

## CR de réunion projet ARMISTIQ ó 9 et 10 février 2012 (Onema, Vincennes)

### Présents :

Sophie Besnault, Naïke Noyon, Samuel Martin, Mar Esperanza (CIRSEE, Suez Environnement)  
Hélène Budzinski (EPOC-LPTC)  
M Pomies, A Tahar, JM Choubert, C Miège, M. Coquery (Irstea/Cemagref)

Stéphane Garnaud (Onema)  
Anne Laure MILL, Mathilde LASNEAU (AE AP)  
Baptiste Casterot (AE SN)  
Vincent FERSTLER (DEB)  
Céline Lagarrigue (AE RMC)  
Alain Vachon (AE LB)

#### ▪ **Action C : Filière boues activées aération prolongée** (Présentation Maxime Pomies)

Dernière manip en février 2012.

Présentation résultats manips AQ et évolution concentrations sur suivi intensif STEP durant 24h et manip batch (cas de l'aténolol).

\* *Manips en taille réelle* : Dimensionnement de la STEP avec un fort taux de MES dans les boues ; typique du fonctionnement observé sur le terrain pour des stations de cette taille ; cependant peut être pas représentatif de très grosses STEP.

- Calculs de rendements : vérifier les niveaux de concentrations sur les 2 jours de manips.

Et étudier le mode de présentation des résultats de R pour prendre en compte les niveaux de concentration. Influence à vérifier.

- Variabilité journalière des concentrations de micropolluants par campagne :

Calculs des moyennes +RSD sur 24h faits sur 1 manip (4 x 6h) ; à faire sur les autres manips ; on peut aussi mettre ensemble toutes les données par tranche de temps (utile ?).

Aucune corrélation de R avec DCE, NH<sub>4</sub>, COD ; à vérifier aussi avec le débit d'entrée.

Comparaison faites sur les concentrations ; exploitation à poursuivre sur les flux.

\* *Manips batch* : (cas simple étudié, sans déphosphatation physico-chimique)

Graphique sur les résultats à réfléchir pour présenter des bilans de masse (tout en quantité ?).

Réalisme du système expérimental : dopage dans la gamme de concentration des eaux d'entrée ; suivi du floc (glucides/protéines/lipides dans le dissous et particulaire ; granulométrie) ; conditions optimales de fonctionnement.

#### ▪ **Action D : Filières de traitement des boues** (Présentation Sophie Besnault)

- En résumé sur les résultats obtenus à date : la plupart des substances analysées sont détectées dans les boues en entrée et en sortie de séchage à des concentrations similaires à celles retrouvées dans AMPERES et la littérature.

Certaines tendances sont observées (sécheur HT tend à réduire la concentration dans la boue d'un nombre plus élevé de substances que sécheur BT), d'autres sont à consolider (compostage, séchage solaire).

- *Présentation des résultats préliminaires pour les 2 sécheurs (hte et basse température)*

Classes de R à réfléchir. Faire apparaître les niveaux de concentration correspondant.

Besoin de connaître les incertitudes pour pouvoir mettre des gammes de R (incertitudes analytiques possibles à documenter ; par contre terme inconnu pour les prélèvements, on sait seulement que précautions/stratégie prises autant que possible pour assurer représentativité).

Possible de voir les substances qui vont dans le condensat, ou bien volatilisés.

Tableau des R à étudier et affiner : en fonction des incertitudes analytiques (mais a priori ok pour HAP, Hg par ex ; les incertitudes analytiques sont faibles dans ces 2 cas) ; et surtout en fonction des niveaux de concentration d'entrée. Travail d'exploitation/réflexion à faire en lien Epurateur/Chimistes. Réunions à initier rapidement.

- *Sécheur solaire* (campagne en mai-juin) :

Suivi d'un lot sur 1 mois ; pas de condensat (pas d'extraction d'air) ;

Calculs de concentration en MS. Si concentration augmentent ou diminuent, à mettre en relation avec changement de composition de la boue (mais minéralisation sans doute assez faible sur ce procédé). A vérifier. Etude de la minéralisation de la boue (comparaison MES/MV ; variabilité ou pas ? ).  
Séchage de la boue au labo (lyophilisation) fait en sorte que eau éliminée et molécules restent (idem sur site). Il faut regarder les incertitudes (analytique). Et aussi mettre en rapport avec le comportement des molécules (par ex. HAP volatiles/oxydables/stables).

\* *DA+compostage* :

1ers résultats présentés ; on voit un effet de dilution lié aux ajouts de déchets verts

Bilan de masse compliqué à faire. Exploitation des résultats à poursuivre.

\* *Compost* :

Pas encore de résultats.

Une dernière campagne CIRSEE (ASE6-Boue) prévue fév-mars-avril 2012 ; à décaler vers avril-mai-juin.

Proposition faite dans le planning.

\* *Filtres plantés* : (JM Choubert)

On compare entre les années le même horizon de boues. Pas de bilan entrée/sortie.

Dernier prélèvement (ACA2-Boue) prévu en juillet ó date à confirmer ; question de la lyophilisation des échantillons à prévoir avec le labo Irstea.

▪ **Action A : Filières de traitement intensif** (Présentation Sophie Besnault)

Campagnes de terrain terminées. Résultats en cours d'interprétation (données pas toutes dispo).

\* *ASE1-PA : filtration sur sable + ozonation + CA*

CA laissé 6 mois, après l'ozone + le filtre à sable

CA laissé pd 2 jours après le filtre à sable (sans ozone)

- Présentation de résultats de concentration. Manque encore les résultats pour le 6ème mois.

La colonne est toujours efficace au bout de 6 mois de fonctionnement (24h/24) pour les médicaments, les betabloquants et les HAPs ; pas de relargage de métaux par la colonne.

- Etude économique prévue.

- Sur Sophia-Antipolis (station réhabilitée pour dénitrifier et traiter les micropolluants) : biofiltre (C+N) + ozone. Seule station avec 1 objectif épuratoire affiché sur les SP de la DCE. Dénitrification avec ajout de méthanol (précautions d'exploitation nécessaires)

\* *ASE2-PA : BRM suivi d'un pilote d'oxydation avancé*

- Manips en décembre 2011 ; pas encore de résultats.

Qualité de l'eau en entrée du pilote est meilleure qu'en sortie de filtre à sable (manips ci-dessus).

Toutes les manips réalisées sur le circuit avec UV (même si pas d'UV appliqué) pour avoir des conditions comparables.

- Conditions testées :

O3 seul (5 g/m<sup>3</sup>) ; O3 + peroxyde (3 doses H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ; O3-UV (2 doses UV) ; Peroxyde-UV (2 doses H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; dose élevée UV).

Type d'UV à vérifier = UV basse pression. Doses intermédiaires entre désinfection et dose efficace seule pour micropolluants. Pas de dépôt observé sur les lampes UV. Eau très propre car derrière BRM ; pilote utilisé pendant 6 semaines en tout.

Dépense d'énergie par les UV ; étude économique à réaliser (prévu 2012).

\* *ASE3-PA : Filtre à sable suivi d'un pilote d'oxydation avancé*

Manips en décembre 2011 (pas encore de résultats).

10 prélèvements moyen 2h réalisés sur les eaux de sortie du FAS ; mesures sur les paramètres globaux (présentés) et aussi sur les micropolluants (en attente résultats).

Ajout de chlorure ferrique pouvant expliquer les variations de concentration de P en sortie de FAS.

▪ **Action B : Filières de traitement extensif**

\* *Matériaux alternatifs* : (présentation A Tahar)

- Etude potentialité des matériaux alternatifs.

Choix du matériau LECA (argile expansé) avec le fournisseur (à expliciter dans le Livrable). De même pour zéolite.

En résumé des manip batch : résultats dépendants des niveaux de concentrations (dopages) et des substances (bêta-bloquants vs autres pharmaceutiques) ; argile ~ CA aux faibles niveaux de concentrations (bonne affinité avec substances visées) ; zéolite plus performante aux fortes concentrations.

- Calcul des R% suite aux manip batch :

Reprendre le descriptif des calculs des isothermes (même s'ils paraissent peu concluants) dans le rapport de présentation des résultats.

Pour la présentation des résultats de R : restreindre la présentation aux + faibles concentrations, qui sont + représentatives de la réalité (concentration entrée de STEP).

- remarque AE SN : Mise en œuvre compliquée des filtres plantés horizontaux (problème H2S).

Choix de fonctionnement en saturé à réfléchir ;

Pourquoi ne pas avoir choisi une colonne verticale pour ces manip? problème de temps de séjour a priori.

- Question : Possibilité analyses micro-polluants sur matériaux (fin de manip) ? cela paraît difficile | manip de développement analytique en soi (paraît impossible pour CA, faisabilité à étudier pour les 2 autres matériaux ?).

- Planning : campagnes à déplacer

→ Fin juin (ACA4-PA6) : possibilité de déplacer à 1<sup>ère</sup> semaine de juin ?

→ Fin novembre (ACA4-PA8) : possible 3<sup>ème</sup> semaine de novembre ?

\* ZRV : *présentation des résultats Val Fleury* (présentation JM Choubert)

Peu d'abattement pour la plupart des substances étudiées.

En comparaison, les résultats sur Libellule montrent 1 abattement de nombreuses molécules ; mais explication non trouvée à date.

Manip futures (2012) : dans le cadre du projet ECHIBIOTEB, sur une ZRV-type fossé ou bassin avec sol perméable. Sites possibles sur le bassin AP (sans doute non) et SN (Yvetot ?) et AG (Lacanau ?). A étudier.

#### ▪ **Breve présentation ó échanges sur les actions connexes**

\* *Etude Libellule* : (C Lagarrigue)

Il reste 6 mois avant la fin de l'étude.

Abattement des pharmaceutiques observé (en terme de concentration), pas toujours entre les mêmes bassins/traitements.

Il reste 1 campagne sur 3 semaines avec prélèvement à différents pas de temps et avec mesures hydrauliques ; instrumentation (débit) complétée depuis le début de l'étude (en entrée et sortie générale).

- Question : influence de la photodégradation dans un tel système ? Comparaison hiver/été qui donnera certains éléments. Par ex. diclofénac est photosensible. Temps de séjour dans la libellule de l'ordre de 20 jours.

- Etudes dispersion végétalisée (ZRV) : rôle des végétaux, l'eau, le sol ? => qui fait quoi dans l'élimination des polluants ?

Etudes nécessaires pour différencier le rôle de chaque procédé ; sinon on va devoir étudier tous les types de zones possible et imaginables

La Libellule n'est pas dimensionnée pour répondre à ces questions, mais apportera des éléments de réponse.

\* *Présentation du projet ZRV avec la CUB* (JM Choubert)

Projet soumis à la CUB. Convention en cours de montage.

\* *Projets Onema/INRA et Onema/Aquaref sur les boues (ie. enquête en cours) ; futurs résultats circulaire STEU* (Cf. présentation S Garnaud)

\* *Projet SIPIBEL « Observatoire »* (présents lors de la dernière réunion de suivi : S Martin, C Lagarrigue) STEP de Belcombe, petite station de Haute Savoie (20000 à 25000 EH).

Etat zéro réalisé ; 2 filières identiques, dont 1 sur laquelle sera branchée les rejets de l'hôpital.  
Rappel : 1 boue a été reçue lors de l'état 0 pour analyse des pharmaceutiques (à faire dans le cadre de l'ARMISTIQ).

Raccordement de l'hôpital réalisé. Observation du fonctionnement de la filière en cours.

C Dagot (université Limoges + groupe Suez) a soumis un projet sur le traitement des eaux + modélisation.

\* *Projet financé par l'Ademe sur les boues (Ineris, SCAI )* (présents lors de la dernière réunion de suivi le 31 janvier : S.Besnault)

Discussion sur la méthode de priorisation des molécules (présentation d'hypothèses ; liste transmise par mail) ; objectifs réorientés sur les filières échantillonnées (moins de compostage, + d'autres types de boues + procédé Posteus).

\* *Autre projet sur les boues* (thèse financée par l'Ademe ; université Limoges, C Dagot) : étude des transferts des micropolluants dans les boues (digestion anaérobie, chaulage) ; étude transfert et lixiviation (5 molécules) ; thèse démarrée en fin d'année 2011.

\* Pour info, Appel à projets du ministère de l'écologie « Ingénierie écologique » (macropolluants).

▪ **Point sur la valorisation et les aspects administratifs** (présentation S Garnaud)

\* *Livrables :*

- Livrables 2010 finalisés : Stéphane les diffuse au groupe de travail.

- Livrables 2011 : relecture par Stéphane et Céline L. + Vincent pour les boues (action D) + Baptiste pour boues activées (action C).

[A envoyer à Marina pour le 20 février \(Sophie + Jean-Marc\); pour envoi le 27 février à l'Onema.](#)

\* *Conférences :*

- Cf. tableau valorisation mis à jour et déjà très rempli pour 2012 !

A mettre à jour régulièrement (transmettre info à Stéphane, avec en copie Marina).

[Ne pas oublier de transmettre aux partenaires du projet les intentions de communications, a minima 2 semaines avant pour titre et auteurs et qq points clefs du contenu ; et les résumés 1 semaine avant pour laisser du temps aux co-auteurs pour transmettre avis/contributions. A minima 1 mois avant pour les projets d'article.](#)

- Futures conférences (à suivre) :

Boues à Leon en Espagne, EWA ? (info à transmettre par Vincent)

Urban Pollution ([info à transmettre par Hélène](#))

Micropoll Ecohazard, 2013, Zurich

\* *Valorisation : Action F*

- Colloque de restitution à prévoir en 2013

- penser à un no spécial TSM ó 2013 ?

- Echibioteb : mars 2014.

\* *Convention de partenariat* : ok pour versement budget 2010/2011 (Cemagref à LPTC et SUEZ) ; budget 2012 à prévoir + avenant ([action Marina](#)).

\* *Site internet :*

Documents disponibles en ligne ? utilité d'une page web = oui pour la restitution des résultats et colloque final.

A mettre en place, solution à trouver [par Marina](#) ;

**\*\*\*\*Prochaine réunion plénière : Jeudi 12 juillet 2012\*\*\*\***

## Discussion planning et analyses/exploitation résultats :

### ▪ Réunions groupes de travail entre Epurateurs et Chimistes :

Préparer et envoyer diaporama 1 semaine avant + conférence téléphonique :

- 10 avril 10h-12h pour les tertiaires avancés (Sophie) Tache A
- 10 mai pour les boues (Sophie) Tache D
- 1<sup>er</sup> mars pour LPTC ó Matériaux adsorbants Tache B (Alex) + 1 réunion à fixer avec Cécile Miège.
- 2 mai 10h-12h pour Tache C (Maxime)

Epurateurs : envoyer au fur et à mesure les items en vue discussion.

Chimiste : préparer les éléments à discuter avant ces réunions (tableaux de résultats bruts sous la maini ).

### ▪ Tableau planning à faire passer en commun, compléter avec ECHIBIOTEB ;

et dates à acter par les partenaires si ok.

#### Action Marina + Lysiane

- Boues (action D) : dernière campagne en avril-mai-juin (Cirsee) ; et juillet (Cemagref).
- Matériaux adsorbants (action B) : encore 4 campagnes, environ tous les 2-3 mois jusqu'en nov 2012.

### ▪ Planning résultats d'analyses :

- Irstea : hormones dans les boues, ok pour avril (reste quelques échantillons à passer) ;  
bétabloquants dans les eaux : ok mais reste pas mal d'analyses à faire.

Résultats métaux à jour (sauf boues) ; et vont être envoyés après validation.

- LPTC : souci d'alkylphénols pour la phase dissoute, tertiaires (contamination récurrente dans le labo) ;  
sinon la plupart des analyses à jour, et vont être envoyées après validation.

- CIRSEE : antibiotiques et herbicides ; ok pour les boues ; difficultés pour les eaux. Précisions à apporter  
sur les priorités pour la réalisation de ces analyses.

- Essais Polymem à obtenir : Maxime précise ordre priorité.

- Refixer les échéances pour les différentes séries d'échantillons : priorités à fixer (à faire par Maxime, Jean-Marc, Sophie).

Conférence acceptée en avril par Sophie EWA début mai ; résultats attendus sur les tertiaires pilotes  
d'oxydation avancé pour fin mars : ASE2-PA et ASE3- PA.

- Vérifier AMQ-125, 126, 127 (manip BRM) : à refaire ou pas ? (déjà passés ou pas ? problème de trop  
faible volume disponible d'échantillons pour le particulier).

Vérifier si assez d'échantillons : dissous semble ok, mais MES + boues ?

Retour des analystes à Sophie pour fin semaine (17 février)

- Echantillons « Boues » à envoyer par Naïke.

### ▪ Tableau des molécules / LQ / incertitudes :

- Appellation des familles de molécules (pharmaceutiques notamment), ordre des molécules, abréviations à  
vérifier et compléter (Hélène, Mar à faire pour fin février)

- LQ à étudier pour permettre une exploitation correcte des données, surtout pour les R ;

= 1 LQ par matrice par action ; les LQ définitives seront possibles à définir à la fin des séries analytiques.

Proposition : dans un 1<sup>er</sup> temps, compléter le tableau des molécules avec les LQ, en indiquant origine de la  
donnée : AMPERES ; campagne X, la matrice, etc.

A faire par les Chimistes pour leurs molécules (Marina, Hélène, Mar pour fin février).

Dans un 2<sup>ème</sup> temps, à vérifier avec attention / en priorité a priori :

- HAP pour action A (Sophie) et B ;

- Pharmaceutiques non dopés pour manips Alex (action A) à préciser lesquels (Alex)

- Pesticides (et/ou pharma ?) CIRSEE avec LQ un peu élevée (lesquels ? à vérifier Mar) (Actions A et B)

- Pharmaceutiques très faibles concentrations (LPTC, actions A et B).

▪ **Validation des résultats d'analyses :**

- Tableaux de rentrée des résultats : pour faciliter tri / matrice, ajouter code couleur.  
1 couleur par colonne / type de résultat / matrice. Marina fait circuler ce modèle.

- 1<sup>er</sup> validation : analytique.

Envoi des résultats d'analyse par les analystes dans l'ordre des tableaux.

Et si possible (à voir par Marina) à remettre dans le format des Fiches Echantillons par campagne, c'est-à-dire avec les « trous » (échantillons / phase / molécules non analysées par rapport à demande initiale = résultats partiels)

Résultats rassemblés dans 1 tableau par action, et par STEP/suivi = A faire par les responsables d'actions.

- 2<sup>ème</sup> validation :

A/R entre les labos / épurateurs (Cf. réunions de travail planifiées par les responsables d'actions avec les chimistes ó Prochaines réunions téléphoniques en avril-mai / à poursuivre ensuite selon besoin).

Besoin du côté des chimistes, pour permettre validation / définir LQ, incertitudes : avoir les résultats par campagne / type de suivi pour 1 même type de matrice (eaux 2<sup>aire</sup>, eaux tertiaires, condensats, boues).  
Grace aux codes couleurs, les chimistes pourront reconstituer des Tableaux par type de matrice.

- 3<sup>ème</sup> validation :

Interprétation des données à faire avec les chimistes.

Prendre le temps lors des rédactions/exploitation des données d'échanger entre chimistes et épurateurs.

Faire passer la présentation « brouillon » et aussi des éléments de discussion / choix des graphiques présentés.  
+ prévoir 1 échange en réunion téléphonique.

▪ **Calculs / traitements des résultats :**

\* Calcul des R avec  $<LQ = LQ$  ou  $\frac{1}{2} LQ$  ?

- On prend les valeurs de LQ/2 par défaut si les LQ sont très faibles ; et si cela ne pose pas de souci particulier (valeurs très élevées des niveaux de concentrations dans les échantillons) ;

- Proposition : faire les calculs avec LQ et LQ/2 pour tester l'effet de cette différence de LQ.

Pour voir les molécules / matrices problématiques.

Faire simulations des 2 hypothèses de calcul, en priorité pour les molécules pour lesquelles les concentrations sont proches des LQ.

\* Revoir si besoin avec JM Choubert la façon dont les plateformes fonctionnent pour le calcul des R (prise en compte incertitude pour les différents niveaux de concentration ó seuil haut / seuil bas)

\* En 1<sup>ère</sup> approche (1<sup>er</sup> filtre des données, validation des R) seuil haut / seuil bas à  $5 * LQ$  : cela convient.  
Ensuite (en dessous de ce seuil) on regarde au cas par cas. Les résultats de R ne sont pas forcément éliminés (en tous les cas pas automatiquement).

▪ **Calculs et présentation des résultats pour les boues :**

- Classe de rendement : pour les R des boues. Cela reste à affiner, en fonction de l'avancée de l'exploitation des résultats ; prévoir discussion sur le sujet avant prochaine réunion plénière.

- Concentrations en mg/kg/MS

- Flux (kg Boues humide/jour) :  $mg/kg/boue$  (humidité) \* débit de boue entrante (kg humide) / h

Flux à calculer sur MS aussi ; cette expression des résultats est à privilégier.

- Rendement sur les MS : perte de quantité de boue sur le traitement ? à calculer/vérifier.

- Métaux : faire les calculs pour vérifier le bouclage du bilan ; entre 80-120 % cela veut dire que c'est ok.

- Faire apparaître sur les tableaux, pour chacune des molécules, en plus de la constante de Henry, la mention : volatile, peu volatile, fortement volatile.

- Proposer hypothèse la plus probable pour la perte de composé observée (volatilisation / transformation)