

Partenariat 2010 – Domaine Ecotechnologies et pollutions
Action 28-5 « Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (ARMISTIQ) »



Etat de l'art des processus, des protocoles de quantification des vitesses d'adsorption et de dégradation, et des outils de simulation pour l'élimination des micropolluants dans les procédés biologiques de traitement des eaux usées

ARMISTIQ – Action C

Rapport bibliographique

Maxime Pomiès, Marina Coquery et Jean-Marc Choubert
Cemagref Lyon

Décembre 2010

Avec les partenaires :



Contexte de programmation et de réalisation

Ce document fait partie de l'action 28-5, « Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques » (ARMISTIQ), Domaine Ecotechnologies et pollutions.

Il s'agit du Livrable C1 : Etat de l'art des processus, des protocoles de quantification des vitesses d'adsorption et de dégradation, et des outils de simulation pour l'élimination des micropolluants dans les procédés biologiques de traitement des eaux usées. Ce rapport bibliographique s'inscrit dans la partie C du projet ARMISTIQ qui porte sur l'acquisition de connaissance sur les processus de dégradation pour la réduction des micropolluants partiellement biodégradables dans les traitements conventionnels de type boues activées. La démarche couplera essais en laboratoire, modélisation et validation sur site réel.

Ces travaux sont réalisés dans le cadre du projet ARMISTIQ, en collaboration avec le Cemagref Lyon (Marina Coquery, Jean-Marc Choubert, Cécile Miège, Maxime Pomies, Alexandre Tahar), le CIRSEE Suez-Environnement (Sophie Besnault, Samuel Martin-Ruel, Mar Esperanza, Auguste Bruchet), et l'ISM-LPTC, Université de Bordeaux 1 (Hélène Budzinski, Karyn Le Menach).

Les auteurs

*Maxime Pomies, Doctorant, maxime.pomies@cemagref.fr
Cemagref, centre de Lyon*

*Jean-Marc Choubert, Ingénieur de l'agriculture et environnement, jean-marc.choubert@cemagref.fr
Cemagref, centre de Lyon*

*Marina Coquery (Coordination), Directrice de Recherche, marina.coquery@cemagref.fr
Cemagref, centre de Lyon*

Les correspondants

Onema : Stéphane Garnaud, Direction de l'Action Scientifique et Technique, stephane.garnaud@onema.fr

Cemagref : Marina Coquery, Cemagref, marina.coquery@cemagref.fr

Référence du document : M. Pomies, M. Coquery et J.-M. Choubert (2010). Etat de l'art des processus, des protocoles de quantification des vitesses d'adsorption et de dégradation, des outils de simulations existants pour l'élimination des micropolluants dans les procédés biologiques de traitement des eaux usées, Rapport bibliographique. Cemagref, 36p.

Droits d'usage :	Accès restreint (avant publication)
Couverture géographique :	International
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels, experts, chercheurs
Nature de la ressource :	Document final

Etat de l'art des processus, des protocoles de quantification des vitesses d'adsorption et de dégradation, des outils de simulations existants pour l'élimination des micropolluants dans les procédés biologiques de traitement des eaux usées

Rapport bibliographique

M. Pomiès, M. Coquery et J.-M. Choubert

SOMMAIRE

RESUME	5
ABSTRACT	6
LISTE DES TABLEAUX.....	7
LISTE DES FIGURES	7
LISTE DES ABREVIATIONS	8
1. CONTEXTE ET OBJECTIFS	9
2. METHODOLOGIE	10
3. SUBSTANCES ET FAMILLES DE SUBSTANCES ETUDIEES DANS LES MODELES.....	11
4. ETAT DE L'ART QUALITATIF DE LA MODELISATION DES SUBSTANCES DANS LES BOUES ACTIVEES EN AERATION PROLONGEE	11
4.1. MODELES STATIQUES/MODELES DYNAMIQUES	12
4.2. DEMARCHE TYPE EMPLOYEE POUR LA MODELISATION	12
4.2.1. <i>Etape 1 : choix des processus et des équations associées.....</i>	<i>12</i>
4.2.2. <i>Etape 2 : collecte des données et calibration.....</i>	<i>12</i>
4.2.3. <i>Etape 3 : validation des modèles.....</i>	<i>13</i>
5. PROCESSUS D'ELIMINATION ET CONCEPTS DE MODELISATION	13
5.1. DEFINITIONS SIMPLES DES MECANISMES	13
5.2. VOLATILISATION	14
5.2.1. <i>Volatilisation due à l'aération</i>	<i>14</i>
5.2.2. <i>Volatilisation de surface.....</i>	<i>15</i>
5.3. SORPTION	15
5.4. BIODEGRADATION	17
5.4.1. <i>Fraction du micropolluant accessible à la biodégradation.....</i>	<i>17</i>
5.4.2. <i>Biomasse prise en compte pour la biodégradation.....</i>	<i>18</i>
5.4.3. <i>Cométabolisme</i>	<i>19</i>
5.4.4. <i>Conditions aérobie/anoxie</i>	<i>20</i>
5.5. LES FORMALISMES ADOPTES	21
5.5.1. <i>Cinétique du premier ou pseudo-premier ordre dans la phase liquide</i>	<i>21</i>
5.5.2. <i>Cinétique dans la phase liquide et dans la phase boues.....</i>	<i>21</i>
5.5.3. <i>Cinétique de type Monod pour la biomasse globale.....</i>	<i>21</i>
5.5.4. <i>Cinétique de type Monod pour la biomasse spécifique (Équation 9)</i>	<i>22</i>

6. EVALUATION DES PARAMETRES DE MODELISATION : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	22
6.1. PARAMETRES LIES A LA SORPTION.....	22
6.1.1. Coefficient de partition K_d	22
6.1.1.1. Expressions semi-empiriques	23
6.1.1.2. Mesure expérimentale.....	23
6.1.2. Cinétique de la sorption	24
6.2. PARAMETRES LIES A LA DEGRADATION	24
6.2.1. Présence de substrat.....	24
6.2.2. Dopage	24
6.2.3. Aération.....	25
7. CONDITIONS OPERATOIRES ET DOMAINE DE VALIDITE	25
8. CONCLUSION	26
BIBLIOGRAPHIE	28
TABLE DES ANNEXES.....	31

Etat de l'art des processus, des protocoles de quantification des vitesses d'adsorption et de dégradation, des outils de simulations existants pour l'élimination des micropolluants dans les procédés biologiques de traitement des eaux usées

Rapport bibliographique

M. Pomiès, M. Coquery et J.-M. Choubert

RESUME

Outre le développement de techniques analytiques de pointe (eaux usées et boues), le projet de recherche AMPERES a permis d'identifier et d'évaluer le potentiel d'élimination de substances à usage domestique par le procédé d'épuration biologique boues activées en aération prolongée. Ce procédé est le plus répandu en France. L'amélioration de cette élimination nécessite de mieux connaître les mécanismes qui se déroulent au sein même du réacteur biologique. L'objectif de nos travaux est donc de comprendre quels sont les processus majeurs dans l'élimination des micropolluants et quelles variables sont les plus influentes, qu'il s'agisse de paramètres liés aux propriétés physico-chimiques des molécules ou liés aux conditions de fonctionnement du procédé biologique.

Les procédés biologiques d'épuration comme les boues activées en aération prolongée sont conçus pour éliminer les macropolluants (pollution carbonée et azotée). Ils éliminent cependant une grande part des micropolluants présents dans les eaux usées, mais cette élimination est très variable suivant les substances. Les mécanismes qui conduisent à cette élimination (volatilisation, sorption, biodégradation) sont encore mal connus. Les modèles utilisés pour caractériser le devenir des macropolluants sont plutôt bien maîtrisés mais ne sont pas adaptables aux micropolluants. Plusieurs auteurs ont proposés des modèles pour traduire le comportement des micropolluants dans les procédés et prédire les concentrations en sortie.

Ce document présente les différents modèles disponibles dans la littérature qui tentent de décrire le devenir des micropolluants au sein du procédé à boues activées en aération prolongée. Nous détaillons en particulier les hypothèses posées par chacun des auteurs et les concepts utilisés pour caractériser les voies d'élimination des micropolluants. Les démarches expérimentales qui permettent de documenter les valeurs des paramètres de modélisation sont également présentées.

MOTS CLES

Volatilisation, sorption, biodégradation, modélisation, protocoles expérimentaux, boues activées, substances prioritaires et émergentes, micropolluants

Etat de l'art des processus, des protocoles de quantification des vitesses d'adsorption et de dégradation, des outils de simulations existants pour l'élimination des micropolluants dans les procédés biologiques de traitement des eaux usées

Rapport bibliographique

M. Pomiès, M. Coquery et J.-M. Choubert

ABSTRACT

In addition to analytical techniques development for micropollutant analyses in wastewater and sludge matrices, the AMPERES project allowed to identify and evaluate the micropollutants removal potential of activated sludge process, which is the more widespread process in France. The improvement of this removal requires to better understand mechanisms which occur in the biological reactor. The objective of our work is to point out the main removal processus and which parameters are the most important. These parameters can be linked to molecule physicochemical properties or to operating conditions.

Biological processes as activated sludge are designed to remove macropollution (carbon and nutrient pollution). In addition, they eliminate a large part of micropollutants present in urban wastewater, but this elimination is variable depending on the substances. Removal mechanisms (volatilisation, sorption, biodegradation) are still not well known. Models used to characterise macropollutant fate are well mastered but they are not adaptable to micropollutant behaviour. Several authors proposed specific models to traduce micropollutant behaviour in biological processes and to predict concentration in treated wastewater.

This document presents available models in the literature which describe micropollutant fate in activated sludge process. In particular, we detail the hypotheses stated by each author and the concepts used to characterise micropollutant removal modes. The experimental strategies used to determine modelling parameter values are also presented.

KEY WORDS

Volatilisation, sorption, biodegradation, modelling, experimental protocol, activated sludge, priority and emerging substances, micropollutants

Etat de l'art des processus, des protocoles de quantification des vitesses d'adsorption et de dégradation, des outils de simulations existants pour l'élimination des micropolluants dans les procédés biologiques de traitement des eaux usées

Rapport bibliographique

M. Pomiès, M. Coquery et J.-M. Choubert

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Les modèles traduisant le comportement des micropolluants dans les boues activées.....**10**

Tableau 2 : Constantes de cinétiques de biodégradation aérobie et anoxie pour des molécules pharmaceutiques et hormones**20**

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schématisation des concepts traduisant la fraction de micropolluants accessible à la biodégradation dans les modèles étudiés (avec le nombre de modèles associés et les familles de micropolluants concernées).....**17**

Figure 2 : Fraction de la biomasse dégradante utilisée dans les modèles étudiés (nombre de modèles associés)**19**

Figure 3 : Schématisation des 2 voies possibles dans la métabolisation d'un micropolluant**19**

Etat de l'art des processus, des protocoles de quantification des vitesses d'adsorption et de dégradation, des outils de simulations existants pour l'élimination des micropolluants dans les procédés biologiques de traitement des eaux usées

Rapport bibliographique

M. Pomiès, M. Coquery et J.-M. Choubert

LISTE DES ABREVIATIONS

AMPERES	Projet ANR (2006-2009) sur l'analyse des micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles
ASM	Activated sludge model
COV	Composé organique volatil
DCE	Directive cadre sur l'eau
DCO	Demande chimique en oxygène
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane (pesticide)
E2	Estradiol
EE2	17- α - ethinylestradiol
foc	Fraction en carbone organique
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HRT	Temps de séjour hydraulique
ICPE	Installations classées pour la protection de l'environnement
Kow	Coefficient de partage octanol-eau
LAS	Alkylbenzènes sulfonates linéaires
MES	Matières en suspension
MO	Matière organique
MS	Matières sèches
MVS	Matières volatiles en suspension
NP1EC	Nonylphénolmonocarboxylé
NTA	Acide nitrilotriacétique (agent chélateur formant des complexes hydrosolubles)
RSDE	Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux
ScorePP	Source control options for reducing emissions of priority pollutants
SRT	Temps de séjour des boues (ou âge des boues)
STEP	Station d'épuration

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS

Les micropolluants dans les rejets de stations d'épuration (STEP) sont soupçonnés d'être à l'origine de plusieurs problèmes environnementaux. Depuis l'adoption de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE 2000/60/CE ; CE, 2000) de nombreux programmes de recherche et de quantification de ces micropolluants dans les rejets de stations d'épuration ont été menés (ex : AMPERES, RSDE – INERIS, 2009, ScorePP). En parallèle, plusieurs études ont mis en évidence l'impact écotoxique que ces substances exercent sur les écosystèmes dans les milieux aquatiques (Halling-Sorensen *et al.*, 1998 ; Daughton et Ternes, 1999). Ces observations conduiraient donc à la nécessité de diminuer les rejets en micropolluants dans les milieux aquatiques. Pour cela, l'application de la DCE prévoit un renforcement des réglementations nationales permettant une réduction voire une suppression des émissions de micropolluants, avec des listes de substances prioritaires régulièrement révisées (décision 2455/2001/CE, 2001 ; Directive fille, 2008/105/CE, CE, 2008).

Pour parvenir à cet objectif, deux types d'actions sont envisageables : (i) les actions liées à la réduction à la source (réglementation des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) et réglementation nationale interdisant l'utilisation et/ou la commercialisation de produits contenant des substances ciblées (comme cela peut être le cas concernant les pesticides)), (ii) l'amélioration de l'élimination par les procédés d'épuration. Les actions de réduction à la source sont évidemment nécessaires mais impliquent des investissements lourds pour les industriels ainsi que des modifications des habitudes de consommation pour les particuliers. L'amélioration de l'élimination des micropolluants par les STEP vise à augmenter l'efficacité des procédés qui sont déjà en place ou à concevoir de nouveaux procédés de traitement (procédés tertiaires). Les résultats du projet AMPERES¹ (Coquery *et al.*, 2011 ; Choubert *et al.*, 2009 ; Choubert *et al.*, 2011 ; Soulier *et al.*, 2011) permettent de penser que l'on peut optimiser les performances de certains procédés d'épuration. Ainsi, ce projet a notamment permis de montrer que, sans être dimensionnés dans cet objectif, les procédés biologiques secondaires permettent d'éliminer de l'eau à plus de 70 % la moitié des composés pharmaceutiques étudiés (Soulier *et al.*, 2011) et 40 % des autres substances étudiées (Choubert *et al.*, 2011). Néanmoins, certaines substances prioritaires et émergentes sont toujours quantifiées dans les eaux traitées à des concentrations significatives, soit à cause de concentrations élevées dans les eaux résiduaires brutes, soit à cause d'une élimination faible du fait de leurs propriétés physico-chimiques (hydrophobicité, peu de sensibilité à la biodégradation).

Afin de mieux comprendre le comportement des micropolluants au sein des procédés d'épuration, l'utilisation d'outils de modélisation permet de simuler les meilleures conditions de fonctionnement des procédés. Les modèles de type ASM (Activated Sludge Model) (Henze *et al.*, 1987 ; Hauduc *et al.*, 2009) sont très robustes pour la modélisation du devenir des macropolluants. En revanche, ils ne sont pas adaptés à la description du comportement des micropolluants car les mécanismes entrant en jeu sont différents. Des modèles spécifiques sont nécessaires pour ce type de substances.

En vue de l'amélioration de l'élimination des micropolluants, l'objectif général de ce travail est donc tout d'abord de mieux connaître les mécanismes qui se déroulent au sein du réacteur biologique et de définir quels sont les processus majeurs dans l'élimination des micropolluants et quelles variables sont les plus influentes, qu'il s'agisse de paramètres liés aux propriétés physico-chimiques des molécules ou liés aux conditions de fonctionnement du procédé biologique.

Concrètement, il s'agit ici de répertorier les différents modèles de la littérature, construits pour décrire le comportement des micropolluants dans les procédés biologiques d'épuration. Nous nous limiterons au procédé le plus répandu en France : le procédé boues activées en aération prolongée. Ce procédé est aussi celui qui a été le plus étudié dans la littérature. Tout d'abord, nous listerons les substances et familles de substances étudiées par les auteurs des différents modèles recensés. Nous développerons ensuite les démarches expérimentales adoptées par les auteurs pour déterminer les valeurs des paramètres de modélisation utilisés dans ces modèles. Enfin, nous évaluerons les limites et domaines de validité de ces modèles.

¹ Projet ANR PRECODD 2006-2009 : Analyse des micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles

2. METHODOLOGIE

Pour la recherche des modèles, nous avons utilisé les bases documentaires « Web of Sciences » et « Scopus » en ciblant les recherches sur les mots-dés suivants :

- modélisation ;
- micropolluants / xénobiotiques / composés organiques ;
- élimination / sorption / biodégradation ;
- eau de STEP ;
- procédé à boues activées.

Ces mots-clés ont permis de compiler les publications faisant référence à différents aspects : modélisation, procédés d'épuration, micropolluants et mécanismes d'élimination. Au total, 22 références bibliographiques ont été trouvées, se rapportant à 18 modèles traduisant le devenir des micropolluants au sein du procédé boues activées en aération prolongée (Tableau 1). Parmi ces références bibliographiques, plusieurs se rapportent à des outils informatiques comme Toxchem (Parker *et al.*, 1994 ; Melcer *et al.*, 1994), Simpletreat (Struijs *et al.*, 1991) et Wwtreat (Cowan *et al.*, 1993).

Ensuite, 15 publications scientifiques supplémentaires ont été répertoriées concernant la mesure expérimentale des constantes traduisant les mécanismes d'élimination des micropolluants.

Tableau 1 : Les modèles traduisant le comportement des micropolluants dans les boues activées

		Famille de substances modélisées									Type de modèle	
Référence	Année	pharma	hormones	métaux	HAP	pesticides	COV	BPA	tensioactifs	autres organiques	Dynamique	Statique
Siegrist	1989								X		X	
TOXCHEM logiciel	1990					X	X					X
SimpleTreat (Struijs)	1991						X		X			X
Govind	1991						X					X
WWTreat (Cowan)	1993								X			X
TOXCHEM (métaux)	1994			X								X
Jacobsen	1996									X		
Lee	1998				X	X	X			X		X
Wang	1999			X								X
Byrns	2000				X	X	X			X		X
Rittman	2003										X	
Peev	2004								X		X	
Urase	2005	X	X					X		X	X	
Dionisi	2008			X							X	
Cloutier	2008			X							X	
Lindblom	2009							X			X	
Plosz	2010	X									X	
Delgadillo-Mirquez	2011										X	

3. SUBSTANCES ET FAMILLES DE SUBSTANCES ETUDIÉES DANS LES MODELES

Le devenir des micropolluants est un sujet qui a pris de plus en plus d'importance dans la littérature au cours des dernières années, notamment du fait des évolutions récentes de la réglementation. Cependant, les études se limitent souvent à des calculs de rendement global à l'échelle de la STEP ou du procédé. En général, les auteurs réalisent uniquement des bilans entre l'entrée et la sortie. Les études cherchant à déterminer le comportement des micropolluants et les mécanismes intervenant au sein du procédé d'épuration sont plus rares. Elles nécessitent davantage de mise en œuvre expérimentale mais donnent accès à des informations précieuses quant aux paramètres qui influent sur l'élimination des micropolluants.

Dans ce type d'études, les auteurs se sont attachés à décrire soit un nombre restreint de molécules comme par exemple Lindblom *et al.* (2009) qui ont modélisé uniquement le bisphénol A, soit à modéliser toute une famille de molécules comme Govind *et al.* (1991) qui se sont intéressés à 25 composés organiques volatils (COV). Dans le premier cas, la caractérisation des mécanismes est très précise alors que dans le second cas, le modèle est adaptable à plusieurs molécules.

Les familles de molécules les plus modélisées sont les COV, les tensioactifs et les métaux (Tableau 1). De nombreux COV ont fait l'objet de modèles dans le but d'estimer leurs émissions par volatilisation, qui sont difficilement quantifiables en temps réel sur une STEP. Certains tensioactifs (NTA, LAS) ont également été modélisés. Parmi les métaux, ceux réglementés dans les eaux par la DCE (CE, 2000), le cadmium, le plomb et le nickel, ont été étudiés. Le mercure quant à lui n'apparaît pas dans les modèles. Son analyse nécessite une méthode spécifique et lourde. L'arsenic non plus n'apparaît pas dans les modèles. En complément des métaux prioritaires, l'aluminium et le zinc apparaissent également dans une référence (Montheith *et al.*, 1995). Ces 2 métaux sont réglementés dans les boues d'épandage en France (MEDDTL, 1998). Ensuite, les HAP (réglementés par la DCE), le bisphénol A, certains pesticides (comme le DDT, la dieldrine, le lindane) sont aussi référencés mais dans seulement 2 ou 3 modèles. Dans les modèles récents, les micropolluants dits émergents tels que les hormones et les produits pharmaceutiques ont été étudiés. La liste complète des molécules dont le comportement a fait l'objet d'une modélisation est présentée en Annexe 1.

Le choix de molécules étudiées par les auteurs de ces modèles couvre tout un panel de familles et de propriétés physico-chimiques. Notons qu'un modèle qui caractérise une seule famille de molécules n'est pas forcément applicable à d'autres types de molécules.

Parmi les familles citées dans les publications des modèles répertoriées dans le Tableau 1, les raisons du choix des molécules sont rarement explicitées. Ainsi certaines substances d'intérêt, notamment celles réglementées, appartenant aux familles citées n'ont pas été modélisées (par exemple mercure ou atrazine). De même, certaines familles d'intérêt comme les alkylphénols n'ont jamais été modélisées.

4. ETAT DE L'ART QUALITATIF DE LA MODELISATION DES SUBSTANCES DANS LES BOUES ACTIVEES EN AERATION PROLONGEE

Au cours des dernières années, l'intérêt pour la recherche des micropolluants dans les rejets de STEP n'a cessé de croître. L'analyse des macropolluants et leur comportement au sein des STEP sont bien maîtrisés. En revanche, la communauté scientifique a bien moins d'expérience vis-à-vis des micropolluants. Les techniques d'analyses et les méthodes d'échantillonnage et de prélèvements spécifiques, assurant une fiabilité suffisante des données collectées, ne se sont développées que récemment. La plupart des études a consisté à mesurer des concentrations en entrée et sortie des ouvrages de traitement de manière à déterminer leur capacité d'élimination, en termes de rendement. La connaissance et l'étude des mécanismes d'élimination au sein des procédés sont plus rares. Dans la partie qui suit, nous donnons une vision d'ensemble de l'application de la modélisation au comportement des micropolluants au sein des boues activées en aération prolongée.

Nous en avons dénombré un total de 18 (Tableau 1). Ce nombre est plutôt élevé. En comparaison, les modèles utilisés pour décrire le devenir des macropolluants sont en nombre plus limité et sont souvent de type ASM (Henze *et al.*, 1987 ; Hauduc *et al.*, 2009). Trouver un nombre aussi élevé de modèles différents dénote que : (i) il n'y a pas de consensus sur les phénomènes décrivant le comportement des micropolluants et (ii) le recul sur chaque modèle n'est pas encore suffisant pour discriminer l'un par rapport à l'autre (iii) il est possible qu'il n'existe pas un modèle unique pour l'ensemble des micropolluants.

4.1. Modèles statiques/modèles dynamiques

Parmi les modèles, il est important de différencier les modèles statiques (10 sur 18) et les modèles dynamiques (8 sur 18) (Tableau 1) bien qu'ils soient fondés sur les mêmes équations bilans au départ. Les modèles statiques font l'hypothèse d'un régime permanent. Pour une concentration donnée en micropolluant en entrée, ils permettent de prédire la concentration en sortie. Cependant, en entrée des procédés, la concentration des micropolluants des stations varie au cours du temps (Cloutier *et al.*, 2008 ; Plosz *et al.*, 2010 ; Coquery *et al.*, 2011). Seuls les modèles dynamiques tiennent compte de ces évolutions de concentrations dans les mécanismes entrant en jeu.

4.2. Démarche type employée pour la modélisation

L'évaluation et la comparaison des différents modèles consistent, dans une première approche, à juger la robustesse des démarches entreprises dans la construction d'un modèle. La confrontation des modèles a permis de faire apparaître une démarche type en 3 étapes qui reprend quelques points de la démarche de modélisation récemment définie par le groupe Good Modelling Practice de l'IWA, partiellement publiée par Spérandio *et al.* (2010).

4.2.1. Etape 1 : choix des processus et des équations associées

Lors de la modélisation du comportement de substances au sein de procédés biologiques, différents objectifs sont poursuivis par les auteurs, comme par exemple :

- prédire la concentration en sortie du procédé ;
- déterminer le mécanisme d'élimination prépondérant ;
- évaluer l'influence de certains paramètres des modèles sur le taux d'élimination en micropolluants. Ces paramètres peuvent être des propriétés physico-chimiques des micropolluants (ex : log Kow) ou des conditions de fonctionnement du procédé (ex : SRT, pH).

Comme nous l'avons vu précédemment, le choix des substances à étudier n'est pas forcément explicité par les auteurs de ces travaux. Cependant, les substances choisies rassemblent toute une gamme de familles de molécules donc de propriétés physico-chimiques. Les substances choisies permettent de faire des choix dans les processus d'élimination qui seront intégrés au modèle. 3 processus essentiels sont mentionnés : la volatilisation, la sorption et la biodégradation. Dans tous les modèles, la sorption et la biodégradation sont prises en compte. En revanche, la volatilisation est parfois négligée lorsque les substances étudiées ne sont pas volatiles (ex : bisphénol A dans Urase et Kikuta (2005) et Lindblom *et al.* (2009)).

En ce qui concerne le choix des équations associées aux processus, de nombreux concepts co-existent. Nous expliciterons chaque concept par la suite. Il est important de noter que la plupart des hypothèses faites quant au choix des équations ne sont jamais justifiées et très rarement validées par les auteurs. Cela n'aide pas à discriminer les modèles qui sont les plus pertinents.

4.2.2. Etape 2 : collecte des données et calibration

Les données nécessaires à la construction des modèles sont de plusieurs types :

- les données de concentration en micropolluants ;
- les conditions opératoires du procédé (débit, SRT, HRT, $Q_{\text{extraction boues}}$, etc.) ;
- les valeurs des paramètres des équations du modèle.

Concernant les données de concentrations mesurées, les techniques d'échantillonnage et d'analyse ne sont pas comparables entre auteurs. De plus, elles ne sont pas toujours bien décrites dans les publications. La fiabilité de ces données peut donc être discutable.

L'estimation des paramètres des modèles peut provenir de la littérature ou de travaux expérimentaux (calage), suivant les moyens et les objectifs de l'auteur. Nous avons remarqué que l'effort d'ajustement des paramètres à partir de données expérimentales est très souvent porté sur les paramètres de biodégradation, tandis que les travaux portant sur les paramètres de sorption sont plus rarement réalisés (Annexe 2). Nous pouvons nous poser des questions quant à la robustesse du calage des paramètres de sorption (voir paragraphe 6.1).

4.2.3. Etape 3 : validation des modèles

L'étape de validation montre si un modèle est robuste ou non, en utilisant les paramètres de modélisation initialement calibrés, à un autre jeu de données expérimentales. Sur les 18 articles trouvés dans la littérature, seuls 8 abordent cette étape (Annexe 3). A noter que l'absence de l'étape de validation d'un modèle ne concerne pas seulement les modèles les plus anciens.

La validation peut se faire de plusieurs manières, suivant les moyens dont disposent les auteurs. En majorité, ils utilisent des données issues de STEP réelles (concentrations en entrée et sortie de STEP). Les concentrations en sortie des procédés biologiques observées et simulées sont alors comparées. Pour Govind *et al.* (2010), les données observées proviennent de campagnes de mesures effectuées dans le cadre de leur étude. En revanche, d'autres auteurs se basent sur des données issues d'autres études, dont la fiabilité est davantage discutable car la manière de les produire n'est pas explicitée (Struijs *et al.*, 1991 ; Cowan *et al.*, 1993). Lindblom *et al.* (2009) valident leurs paramètres expérimentalement en réalisant une expérimentation sous forme d'un essai en batch. Plosz *et al.* (2010), quant à eux, valident le calage des paramètres de leur modèle en le comparant aux valeurs des paramètres extraites de la littérature.

5. PROCESSUS D'ELIMINATION ET CONCEPTS DE MODELISATION

Pour les micropolluants dans les boues activées aération prolongée, 3 voies d'élimination sont présentées par les différents auteurs : la volatilisation, la sorption, la dégradation. Notons que dans aucun des modèles répertoriés l'aspect hydraulique n'est évoqué. Tous les auteurs considèrent implicitement que le procédé boues activées en aération prolongée est parfaitement mélangé. Cette hypothèse implique que les concentrations et le déroulement des processus d'élimination sont identiques en tous points du réacteur. De même, deux paramètres opératoires ne sont pas inclus dans les modèles : l'influence du taux de recirculation de la boue vers le bassin biologique n'est pas pris en compte et les limitations que peut avoir l'aération ne sont pas abordées.

5.1. Définitions simples des mécanismes

Volatilisation : ce processus traduit la mise à l'équilibre d'une substance entre la phase liquide et la phase gazeuse. Cet équilibre est caractérisé par un coefficient H appelé coefficient de Henry. Dans un réacteur, la volatilisation peut être aussi due à l'effet de l'aération, on appelle ce phénomène stripping. Suivant les auteurs, ces deux phénomènes sont dissociés ou inclus simplement sous le terme de volatilisation.

Sorption (d'après Ternes *et al.*, 2004) : la sorption traduit la distribution d'un composé entre la phase liquide et la phase solide (qui correspond à la boue dans le bassin biologique). La sorption comprend à la fois l'absorption (interactions hydrophobes des groupes aliphatiques et aromatiques des substances avec la membrane cellulaire lipophile des bactéries) et l'adsorption (interactions électrostatiques des groupes chargés positivement d'un composé avec les surfaces chargées négativement des bactéries). Ces deux phénomènes sont très difficiles à dissocier, notamment à l'échelle d'un procédé biologique, on considère donc globalement la sorption.

Biodégradation : la biodégradation, au sein d'un bassin biologique, traduit tous les phénomènes qui conduisent à la transformation (ou métabolisation) d'un micropolluant. On simplifie généralement toutes les réactions qui se déroulent en un seul processus de biodégradation, voire quelques-uns, qui est représenté par un coefficient cinétique de biodégradation.

Cométabolisme : il y a cométabolisme au sein du bassin biologique lorsque qu'il y a présence de deux substrats : un substrat facilement biodégradable qui va être utilisé pour la croissance de la biomasse et un second substrat, le micropolluant, qui va être biodégradé mais sans servir ni de source de carbone ni d'énergie à la biomasse.

5.2. Volatilisation

Le mécanisme de volatilisation est inclus dans 7 des modèles répertoriés. La prise en compte de la volatilisation est essentiellement liée au type de micropolluant dont le comportement est modélisé. Il ne concerne en fait que les substances dites volatiles, c'est-à-dire ayant une constante de Henry supérieures à 100 ou 200 Pa.m³/mol selon les auteurs. La volatilisation intervient pour les COV (Struijs *et al.*, 1991 ; Govind *et al.*, 1991 ; Lee *et al.*, 1998 ; Byrns, 2001), les tensioactifs (Struijs *et al.*, 1991 ; Cowan *et al.*, 1993), certains HAP (Lee *et al.*, 1998 ; Byrns, 2001), certains pesticides tels que le lindane, le DDT, la dieldrine (Lee *et al.*, 1998 ; Byrns, 2001) et d'autres molécules organiques comme l'acétone, le phénol (Lee *et al.*, 1998 ; Byrns, 2001). Le comportement des composés pharmaceutiques, des hormones et des métaux n'est pas lié à la volatilisation.

Le mécanisme de volatilisation est lié à l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide. Le transfert vers la phase gazeuse dépend à la fois des propriétés physico-chimiques du micropolluant (constante de Henry) et des conditions de fonctionnement du procédé (aération, agitation). Selon les auteurs, plusieurs types de volatilisation sont mis en évidence que nous décrivons ci-après.

5.2.1. Volatilisation due à l'aération

Le type d'aération influe sur l'hydrodynamique et donc sur le transfert de la phase liquide vers la phase gazeuse. A l'échelle d'un bassin, le débit d'air (Q_{air}), la concentration en micropolluant (S_{mp}) et la constante de Henry (H) du micropolluant contrôlent ce transfert selon l'équation 1 :

$$r_{vol(g/j)} = - \frac{Q_{air} * H * S_{mp}}{R * T} \quad \text{(Équation 1)}$$

Avec : r_{vol} : vitesse de volatilisation du micropolluant (g/j) ;
 S_{mp} : concentration en micropolluants en phase dissoute (µg/l) ;
 Q_{air} : débit d'air (m³) ;
 H : constante de Henry (m³eau/m³air) ;
 R : constante des gaz parfaits (J/kg/K) ;
 T : température (K).

Dans l'état des lieux des modèles fait par Lee *et al.* (1998), les auteurs constatent que la modélisation de la volatilisation due aux bulles est souvent mal représentée. Cowan *et al.* (1993) considèrent que l'équilibre phase gazeuse - phase eau est atteint tout au long du trajet d'une bulle dans le réacteur. Cela conduit à une surestimation du transfert vers la phase gazeuse. Pour éviter cela, Lee *et al.* (1998) proposent alors d'intégrer un facteur traduisant le degré de saturation de la bulle (entre accolades dans l'équation 2).

$$r_{vol(g/j)} = -Q_{air} * H * S_{mp} \left\{ 1 - \exp \left[k_L a_{bulle} \frac{H}{H + \left(\frac{k_L}{k_G} \right)_{bulle}} \right] * \frac{Z}{H * U} \right\} \quad \text{(Équation 2)}$$

Avec : r_{vol} : vitesse de volatilisation du micropolluant (g/j) ;
 Z : profondeur du bassin (m) ;
 k_L : coefficient de transfert de masse de la phase liquide (m/j) ;
 k_G : coefficient de transfert de masse de la phase gaz (m/j) ;
 a_{bulle} : aire interfaciale des bulles spécifique (m⁻¹) ;
 U : vitesse d'ascension des bulles (m/j).

5.2.2. Volatilisation de surface

Lee *et al.* (1998) insistent sur le fait que les modèles antérieurs au sien ne tiennent pas compte de la volatilisation à la surface du bassin alors qu'elle est non négligeable. Ils proposent l'équation 3 dans son modèle :

$$r_{vol,surf} (g/j) = -k_L a_{surf} * V * S_{mp} * \frac{H}{H + \left(\frac{k_L}{k_G} \right)_{surf}} \quad \text{(Équation 3)}$$

Avec : $r_{vol,surf}$: vitesse de volatilisation de surface du micropolluant (g/j) ;
 a_{surf} : aire interfaciale spécifique de la surface (m⁻¹) ;
 V : volume bassin (m³).

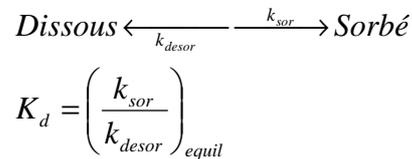
Parmi les molécules étudiées par Byrns (2001), la volatilisation contribue à plus de 50 % de l'élimination totale pour le benzène, le toluène, le xylène, la dichloroéthène, et le 1,1-dichloroéthane. Dans l'étude de Govind *et al.* (1991), la volatilisation représente plus de 70 % de l'élimination pour le tétrachlorure de carbone, le trichlorométhane, le 1, 2-dichloropropane, le tétrachloroéthylène, le trichloroéthylène et le 1,1,1-trichloroéthylène. En revanche, seuls 6 % de l'élimination du toluène sont dus à la voie de volatilisation. Melcer *et al.* (1994) évaluent eux aussi l'importance de ce mécanisme sur l'élimination globale : il ne représente pas plus de 20 % pour le dichlorométhane, le trichlorométhane, le 1,1,1-trichloroéthane et le xylène. Seul le 1,4-dichlorobenzène voit son élimination influencée par la volatilisation (58 %). Parmi ces 3 études, certaines substances étudiées sont communes. En comparant les résultats, on observe des différences quant à l'importance du phénomène de volatilisation sur l'élimination.

5.3. Sorption

Le phénomène de sorption désigne la distribution du micropolluant entre le compartiment aqueux (c'est à dire la phase dissoute) et le compartiment de sorption. De façon générale, ce compartiment désigne la boue (la phase particulaire) du bassin d'aération. Seul le modèle de Delgadillo-Mirquez (2011) (dont l'application porte sur les boues en anaérobie) inclut non pas un mais deux compartiments sur lesquels peuvent se sorber les micropolluants : la phase particulaire d'une part et la matière organique colloïdale d'autre part. L'effet de la composition de la boue et notamment de la matière organique sur l'élimination des micropolluants a été étudié par plusieurs auteurs (Sedlak *et al.*, 2000 ; Barret *et al.*, 2010a). Dans le cadre du procédé boues activées, la présence de matière organique dans le bassin biologique reste limitée (par rapport au procédé à membranes par exemple). De plus, très peu de données de sorption sur la matière organique colloïdale sont disponibles dans la littérature. Intégrer ce mécanisme dans un modèle nécessiterait de faire des expérimentations supplémentaires.

La rapidité du phénomène de sorption des micropolluants (par rapport aux autres mécanismes) implique que ce phénomène soit souvent considéré comme instantané, comme c'est le cas par exemple pour les modèles statiques. Les modèles dynamiques associent une dimension temporelle à ce mécanisme. Parmi les modèles dynamiques, seuls Plosz *et al.* (2010) considèrent une sorption instantanée. Les autres auteurs considèrent que sorption et désorption sont en compétition, jusqu'à équilibre entre ces deux processus.

En réalité, lorsqu'une substance est distribuée entre une phase particulaire et une phase dissoute, les phénomènes de sorption et de désorption se déroulent simultanément. On considère que l'on a atteint l'équilibre lorsque le rapport des vitesses de sorption et de désorption est constant. Ce rapport, appelé coefficient de sorption (de partition ou de partage), est appelée K_d . Il s'exprime en l/g de MES (ou l/g de MVS) et sa valeur est souvent donnée en log K_d .



(Équation 4)

On considère souvent K_d comme une propriété physico-chimique intrinsèque à une substance. Par exemple, dans la base de données du logiciel Toxchem, une valeur de K_d est associée à chaque substance. Dans la littérature, le coefficient K_d est souvent calculé à partir du coefficient traduisant l'hydrophobicité Kow . Le Kow traduit le partage d'une substance organique entre deux solvants aux propriétés différentes : l'eau et l'octanol. Si la valeur de log Kow est positive et élevée, cela traduit la tendance d'une molécule à être hydrophobe. Cependant, plusieurs études ont montré que d'autres phénomènes pouvaient intervenir comme des interactions électrostatiques (ex : Ternes *et al.*, 2004). La valeur du K_d est aussi liée à la matrice sur laquelle la substance s'adsorbe. Dans la littérature, on trouve des coefficients de partition eau-sol, eau-sédiments, eau-boues secondaires, dissous eau brute-particulaire eau brute. Les valeurs peuvent être très différentes selon les matrices pour une même substance et ne sont donc pas extrapolables à une autre matrice.

Les études récentes, portant spécifiquement sur la sorption, de nombreux paramètres semblent entrer en jeu. Barret *et al.* (2010c) mettent en évidence l'influence de la matière organique colloïdale et dissoute sur la distribution des HAP entre les phases dissoutes et particulaires. De même, dans des études sur le milieu aquatique, certains auteurs ont proposé un coefficient de partition COD-eau (Gao *et al.*, 1998; Warren *et al.*, 2003). Le carbone organique dissous (COD) est alors vu comme une "troisième" phase. L'effet du COD peut être assimilé à une augmentation de la solubilité. Un rapport de la WERF (Water Environment Research Foundation) (Sedlak *et al.*, 2000) soulève aussi le fait que la matière organique dissoute joue un rôle d'agent complexant pour les métaux. Les complexes formés sont ainsi très peu adsorbables.

Barret *et al.* (2010a) ont ensuite montré que la sorption est influencée par les propriétés de la boue ainsi que par celle du micropolluant. L'auteur propose un modèle pour calculer log K_d à partir des caractéristiques de la matrice (teneur en matière organique MO, DCO, concentrations en protéines et en lipides, teneur en matières sèches MS, en matières sèches minérales) et du micropolluant (log Kow , masse molaire, solubilité, nombre de C_5 , de C_6 , de Cl). Plosz *et al.* (2010) évoquent d'autres mécanismes comme l'échange cationique, le pont cationique, la complexation de surface, les ponts hydrogène sans toutefois les inclure dans son modèle.

Suivant la tendance d'une substance à se sorber ou non, elle sera éliminée de la filière eau. Pour les métaux par exemple, la sorption est l'unique mécanisme d'élimination. Les métaux avec une forte affinité pour la boue comme Al, Hg, Ag sont fortement éliminés alors que les métaux qui sont principalement présents en phase dissoute (Li, B, Rb) ne sont pas retirés de la filière eau (Choubert *et al.*, 2011). Pour un bêtabloquant comme l'aténolol (qui est pourtant hydrophile avec log $Kow=-0.03$), Carucci *et al.* (2006) montrent que la sorption est responsable 50 % de son élimination.

Les substances qui ont tendance à se sorber sont éliminées lorsque la boue est extraite du bassin d'aération. Elles se retrouvent alors dans la filière de traitement de la boue puis éventuellement dans les filières de valorisation de la boue. Ces éventuels transferts ne sont pas abordés dans les modèles. Ceux-ci ne s'intéressent qu'au devenir des substances vis-à-vis de la filière eau.

5.4. Biodégradation

Le formalisme et les hypothèses liées à la description du phénomène de biodégradation apparaissent très variés suivant les auteurs. Les constantes cinétiques utilisées dans chacun des modèles sont de ce fait difficilement comparables. Les modèles ne décrivant que le devenir des métaux ne font pas intervenir ce phénomène.

5.4.1. Fraction du micropolluant accessible à la biodégradation

Une des différences les plus marquantes entre les modèles concerne le compartiment (micropolluant dissous ou micropolluant sorbé) qui peut être sujet à la biodégradation. Nous avons pu mettre en évidence quatre concepts, cités ci-dessous, et schématisés sur la Figure 1 :

- (i) seul le micropolluant situé dans compartiment dissous subit une biodégradation (concept majoritaire dans les publications – 8 sur 18) ;
- (ii) seul le micropolluant situé dans le compartiment sorbé sur la boue subit la biodégradation (1 sur 18) ;
- (iii) les deux compartiments, dissous et sorbé, subissent la biodégradation simultanément, mais à des vitesses différentes (3 sur 18) ;
- (iv) le micropolluant, situé dans la fraction totale subit la biodégradation (1 sur 18).

Une publication récente (Plosz *et al.*, 2010) fait l'hypothèse d'une production de micropolluant via la transformation d'un composé source dit « parent » (non mesurable) (1 sur 18).

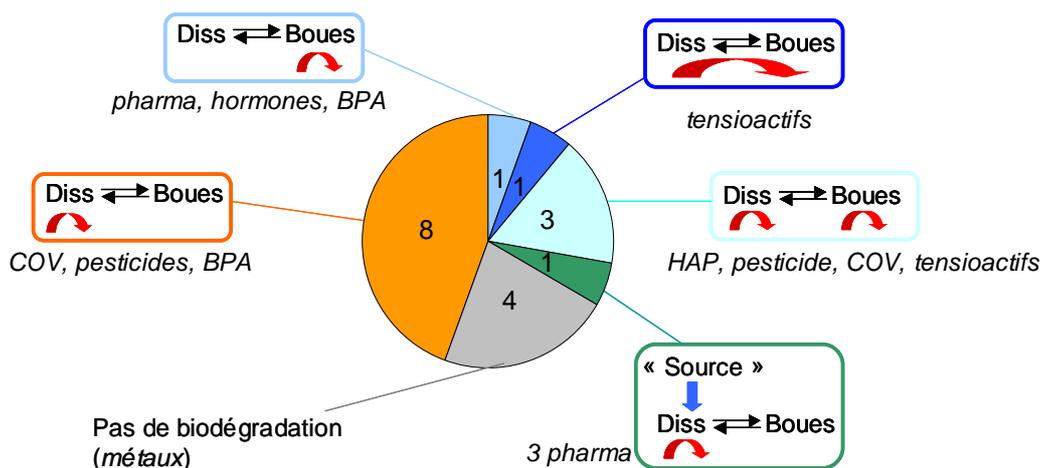


Figure 1 : Schématisation des concepts traduisant la fraction de micropolluants accessible à la biodégradation dans les modèles étudiés (avec le nombre de modèles associés et les familles de micropolluants concernées)

Ces différents concepts posent le problème de la localisation de la réaction de biodégradation. La plupart des auteurs considère que le micropolluant sous forme dissoute est dégradé. Rittmann *et al.* (2003) émettent cette hypothèse à partir des résultats qu'ils ont publiés auparavant (Rittmann *et al.*, 2001). Ces derniers ont montré que les LAS (alkylbenzènes sulfonates linéaires) n'étaient pas biodégradés lorsqu'ils étaient sorbés sur la biomasse. A l'exception de Rittmann *et al.* (2003), aucun autre auteur faisant cette hypothèse dans son modèle ne la justifie, à l'instar des observations pour les paramètres majeurs. Utiliser le micropolluant dissous comme étant la fraction biodégradable semble être la convention, à l'image des équations traduisant la biodégradation des macropolluants de type ASM. De plus, d'un point de vue analytique, la mesure de la concentration dissoute est généralement beaucoup mieux maîtrisée et plus facile que celle de la concentration sorbée.

D'autres auteurs considèrent que la biodégradation peut avoir lieu dans le compartiment sorbé (MES). Cowan *et al.* (1993) s'appuient sur des résultats de la littérature qui montrent que les rendements d'élimination observés par biodégradation ne peuvent pas être expliqués par la biodégradation de la phase liquide seulement ($R_{total} > R_{dissous}$). Il cite pour cela, Larson et Vashon (1983) et Shimp et Young (1988) qui ont montré que pour les tensioactifs cationiques (produits chimiques qui s'associent fortement aux solides), une forte dégradation intervient lorsque plus de 99 % du composé est sorbé. Cowan *et al.* (1993) ont aussi observé pour d'autres substances fortement sorbées une biodégradation immédiate (NTA, LAS, ...). Ils en concluent qu'une biodégradation si forte ne peut intervenir que si la part sorbée y contribue. Lee *et al.* (1998) reprennent ces arguments pour justifier ses hypothèses. Urase et Kikuta (2005), quant à eux, considèrent que seul le micropolluant sorbé est soumis à la biodégradation. Ils justifient expérimentalement ce choix par le fait qu'aucune biodégradation n'est observée en absence de biomasse. Ils modélisent pourtant le comportement de micropolluants peu adsorbables (produits pharmaceutiques).

Aucun consensus ne se dégage donc de l'ensemble des concepts proposés. Les hypothèses faites sur le choix du compartiment biodégradable ne sont que peu argumentées lors de la construction du modèle. Elles ne sont jamais justifiées *a posteriori*, expérimentalement. Localiser la fraction des molécules concernée par la réaction de biodégradation semble être un défi difficile. A première vue, il paraît concevable de dire que la réaction entre la bactérie et la substance se fait lorsqu'elles sont en contact, à savoir lorsque la molécule est sorbée sur la boue. En revanche, on peut considérer que la réaction de biodégradation de la molécule est réalisée par des enzymes excrétées dans la phase dissoute par les bactéries. Dans ce cas-là, c'est plutôt la molécule sous forme dissoute qui est biodégradée.

Les 2 approches peuvent en fait constituer la description d'un seul et même phénomène, suivant la précision et l'échelle temporelle avec lesquels il est observé : lorsque l'on considère la dégradation de la part sorbée, il peut s'agir d'une biodégradation directe (due à des enzymes extracellulaires) ou alors après désorption (la cinétique de désorption doit être rapide par rapport à la cinétique de biodégradation) (Cowan *et al.*, 1993).

En résumé, le concept adopté en général est de considérer que le compartiment dissous est accessible à la biodégradation. En comparaison, dans les modèles de type ASM traduisant le devenir des macropolluants (carbone et azote), la part accessible est seulement la part de substrat soluble. De plus, expérimentalement, le suivi de la concentration dissoute est plus facile à mettre en place que celui de la concentration du micropolluant sorbé sur la boue.

5.4.2. Biomasse prise en compte pour la biodégradation

Vis-à-vis de la biodégradation, les concepts se déclinent aussi par rapport à la biomasse capable de dégrader les micropolluants. Deux approches générales sont adoptées : soit les micropolluants sont dégradés par la biomasse globale, soit uniquement par une partie spécifique de la biomasse (Figure 2).

Les auteurs considérant une biomasse spécifique basent leurs modèles sur la présence d'une espèce (ou de plusieurs espèces) de bactéries capables de dégrader le micropolluant (Siegrist *et al.*, 1989 ; Jacobsen *et al.*, 1993 ; Peev *et al.*, 2004 ; Lindblom *et al.*, 2009). Le reste de la biomasse n'a pas la faculté de biodégrader les micropolluants. L'inconvénient de ce concept est que la concentration en biomasse dégradante n'est pas mesurable.

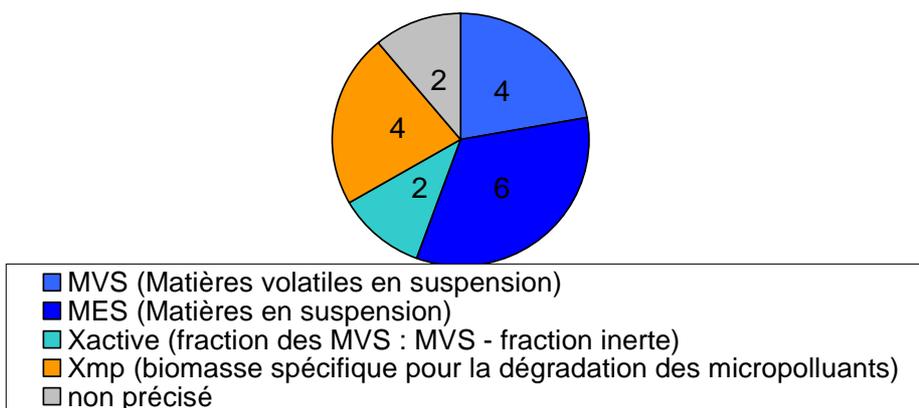


Figure 2 : Fraction de la biomasse dégradante utilisée dans les modèles étudiés (nombre de modèles associés)

En revanche, les autres modèles considèrent la biomasse globale du réacteur biologique dans les équations de biodégradation ou plus précisément une part mesurable de cette biomasse : la concentration en MES, la concentration en MVS ou la concentration en biomasse active (c'est-à-dire en MVS mais sans la part inerte). Exprimer la biodégradation à partir de ces données est avantageux dans le sens où l'expérience permet d'y accéder facilement. Mais au final, le concept de biomasse dégradante est inclus dedans.

5.4.3. Cométabolisme

Un aspect important de la biodégradation est le phénomène de cométabolisme. La transformation d'un composé par une communauté microbienne peut être due à 2 phénomènes : la biodégradation « directe » et le cométabolisme (Figure 3) :

- la biodégradation « directe » : croissance dans laquelle les bactéries se servent des micropolluants comme source de carbone et d'énergie ;
- le cométabolisme, dans lequel les bactéries transforment ou dégradent partiellement les micropolluants mais ne s'en servent pas comme source de carbone ; il y a nécessité de présence d'un co-substrat qui constitue la source de carbone et d'énergie pour les micro-organismes.

Lors du cométabolisme, la dégradation du composé ne fournit pas de bénéfices « directs » à la communauté microbienne (le composé n'est pas un substrat nutritif de croissance). La dégradation des deux substrats (micropolluant et co-substrat) par les micro-organismes semble être liée à la capacité des enzymes à dégrader plusieurs substrats (Dalton et Stirling, 1982). De nombreuses populations microbiennes présentent ces facultés. Par exemple, les bactéries méthanotrophes sont connues pour co-oxyder de nombreux HAP, alcanes et composés aromatiques.

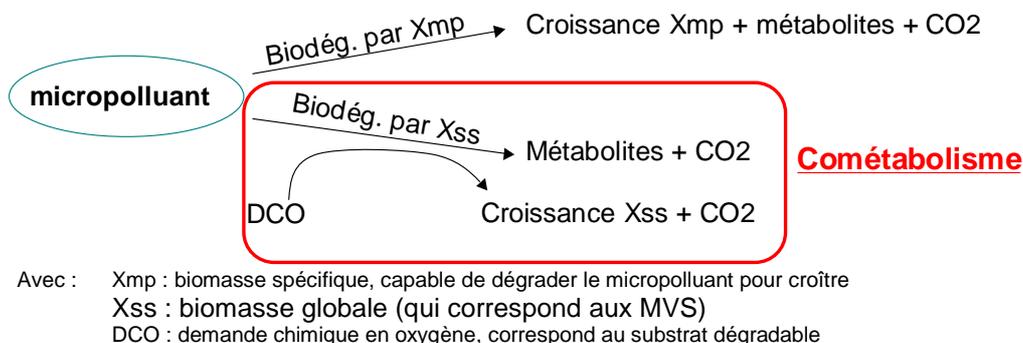


Figure 3 : Schématisation des 2 voies possibles dans la métabolisation d'un micropolluant

La prépondérance de l'une ou l'autre des voies est liée à la présence ou non de substrat exogène (c'est-à-dire un substrat apporté à la biomasse, et différent du micropolluant). S'il n'y a pas de substrat biodégradable, la biomasse utilise le micropolluant comme source de carbone et d'énergie, si elle en est capable. En revanche, s'il y a présence d'un substrat (par exemple, facilement biodégradable par rapport au micropolluant), il y aura compétition entre les 2 substrats. On parle alors d'inhibition de compétition (Plosz *et al.*, 2010, Alvarez-Cohen *et al.*, 2001). En conséquence, du point de vue de la vitesse de dégradation du micropolluant, les microorganismes dégradent les micropolluants plus rapidement en absence de substrat facilement dégradable (Urase et Kikuta, 2005).

Les équations proposées par Criddle (1993), puis reprises par Barret *et al.* (2010b) notamment, permettent de lier ces 2 mécanismes de dégradation.

5.4.4. Conditions aérobie/anoxie

La plupart des modèles n'évoquent pas de différences dans les processus intervenant selon que le bassin biologique est en phase aérobie (aération) ou en phase anoxie (pas d'aération). L'aération a un effet sur la volatilisation mais les auteurs font l'hypothèse que les mécanismes et les cinétiques de sorption et de biodégradation ne sont pas modifiés par la présence ou non d'aération. Pourtant, il a été observé que des métabolites différents sont formés suivant les conditions d'aération pour le 4-NP1EC (Goel *et al.*, 2003) ou pour la phénazone (Greskowiak *et al.*, 2006). Ces observations indiquent que les voies métaboliques de dégradation peuvent être différentes sous conditions aérobie et anoxie. On ne peut donc pas savoir a priori si la dégradation est plus intense dans l'une ou l'autre des conditions. On ne dispose que de 2 références bibliographiques qui comparent les vitesses de biodégradation sous ces deux conditions (Tableau 2).

Tableau 2 : Constantes de cinétiques de biodégradation aérobie et anoxie pour des molécules pharmaceutiques et hormones

Constantes cinétiques	Suarez <i>et al.</i> , 2010 (T : 16-26°C)		Plosz <i>et al.</i> , 2010 (T : 19°C)		
	<i>k</i> _{biol} aérobie (l/g/j)	<i>k</i> _{biol} anoxie (l/g/j)	<i>k</i> _{biol} aérobie (l/g/j)	<i>k</i> _{biol} anoxie (l/g/j)	
fluoxetine		9	sulfamethoxazole	0,41	0,41
citalopram		3	tetracycline	0,44	0,04
E2	170	3	ciprofloxacine	0,55	0,13
EE2	20	0,4			
ibuprofène	20	1,5			
naproxène	9	0,2			
diclofenac	1,2	<0,04			
carbamazepine	<0,06	<0,03			
trimethoprime	0,15	n.a.			
roxithromycine	9	0,2			
sulfamethoxazole	0,3	n.a.			
érythromycine	9	0,2			
galaxolide	170	150			
tonalide	115	60			
celestolide	75	75			
diazepam	<0,4	<0,25			

Dans ces 2 études, les substances pharmaceutiques étudiées sont plus rapidement dégradées en condition aérobie. L'écart entre les deux constantes peut être faible (> 15 % pour la celestolide et la galaxolide ; Suarez *et al.*, 2010) mais parfois très important (50 fois plus grande pour la E2 et la roxithromycine, Suarez *et al.*, 2010 ; 10 fois plus grande pour la tétracycline ; Plosz *et al.*, 2010).

5.5. Les formalismes adoptés

Chaque modèle exprime le phénomène de biodégradation différemment. Cependant, on peut distinguer des formes globales des équations différentielles. La cinétique exprimée dans les expressions suivantes correspond à la vitesse de disparition du micropolluant dans la phase dissoute S_{mp} :

$$V_{mp} = \frac{dS_{mp}}{dt} \quad (\text{Équation 5})$$

Avec : V_{mp} : vitesse de biodégradation du micropolluant ($\mu\text{g/l.h}^{-1}$) ;
 S_{mp} : concentration en micropolluants en phase dissoute ($\mu\text{g/l}$) ;
 t : temps (h).

5.5.1. Cinétique du premier ou pseudo-premier ordre dans la phase liquide

Ce formalisme est le plus simple et le plus utilisé. Il est de la forme suivante (Struijs *et al.*, 1991):

$$\frac{dS_{mp}}{dt} = -k_{biol} * S_{mp} * X \quad (\text{Équation 6})$$

Avec : S_{mp} : concentration en micropolluants en phase dissoute ($\mu\text{g/l}$) ;
 k_{biol} : constante cinétique de biodégradation (l/g MES/h ou g MVS/l suivant les modèles) ;
 X : biomasse (g MES/l ou g MVS/l suivant les modèles).

5.5.2. Cinétique dans la phase liquide et dans la phase boues

Cowan *et al.* (1993) et Byrns (2001) ont construit un modèle dans lequel la biodégradation est différente pour la part de micropolluant sorbée et la part dissoute. Chacune des deux fractions se différencient par le temps qu'elle passe dans le réacteur, respectivement SRT et HRT :

$$\begin{aligned} \frac{dS_{mp}}{dt} &= k_{biol1} * HRT \left(1 - \left(\frac{Kd * X}{1 + Kd * X} \right) \right) \\ \frac{dX_{mp}}{dt} &= k_{biol2} * SRT \left(1 - \left(\frac{Kd * X}{1 + Kd * X} \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{Équation 7})$$

Avec : S_{mp} : concentration en micropolluants en phase dissoute ($\mu\text{g/l}$) ;
 X_{mp} : concentration particulaire en micropolluants ($\mu\text{g/l}$) ;
 k_{biol1} : constante cinétique de biodégradation dans phase liquide (l/g MES/h) ;
 k_{biol2} : constante cinétique de biodégradation dans phase boue (l/g MES/h) ;
 X : biomasse (g MES/l).

5.5.3. Cinétique de type Monod pour la biomasse globale

Ce formalisme est plus complexe (i.e., davantage de paramètres à caler), mais peut permettre d'intégrer davantage de variables (ex : influence de la concentration en O_2 , limitation du substrat, etc.). L'équation est du type suivant (inspiré de Plosz *et al.*, 2010 et Delgadillo-Mirquez, 2011) :

$$\frac{dS_{mp}}{dt} = \frac{1}{Y_{mp}} * \mu_{mp} * \left(\frac{S_o}{K_{O,mp} + S_o} \right) * \left(\frac{S_{mp}}{K_{mp} + S_{mp}} \right) * X \quad (\text{Équation 8})$$

Avec : S_{mp} : concentration en micropolluants en phase dissoute ($\mu\text{g/l}$) ;
 Y_{mp} : rendement (g DCO_{formée}/g DCO_{oxydée}) ;
 μ_{mp} : vitesse spécifique maximale de croissance (h^{-1}) ;

So : concentration en oxygène dissous (mg O₂/l) ;
 Ko,mp : coefficient de demi-saturation pour l'oxygène (mg DCO/l) ;
 Kmp : coefficient de demi-saturation pour le micropolluant (mg DCO/l) ;
 X : concentration en MES (g MES/l).

5.5.4. Cinétique de type Monod pour la biomasse spécifique (Équation 9)

Ce formalisme se rapporte aux modèles considérant qu'une seule partie de la communauté bactérienne est capable de dégrader les micropolluants. Les modèles concernés sont ceux de Siegrist *et al.* (1989), Jacobsen *et al.* (1996), Peev *et al.* (2004) et Lindblom *et al.* (2009). La forme de l'équation de biodégradation est la suivante (Lindblom *et al.*, 2009) :

$$\frac{dS_{mp}}{dt} = \frac{1}{Y_{mp}} * \mu_{mp} * \left(\frac{S_o}{K_{O,mp} + S_o} \right) * \left(\frac{S_{mp}}{K_{mp} + S_{mp}} \right) * X_{mp} \quad (\text{Équation 9})$$

Avec : Smp : concentration en micropolluants en phase dissoute (µg/l) ;
 Ymp : rendement (g DCO_{formée}/g DCO_{oxydée}) ;
 µmp : vitesse spécifique maximale de croissance (h⁻¹) ;
 So : concentration en oxygène dissous (µg O₂/l) ;
 Ko,mp : coefficient de demi-saturation pour l'oxygène (µg DCO/l) ;
 Kmp : coefficient de demi-saturation pour le micropolluant (µg DCO/l) ;
 Xmp : concentration en bactéries dégradantes spécifiques (µg DCO/l).

Selon les auteurs, chaque modèle prédit de manière satisfaisante les concentrations d'une sélection de micropolluants en sortie d'un procédé à boues activées en aération prolongée. La qualité des résultats de simulation ne nous permet donc pas de choisir parmi les concepts des différents modèles. Cependant, chacune de ces études s'est limitée à la modélisation d'un micropolluant voire d'une famille de micropolluants. Rien ne permet de savoir *a priori* si nous pouvons utiliser un de ces modèles pour modéliser d'autres micropolluants que ceux étudiés spécifiquement. Il est à noter que si un modèle est capable de décrire le comportement d'un grand nombre de micropolluants aux propriétés très variées, le nombre de paramètre à estimer risque d'être élevé. Ceci aura pour conséquence d'alourdir l'étape de calage des paramètres, notamment si ces paramètres ne sont accessibles qu'expérimentalement.

6. ÉVALUATION DES PARAMETRES DE MODELISATION : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Les différentes formes des modèles choisis impliquent une détermination spécifique des valeurs des paramètres qui peuvent être obtenues à partir de la littérature, de test en laboratoire ou par modélisation.

6.1. Paramètres liés à la sorption

Comme nous l'avons précisé précédemment, la plupart des auteurs considère que phénomène de sorption est un phénomène rapide par rapport au phénomène de biodégradation et à l'échelle de temps du passage dans la station d'épuration (Plosz *et al.*, 2010, Parker *et al.*, 1994). La sorption se matérialise alors uniquement par le coefficient de partition Kd.

6.1.1. Coefficient de partition Kd

Dans les études citées précédemment (Tableau 1), la détermination de la valeur du Kd peut être faite de 3 manières :

- provient de la littérature (4 modèles) ;
- calculée à partir d'expressions semi-empiriques (4 modèles) ;
- mesurée expérimentalement (7 modèles).

6.1.1.1. Expressions semi-empiriques

Dans la littérature, il existe de nombreuses expressions semi-empiriques permettant de calculer K_d . Elles sont essentiellement basées sur le coefficient K_{ow} ainsi que sur f_{oc} (fraction organique). Plusieurs exemples d'équations sont présentés ci-après :

$$K_d = f_{oc} * 0.41 * K_{ow} \quad (\text{Jones } et al., 2002) \quad \text{(Équation 10)}$$

$$\log K_d = 0.67 * \log K_{ow} + 0.39 \quad (\text{Mattermuller } et al., 1980) \quad \text{(Équation 11)}$$

$$\log K_d = 0.58 * \log K_{ow} + 1.14 \quad (\text{Jacobsen } et al., 1993) \quad \text{(Équation 12)}$$

$$K_d = f_{oc} * \frac{10^{0.72 \cdot \log(K_{ow}) + 0.49}}{1000} \quad (\text{Fetter } et al., 1993) \quad \text{(Équation 13)}$$

Parmi les modèles étudiés, seuls Urase et Kikuta (2005) ont observé expérimentalement une corrélation linéaire entre $\log K_d$ et $\log K_{ow}$ mais uniquement dans des conditions plutôt acides (pH : 5-6). Ils n'ont cependant pas inclus cette corrélation dans les équations de leur modèle. Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe 5.3, ces expressions pour calculer K_d ne sont pas suffisantes pour bien caractériser l'hydrophobicité d'une molécule dans une matrice donnée.

Le K_d et le K_{ow} restent cependant des indicateurs qualitatifs utiles. Par exemple, pour Ternes *et al.* (2004), l'élimination par sorption est négligeable par rapport au bilan de masse total lorsque $K_d < 500$ l/kg MES, ce qui est le cas des molécules pharmaceutiques étudiées (ex : diclofénac, ibuprofène, carbamazépine). Les résultats de Suarez *et al.* (2010) montrent que la sorption est importante seulement pour les composés qui ont un $\log K_{ow} > 6$ comme les substances odorantes (i.e., galaxolide, tonalide, celestolide).

6.1.1.2. Mesure expérimentale

Nous avons répertorié plusieurs protocoles utilisés pour estimer expérimentalement les valeurs de K_d . Les différents tests réalisés pour mesurer la sorption ont pour but d'observer la partition entre phase liquide et phase boue en l'absence de biodégradation. Plusieurs conditions de test sont proposées par les auteurs.

Le prélèvement de la boue est en général réalisé directement dans le bassin d'aération. Afin que les substrats résiduels présents dans la boue (au moment de son prélèvement) soient consommés, la boue peut être aérée pendant plusieurs heures. Cette boue est donc en condition de respiration endogène². Au début du test, la boue est dopée en micropolluants. D'autres auteurs proposent de laver la boue avec de l'eau distillée pour débarrasser l'échantillon de la phase liquide (Wang *et al.*, 1999). Le test de sorption est réalisé sans aération avec un dopage de micropolluants étudiés. Au bout de quelques heures, la partition est estimée. Lors des tests de Wang *et al.* (1999), la concentration dissoute en métaux (concentration totale initiale connue) est mesurée au bout de 4 h.

Afin de s'affranchir de toute biodégradation, des auteurs ont proposé de réaliser ce test avec de la boue préalablement stérilisée par autoclave (Zhao *et al.*, 2008), inhibée chimiquement (Wick *et al.*, 2009 ; Maurer *et al.*, 2007) ou avec une aération à l'argon (Ternes *et al.*, 2004). Cependant, on peut se poser des questions quant à l'influence de ces méthodes sur les propriétés de la boue et donc sur leurs aptitudes à donner des données de sorption correctes.

² La biomasse est en condition de respiration endogène dès lors qu'aucun substrat extérieur n'est apporté. Le seul substrat auquel elle peut accéder est dû à la lyse cellulaire d'une partie de cette biomasse.

6.1.2. Cinétique de la sorption

Les modèles intégrant un terme cinétique pour la sorption sont au nombre de 8 (parmi les 18). Les vitesses de sorption dépendent des substances. Par exemple, Urase et Kikuta (2005) montrent que la sorption est très rapide pour l'ibuprofène et le kétoprofène mais que l'on peut caractériser cette vitesse avec un coefficient ($0.054-1.061 \text{ h}^{-1}$ pour l'ibuprofène et $0.337- < 10 \text{ h}^{-1}$ pour le kétoprofène). En revanche, la sorption du benzophénone et de l'indométacine est instantanée. Il est impossible d'estimer un coefficient de vitesse finie. Le coefficient K_d de sorption est alors directement utilisé.

La comparaison des hypothèses et des valeurs obtenues pour la cinétique de sorption est difficile car les modèles se rapportent à des substances différentes. Cependant, pour les métaux, nous disposons de plusieurs références. Alors que le modèle Toxchem (Parker *et al.*, 1994) considère que l'équilibre de sorption est atteint immédiatement, Dionisi *et al.* (2008) et Cloutier *et al.* (2008) intègrent des constantes cinétiques de sorption. Les résultats de ces deux modèles semblent bien rendre compte de la dynamique des concentrations en sortie des procédés.

Le nombre de tests pour déterminer uniquement la cinétique de sorption reste très limité et peu de substances ont été évaluées. Certains auteurs estiment directement les valeurs des paramètres de sorption avec les autres paramètres par l'intermédiaire du calage mathématique (Siegrist *et al.*, 1989 ; Lindblom *et al.*, 2009 ; Cloutier *et al.*, 2008). Rittmann *et al.*, (2003) quant à eux, illustrent les différentes gammes de valeurs avec un composé générique dont ils choisissent les valeurs de paramètres.

Au final, il semble que le processus de sorption soit en effet très rapide mais peu de données nous permettent de quantifier cette vitesse. De plus, si nous souhaitons modéliser d'autres substances que celles étudiées dans la littérature, rien ne nous permet de faire l'hypothèse que l'équilibre de sorption est atteint immédiatement. Les données dans la littérature sont plus nombreuses pour ce qui est des valeurs du coefficient de partition K_d . Pourtant, les observations des différents auteurs nous indiquent que K_d est à utiliser avec précaution. En effet, le K_d semble être spécifique à chaque matrice donc à chaque procédé modélisé.

Certains auteurs ne mesurent pas les valeurs des paramètres indépendamment mais les calent tous simultanément. La démarche expérimentale ne dissocie alors pas les processus de sorption et de dégradation.

6.2. Paramètres liés à la dégradation

Comme nous l'avons vu précédemment, les formalismes utilisés varient suivant les modèles. Mais les démarches expérimentales suivent une même trame. La démarche type consiste à suivre la diminution du micropolluant dans la phase dissoute pour estimer la constante cinétique de biodégradation. Les différents tests consistent ensuite à caractériser les capacités de biodégradation de la boue dans différentes conditions de substrat, de concentration en micropolluant et d'aération.

6.2.1. Présence de substrat

Selon la présence ou l'absence d'un substrat exogène et facilement biodégradable, la cinétique de biodégradation traduira des phénomènes différents. Si un substrat exogène (carbone et/ou azote) est présent, il sera biodégradé en priorité par la boue. La dégradation observée décrira alors le phénomène de cométabolisme. En revanche, les tests excluant tout substrat exogène permettent d'observer la biodégradation du micropolluant lui-même.

6.2.2. Dopage

La plupart des tests font appel à un dopage en micropolluant. Les niveaux de dopage correspondent aux gammes de concentrations retrouvées dans les eaux résiduaires urbaines. Les tests utilisant des niveaux de concentration beaucoup plus élevés ($> \text{mg/l}$) ont un objectif différent : évaluer la toxicité des micropolluants sur la boue activée (Louvet *et al.*, 2010). Ce type de test n'entre donc pas dans les objectifs des modèles concernant les boues activées.

Parmi les modèles, seuls Plosz *et al.* (2010) ne dopent pas la boue activée avec des micropolluants lors de son test. Les substances étudiées sont 3 antibiotiques (sulfaméthoxazole, ciprofloxacine, tétracycline). Ses observations expérimentales mettent en évidence une augmentation de la concentration en micropolluants durant la période initiale de son test (soit pendant 5 h, sur une durée de 24 h). Pour expliquer cette observation, il intègre à son modèle le concept de composés « parents ». Ces composés parents peuvent être des formes conjuguées, d'autres composés pharmaceutiques métabolisables sous la forme des micropolluants recherchés ou les micropolluants sorbés sur les MES de l'eau de STEP utilisée dans le test. Ces composés constituent une source de micropolluant pour la phase liquide.

6.2.3. Aération

La grande majorité des tests se font sous aération. Les constantes cinétiques de dégradation en conditions anaérobie et anoxie sont très peu renseignées dans la littérature. Ces constantes cinétiques sont obtenues en suivant la décroissance de la concentration dissoute du micropolluant.

7. CONDITIONS OPERATOIRES ET DOMAINE DE VALIDITE

Les résultats des différents modèles en termes d'élimination de micropolluants sont valides dans les conditions opératoires de chaque étude. Cependant, nous observons qu'elles sont peu renseignées par les auteurs des modèles.

L'influence des conditions opératoires sur les rendements d'élimination des micropolluants fait l'objet de plusieurs études dans la littérature. Le paramètre qui semble être prépondérant, et qui a été le plus étudié est l'âge de boues, le SRT. Pourtant, certains auteurs aboutissent à des résultats contradictoires. Clara *et al.* (2005) montrent un gain important dans l'élimination de plusieurs pharmaceutiques dès lors qu'une boue activée fonctionne à un SRT élevé (> 10 jours). Pour Carucci *et al.* (2006), l'élimination de l'aténolol augmente avec le SRT, ainsi qu'avec la charge massique. En revanche, Joss *et al.* (2005) n'ont pas pu mettre en évidence la moindre influence de ce paramètre en comparant un procédé à boues activées (SRT de 10 jours) et un bioréacteur à membranes (SRT de 80 jours) pour tous les micropolluants étudiés. Aucune influence n'a été détectée pour les composés pharmaceutiques étudiés (carbamazépine, diclofénac, galaxolide, ibuprofène, iopromide, naproxène, roxithromycine, sulfaméthoxazole et tonalide). Un rendement significativement supérieur a été observé pour la triméthoprime, la clarithromycine et les nonylphenoéthoxylates dès lors que le SRT dépassait 15 jours. Dans cette étude, les auteurs ont mis en évidence une légère influence du HRT, le rendement augmentant avec le HRT. Cet effet du HRT a été observé également par Maurer *et al.* (2007) sur l'élimination des bêtabloquants.

Les paramètres SRT et HRT traduisent l'échelle de temps de contact entre le micropolluant et la boue. Plus le SRT augmente, plus la communauté bactérienne présente dans le bassin biologique est diversifiée. La probabilité pour que la biomasse soit capable de dégrader les micropolluants est donc plus importante. Concernant le HRT, s'il augmente, cela signifie que le contact entre la boue et le micropolluant est plus long. Ce qui favorise le déroulement de la réaction de biodégradation.

Parmi les 18 modèles, les conditions opératoires pour lesquelles ils sont valides ne sont pas toujours exprimées (Annexe 4). Ce manque de connaissance du domaine de validité ne nous permet pas de savoir si un modèle est éventuellement adaptable à telle ou telle condition. La condition qui est le plus souvent explicitée concerne le SRT (10 modèles y font référence). Le domaine de validité de ces modèles se situe essentiellement entre 1 et 10 jours. 3 modèles ont un domaine plus étendu (jusqu'à 60 jours). La deuxième condition la plus citée est la concentration en MES dans le bassin. Pour les 5 modèles concernés, la concentration est comprise entre 1 et 3 g/l.

Les autres conditions opératoires que nous avons pu ponctuellement relever concernent le pH (3 modèles), la température (3 modèles), le HRT (3 modèles) et le temps d'aération (2 modèles).

8. CONCLUSION

Nous avons pu répertorier un nombre important (18) de modèles permettant de décrire le comportement des micropolluants dans les procédés biologiques boues activées en aération prolongée. Chacun d'eux a été utilisé pour modéliser un petit nombre de micropolluants. La justification du choix de ces micropolluants n'est jamais réellement explicitée. Pourtant, ce choix détermine ensuite la forme du modèle : les équations de modélisation sont choisies en fonction des substances. De ce fait, comparer les résultats de chacun des modèles s'avère difficile.

Lors de la construction du modèle, chaque auteur choisit des concepts de modélisation pour décrire les trois principaux processus entrant en jeu (i.e., volatilisation, sorption et biodégradation).

Pour la volatilisation, la valeur de la constante de Henry donne un paramètre objectif permettant de savoir si une substance est sujette à ce phénomène ou non. Si c'est le cas (selon les auteurs pour des valeurs de $H = 100$ ou $200 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$), de nombreuses équations différentes ont été proposées pour tenir compte à la fois de la volatilisation de surface et du stripping par les bulles. Cependant, le nombre de substances concernées reste assez faible (environ 70 au total).

La sorption est caractérisée par la valeur du coefficient de partition K_d . Dans la littérature, de nombreux auteurs relient la valeur du K_d à celle du coefficient K_{ow} traduisant l'hydrophobicité de la molécule. Pourtant, de plus en plus d'études montrent que cette manière de calculer le K_d n'est pas suffisante : d'autres phénomènes (ex : d'origine électrostatique) entrent en jeu et l'influence de nombreux autres paramètres a été mise en évidence, notamment la nature de la matrice sur laquelle il y a sorption. De plus, la majorité des auteurs émettent l'hypothèse que le mécanisme de sorption est très rapide (par rapport aux autres mécanismes et au temps de passage de la substance dans le procédé). Mais la vérification de cette hypothèse n'est pas mise en œuvre.

Enfin, pour la biodégradation, de nombreux concepts ont été choisis par les auteurs. Le paramètre le plus important traduisant la biodégradation est la constante cinétique de biodégradation « k_{bio} ». Suivant les modèles, cette constante peut être de plusieurs formes : premier ordre ou pseudo-premier ordre ; exprimée en h^{-1} ou en l/g MES/h . Ainsi, il est difficile de comparer les valeurs des constantes d'un modèle à l'autre.

La détermination des paramètres de modélisation est intimement liée aux choix des équations dans la construction du modèle. Les paramètres peuvent être déterminés de deux manières : soit à partir de la littérature, soit à partir d'expérimentations en laboratoire. Pour la valeur des paramètres de sorption, les auteurs se basent en général sur les connaissances déjà acquises sans vérifier la qualité de ses connaissances. Pour estimer les paramètres de biodégradation, les auteurs mettent en œuvre des protocoles expérimentaux. Parmi les auteurs qui mesurent expérimentalement la sorption (équilibre et cinétique), les tests ne sont pas standardisés et peuvent être réalisés avec différents types de boues (boue de STEP fraîche, boue de STEP préalablement aérée, boue stérilisée, boue chimiquement inhibée). La question de leur comparabilité se pose donc. Ensuite, les tests utilisés pour la biodégradation ne sont pas non plus standardisés. Les auteurs utilisent souvent de la boue de STEP en présence ou en absence de substrat, avec dopage en micropolluants et sous aération. Un seul auteur ne dope pas ses échantillons de boues et il met en évidence des phénomènes différents des autres. Pour l'aération, peu de données sont disponibles sur la biodégradation en conditions anoxie.

Enfin, un modèle n'est utilisable que dans un domaine de validité précis. Celui-ci n'est que rarement explicité par les auteurs. Nous ne pouvons donc pas savoir *a priori* dans quelles conditions sont utilisables ces modèles. La condition dans laquelle est utilisé le modèle la plus citée est le SRT. C'est d'ailleurs cette condition qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études dans le reste de la littérature afin de déterminer si elle influe sur le rendement d'élimination des micropolluants. La seconde condition d'utilisation du modèle citée est la concentration en MES dans le bassin d'aération.

Les modèles construits dans le but de prédire l'élimination des micropolluants sont plutôt nombreux. Cependant, les hypothèses dans les concepts choisis ne sont pas généralement justifiées et leurs conditions d'utilisation ne sont pas clairement exprimées. Cette revue de la littérature a permis de répertorier de nombreuses approches différentes des 3 processus d'élimination mais n'a pas permis de définir les plus robustes ou les plus appropriées.

L'objectif de la tâche C du projet ARMISTIQ est de construire un modèle traduisant le comportement des micropolluants au sein du procédé boues activées en aération prolongée en s'appuyant sur les conclusions de cette revue. La démarche de modélisation et expérimentale adoptée tiendra compte des lacunes que nous avons pu mettre en évidence. Par exemple, le choix des micropolluants a étudié sera dicté par les résultats du projet AMPERES et nous nous intéresserons à ceux dont les rendements sont susceptibles d'être optimisés. Ensuite, nous nous attacherons à orienter nos expérimentations pour approfondir certains points peu documentés. Par exemple, améliorer les connaissances du processus de biodégradation en conditions anoxies est un de nos objectifs. Enfin, notre méthode de travail visera à mieux définir le domaine de validité de notre modèle et à mieux comprendre l'influence des conditions opératoires sur le devenir des micropolluants.

BIBLIOGRAPHIE

- Alvarez-Cohen, L. and Speitel, G.E. (2001) Kinetics of aerobic cometabolism of chlorinated solvents. *Biodegradation* 12(2), 105-126.
- Barret, M., Carrere, H., Latrille, E., Wisniewski, C. and Patureau, D. (2010a). Micropollutant and Sludge Characterization for Modeling Sorption Equilibria. *Environmental Science & Technology* 44(3): 1100- 1106.
- Barret, M., Carrere, H., Delgadillo, L. and Patureau, D. (2010b). PAH fate during the anaerobic digestion of contaminated sludge: Do bioavailability and/or cometabolism limit their biodegradation? *Water Research* 44(13): 3797-3806.
- Barret, M., Patureau, D., Latrille, E. and Carrere, H. (2010c). A three-compartment model for micropollutants sorption in sludge: Methodological approach and insights. *Water Research* 44(2): 616-624.
- Byrns, G. (2001). The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants. *Water Research* 35(10): 2523-2533.
- Carucci, A., Cappai, G. and Piredda, M. (2006). Biodegradability and toxicity of pharmaceuticals in biological wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 41(9): 1831-1842.
- Choubert J.M., Martin-Ruel S., Coquery M. (2009). Prélèvement et échantillonnage des substances prioritaires et émergentes dans les eaux usées : Les prescriptions techniques du projet de recherche AMPERES. *Techniques Sciences et Méthodes*, 4, 88-101.
- Choubert, J.-M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C. and Coquery, M. (2011). Rendements d'élimination de micropolluants par les filières d'épuration conventionnelles et avancées : apports méthodologiques et résultats du projet de recherche AMPERES. *Techniques, Sciences et Méthodes*, 1/2: 44-62.
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O. and Kroiss, H. (2005). The solids retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research* 39(1): 97-106.
- Cloutier, F., Jalby, G., Lessard, P. and Vanrolleghem, P.A. (2008). Modélisation dynamique du comportement des métaux lourds dans les stations d'épuration. *Revue des Sciences de l'eau* 22(4): 461-471.
- Communauté européenne (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. *Journal officiel* n°L 327 du 22/12/2000 p. 1-73.
- Communauté européenne (2008). Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. *Journal officiel* L 348 du 24.12.2008, 84-97.
- Coquery M., Pomiès M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Choubert J.M. (2011). Concentrations et flux de micropolluants dans les eaux usées brutes et les rejets de stations d'épuration : méthodologie et principaux résultats du projet AMPERES. *Technique Science et Méthode*, 1/2: 25-43.
- Cowan, C.E., Larson, R.J., Feijtel, T.C.J. and Rapaport, R.A. (1993). An Improved Model for Predicting the Fate of Consumer Product Chemicals in Waste-Water Treatment Plants. *Water Research* 27(4): 561-573.
- Criddle, C.S. (1993). The kinetics of cometabolism. *Biotechnology and bioengineering*. 41: 1048-1056.
- Dalton, H. and Stirling, D.I. (1982). Co-Metabolism. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences* 297(1088): 481-496.
- Daughton, C.G. and Ternes, T.A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives* 107: 907-938.
- Delgadillo-Mirquez (2011). Soumis.
- Dionisi, D., Bertin, L., Bornoroni, L., Capodicasa, S., Papini, M.P. and Fava, F. (2006). Removal of organic xenobiotics in activated sludges under aerobic conditions and anaerobic digestion of the adsorbed species. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81(9): 1496-1505.

- Dionisi, D., Bornoroni, L., Mainelli, S., Majone, M., Pagnanelli, F. and Papini, M.P. (2008). Theoretical and experimental analysis of the role of sludge age on the removal of adsorbed micropollutants in activated sludge processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(17): 6775-6782.
- Fetter, C.W. (1993). Contaminant Hydrogeology. New York, Macmillian Publishing Company.
- Gao, J.P., Maguhn, J., Spitzauer, P. and Kettrup, A. (1998). Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher Pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Research* 32(5): 1662-1672.
- Goel, A., Muller, M.B., Sharma, M. and Frimmel, F.H. (2003). Biodegradation of nonylphenol ethoxylate surfactants in biofilm reactors. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 31(2): 108-119.
- Govind, R., Lai, L. and Dobbs, R. (1991). Integrated Model for Predicting the Fate of Organics in Waste-Water Treatment Plants. *Environmental Progress* 10(1): 13-23.
- Greskowiak, J., Prommer, H., Massmann, G. and Nutzmann, G. (2006). Modeling seasonal redox dynamics and the corresponding fate of the pharmaceutical residue phenazone during artificial recharge of groundwater. *Environmental Science & Technology* 40(21): 6615-6621.
- Halling-Sorensen, B., Nielsen, S.N., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Lutzhoft, H.C.H. and Jorgensen, S.E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. *Chemosphere* 36(2): 357-394.
- Hauduc, H., Gillot, S., Rieger, L., Ohtsuki, T., Shaw, A., Takacs, I. and Winkler, S. (2009) Activated sludge modelling in practice: an international survey. *Water Science and Technology* 60(8), 1943-1951.
- Henze, M., Grady, C. P. L., Gujer, W., Marais, G. V. R. and Matsuo, T. (1987). A general-model for single-sludge waste-water treatment systems. *Water Research* 21(5): 505-515.
- INERIS (2009). Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains - Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations. Volet stations d'épuration. Rapport d'étude N°DRC-09-95687-02648A, 56 p.
- Jacobsen, B.N. and Arvin, E. (1996). Biodegradation kinetics and fate modelling of pentachlorophenol in bioaugmented activated sludge reactors. *Water Research* 30(5): 1184-1194.
- Jacobsen, B.N., Nyholm, N., Pedersen, B.M., Poulsen, O. and Ostfeldt, P. (1993). Removal of organic micropollutants in laboratory activated-sludge reactors under various operating conditions - sorption. *Water Research* 27(10): 1505-1510.
- Jones, O.A.H., Voulvoulis, N. and Lester, J.N. (2002). Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Research* 36(20): 5013-5022.
- Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Gobel, A., McArdell, C.S., Ternes, T. and Siegrist, H. (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* 39(14): 3139-3152.
- Larson, R.J. and Vashon, R.D. (1983). Adsorption and biodegradation of cationic surfactants in laboratory and environmental systems. *Developments in Industrial Microbiology* 24: 425-434.
- Lee, K.C., Rittmann, B.E., Shi, J.C. and McAvoy, D. (1998). Advanced steady-state model for the fate of hydrophobic and volatile compounds in activated sludge. *Water Environment Research* 70(6): 1118-1131.
- Lindblom, E., Press-Kristensen, K., Vanrolleghem, P.A., Mikkelsen, P.S. and Henze, M. (2009). Dynamic experiments with high bisphenol-A concentrations modelled with an ASM model extended to include a separate XOC degrading microorganism. *Water Research* 43(13): 3169-3176.
- Louvet, J.N., Giammarino, C., Potier, O. and Pons, M.N. (2010). Adverse effects of erythromycin on the structure and chemistry of activated sludge. *Environmental Pollution* 158(3): 688-693.
- Mattermuller, C., Gujer, W., Giger, W. and Stumm, W. (1980). Non-biological elimination mechanisms in a biological sewage treatment plant. *Progress in Water Technology* 12(6): 299-314.
- Maurer, M., Escher, B.I., Richle, P., Schaffner, C. and Alder, A.C. (2007). Elimination of beta-blockers in sewage treatment plants. *Water Research* 41(7): 1614-1622.
- MEDDTL (1998). Arrêté du 08/01/98 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 08/12/97 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées. *Journal officiel* n° 26 du 31 janvier 1998.

- Melcer, H., Bell, J.P., Thompson, D.J., Yendt, C.M., Kemp, J. and Steel, P. (1994). Modeling Volatile Organic Contaminants Fate in Waste-Water Treatment Plants. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 120(3): 588-609.
- Monteith, H.D., Parker, W.J., Bell, J.P. and Melcer, H. (1995). Modeling the fate of pesticides in municipal wastewater treatment. *Water Environment Research* 67(6): 964-970.
- Parker, W.J., Monteith, H.D., Bell, J.P., Melcer, H. and Macberthouex, P. (1994). Comprehensive Fate Model for Metals in Municipal Waste-Water Treatment. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 120(5): 1266-1283.
- Peev, M., Schonercklee, M. and De Wever, H. (2004). Modelling the degradation of low concentration pollutants in membrane bioreactors. *Water Science and Technology* 50(5): 209-218.
- Plosz, B.G., Leknes, H. and Thomas, K.V. (2010). Impacts of Competitive Inhibition, Parent Compound Formation and Partitioning Behavior on the Removal of Antibiotics in Municipal Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology* 44(2): 734-742.
- Rittmann, B.E., Lee, K.C., Shi, J. and McAvoy, D.C. (2003). Modeling nonsteady-state conditions and kinetics of mass transport for hydrophobic compounds in activated-sludge treatment. *Water Environment Research* 75(3): 273-280.
- Rittmann, B.E., Tularak, P., Lee, K.C., Federle, T.W., Itrich, N.R., Kaiser, S.K., Shi, J. and McAvoy, D.C. (2001). How adaptation and mass transfer control the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate by activated sludge. *Biodegradation* 12(1): 31-37.
- Sedlak, D.L., Bedsworth, W.W., Jenkins, D., Joh Kang, S. and Mirins, J. (2000) Assessing methods of removing metals from wastewater : a review of data and methodologies, *Water Environment Research Foundation*.
- Shimp, R.J. and Young, R.L. (1988). Availability of organic chemical for biodegradation in settled bottom sediments. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 15(1): 31-45.
- Siegrist, H., Alder, A., Gujer, W. and Giger, W. (1989). Behaviour and modelling of NTA degradation in activated sludge systems. *Water Science and Technology* 21: 315-324.
- Soulier C., Gabet, V., Lardy S., LeMenach K., Pardon P., Esperanza M., Miège C., Choubert J.M., Martin-Ruel S., Bruchet A., Coquery M., Budzinski H. (2011). Zoom sur les substances pharmaceutiques: présence, partition, devenir en station d'épuration. *Technique Science et Méthode*, 1/2: 63-79.
- Spérandio, M., M. Heran, et al. (2010). Modélisation dynamique des procédés biologiques de traitement des eaux. *Technique de l'ingénieur* W6 500: 1-18.
- Struijs, J., Stoltenkamp, J. and Vandemeent, D. (1991). A Spreadsheet-Based Box Model to Predict the Fate of Xenobiotics in a Municipal Waste-Water Treatment-Plant. *Water Research* 25(7): 891-900.
- Suarez, S., Lema, J.M. and Omil, F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research* 44(10): 3214-3224.
- Ternes, T.A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H. and Joss, A. (2004). A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research* 38(19): 4075-4084.
- Urase, T. and Kikuta, T. (2005). Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. *Water Research* 39(7): 1289-1300.
- Wang, J.M., Huang, C.P., Allen, H.E., Poesponegoro, I., Poesponegoro, H. and Takiyama, L.R. (1999). Effects of dissolved organic matter and pH on heavy metal uptake by sludge particulates exemplified by copper(II) and nickel(II): Three-variable model. *Water Environment Research* 71(2): 139-147.
- Warren, N., Allan, I.J., Carter, J.E., House, W.A. and Parker, A. (2003). Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments - a review. *Applied Geochemistry* 18(2): 159-194.
- Wick, A., Fink, G., Joss, A., Siegrist, H. and Ternes, T.A. (2009). Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment. *Water Research* 43(4): 1060-1074.
- Zhao, J.M., Li, Y.M., Zhang, C.J., Zeng, Q.L. and Zhou, Q. (2008). Sorption and degradation of bisphenol A by aerobic activated sludge. *Journal of Hazardous Materials* 155(1-2): 305-311.

TABLE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Liste des substances modélisées dans les 22 publications portant sur la modélisation de l'élimination des micropolluants dans les STEP boues activées en aération prolongée (parmi les 18 modèles étudiés).....	32
ANNEXE 2 : Méthodes de détermination des paramètres de sorption et de biodégradation (nombre de modèles utilisant chacune des méthodes).....	33
ANNEXE 3 : Présence ou non d'une étape de validation du modèle et méthode de validation (nombre de modèles par catégories de méthodes de validation).....	34
ANNEXE 4 : Domaine de validité pour chaque modèle selon les paramètres étudiés dans les boues activées	35

Annexe 1

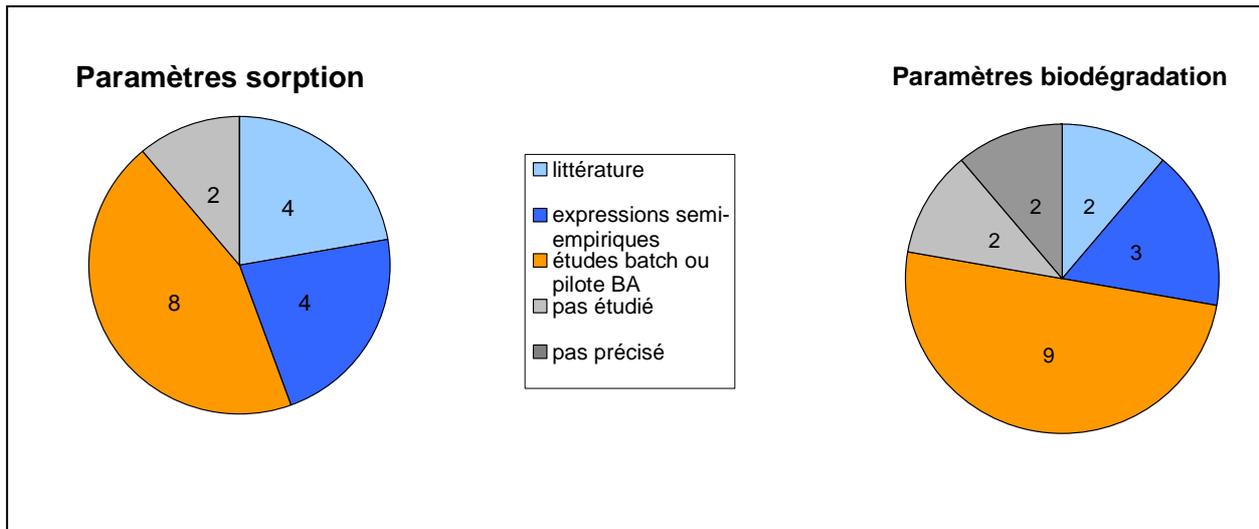
Liste des substances modélisées dans les 22 publications portant sur la modélisation de l'élimination des micropolluants dans les STEP boues activées en aération prolongée (parmi les 18 modèles étudiés)

* Substances prioritaires réglementées par le DCE (CE, 2000)								
Siegrist, 1989	Parker, 1994; Melcer, 1994	Struijs, 1991	Govind, 1991	Cowan, 1993	Monteith, 1995	Jacobsen, 1995	Lee, 1998	Wang, 1999
NTA	dichlorométhane* trichlorométhane*	LAS	acétone cyclohexane 2-butanone 4-méthyl-2-pentanone tetrahydrofurane tétrachlorure de carbone*	NTA LAS C12TMAC DTDMAC	Al Cd* Cr Cu Ni* Pb* Zn	pentachlorophéno*	n-octane toxaphène tétrachlorure de carbone* PCE TCE toluène o-xylène benzène* trichlorométhane* chlorure de méthylène anthracène* 1,2-dichloroéthane* phénanthrène di-n-butylphtalate pentachlorophéno* lindane phénol	Cu Ni*
	1,1,1-trichloroéthane p-xylène 1,4-dichlorobenzène lindane 2,4-D 2,4,5-T atrazine* diazinon		chlorobenzène chloroforme 1,2-dichloroéthane* 1,2-dichloropropane chlorure de méthylène tétrachloroéthylène trichloroéthylène 1,1,1-trichloroéthane 1,1,2-trichloroéthane éthylbenzène toluène xylène bis-(2-éthylexy)-phtalate* butylbenzylphtalate 1,4-dichlorobenzène naphthalène* nitrobenzène 4-nitrophénol phénol					

Byrns, 2000	Rittman, 2003	Peev, 2004	Urase, 2005	Dionisi, 2008	Cloutier, 2008	Lindblom, 2009	Delgadillo-Mirquez, 2010	Plosz, 2010
benzène* toluène xylène naphthalène* acenaphthylène anthracène* pyrene B[a]P acetone dichlorométhane* dichloroéthène chlorobenzène 1,2-dichlorobenzène 1,1-dichloroéthane DDT dieldrine dibutylphtalate 2,3,7,8-TCDD	-	LAS BTSA NTSA	17B estradiol estrone 17a éthyloestradiol bisphenolA benzophenone clofibric acid gemfibrozil ibuprofène fenoprofène ketoprofène naproxène diclofenac indométhacine propylphénazone carbamazépine	Cd* Pb*	Cu Zn Pb* Cd* Cr Ni*	Bisphénol A	HAP*	sulfaméthoxazole tétracycline ciprofloxacine

Annexe 2

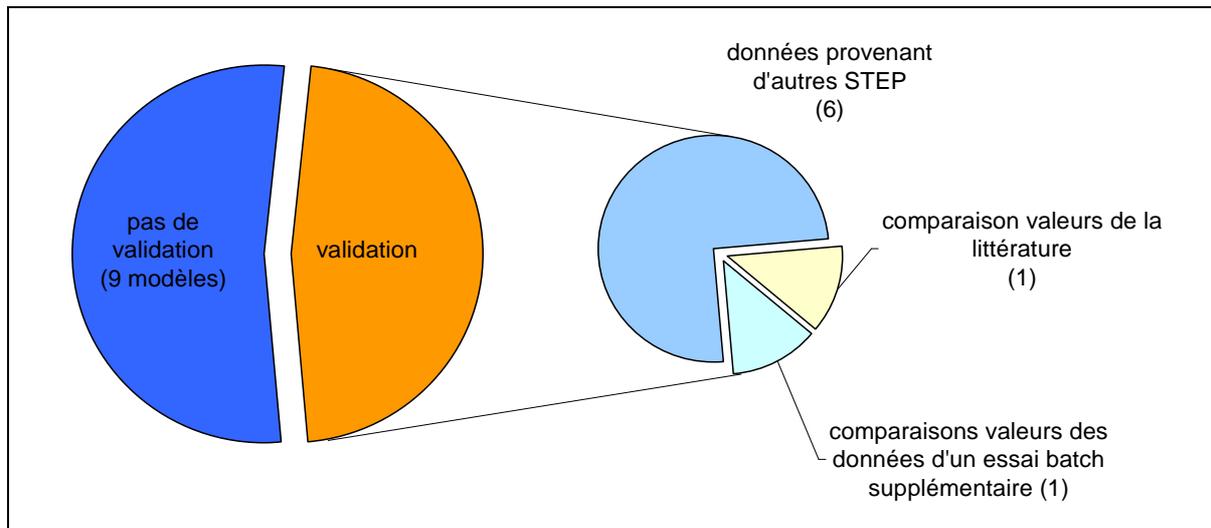
Méthodes de détermination des paramètres de sorption et de biodégradation (nombre de modèles utilisant chacune des méthodes)



Les valeurs des paramètres pour les 18 modèles peuvent être estimées de plusieurs manières. Elles peuvent provenir de la littérature (valeurs données par d'autres auteurs), être déterminées par des expressions semi-empiriques (notamment les paramètres de sorption) ou par des travaux expérimentaux (calage), suivant les moyens et les objectifs de l'auteur.

Annexe 3

Présence ou non d'une étape de validation du modèle et méthode de validation (nombre de modèles par catégories de méthodes de validation)



Pour 1 modèle, l'étape de validation a été effectuée mais la méthode n'a pas été explicitée.

L'étape de validation montre si un modèle est robuste ou non, en utilisant les paramètres de modélisation initialement calibrés, à un autre jeu de données expérimentales. Sur les 18 articles trouvés dans la littérature, seuls 8 abordent cette étape.

La validation peut être réalisée de plusieurs manières, suivant les moyens dont disposent les auteurs. En majorité, ils utilisent des données issues d'autres STEP réelles (concentrations en entrée et sortie de STEP). Les concentrations observées et simulées en sortie des procédés biologiques sont alors comparées. Lindblom *et al.* (2009) valident ses paramètres expérimentalement en réalisant une expérimentation sous forme d'un essai en batch. Plosz *et al.* (2010) valident le calage des paramètres de leur modèle en le comparant aux valeurs des paramètres extraites de la littérature.

Annexe 4

Domaines de validité pour chaque modèle selon les paramètres étudiés dans les boues activées

Conditions opératoires testées						
Auteur	MES (g/l)	pH	T (°C)	aération (h)	SRT (j)	HRT (h)
Siegrist	n.a.	n.a.	10	14	3,6	n.a.
TOXCHEM logiciel	1,3-3,05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
SimpleTreat (S truijs)	n.a.	n.a.	n.a.	1-10	0,5-5,5	n.a.
Govind	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	4	7,5
WWTreat (Cowan)	1,5-3	n.a.	n.a.	n.a.	1-5	4-8
TOXCHEM (métaux)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Jacobsen	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Lee	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5	5
Wang	0,77-3,27	3 à 10	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Byrns	2,5	n.a.	n.a.	n.a.	0-60	n.a.
Rittman	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5-10	n.a.
Peev	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5-11	n.a.
Urase	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Dionisi	n.a.	7,4-7,6	25	n.a.	4-26	n.a.
Cloutier	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Lindblom	n.a.	n.a.	13-22	n.a.	27-50	n.a.
Delgadillo-Mirquez	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Poloz	3,1	7,2-7,7	19	n.a.	n.a.	n.a.

Ce tableau regroupe les informations (lorsqu'elles ont été explicitées par les auteurs) relatives au domaine de validité des modèles.

Onema
Hall C – Le Nadar
5 square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

Cemagref
Parc de Tourvoie
BP 44,
92163 Antony cedex
01 40 96 61 21
www.cemagref.fr