour = 10 s) dans une eau usée traitée. Les coûts de fonctionnement ont été estimés à 0,13 €/m³.

IV.2.3.3 Conclusion

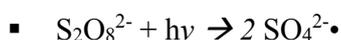
Les perspectives économiques du traitement UV/ H_2O_2 sont prometteuses mais doivent désormais être vérifiées à échelle réelle, en prenant en compte les coûts d'investissement. Une étude économique complète sera donc réalisée sur un prototype installé sur site. En effet, la limite de la plupart des études se situe dans l'extrapolation directe des données obtenues sur pilote à des conditions réelles. Certaines contraintes comme le temps de séjour ou le dimensionnement du réacteur UV ne sont pas prises en compte ou sont irréalistes. C'est le cas dans les travaux de De la Cruz *et al.* (2013) qui proposent un réacteur de 12,7 m³ et un apport de peroxyde de 230 kg/h sans prendre en considération les contraintes liées au nombre de lampes requis ou à l'acheminement de l'oxydant. Dans l'étude ARMISTIQ, le temps de séjour nécessaire pour atteindre la dose UV requise est de 10 minutes, ce qui est irréaliste dans le cas d'un réacteur en flux continu, où il est au maximum de quelques secondes.

Si le coût de la technologie UV/ H_2O_2 semble adaptable aux petites et moyennes STEU, d'autres oxydants existent et méritent une attention particulière au regard des résultats obtenus dans la littérature. C'est le cas notamment du persulfate. Dès lors, une comparaison de ces deux procédés pour le traitement des estrogènes est proposée.

IV.3 Comparaison des traitements UV/H₂O₂ et UV/S₈O₂²⁻

La faible sélectivité des radicaux hydroxyles formés lors du traitement UV/H₂O₂ entraîne l'oxydation de nombreux composés organiques présents dans les matrices complexes telles que les eaux usées traitées. Une part importante de ces radicaux est donc consommée par la matrice (Antoniou *et al.*, 2013), diminuant l'efficacité du traitement comme cela avait été observé lors de la comparaison entre eau du réseau et eau usée traitée (IV.2.1). C'est pour ces raisons que d'autres types de radicaux et notamment les radicaux sulfates (SO₄[•]) sont étudiés.

Les radicaux sulfates sont produits sous irradiation UV à partir de sels de persulfate tels que le persulfate de potassium ou de calcium. Ils présentent un potentiel oxydant (2,5–3,1 V) supérieur à celui des radicaux hydroxyles (1,8–2,8 V) (Khan *et al.*, 2014). Pour chaque molécule d'oxydant photolysée, deux radicaux sont formés selon l'équation suivante :



Il semble que le traitement UV/S₂O₈²⁻ soit plus efficace que le traitement UV/H₂O₂ pour la dégradation de certains composés organiques et notamment des produits pharmaceutiques comme l'azathioprine (Zhang *et al.*, 2016), le bisphénol A (Yoon *et al.*, 2012) ou l'atrazine (Khan *et al.*, 2014). Cependant, la littérature scientifique ne comprend pas d'étude s'intéressant à la comparaison des traitements UV/H₂O₂ et UV/S₈O₂²⁻ (noté par la suite UV/Pers) pour le traitement des estrogènes ou de l'activité estrogénique. Ainsi, une étude a été conduite pour déterminer l'efficacité de ce traitement d'un point de vue chimique et biologique dans l'eau de STEU. Les résultats sont comparés au traitement UV + 30 mg/L d'H₂O₂ (0,88 mM). Une approche économique est ensuite proposée.

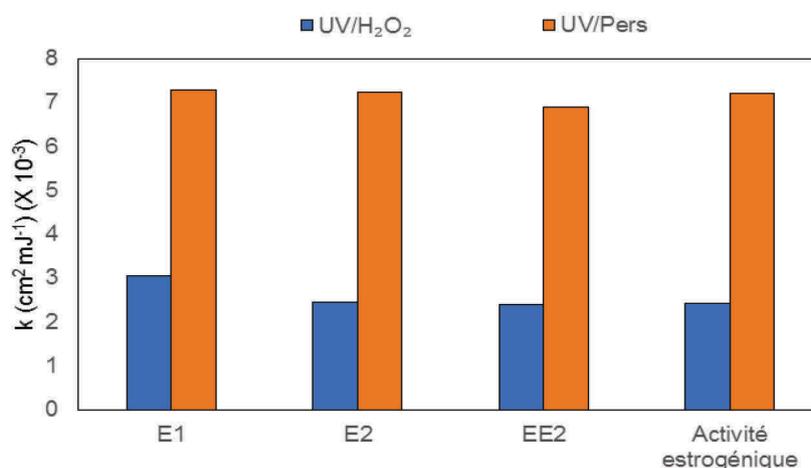
IV.3.1 Rappels méthodologiques

Des conditions expérimentales identiques à celles mises en place pour le peroxyde d'hydrogène ont été appliquées. Une concentration équimolaire en persulfate de potassium (0,88 mM soit environ 240 mg/L) est ajoutée dans la cuve ainsi qu'une solution d'un mélange d'hormones E1, E2 et EE2, toutes à une concentration de 5 μM. L'efficacité de traitement dans l'eau traitée (ET C) est évaluée par HPLC pour le suivi des hormones, à l'aide du test YES pour celui de l'activité estrogénique et du test *V. fischeri* pour celui de la toxicité aiguë. Les constantes et les taux de dégradation sont calculés selon la méthodologie présentée dans le chapitre II.3.2 page 73.

IV.3.2 Résultats

IV.3.2.1 Comparaison des constantes de dégradations

La Figure IV.11 compare les constantes de dégradations obtenues après traitement UV/H₂O₂ ou UV/Pers. La dégradation des composés estrogéniques et la diminution de l'activité estrogénique associée sont près de 3 fois plus rapides avec le persulfate. Comme pour le traitement UV/H₂O₂, l'abattement de l'activité estrogénique est du même ordre de grandeur que celui des composés estrogéniques lors du traitement UV/pers. Dès lors, les sous-produits potentiellement formés après traitement UV/Pers ne semblent pas présenter d'activité estrogénique particulière. Par ailleurs, des expérimentations mettant uniquement en présence le persulfate et le mélange d'hormones n'ont pas montré une dégradation directe des composés par cet oxydant.



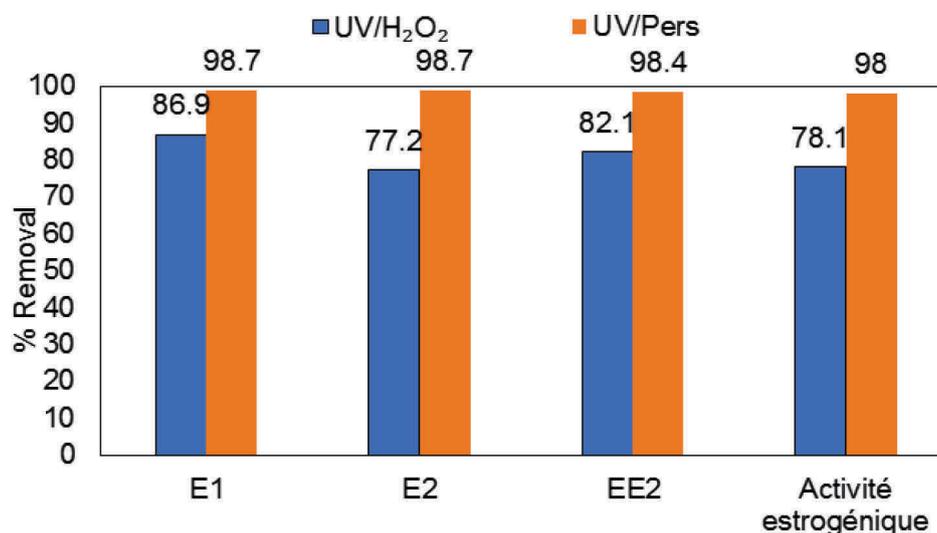
La concentration des oxydants est équimolaire (0,88 M)
[E1]₀ = [E2]₀ = [EE2]₀ = 5 μM

Figure IV.11 : comparaison des constantes de dégradation après traitement UV/H₂O₂ ou UV/Pers sur un mélange d'hormones (E1, E2 et EE2).

IV.3.2.2 Comparaison des taux d'abattement

A 1000 mJ/cm^2 , les deux traitements étudiés montrent des taux d'abattement voisins de 100% pour l'activité estrogénique et les 3 hormones étudiées. Pour pouvoir comparer les deux traitements, le calcul des taux d'abattements a été réalisé à 600 mJ/cm^2 (Figure IV.12). A cette dose, le traitement UV/pers permet d'atteindre des taux de dégradation de près de 98%. Le traitement UV/H₂O₂, quant à lui, est légèrement moins efficace avec des taux de dégradation compris entre 78% pour E2 et 87% pour E1. Néanmoins, les deux traitements permettent d'éliminer efficacement ($\approx 80\%$) les composés estrogéniques et l'activité estrogénique associés sans former de sous-produits hautement estrogéniques.

Pour atteindre un objectif d'abattement de 80% de l'activité estrogénique, une dose UV d'environ 230 mJ/cm² est nécessaire avec le persulfate alors que près de 520 mJ/cm² sont requis pour atteindre le même taux d'abattement avec 30 mg/L d'H₂O₂. Ces résultats font du traitement UV/Pers une alternative prometteuse pour l'élimination des estrogènes dans l'eau de STEU.



La concentration des oxydants est équimolaire (0,88 M)

[E1]₀ = [E2]₀ = [EE2]₀ = 5 μM

Dose UV = 600 mJ/cm².

Figure IV.12 : taux d'abattement des différentes hormones E1, E2 et EE2 en mélange et de l'activité estrogénique associée après traitement UV/H₂O₂ ou UV/Pers dans ET C.

Les concentrations résiduelles en oxydant ont été mesurées pour H₂O₂ et le persulfate. Le peroxyde d'hydrogène est légèrement moins consommé (25%) que le persulfate (30%) à une dose de 1000 mJ/cm². Bien que les deux molécules soient sensibles à la photolyse UV, S₂O₈²⁻ à un coefficients d'absorption molaire de 20 M⁻¹.cm⁻¹ à 254 nm légèrement supérieur à celui d'H₂O₂ (19,6 M⁻¹.cm⁻¹) (Kwon *et al.*, 2015) Le rendement quantique (ϕ) de S₂O₈²⁻ s'élève à 1,4 contre 1 pour H₂O₂. Ainsi, à équimolarité, H₂O₂ est moins bien photolysé que le persulfate et conduit à la production d'un plus petit nombre de radicaux. De plus, les radicaux OH• peuvent réagir plus rapidement avec le peroxyde d'hydrogène que les radicaux SO₄• avec S₂O₈²⁻ (Kwon *et al.*, 2015) Le fait que les radicaux SO₄• soient produit en plus grand nombre et qu'ils réagissent peu avec S₂O₈²⁻ conduit alors à une meilleure dégradation des hormones par le procédé UV/Pers comparé au procédé UV/H₂O₂.

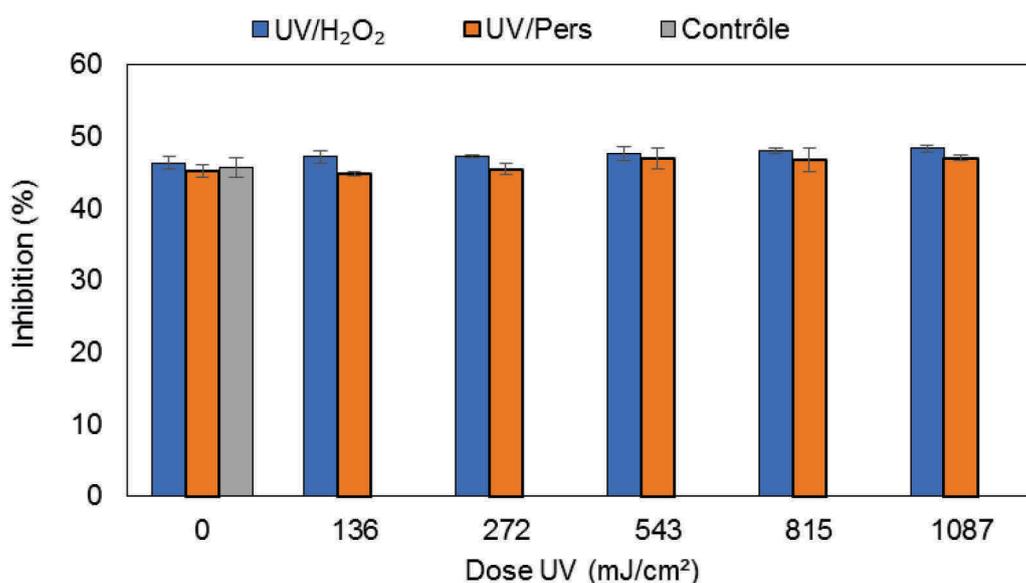
Bien qu'aucune étude n'ait étudié l'efficacité du traitement UV/Pers sur les hormones, d'autres travaux se sont intéressés à la dégradation de divers micropolluants. Par exemple, Olmez-Hanci *et al.* (2014) n'ont pas mesuré de différence de vitesse de dégradation du BPA (concentration initiale = 20 mg/L) entre traitements UV/H₂O₂ et UV/Pers dans une eau potable (T= 92%) avec une concentration en oxydant de 2,5 mM. En revanche, Yoon *et al.* (2012) ont obtenu de meilleurs taux de dégradations du BPA dans l'eau ultrapure avec le persulfate : au bout de 6 minutes d'irradiation (lampe BP 6W) de la solution, ils obtiennent respectivement 99% et

87,4% d'abattement du BPA avec les traitements UV/Pers et UV/H₂O₂ (concentration en oxydant de 2 mM). Sánchez-Polo *et al.*, (2013) mesure une vitesse de dégradation 1, 3 fois plus rapide avec UV/Per qu'avec UV/H₂O₂. Ils obtiennent la meilleure vitesse de dégradation du BPA (10 mg/L) avec le procédé UV/Persulfate (500 µM) dans une eau usée, toutes matrices et tout oxydants confondus. Kwon *et al.* (2015) ont montré que le procédé UV/Persulfate dégradait plus rapidement l'ibuprofène dans l'eau distillée que le procédé UV/H₂O₂. Par exemple, à une dose en oxydant de 1 mM, la constante de dégradation pour le traitement UV/Pers est 3,4 fois plus rapide que celle du procédé UV/H₂O₂. Par contre, dans une matrice complexe (eau usée), le procédé UV/H₂O₂ est plus efficace. Les auteurs expliquent ce résultat notamment par une plus forte inhibition des radicaux sulfates par les ions HCO₃⁻. Antoniou *et al.* (2015) observe également l'influence de la matrice sur l'efficacité des procédés. En comparant la dégradation de divers micropolluants par UV/H₂O₂ et UV/Pers entre une eau distillée et une eau du réseau dans un réacteur UV à flux continue, ils montrent que l'Atrazine, le 1,4-dioxane, cis-dichlorethene (DCE) le methyl tert-butyl ether (MTBE) et le dioxane sont mieux dégradés par UV/H₂O₂ que par UV/Pers. Dans l'eau du réseau, le traitement est 2 à 4 fois moins efficace par rapport à l'eau distillée pour le procédé UV/H₂O₂ mais 50 fois moins efficace pour le procédé UV/Persulfate.

Ces études mettent en évidence le rôle majeur de la matrice dans l'efficacité d'un POA et pourrait conduire à un choix d'oxydant différent selon les molécules à dégrader. La matrice peut soit contenir des précurseurs soit des inhibiteurs de radicaux oxygénés qui vont influencer l'efficacité du procédé UV/H₂O₂ ou UV/Pers. Au regard des résultats obtenus dans la présente étude pour les estrogènes, il est possible d'avancer que les hormones E1, E2 et EE2 sont mieux dégradées par UV/Pers soit parce qu'elles sont plus réactives aux radicaux SO₄^{-•} qu'aux radicaux OH[•] pour une concentration équimolaire en oxydant, soit parce que la matrice de l'étude inhibe plus les radicaux hydroxyles que les radicaux sulfates.

IV.3.2.3 Evaluation de la toxicité aigüe par *V. fischeri*

La toxicité aigüe des échantillons a été mesurée par le test *Vibrio fischeri* après traitements UV/H₂O₂ (0,88 mM= 30 mg/L) ou UV/Pers (0,88 mM= 238,5 mg/L) après neutralisation des oxydants par du thiosulfate de sodium (Figure IV.13). Le contrôle (eau usée traitée) entraîne environ 45% d'inhibition après 30 minutes d'exposition. Les taux d'inhibition mesurés pour les différents échantillons sont similaires à celui du contrôle quel que soit le traitement. Aucun sous-produit présentant une forte toxicité vis-à-vis de *V. fischeri* n'a donc été produit. De la même façon, Olmez-Hanci *et al.* (2014) ne détectent pas de sous-produits toxiques après le traitement du BPA par UV/Pers (concentration initiale à 20 mg/L) alors que l'effluent traité par UV/H₂O₂ présente une toxicité accrue pour *V. fischeri* en début de traitement (production de sous-produits toxiques eux-mêmes dégradés par la suite).



Temps de contact : 30 minutes. La concentration des oxydants est équimolaire (0,88 M). Contrôle : eau usée traitée

Figure IV.13 : évaluation de la toxicité aiguë sur *V. Fischeri* après traitements UV/H₂O₂ ou UV/Pers dans l'eau usée traitée (ET C).

IV.3.3 Perspectives économiques

En présence de persulfate, la dose UV nécessaire pour abattre 80% de l'activité estrogénique initiale est près de 3 fois inférieure à celle nécessaire en présence d'H₂O₂ (à concentrations équimolaires en oxydant). Cependant, à équivalence molaire, la masse de persulfate de potassium est 8 fois supérieure à celle du peroxyde d'hydrogène. Le prix du kg de persulfate de potassium est près de deux fois plus élevé que celui du peroxyde d'hydrogène (Zhang *et al.*, 2016). Dès lors le coût en oxydant sera près de 2 fois plus élevé pour le traitement UV/Pers. Sur cette base, la comparaison du coût entre le procédé UV/H₂O₂ et UV/Pers est proposé. Le *Tableau IV.5* compare les coûts des deux traitements sur les bases établies dans IV-124IV.2.3.1 page 124, soit une STEU de 1100 EH pour un débit de 10 m³/h et l'abattement de 80% de l'activité estrogénique initiale. Cela implique de fournir une dose UV de 520 mJ/cm² en présence de 30 mg/L d'H₂O₂ pour le traitement UV/H₂O₂ et de 183 mJ/cm² en présence de 240 mg/L de persulfate pour le traitement UV/Pers.

Tableau IV.4 : coûts de fonctionnement du traitement UV/H₂O₂ et UV/Pers pour un débit de 10 m³/h (STEU de 1100 EH).

	UV/H ₂ O ₂	UV/Pers
Oxydant (euros)	0,07	0,28
Electricité (euros)	0,059	0,020
Coût de maintenance (euros)	0,023	0,023
Total (euros)	0,152	0,323

Même si le traitement UV/Pers est plus efficace, le coût global estimé est environ 2 fois plus important que celui du traitement UV/H₂O₂. Dès lors, l'application du traitement UV/Pers dans les petites et moyennes STEU n'est pas justifiée par rapport au traitement UV/H₂O₂, plus économique pour éliminer les estrogènes. Néanmoins, il serait pertinent de réaliser une analyse du cycle de vie des deux procédés afin de comparer l'ensemble des coûts et des impacts environnementaux.

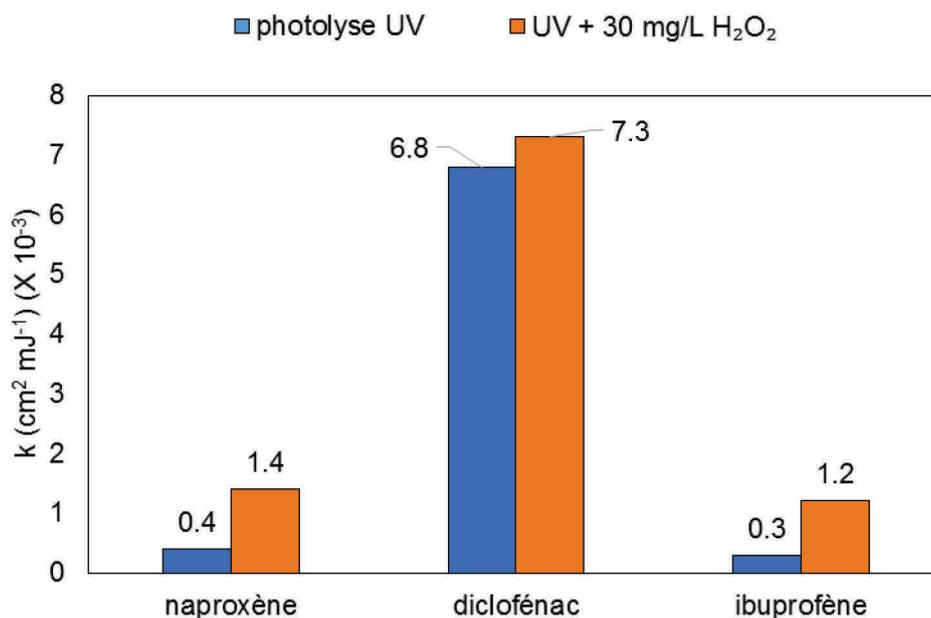
IV.4 Evaluation des traitements UV et UV/H₂O₂ sur les produits pharmaceutiques

Au regard des résultats prometteurs obtenus pour les estrogènes, il est proposé de déterminer l'efficacité des traitements UV et UV/H₂O₂ sur d'autres molécules très présentes en sortie de STEU. Ainsi, la dégradation de trois produits pharmaceutiques (ibuprofène (IBU), diclofénac (DCF) et naproxène (NPX)) a été étudiée dans les mêmes conditions expérimentales que celle des estrogènes (mélange à 5 µM par molécule dans l'eau traitée (ET C)). Cette étude a pour but principal d'étendre les applications des traitements étudiés à ces produits pharmaceutiques. En effet, il est intéressant de vérifier si d'autres micropolluants peuvent aussi être éliminés dans le sillage du traitement des estrogènes. Ainsi, seule la dégradation chimique a été suivie après traitement UV + 30 mg/L d'H₂O₂. Les constantes et taux de dégradations sont calculés selon la méthode exposée dans II.3.2 page 73.

IV.4.1 Comparaison des constantes de dégradation

La *Figure IV.14* présente les constantes de dégradation obtenues pour les trois produits pharmaceutiques lors des traitements UV et UV/H₂O₂. La photolyse UV n'est pas efficace pour le naproxène ni pour l'ibuprofène qui présentent de faibles constantes de dégradation. Au contraire, le diclofénac est rapidement photolysé avec une constante de dégradation de $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ soit 17 et 22 fois plus rapide que le naproxène et l'ibuprofène, respectivement. L'ajout de 30 mg/L d'H₂O₂ accélère fortement la dégradation du naproxène ($\times 3,5$) et de l'ibuprofène ($\times 4$) par rapport à la photolyse UV. Pour le diclofénac, le gain apporté par le peroxyde d'hydrogène est de seulement 7%, cette molécule étant déjà bien dégradée par la photolyse seule.

Les paramètres photochimiques des 3 molécules (coefficients d'extinction molaires et rendements quantiques) permettent déjà d'avoir une idée de la hiérarchisation de la dégradation par traitement UV ou UV/H₂O₂ (Lee *et al.*, 2016 ; Wols et Hofman-Caris, 2012). L'ordre de dégradation estimé est DCF>NPX>IBU ce qui est conforme aux résultats expérimentaux obtenus (*Figure. IV.14*).



[H₂O₂] = 30 mg/L
 [NPX]=[IBU]=[DCF]= 5 μM

Figure IV.14 : constantes de dégradation obtenues après traitements UV ou UV/H₂O₂ d'un mélange de diclofénac, ibuprofène et naproxène dans une eau usée traitée (ET C).

IV.4.2 Comparaison des taux de dégradation

Les taux d'abattement sont calculés à une dose de 1000 mJ/cm² pour les 3 produits pharmaceutiques après traitement UV et UV/H₂O₂ (Figure IV.15). Le naproxène et l'ibuprofène sont faiblement dégradés par photolyse UV avec des taux d'abattement voisins de 30% alors que le diclofénac est complètement éliminé. Kim *et al.* (2009) ont étudié la dégradation de 41 produits pharmaceutiques à des concentrations environnementales (entre 1 et 1000 ng/L). Ils obtiennent près de 20 % d'abattement pour le naproxène (< 10 ng/L) à près de 1000 mJ/cm² dans une eau usée traitée, valeur très proche de celle obtenue dans la présente étude (33 %). Le taux de dégradation du diclofénac (concentration initiale ≈ 100 ng/L) est également de 100 % à une concentration près de 15 000 fois moins importante que dans la présente étude (5 μM ≈ 1,5 mg/L). La photolyse UV est donc un traitement efficace pour certaines molécules particulièrement photosensibles comme le diclofénac mais son champ d'action reste très limité. En considérant un objectif de traitement de 80 % pour le diclofénac, une dose UV de 235 mJ/cm² serait suffisante. Or, il faudrait des doses excessivement importantes pour dégrader le naproxène et l'ibuprofène.

Après traitement UV/H₂O₂, les taux d'abattement de l'ibuprofène et du naproxène s'approchent des 80% à une dose UV de 1000 mJ/cm², quand le diclofénac est dégradé à hauteur de 100%. D'autres études rapportent une meilleure dégradation pour le naproxène alors que les quantités d'oxydant ajouté sont moindres mais les concentrations initiales de la molécule sont près de 1000 fois plus faibles. Kim *et al.* (2009) observent également un gain d'abattement pour le NPX (5 μg/L soit 230 fois moins concentré), dégradé à près de 100% dans leurs conditions

expérimentales (eau usée traitée, concentration environnementale et traitement à $923 \text{ mJ/cm}^2 + 7,8 \text{ mg/L d'H}_2\text{O}_2$). Pour le naproxène ($1 \text{ }\mu\text{g/L}$ soit 1150 fois moins concentré), Wols *et al.* (2013) observent des constantes de dégradation 3 fois plus importantes dans une eau de rivière ($3,8.10^{-3} \text{ cm}^2.\text{mJ}^{-1}$) en présence de $10 \text{ mg/L d'H}_2\text{O}_2$ que dans la présente étude ($1,43.10^{-3} \text{ cm}^2.\text{mJ}^{-1}$). Cependant la transmittance UV de l'eau est plus importante (74% contre 50% dans la présente étude)

Les concentrations de naproxène et d'ibuprofène utilisées dans la présente étude entraînent probablement un phénomène de filtre UV qui peut diminuer l'efficacité du traitement. La qualité variable des matrices utilisées (eau de STEU ou eau de rivière) peut aussi influencer l'efficacité du traitement des composés cibles en impactant la transmittance ou en agissant comme inhibiteur de radicaux hydroxyles. Le COD des eaux utilisées par Kim et al (2009) est compris entre 3,3 et 3,7 mg/L et $\text{TUV}_{254\text{nm}}$ de l'eau atteint 85% alors que le COD est de 10,6 mg/L dans ET C ($\text{TUV}_{254\text{nm}} = 50\%$). Dans l'étude de Kwon *et al.* (2015), trois matrices de composition différente en matière organique sont traitées par UV/ H_2O_2 : un effluent de STEU (COD = 4,4 mg/L), un effluent de STEU filtré par microfiltration (COD = 4,3 mg/L) et un effluent de STEU traité par osmose inverse (COD = 0,3 mg/L). Pour une concentration en oxydant de 1 mM (34 mg/l), la constante de dégradation de l'ibuprofène est similaire ($< 0,005 \text{ cm}^2.\text{mJ}^{-1}$) dans l'effluent de STEU traité ou non par microfiltration (COD similaire) et augmente fortement dans l'effluent traité par osmose inverse ($< 0,018 \text{ cm}^2.\text{mJ}^{-1}$).

Les objectifs de traitement (80%) sont presque atteints pour des concentrations initiales en micropolluants largement supérieur aux conditions réelles (mg/L au lieu de $\mu\text{g/L}$) et dans une matrice de faible transmittance fortement concentrée en matière organique.

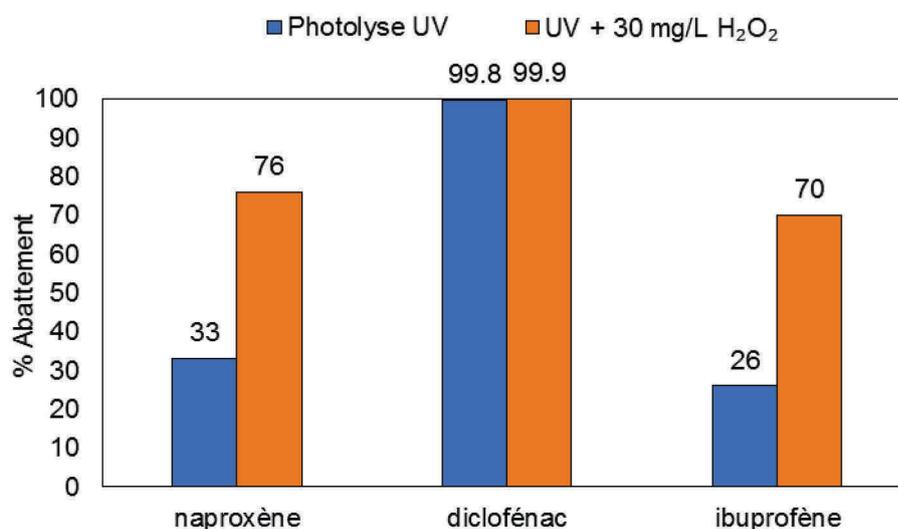


Figure IV.15 : taux d'abattement calculés à 1000 mJ/cm^2 pour le diclofénac, l'ibuprofène et le naproxène en mélange dans une eau usée traitée (ET C) ($5 \text{ }\mu\text{M}$ chacun).

De la même manière que pour l'étude de la dégradation des estrogènes, il conviendrait d'évaluer la toxicité des sous-produits potentiellement générés par les traitements étudiés. En effet, différentes études ont identifié des sous-produits de dégradation, certains générant une toxicité. Rozas *et al.* (2016) ont montré que le traitement d'un mélange de produits pharmaceutiques

(diclofénac, atrazine et carbamazépine) par le procédé UV/H₂O₂ (10 mg/L d'H₂O₂) peut conduire à la formation de sous-produits toxiques (mesurés par le test sur *Daphnia Magna*) à faible dose UV (300 mJ/cm²) mais la toxicité générée diminue à plus forte dose, suggérant que les sous-produits ont eux-mêmes été dégradés. Lekkerkerker-Teunissen *et al.* (2012) mettent aussi en évidence l'apparition de sous-produits de dégradation lors du traitement d'un mélange de 4 micropolluants (atrazine, carbamazépine, diclofénac et sulfaméthoxazole). Ils ont détecté la formation d'acridine, un composé mutagène issu de la dégradation de la carbamazépine par le traitement UV/H₂O₂ (700 mJ/cm², 10 mg/L d' H₂O₂). Cette observation conduit à préconiser la généralisation de la surveillance des sous-produits de dégradation pour assurer l'innocuité du traitement UV/H₂O₂.

IV.5 Bilan

Cette étude a principalement visé à évaluer, d'un point de vue chimique et biologique, les performances des traitements UV et UV/H₂O₂ pour éliminer les composés estrogéniques dans l'eau usée traitée issue de STEU. Différentes doses UV (0-1000 mJ/cm²) et concentrations en oxydant (0-90 mg/L) ont été testées dans des conditions réelles de débit (40 L/min) et de transmittance (50-70%). D'autre part des études complémentaires ont cherché à comparer les traitements UV/H₂O₂ et UV/Pers pour l'abattement des estrogènes et à évaluer les traitements UV et UV/H₂O₂ sur d'autres molécules pharmaceutiques régulièrement présentes en sortie de STEU (ibuprofène, naproxène et diclofénac).

Les expérimentations préliminaires ont permis de mettre en évidence l'effet de la matière organique présente dans l'eau sur les traitements UV et UV/H₂O₂. La matière organique est un facteur limitant de l'efficacité du procédé UV/H₂O₂ car il y a un phénomène de compétition pour les radicaux hydroxyles avec les molécules à dégrader. Néanmoins, ces expérimentations ont conduit à optimiser les doses UV et les concentrations en oxydants pour atteindre des objectifs de traitements de 80% dans les eaux usées traitées.

Une attention particulière a été apportée aux conditions expérimentales afin qu'elles se rapprochent des conditions réelles. En effet, la plupart des études exposent des résultats obtenus sur des systèmes miniatures dont les paramètres de fonctionnement restent éloignés des paramètres réels (temps de séjour, qualité de la matrice...). Les paramètres des études réalisées en conditions réelles sont, quant à eux, difficiles à maîtriser à cause des qualités variables de l'eau et de l'occurrence des micropolluants. Dès lors, un pilote en conditions semi-réelles, même s'il implique de travailler à des concentrations beaucoup plus importantes que celles réellement rencontrées dans les effluents de STEU, permet de déterminer des doses UV et des concentrations en oxydant pertinentes. Ces paramètres de traitement pourront par la suite être testés à échelle réelle et validés.

L'étude de la dégradation des micropolluants en mélange a également été privilégiée par rapport à des monocomposés car cela permet de prendre en compte les interactions entre les différents micropolluants d'une part et d'autre part entre les micropolluants et la matrice (compétitions pour les radicaux oxygénés ou l'irradiation UV).

L'ensemble des expérimentations réalisées dans cette étude montre que la photolyse UV seule présente une efficacité limitée pour éliminer les micropolluants. Le *Tableau IV.5* récapitule les abattements obtenus pour les différentes molécules en fonction des traitements appliqués. Seules les molécules très photosensibles sont à même d'être dégradées à des taux supérieurs à 80% et à des doses UV réalistes (1000 mJ/cm²). En revanche, l'ajout de peroxyde d'hydrogène à une concentration de 30 mg/L entraîne une dégradation comprise entre 70% et 100% selon les molécules, à une dose UV de 1000 mJ/cm². Les estrogènes sont dégradés trois fois plus rapidement par le procédé UV/Persulfate mais l'évaluation économique ne conclut pas à un bénéfice supplémentaire par rapport au traitement UV/H₂O₂. Le suivi de l'activité estrogénique ou de la toxicité après les différents traitements montre que, dans les conditions expérimentales de l'étude, aucun sous-produit hautement toxique ou estrogénique n'a été formé.

Le pilote a permis de déterminer les conditions nécessaires pour dégrader 80% des estrogènes dans l'eau de STEU pour deux concentrations en H₂O₂ : 463 mJ/cm² + 50 mg/L

d'H₂O₂ et 520 mJ/cm² + 30 mg/L d' H₂O₂. Au regard du coût de l'oxydant par rapport au coût électrique, il est important de réduire au maximum la consommation d'H₂O₂. Dans la perspective de dimensionner un réacteur à taille réelle, la combinaison impliquant la plus faible concentration en oxydant sera privilégiée. L'ensemble des résultats exposés montre que le traitement UV/H₂O₂ est très efficace pour éliminer les estrogènes dans l'eau usée traitée et est économiquement intéressant pour les petites ou moyennes STEU.

Tableau IV.5 : abattement obtenus à une dose UV de 1000 mJ/cm² dans l'eau usée traitée lors des traitements par photolyse UV, UV/H₂O₂ et UV/Pers pour 3 hormones en mélange et 3 produits pharmaceutiques en mélange.

Molécule ou activité étudiée	UV	UV/H ₂ O ₂ 30 mg/L (0,88 mM)	UV/H ₂ O ₂ 50 mg/L (1,47 mM)	UV/Pers 240 mg/L (0,88 mM)
E1				
E2				
EE2				
Activité estrogénique				
DCF			ND	ND
IBU			ND	ND
NPX			ND	ND

[E1]₀ = [E2]₀ = [EE2]₀ = 5 μM

[DCF]₀ = [NPX]₀ = [IBU]₀ = 5 μM

