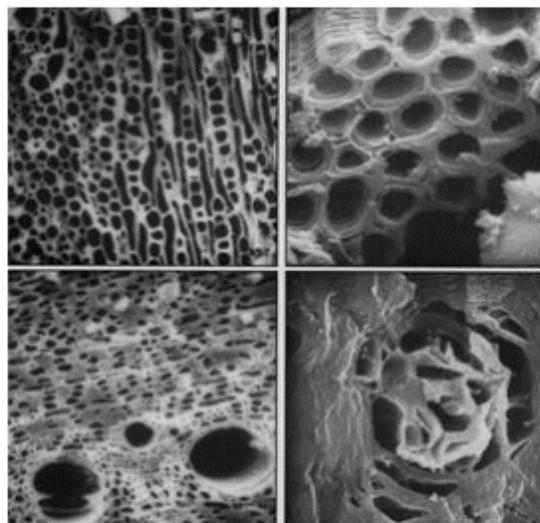




ÉCOLE POLYTECHNIQUE
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines



Étudiants : Julien Omlin, Lydie Chesaux

Encadrant externe : M. Anoys Magnet
Encadrant EPFL : Dr. Luiz Felipe de Alencastro

Mai 2010

Table des matières

Table des matières	3
Abstract	5
1 Introduction.....	7
2 Présentation de la STEP de Vidy.....	8
2.1 Présentation générale	8
2.2 Tests pilotes en cours	8
3 Charbon actif en poudre (CAP).....	9
3.1 Descriptif	9
3.2 Utilisation	10
3.3 Le processus d'adsorption.....	10
3.4 Paramètres influençant l'adsorption	11
3.5 Caractéristique du charbon actif.....	11
3.5.1 Les caractéristiques physiques.....	12
3.5.2 Les caractéristiques de qualité et de performances	14
3.6 Caractéristique de l'adsorbat influençant l'adsorption	14
Structure de la molécule	14
Poids moléculaire	15
Taille de la molécule.....	15
Solubilité.....	15
Coefficient de partage octanol-eau Kow.....	15
Coefficient de partage sol-eau Kd	15
La concentration des composés à enlever.....	15
La compétition entre les molécules	16
3.7 Caractéristique de la phase	16
La présence de matière organique.....	16
Le pH de l'eau	17
La température.....	17
Le temps de contact	17
3.8 Résumé des caractéristiques des CAP, des micropolluants et de la phase ainsi que leurs influences sur l'adsorption des micropolluants	18
4 Micropolluants	19
4.1 Descriptif	19
5 Évaluation de l'efficacité de différents CAP en laboratoire	22
5.1 Description	22
5.2 Différents type de charbon actif testés.....	22
6 Résultats des analyses.....	24
6.1 Observation de la corrélation entre l'adsorption et les valeurs de Kow et de Kd ...	27
6.2 Différence d'adsorption entre les micropolluants.....	28
6.3 Impact de l'augmentation de la concentration de CAP	29
6.4 Impact du temps de contact	30
6.5 Interprétation des valeurs négatives et des pics	32
6.6 Comparaison de l'efficacité des différents carbons actifs	34
6.7 Comparaison de l'abattement à différents lieu de prélèvements.....	35
6.8 Evaluation de l'efficacité du dernier charbon (PLN)	37
7 Conclusion	39

8	Remerciement	41
	Sources	42
Annexe 1	Structure générale de la STEP de Vidy	44
Annexe 2	Protocole	45
	Echantillonnage et mise en contact avec le charbon.....	45
	Matériels nécessaires.....	45
	Manipulations	45
	Extraction des micropolluants par SPE (« Solid Phase Extraction »)	46
	Analyse des micropolluants par UPLC-MS/MS.....	47
Annexe 3	Propriétés des différents charbons actifs	48
Annexe 4	Résultats des analyses.....	49
Annexe 5	Budget du projet.....	53
Annexe 6	Protocole du CEAL	54

Abstract

The problematic of micropollutants is being more and more discussed because of their negative effects on health and the environment. In order to limit the concentration increase of micropollutants in different existing environment compartments (particularly water, soil and biota), the Swiss government is currently updating the Swiss ordinance for water protection (OEaux) that will take into account the treatment of micropollutants present in the wastewater.

In this paper, the use of powdered activated carbon (PAC) as a removal way is assessed on the WWTP of Vidy (Lausanne, Switzerland). 21 micropollutants are chosen based on a previous work of prioritization for the Lausanne region (Perazzolo, 2008), in order to evaluate the capacity of PAC to remove them. In this report, those micropollutants are phytosanitary products, hormonal or medicinal substances and beauty products that can be defined as emerging and anthropogenic. The final project goal is to find the most capable PAC to remove in a best way the 21 micropollutants previously chosen.

In the first part of this work, the literature was consulted to understand and describe the characteristics of PAC as well as other parameters that can influence the micropollutants adsorption. The characteristics of the micropollutants were also described to try to understand the different impacts on their removal.

Then in a second part, five different commercial PAC (made from burned wood, and other raw vegetal material) are compared at different concentrations and contact time. A protocol was realized to test the PAC at laboratory scale using 1L of wastewater with 10 or 20 mg/L of PAC and by changing the contact time. The wastewater used is the settled water coming out of a moving bed. Then the suspended matter of each sample is filtered at 1µm and the micropollutants still present in the water are extracted by a SPE (Solid Phase Extraction) and thereafter analyzed with a UPLC-MS/MS (Ultra Performance Liquid Chromatograph coupled with a mass spectrometer) to determine the concentration of micropollutants.

The results show that the PICAHYDRO MP23 obtain the highest percentage of reduction for most of the analysis. The highest one is observed at 30 mg/L during 30 min with an average value of removal of 68% removal for the 21 micropollutants analyzed. However, these results vary widely depending on the water tested.

Finally, the results obtained were compared to the expected behavior based on the literature. Many similarities can be seen but some behaviors couldn't be characterized. Additionally during the last analysis, different types of water were chosen to assess whether the use of PAC is more efficient before or after the sedimentation of water coming out of a moving bed, after the activated sludge treatment or after the ozonation. According to the results, the water coming out of the moving bed after sedimentation reaches the best removal efficiency. The same water without sedimentation has some slightly lower results. This observation is quite interesting since the sedimentation stage could be deleted in order to gain space and reduce processing costs.

Résumé

La problématique des micropolluants fait de plus en plus parler d'elle à cause de leurs effets négatifs sur la santé et l'environnement. Afin de limiter l'augmentation des concentrations de micropolluants dans les différents compartiments environnementaux existant (en particulier l'eau, le sol et le biota), le gouvernement Suisse est actuellement en train de réviser l'ordonnance sur la protection des eaux (OEaux) qui aimerait prendre en compte le traitement des micropolluants présents dans les eaux usées.

Dans ce rapport, l'utilisation de charbon actif en poudre (CAP) pour diminuer les concentrations de micropolluants est analysée à la STEP de Vidy (Lausanne, Suisse). 21 micropolluants ont été choisis sur la base d'une méthode de priorisation pour la région lausannoise (Perazzolo, 2008), afin d'évaluer la capacité des CAP à les éliminer. Dans ce rapport, ces micropolluants sont des produits phytosanitaires, des substances hormonales ou médicamenteuses et des produits de beauté, qui peuvent être définis comme émergeants et de source anthropique. Le but final du projet est de trouver un CAP capable de réduire le plus efficacement les 21 micropolluants précédemment choisis.

Dans la première partie de ce travail, la littérature a été consultée pour décrire et comprendre les caractéristiques des CAP ainsi que les autres paramètres influençant l'adsorption des micropolluants. Les caractéristiques des micropolluants ont aussi été décrites pour tenter de comprendre leurs différents impacts sur l'adsorption.

Puis, dans un second temps, cinq différents CAP commerciaux (fabriqués à partir de bois calciné et d'autres matières premières végétales) sont comparés à différentes concentrations et temps de contact. Un protocole a été réalisé pour tester les CAP en laboratoire en utilisant 1L d'eau usée avec 10 ou 20 mg/L de CAP et appliquant différents temps de contact. L'eau usée utilisée provient de la sortie de la biologie, utilisant un lit fluidisé, après décantation.

La matière en suspension de chaque échantillon a ensuite été filtrée à 1 µm et les micropolluants toujours présents dans l'eau sont extraits à l'aide d'une SPE (« Solid Phase Extraction ») puis analysés avec un UPLC-MS/MS (« Ultra Performance Liquid Chromatograph coupled with a mass spectrometer ») pour déterminer la concentration des micropolluants.

Les résultats montrent que le PICAHYDRO MP23 obtient les pourcentages d'abattement les plus élevés pour la plupart des analyses. La valeur maximale pour ce CAP est observée à 30 mg/L durant 30 min où une valeur moyenne d'abattement de 68% pour les 21 micropolluants a été analysée. Ces résultats varient cependant fortement de l'eau testée.

Finalement, les résultats obtenus ont été comparés au comportement trouvé dans la littérature. Beaucoup de similitudes ont pu être observées, mais certains comportements n'ont pas pu être caractérisés.

En outre, au cours de la dernière analyse, différents types d'eau ont été choisis afin d'évaluer si l'utilisation de CAP est plus efficace avant ou après la décantation de l'eau sortant d'un lit fluidisé, après la biologie avec des boues activées ou après l'ozonation. Selon les résultats obtenus, l'eau décantée sortant du lit fluidisé atteint la meilleure efficacité d'abattement. La même eau sans sédimentation a des résultats légèrement inférieurs. Cette observation est relativement intéressante, car l'étape de sédimentation pourrait être supprimée afin de gagner de l'espace et réduire les coûts de traitement.

1 Introduction

La nouvelle version de l'ordonnance suisse sur la protection des eaux (OEaux), actuellement en révision, souhaite intégrer le traitement des micropolluants présents dans les eaux usées. En effet, le nombre toujours plus important de substances chimiques anthropogénique (tels que des produits phytosanitaires, substances hormonales ou médicamenteuses, produits de beauté, etc.) et leurs différents produits de dégradation sont pour la majorité très persistants et ne sont que très peu éliminé dans les installations traditionnelles de traitement d'eau usées.

Avec le développement de méthodes de plus en plus perfectionnées, possédant des seuils de détection plus faibles, la problématique des micropolluants a pris de plus en plus d'importance ces dernières années. Il a été largement montré que ces substances ont des effets néfastes sur les organismes vivants et leurs écosystèmes, même à des concentrations de l'ordre du microgramme ou nanogramme par litre.

Cette problématique est très inquiétante, car il existe actuellement entre 70'000 et 100'000 formules chimiques présentes dans l'environnement des pays industrialisés. C'est d'autant plus préoccupant car les caractéristiques physico-chimiques et les effets écotoxicologiques sont connus seulement pour 1 à 2% de ces substances.

Afin de respecter cette future ordonnance, les installations actuelles de traitement des eaux usées vont donc devoir être adaptées. Peu de solution de traitement existent actuellement pour diminuer la très grande quantité et diversité de micropolluants et beaucoup de recherches doivent encore être effectuées afin de trouver des solutions adéquates. Cependant, deux méthodes prometteuses ont fait l'objet de recherches dans le domaine des eaux usées et semblent très prometteuses pour la réduction des micropolluants : l'ozonation et le charbon actif.

La Suisse est un pays pionnier dans le domaine du traitement des eaux. C'est l'un des premiers pays à envisager la mise en place de valeurs limites dans la loi, concernant les concentrations des micropolluants dans les eaux résiduaires. L'OFEV (Office Fédéral de l'Environnement) a lancé en 2006 le projet « Stratégie MicroPoll » qui a pour objectif « *de réunir les informations nécessaires et d'élaborer une stratégie, afin de réduire l'apport des micropolluants qui parviennent dans les eaux par le biais des réseaux d'évacuation des eaux urbaines* »¹. Ce projet s'articule en sept modules comprenant entre autre des essais in situ dans des STEP pilotes ainsi que des mesures décentralisées afin d'évaluer l'efficacité d'un prétraitement des effluents d'hôpitaux.

Depuis l'automne 2009, la STEP de Vidy (qui fait partie des STEP pilotes susmentionnées) a commencé des essais avec installation pilote d'ozonation et, en parallèle, avec une installation au charbon actif en poudre (CAP). Cette STEP reçoit les eaux de la ville de Lausanne et des communes environnantes, y compris celles de plusieurs centres hospitaliers et cliniques (utilisant, par exemple, une grande quantité de substances de contraste pour les rayons X). Une grande quantité de médicaments, d'hormones et de substances de contraste

¹ www.news-service.admin.ch/NSBSubscriber/message/attachments/9073.pdf

se retrouvent donc dans le lac Léman, car ils ne sont que très faiblement dégradés par les processus biologique de la STEP.

Ce projet pilote, réalisé en collaboration avec l'OFEV et le Service des eaux, sols et assainissements du canton de Vaud (SESA), va évaluer si ces méthodes sont efficaces pour réduire ces micropolluants.

Dans le cadre du master des sciences et ingénierie de l'environnement à l'EPFL (Ecole Polytechnique Fédéral de Lausanne), un projet (appelé « Design Project ») doit être réalisé en partenariat avec une entreprise.

C'est dans ce cadre, que ce projet est réalisé en partenariat avec la STEP de Vidy. L'évaluation de différents types de CAP vont être effectuées, ainsi que des analyses comparatives sur l'eau usée sortant de la STEP (après un lit fluidisé) en variant les concentrations et temps de contact avec les CAP.

2 Présentation de la STEP de Vidy

2.1 Présentation générale

Depuis son inauguration en 1964, la STEP de Vidy n'a cessé de s'agrandir et d'être modifiée dans le but de palier à l'augmentation de la population et aux exigences légales. (Voir annexe 1 pour le schéma général de la STEP).

C'est actuellement la plus grande STEP du canton de Vaud et traite les eaux provenant de 16 communes, totalisant plus de 200'000 habitants soit 40 million de m³ par an. C'est pourquoi elle a été choisie pour la réalisation de tests pilotes par la Confédération.

2.2 Tests pilotes en cours

La STEP de Vidy teste deux voies distinctes pour réduire la concentration de micropolluants dans les effluents rejetés. D'une part, le traitement par ozone (représenté en jaune sur la figure 1). Et d'autre part, le traitement au charbon actif en poudre (représenté en rouge sur la figure 1).

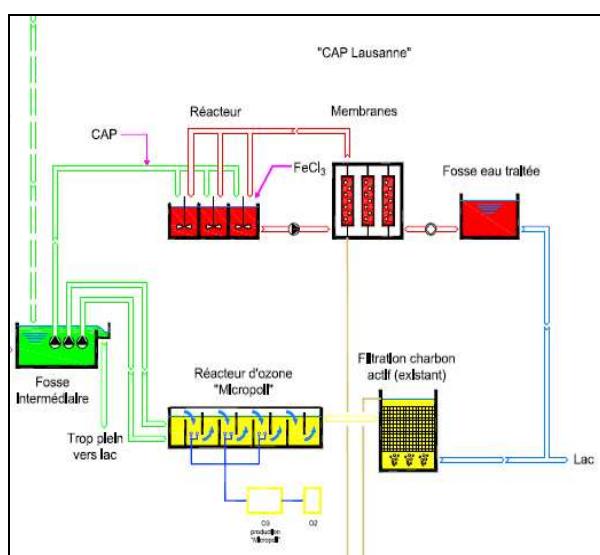


Figure 1: Structure générale de la STEP de Vidy

Le charbon actif en poudre est ensuite filtré par des membranes d'ultrafiltration. Celle-ci possèdent des pores d'une taille moyenne de 0.002 µm (variant de 0.001 à 0.1 µm) ce qui

permet de retenir une très grande majorité des particules en suspension restantes, des bactéries et des virus encore présent dans l'eau avant qu'elle soit rejetée au lac. Ces membranes doivent être périodiquement nettoyées par deux types de traitements : Premièrement, un nettoyage physique toutes les 10 minutes consistant en un rétrolavage où le flux d'eau traitée est passé à contre courant à travers la membrane afin de décoller les particules bouchant les pores. Ensuite, un nettoyage chimique (plus puissant) est nécessaire tous les 15 jours en utilisant de l'eau de javel et tous les 3 mois en utilisant de l'acide citrique. Ceci permet à l'ultrafiltration de garder un bon rendement.

Cependant le mécanisme principal se déroule au cœur du charbon actif, il est donc important de bien le choisir.

3 Charbon actif en poudre (CAP)

3.1 Descriptif

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subit un traitement afin d'augmenter sa surface interne. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 500 à 1500 m² par gramme de charbon actif². Cela lui permet d'avoir une grande capacité d'adsorption et de faciliter les réactions chimiques. Sa structure est proche de celle du graphite, ordonné sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers.

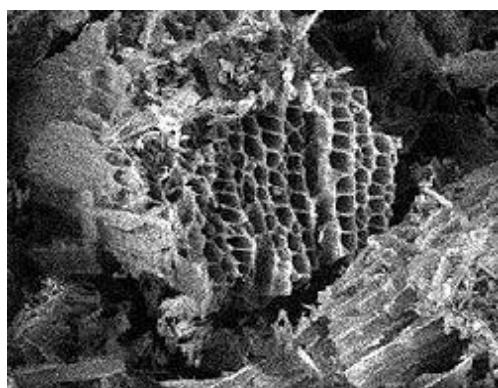


Figure 2: Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique

Il existe différents types de charbons actifs, selon le matériau source et selon leur forme physique. Le charbon actif peut être produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone: bois, écorces, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, ou bien de houille, tourbe, lignite, résidus pétroliers. On peut le trouver sous forme de charbon actif en poudre (CAP), de charbon actif en grains (CAG) ou de charbon actif extrudé (CAE).

Le projet à la STEP de Vidy est conçu pour l'utilisation de CAP. De ce fait, lors des analyses qui vont suivre, seul des charbons actifs en poudre ont été testés. De plus ce type de CAP est mieux adapté, selon la littérature, pour le traitement des eaux résiduaires urbaines.

Le matériau brut doit être traité afin d'être qualifié de charbon actif. Le traitement se déroule en trois étapes :

² "Properties of Activated Carbon", CPL Caron Link

- 1) L'eau est enlevée (déshydratation);
- 2) La matière organique est transformée en carbone élémentaire (carbonisation ou pyrolyse) et les éléments non carbonés sont éliminés;
- 3) Le goudron est brûlé et les pores agrandis (activation).

Deux procédés distincts existent pour cette étape :

- l'activation physique, qui consiste à une nouvelle combustion (900 à 1000°C) avec un choc thermique qui va donner un charbon à pores étroits
- l'activation chimique par l'acide phosphorique (400 à 500 °C) qui va donner un charbon à pores plus larges.

Le diamètre des pores dépend également des pores existant dans la matière première utilisée. Les coques de noix de coco et les bois très denses donnent des micropores (< 2 nm), les bois blanc donnent des mésopores (entre 2 et 50 nm) ou des macropores (> 50 nm).

3.2 Utilisation

Aujourd'hui, le charbon actif est utilisé dans un grand nombre de domaines différents. Chaque application nécessite un type particulier de charbon (matériau de départ, forme physique, type de traitement).

Dans le domaine de l'environnement, on l'utilise dans différentes contextes comme pour :

- le traitement de l'air afin d'enlever les vapeurs d'huiles,
- les odeurs et autres hydrocarbures,
- le traitement de l'eau potable,
- la purification de l'eau au niveau domestique ou municipal,
- la remédiation des eaux souterraines, etc.

D'autres secteurs utilisent le charbon actif comme pour l'industrie alimentaire, la médecine, l'industrie chimique etc. Il est particulièrement utilisé pour ses propriétés de forte porosité et de grande adsorption.

3.3 Le processus d'adsorption

« L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules sous forme gazeuse ou liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, s'appelle la désorption».³

Les molécules s'approchant d'une surface solide, peuvent s'adsorber de deux manières différentes :

- Adsorption chimique : qui est une adsorption spécifique due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant. La liaison chimique est forte. Dans ce cas, la capacité d'adsorption est directement liée au nombre de sites par unité de surface.
- Adsorption physique : l'adsorption non spécifique, qui ne modifie pas la structure chimique de la molécule. La liaison physique est plus faible. On parle de force de Van der Waals. Cette adsorption est dépend de la taille de la surface.

³ <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=5450>

Après un temps de contact suffisant, on arrive à un équilibre qui dépend de l'adsorbant, de la molécule à adsorber et de la température. On peut décrire le processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Cette isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse de charbon activé et la concentration d'impureté en solution. De telles courbes sont obtenues en laboratoire à température constante. Il existe trois lois isothermiques différentes : la loi Linéaire, la loi de Langmuir et la loi de Freundlich. Ce dernier isotherme est le plus utilisé dans le cas des charbons actifs.⁴

Ces isothermes ont leur propre équation permettant d'approximer le comportement d'adsorption des charbons (voir ci-dessous).

Type d'isotherme	Equation	Description des termes
LANGMUIR	$\frac{C}{X/m} = \frac{1}{K \cdot b} + \frac{C}{b}$	C : concentration à l'équilibre x/m : quantité adsorbée/masse d'adsorbant b : maximum d'adsorption K : conste qui prend en compte l'énergie de liaison
FREUNDLICH	$\frac{X}{m} = K \cdot C^n$	C : concentration à l'équilibre x/m : quantité adsorbée/masse d'adsorbant K et n : conste qui prend en compte l'énergie de liaison

Figure 3: Equations des isothermes de Langmuir et de Freundlich

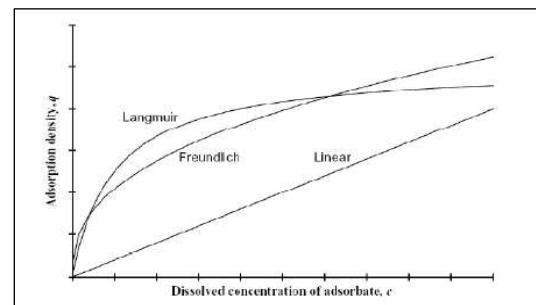


Figure 4: Représentation des 3 types d'isothermes

3.4 Paramètres influençant l'adsorption

Lors d'un phénomène d'adsorption, trois éléments entrent en jeu :

- l'adsorbant (le charbon actif)
- la molécule à adsorber (les micropolluants)
- l'eau à traiter

Il est donc important de détailler les caractéristiques de chacun de ces éléments afin de pouvoir comprendre et optimiser l'adsorption des micropolluants.

3.5 Caractéristique du charbon actif

Le volume poreux et la taille des pores : Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide, habituellement exprimé en [cm³/g].

Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- a) les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores
- b) les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mésopores
- c) les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores)

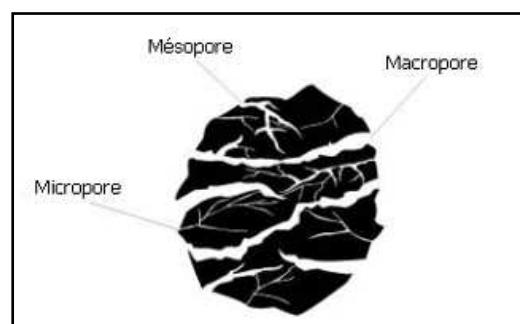


Figure 5 : Schéma d'un grain poreux

⁴ Cours de Tamar Kohn, Water & Wastewater Treatment, Adsorption, slide 16-23

Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif, les mésopores favorisent le transport de ce fluide plus en profondeur. Les micro- et mésopores sont les sites de l'adsorption.

3.5.1 Les caractéristiques physiques

Elles permettent de déterminer les conditions d'utilisations du charbon actif.

1. le degré d'activation (ou burn-off) : si inférieur à 50%, il y a production de micro- et mésopores. Une activation supérieure conduit à la formation de macropores au détriment d'une microporosité.

Il est important de connaître la distribution de la taille des pores, pour pouvoir définir l'utilisation du matériau.

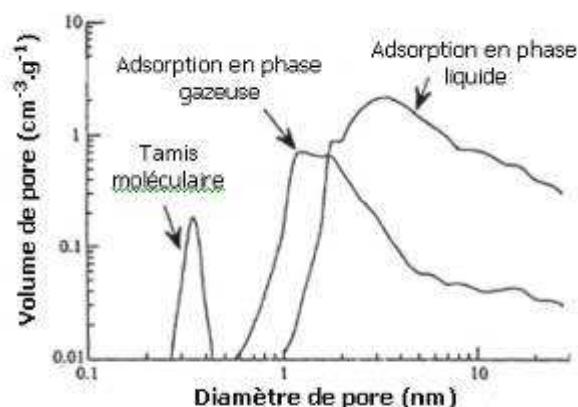


Figure 6 : Exemple de la distribution des pores en fonction des applications visées.

2. La surface spécifique (BET) : par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse [m^2/g]. Pour un charbon actif, elle est comprise entre 500 et 1500 m^2/g . Cette surface est essentiellement créée par les micro- et mésopores. Plus la surface est grande plus la quantité de matière adsorbée est importante.

Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, d'où l'appellation surface BET.

Selon Yu et al. (2009), qui ont évalué deux charbons en grain, la surface spécifique (BET) ne serait pas un bon indicateur de l'efficacité d'adsorption de micropolluants. En effet la surface BET ne spécifie pas la répartition de la taille des pores qui est un critère important pour l'adsorption de molécules de tailles différentes.

3. La surface externe : elle comprend les macro-, mésopores et feuillets aromatiques. Il est donc intéressant de comparer la valeur de la surface spécifique BET à celle de l'aire externe. En effet, une adsorption multicouche peut se produire sur la surface externe du matériau poreux. En général, la surface externe varie entre 10 et 200 m^2/g pour un charbon actif.

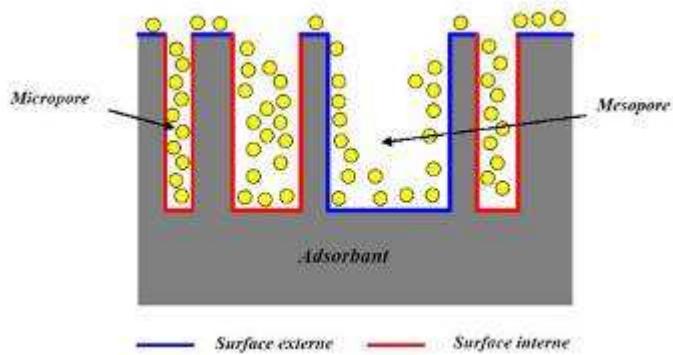


Figure 7 : Représentation de la surface interne et externe d'un matériau poreux

4. La granulométrie : elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide.

5. La dureté : elle informe sur la résistance du matériau. C'est un facteur important pour le dimensionnement du système de traitement et sa durée de vie. Il permet d'évaluer la formation de poussières fines nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôts dans les vannes et tuyaux,...), et indique si l'intégrité physique du CAP est maintenue lors d'un rétrolavage. Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.

6. La densité apparente : elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique normalement une meilleure qualité de CAP. Elle est exprimée en kg/m³.

7. Le taux de cendre : il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Ces cendres sont généralement constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendre est faible, meilleur est le charbon actif. Si le charbon actif est régénéré, ce taux augmente.

8. Les groupes organiques fonctionnels de surface : « Les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels (fonctions pendantes), tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des cristallites de charbon. Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de sa méthode d'activation, et détermine l'acidité ou la basicité du matériau. Leur présence a un effet non négligeable sur l'adsorption de molécules polaires. En outre, ces radicaux peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires. »⁵

9. Hydrophilicité-hydrophobicité

Il a été montré que l'hydrophilicité d'un adsorbant, exprimé par la somme de contenu d'oxygène et d'azote (en mmol/g), peut être un bon critère de sélection de charbon actif

⁵ http://www.lecarbone.com/article.php3?id_article=13

(Quinlivan et al., 2005). Lorsque l'hydrophilicité augmente (contenu en O+N augmente), la capacité d'adsorption des micropolluants diminue.

Basé sur ces recherches, un adsorbant efficace pour l'élimination de contaminants organiques devraient avoir un contenu O+N de moins de 2-3 mmol/g.

3.5.2 Les caractéristiques de qualité et de performances

Outre les informations ci-dessus, plusieurs autres caractéristiques sont primordiales pour la définition de la qualité d'un charbon actif et de ses performances.

10. Le taux d'humidité : représente la quantité d'eau physiquement liée au charbon actif. La valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 % en masse.

11. L'indice d'iode : permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif jusqu'à 2 nm, grâce à une solution d'iode, mesuré en [mg Iode/g CAP]. Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET. Plus sa valeur est élevée plus l'affinité d'adsorption du matériau pour les petites molécules est grande. Les valeurs varient entre 500 et 1200 mg/g⁶. Ce paramètre permet également de connaître le degré d'épuisement d'un CAP en cours d'utilisation.

12. L'indice de bleu de méthylène : peut être mesuré pour chiffrer les mésopores de 2 à 5 nm, il est mesuré en [mg bleu de méthylène/g CAP]. Il quantifie la capacité d'adsorption pour des molécules de taille moyenne.

13. L'indice de tannin : Les charbons possédants une combinaison de méso- et macropores adsorbent bien les tannins qui sont des molécules de taille moyenne à élevée. L'indice de Tannin exprime donc la capacité d'adsorption de grosses molécules.

14. L'indice de mélasses : mesure le contenu en mésopores, plus grand que 2 nm. L'indice de mélasse représente la quantité de pore volume disponible pour l'adsorption d'espèce plus grande. Un indice élevé indique une grande adsorption des grandes molécules. L'indice varie généralement entre 95 et 600 [mg mélasse/g CAP]. Comme tous les pores volumes ne pourraient pas être utilisés pour l'adsorption dans une application particulière et que certains adsorbats pourraient entrer dans des pores plus petits, ce n'est pas une bonne mesure de l'efficacité d'un CAP pour une application spécifique.

3.6 Caractéristique de l'adsorbat influençant l'adsorption

Il a été mis en évidence (Snyder et al., 2007 ; Ebie et al., 2001) que la capacité des CAP à abaisser la concentration de contaminants organiques dépend de la dose de CAP, du temps de contact, aussi bien que de la structure moléculaire et du comportement des contaminants. Voici donc une liste des différentes caractéristiques des micropolluants.

Structure de la molécule

La structure chimique et la place des groupes fonctionnels vont influencer l'adsorption. Lorsqu'une molécule n'est pas symétrique, l'adsorption sera moins bonne qu'avec une molécule symétrique. On peut regrouper les différences structurelles selon leur influence sur l'adsorption.

⁶ http://en.wikipedia.org/wiki/Activated_carbon

Vont diminuer l'adsorption :

- Les groupes fonctionnels suivant : OH, NH₂, SO₂, COOH
- Les molécules possédant moins de 6 carbones, qui sont très difficiles à éliminer et se désorbent rapidement.
- Plus la molécule est ionisée, moins l'adsorption sera bonne

Vont augmenter l'adsorption :

- Les groupes fonctionnels NO₂, NOH, COOR, X
- le nombre de double liaison
- lorsque la molécule se rapproche de la coplanéité
- avec la symétrie de la molécule.
- Plus on a d'électrons délocalisés, plus l'adsorption est élevée

De manière générale, il a été montré par Snyder et al. (2007) et Nowotny et al. (2007) qu'une dose de 10-20 mg/L de CAP est suffisante afin de baisser significativement un large spectre de micropolluants. Cependant, les composés hautement polaires ont besoin d'une dose plus élevée ou ne peuvent être que partiellement enlevés.

Poids moléculaire

Les molécules les plus légères sont adsorbées en premier mais aussi désorbées en premier. Les composés avec un poids moléculaire élevé et une faible solubilité sont adsorbés plus facilement.

Taille de la molécule

De manière générale, la taille de molécule ne doit pas excéder la taille maximale des pores afin qu'il y ait adsorption.

Solubilité

L'adsorption décroît quand la solubilité augmente. En effet, bien souvent quand la solubilité décroît, l'hydrophobicité croît.

Coefficient de partage octanol-eau Kow

Le Kow représente la répartition de la concentration d'une substance dans l'octanol par rapport à celle dans l'eau. Il indique si une molécule est plutôt hydrophile (log Kow faible) ou hydrophobe (log Kow élevé) et permet d'estimer la bioconcentration de celle-ci. Il permet en outre d'estimer la sorption d'une substance organique sur un sol. En effet, un log Kow élevé indiquerait une tendance à l'adsorption sur les particules.

Les travaux de Snyder et al. (2007) et Ebie et al. (2001) ont montré que les composés avec une grande hydrophobicité sont mieux adsorbé que les composés hydrophiles.

Coefficient de partage sol-eau Kd

Le Kd mesure la capacité d'adsorption d'une molécule sur une phase solide. Un Kd important implique donc que le composé va bien s'adsorber au sédiment, à la matière organique en suspension ou au CAP présent dans l'eau.

La concentration des composés à enlever.

Plus la concentration est élevée, plus l'adsorption est élevée (Knappe et al., 1998).

La compétition entre les molécules

Les isothermes sont établies pour des molécules isolées en solution. En cas de mélange, la moins adsorbable est encore moins adsorbée.

3.7 Caractéristique de la phase

La présence de matière organique

Plusieurs études ont été effectuées sur les effets de la matière organique dans l'eau sur l'adsorption. Malheureusement, une grande majorité de celles-ci traitent d'eaux naturelles très peu chargée en matière organique, ce qui n'est pas le cas à la sortie d'une station d'épuration. Cependant ces études aident à comprendre les différences de comportement selon le type d'adsorbant et les substances adsorbées en présence de MO (matière organique).

Une observation générale est que l'adsorption décroît en présence de matière organique qui entre en compétition pour les sites de liaisons et peut bloquer les pores dans la structure du charbon actif (Snyder et al., 2007 ; Pelekani et Snoyink, 1999 ; Ebie et al., 2001)

En effet, le mécanisme de compétition est contrôlé par la distribution des pores du charbon. Il a été montré, dans le cas d'une eau naturelle en présence de MON, que la réduction de la capacité d'adsorption était plus importante pour les charbons actifs avec une grande portion de petits pores, idéals pour l'adsorption de petites molécules organiques (Ebie et al., 2001 ; Newcombe et al., 1997 et 2002 ; Li et al., 2003).

Il a été montré que la MON (matière organique naturelle) arrivait à accéder à une fraction des micropores secondaire, mais n'arrivait pas à atteindre les micropores primaires, ce qui indique que la plupart de la MON est d'une taille supérieur à 0.8 nm (Pelekani et Snoyink, 1999).

Dans le cas de molécule de MON bien plus grande (en taille) que celle du micropolluant cible, il y a peu de réduction d'adsorption (Newcombe et al., 1997 et 2002 ; Li et al., 2003).

Une solution afin de limiter l'impact du blocage des pores serait donc de sélectionner des charbons actifs possédant une large distribution de taille de pores, spécialement un grand pourcentage de volume de pores ayant une taille supérieur à 3 nm (Ebie et al., 2001 ; Newcombe et al., 1997 et 2002 ; Li et al., 2003).

Une constatation similaire a été faite concernant des CAG (charbon actif en granulé) (Zirui et al., 2009) : un charbon actif avec une large fraction de pores dans l'intervalle de taille des micropolluants ciblés et possédant une petite fraction de larges pores devrait être adopté afin d'avoir une adsorption maximale.

Cependant, une autre recherche (Quinlivan et al., 2005) a montré que les charbons actifs devraient posséder un grand volume de micropores avec une largeur d'environ 1.5 fois le diamètre cinétique de l'adsorbat ciblé. De plus, l'adsorbant devrait posséder une distribution de taille de micropores qui s'étend jusqu'à environ deux fois le diamètre cinétique de l'adsorbat ciblé pour prévenir le blocage des pores par la MON.

Finalement, l'amplitude de la réduction de capacité d'adsorption dépend de la concentration initiale de micropolluant comparée à la concentration de la MON (Knappe et al., 1998 ; Najm et al., 1991).

Le pH de l'eau

Le pH de l'eau peut influencer l'adsorption de certains composés. Par exemple, un composé acide sera mieux adsorbé à un pH bas.

La température

Comme l'adsorption est un phénomène exothermique, lorsque la température augmente l'adsorption diminue.

Le temps de contact

Si le temps de contact est trop court, tous les sites du charbon n'ont pas le temps de se charger. Mais après un certain temps, tous les sites sont saturés et le charbon n'interagit plus avec les molécules présentes dans l'eau.

3.8 Résumé des caractéristiques des CAP, des micropolluants et de la phase ainsi que leurs influences sur l'adsorption des micropolluants

	Valeur basse	Valeur élevée	Remarque
CAP			
Degré d'activation	+	-	Impact positif pour une valeur inférieure à 50%
Surface spécifique BET	-	+	Pas un bon indicateur (YU et al. 2009)
Surface externe	-	+	
Granulométrie	+	-	Meilleure adsorption des micropolluants en présence de faible granulométrie
Densité apparente	-	+	
Taux de cendre	+	-	
Groupe organiques fonctionnels de surface			Dépend de la polarité de la molécule à adsorber et des groupes fonctionnels présents à la surface du CAP
Indice d'iode	-	+	Molécules de petites tailles
Indice de bleu de méthylène	-	+	Concerne les molécules de tailles moyennes
Indice de Tannin	-	+	Concerne les molécules de tailles élevées
Indice de Molasse	-	+	Concerne les molécules de tailles élevées
MICROPOLLUANTS			
Groupes fonctionnels OH, NH ₂ , SO ₂ , COOH		-	
Molécules de - de 6 C			Moins bien adsorbée
Ionisation	+	-	
Groupes fonctionnels NO ₂ , NOH, COOR, X		+	
Nombre de double liaison	-	+	
Coplanéité	-	+	
Symétrie de la mol.	-	+	
Electrons délocalisés	-	+	
Concentration	-	+	
Poids moléculaire	-	+	
Taille moléculaire	+	-	
Solubilité	+	-	
Kow	-	+	
Kd,sec	-	+	Moins évident
Hydrophile	+	-	
Hydrophobe	-	+	
Compétition	-	+	
PHASE			
Matière organique	+	-	
pH			Dépend de l'adsorbant et adsorbat.
Température	+	-	
AUTRE			
Temps de contact	-	+	Atteint un maximum après quelques dizaine de minutes. Attention au possible phénomène de désorption après un temps élevé

Tableau 1: Résumé des caractéristiques influençant l'adsorption

4 Micropolluants

4.1 Descriptif

La méthode utilisée ci-dessous pour analyser les micropolluants provient du CEAL (Central Environmental Analytical Laboratory). Elle a été effectuée pour 21 micropolluants parmi 2000 substances vendues en Suisse. La priorisation de ces 21 micropolluants a été faite selon une méthode comportant 4 phases [Perazzolo, 2008].

La première phase consiste à calculer la concentration « worst case » dans le milieu aquatique sur la base de la quantité vendue dans le bassin versant et du volume d'eau entrant à la STEP (Predicted Environmental Concentration, PEC I). Ensuite, la PEC I a été affinée avec le taux d'excrétion par l'être humain (PEC II) et le risque environnemental est calculé. Dans la phase trois, la PEC II a été affinée avec le taux d'abattement dans une STEP classique et le risque environnemental est recalculé. Puis la PEC III est encore affinée avec le taux de dilution dans le milieu naturel (PEC IV).

En regroupant les substances proches (de la même famille et avec les mêmes propriétés physico-chimiques), 21 substances ont été retenues pour le calcul des concentrations dans l'eau. Ainsi, les analyses sont représentatives des quantités générales en micropolluants contenues dans l'eau.

Voici les 21 micropolluants et leurs propriétés :

Family/Fonction	Substances	numéro CAS	ng/L en moyenne	Structure de la molécule	poids moléculaire	log Kow	
Pharmaceuticals	Lipid regulators	Bezafibrate	41859-67-0	600		361.82	4.25
		Fenofibrate	49562-28-9	60		360.83	5.19
	Antiepileptic drugs	Carbamazepin	298-46-4	200		236.27	2.45
		Gabapentin	60142-96-3	2200		171.24	-1.1
	Analgesics	Diclofenac	15307-86-5	1300		296.15	4.51
		Naproxen	22204-53-1	250		230.26	3.18
		Primidone	125-33-7	80		218.25	0.91
	Beta Blockers	Atenolol	29122-68-7	450		266.34	0.16
		Sotalol	3930-20-9	160		272.36	0.24
	Antibiotics	Clarithromycin	81103-11-9	600		747.95	3.16
		Sulfamethoxazole	723-46-6	110		253.28	0.89
		Trimethoprim	738-70-5	100		290.32	0.91
	X-Ray contrast media	Iohexol	66108-95-0	6800		821.14	-3.05
		Iomeprol	78649-41-9	6300		777.09	-2.79
		Iopamidol	60166-93-0	720		777.08	-2.42
		Iopromide	73334-07-3	2000		791.11	-2.05

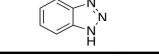
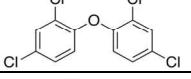
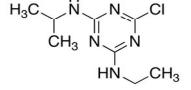
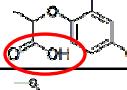
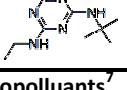
Biocides/ Pesticides	Corrosion inhibitors	Benzotriazole	95-14-7	3400		119.12	1.44
	Biocide	Triclosan	3380-34-5	1800		289.54	4.76
	Herbicides	Atrazin	1912-24-9	10		215.68	2.61
		Mecoprop	93-65-2	70		214.65	3.13
	Algicides	Terbutryn	886-50-0	10		241.36	3.74

Tableau 2: Propriétés des micropolluants⁷

Comme il a été vu précédemment (chapitre 3.6-3.8), un grand nombre de facteurs influencent l'adsorption des micropolluants sur le charbon actif. Grâce au tableau 2 ci-dessus, les polluants susceptibles d'avoir une grande affinité pour le charbon actif ou au contraire avoir tendance à rester en solution vont être définis. Les facteurs suivant ont été pris en compte pour l'analyse : poids moléculaires, concentration, logKow, ainsi que la présence des groupes fonctionnels COOH, NH2, SO2. (La structure, telle que la coplanéité et la taille des molécules, n'a pas été analysé en détail.)

Les valeurs extrêmes de ces différents indices permettent de supposer un impact positif ou négatif sur l'adsorption. Ainsi, les valeurs négatives de logKow sont considérées comme ayant un impact négatif et les valeurs très élevées ont un impact positif sur l'adsorption. De la même manière, les poids moléculaires faibles (environ < 200 g/mol) ont été jugés comme négatifs et ceux élevés (environ > 700g/mol) comme positifs. Finalement, malgré le fait que les micropolluants sont par définition à l'état de trace, les concentrations très élevées ont été jugées positives.

En vue de ces considérations, le Gabapentin possède le poids moléculaire le plus faible et un logKow négatif, il contient également un groupe COOH et NH2 diminuant l'adsorption. Il devrait donc être moins adsorbé que les autres micropolluants. Le Fenofibrate quand à lui possède le logKow le plus élevé de tous, et possède donc une grande affinité pour le charbon actif. Le Triclosan possède un logKow élevé, de plus sa structure est symétrique et coplanaire et la molécule n'est pas très grande. Il peut donc être déduit qu'elle doit être bien adsorbée par les CAP. L'Iohexol possède le logKow le plus faible, et malgré un poids moléculaire élevé et une grande concentration dans les eaux à traités nous pouvons suspecter que ce polluant ne sera pas bien adsorbé et aura tendance à rester en solution. Pour les autres micropolluants, il est difficile de prédire leurs comportements car ils ont des valeurs moyennes ou possèdent des paramètres positifs et négatifs. Il sera vérifié par la suite si ces constatations se vérifient en laboratoire.

⁷ Sources : - pour la structure des molécules : www.medicinescomplete.com
 - pour le poids moléculaires, log Kow : Micropoll-données MS (Dominique Grandjean)
 - concentration moyenne : moyenne des concentrations obtenues lors de toutes les analyses effectuées sur l'eau en sortie du lit fluidisé

5 Évaluation de l'efficacité de différents CAP en laboratoire

5.1 Description

Le but des analyses est de déterminer en laboratoire quel type de charbon a le meilleur pouvoir adsorbant pour les 21 polluants étudiés ici. Un protocole à été élaboré pour le déroulement des expériences (annexe 2). Différents temps de contact et concentrations nécessaires de CAP ont été testés afin d'obtenir les résultats les plus satisfaisants. Par ailleurs, les diverses caractéristiques des CAP qui optimisent l'efficacité contre les micropolluants a été déterminé.

Le nombre d'analyse est cependant limité. D'une part pour des raisons de temps. En effet, la création des 8 échantillons de 1 L à la STEP, en tenant compte des différents paramètres voulus, suivi de l'extraction des micropolluants sur les cartouches durent environ une journée. Après cela, une analyse durant près de 14h (effectuée généralement la nuit) par l'UPLC-MS/MS. Une fois les résultats brutes obtenus, une journée d'analyse est encore nécessaire afin d'obtenir les résultats comme présentés en annexe 4. D'autre part, au maximum 8 échantillons peuvent être simultanément analysés par UPLC-MS/MS (voir annexe 2). Finalement, les coûts d'analyses pour un tel projet sont aussi limitants (voir annexe 5).

Face au grand nombre de paramètres et caractéristiques des CAP et aux limitations précitées, seuls trois paramètres « principaux » vont être variés soit :

- Le type de charbon (différents producteurs) : 5 différents charbons testés
- La concentration du charbon actif : 10 ou 20 mg/L d'eau
- Le temps de contact du charbon actif avec l'eau : 10, 20, 30, 60 ou 120 minutes.

Grâce à cela, il est possible de comparer les différents CAP les uns avec les autres. Ainsi, avec des paramètres similaires, il pourra être définit si un type de CAP a un meilleur pouvoir d'adsorption des micropolluants. En comparant par la suite les différentes caractéristiques des CAP et en les mettant en relation avec les résultats obtenus, il est espéré que des paramètres clés, pouvant caractériser la réduction des micropolluants, seront mieux déterminés.

5.2 Différents type de charbon actif testés

Les cinq CAP utilisés lors des expériences sont indiqués dans le tableau suivant avec les noms simplifiés qui ont été utilisés par la suite (voir annexe 3 pour les différentes caractéristiques) :

Nom	Fournisseur	Nom simplifié	Matériau brut
Norit SAE SUPER	Norit Electronic Version	Norit	Non spécifié
SORBOPOR MV-125	Envirolink	Sorbopor	Bois carbonisé
PICAHYDRO MP 23	PICA	MP23	Matière 1ère végétal
PICAHYDRO SP 23	PICA	SP23	Non spécifié
PULSORB PLN	Chemviron Carbon	PLN	Non spécifié

Tableau 3 : CAP utilisés lors des expériences

Nous avons tenté de déterminer dans l'annexe 3, pour chaque paramètre individuellement, quel charbon actif possède la meilleure valeur afin d'abattre le maximum de micropolluants. Il faut toutefois réaliser qu'il est difficile de comparer ces valeurs, puisque pour certains charbons, nous possédons des valeurs minimales et pour d'autre des valeurs moyennes. De plus, toutes les valeurs n'ont pas pu être trouvées pour tous les charbons actifs.

En vue des résultats de cette annexe, nous pourrions conclure que le Norit possède plus de surface spécifique, plus de micro et mésopores que les autres charbons actifs. Cependant nous verrons lors de l'analyse qu'il ne possède pas la meilleure adsorption.

Nous pouvons donc constater qu'il est très difficile, voir impossible de juger, quel charbon actif est le meilleur par simple analyse de la fiche technique. Le matériau brut n'était souvent même pas spécifié.

De plus, les fournisseurs ne sont pas très ouvert à nous fournir de plus amples informations sur leurs produits, leurs concurrents pouvant ainsi reproduire le même type de produit de façon aisée.

6 Résultats des analyses

Comme déjà dit précédemment, les différents résultats vont être analysés de façon comparative, afin de pouvoir caractériser l'influence de différents paramètres testés (type de CAP, concentration et temps de contact du CAP, lieu d'action du CAP, etc.).

Le tableau ci-dessous résume les 5 séries d'analyses effectuées en prenant en compte ces paramètres (lorsque l'endroit de prélèvement n'est pas spécifié, l'échantillon provient de l'eau décantée prélevée après le lit fluidisé).

n° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8
Série d'analyses 1	Pas de CAP Lit fluidisé décantée	Norit 10 [mg/L] 30min	Norit 10 [mg/L] 60min	Norit 20 [mg/L] 30min	Norit 20 [mg/L] 60min	Sorbopor 10 [mg/L] 30min	Sorbopor 10 [mg/L] 60min	Sorbopor 10 [mg/L] 120min
Série d'analyses 2	Pas de CAP Lit fluidisé décantée	Norit 10 [mg/L] 30min	Sorbopor 10 [mg/L] 30min	SP23 10 [mg/L] 30min	MP23 10 [mg/L] 30min	MP23 10 [mg/L] 60min	MP23 20 [mg/L] 30min	MP23 20 [mg/L] 60min
Série d'analyses 3	Pas de CAP Lit fluidisé décantée	Norit 20 [mg/L] 30min	Sorbopor 20 [mg/L] 30min	SP23 20 [mg/L] 30min	MP23 20 [mg/L] 30min	Norit 10 [mg/L] 30min	Sorbopor 10 [mg/L] 30min	MP23 10 [mg/L] 30min
Série d'analyses 4	Pas de CAP Lit fluidisé décantée	Sorbopor 20 [mg/L] 10min	Sorbopor 20 [mg/L] 20min	Sorbopor 20 [mg/L] 30min	MP23 20 [mg/L] 10min	MP23 20 [mg/L] 20min	MP23 20 [mg/L] 30min	Norit 20 [mg/L] 20min
Série d'analyses 5	Pas de CAP Lit fluidisé décantée	MP23 10 [mg/L] 30min	Pas de CAP Ozone Lit fluidisé décantée	MP23 10 [mg/L] 30min Ozone	Pas de CAP Lit fluidisé non décantée	MP23 10 [mg/L] 30min	Pas de CAP ancienne Biologie	MP23 10 [mg/L] 30min ancienne biologie
n° échantillon	9	10	11	12				
Série d'analyses 5bis	PLN 10 [mg/L] 30min	Sorbopor 10 [mg/L] 30min	PLN 20 [mg/L] 30min	MP23 20 [mg/L] 30min				

Tableau 4 : Résumé des 5 séries d'analyses effectuées

	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Analyse 5
Température [°C]	12	14	15	16	16.5
pH	7.5	7.8	7.5	7.5	7.5

Tableau 5: Température et pH des différentes analyses

Lors de chacune des 4 premières séries d'analyses, 8 échantillons d'eau ont été prélevés (1 sans CAP et 7 en faisant varier les paramètres). L'eau a systématiquement été prélevée après la biologie à biomasse immobilisée (lit fluidisé) et après la décantation de celle-ci. Lors de la 5^{ème} série, différentes eaux ont été testées et 4 échantillons supplémentaires ont été effectués afin d'évaluer le potentiel d'un 5^{ème} CAP reçu tardivement.

Les limites de rejets préconisées par l’OEaux (Ordonnance sur la protection des eaux du 28 octobre 1998, état le 1er juillet 2008, RS 814.201) exigent une valeur de DOC de 1 à 4 mg/L C dans les cours d’eaux (la valeur inférieure est valable pour les eaux naturellement peu polluées).

Carbone organique total	7 mg/L C
Carbone organique dissous	5 mg/L C

Tableau 6: Carbone organique total et dissous lors de l’analyse 4

D’autre part, pour les STEP de plus de 2'000 EH, la valeur exigée concernant les déversements dans les eaux est de 10 mg/L. La valeur du tableau 6 indique donc que la quantité de matière organique respecte les limites fixées par la loi. Cependant, n’ayant pas ces données pour les autres séries de mesures, il n’est pas possible de mettre en évidence si une variation significative de la MO est apparue ou non.

Le séquençage en plusieurs analyses a permis de comprendre au fur et à mesure différents types de comportements selon les paramètres modifiés.

Analyse 1

Lors de cette première analyse, le CAP actuellement testé sur l’installation pilote à la STEP de Vidy, le Norit, a été analysé à différents temps et concentrations. Un autre CAP, le Sorbopor, a été analysé en parallèle, afin de voir si des différences significatives étaient observables et s’il y avait une évolution selon le temps de contact et la concentration.

Analyse 2

Deux nouveaux CAP (MP23 et SP23) ont été testés, ainsi que les deux CAP précédents.

Analyse 3

Cette analyse est similaire à la n°2 sauf que les temps de contacts et les concentrations ont été modifiés afin d’avoir plusieurs gammes de données pour chaque CAP.

Analyse 4

Dans les précédentes séries, 2 CAP semblent mieux adsorber les micropolluants. Il s’agit du Sorbopor et du MP23. Ceux-ci ont donc été analysé cette fois à de plus petit temps de contact afin d’observer comment l’adsorption évoluait en fonction du temps. Une concentration de 20 mg/L a été choisie pour tous ces échantillons afin d’obtenir des pourcentages d’abattement plus élevé qu’avec 10mg/L. Un échantillon est toutefois encore testé avec le Norit afin d’avoir un point de comparaison avec les autres séries d’analyses.

Analyse 5

Dans cette dernière série d’analyses, le « meilleur » CAP selon nos résultats (MP23) a été analysé à quatre étapes différentes de la STEP avec les paramètres suivants : concentration de 10 mg/L et temps de contact de 30 minutes. (Ces paramètres ont été définis en se basant sur les comportements observés lors des précédentes séries). A chaque étape, deux échantillons ont été effectués : un sans CAP, l’autre avec CAP, afin de pouvoir calculer l’abattement de celles-ci.

Les quatre types d'eaux sont (voir plan à l'annexe 1) :

1) L'eau décantée après le lit fluidisé (chips)

Cela permet de pouvoir comparer nos résultats avec les autres campagnes, puisque celles-ci ont toutes été effectuées avec cette eau.

2) L'eau à la sortie de l'ozonation

Il est connu par expérience que l'ozonation et le charbon actif ne touchent pas avec la même importance les mêmes différents types de micropolluants, cela va permettre d'évaluer si l'abattement avec ces deux méthodes est meilleur qu'avec un seul traitement. Ce système pourrait être intéressant pour des grandes STEP qui traitent une grande quantité d'eau. Il serait possible d'ajouter un traitement au CAP après un traitement à l'ozone afin de diminuer une grande majorité des micropolluants, afin que la concentration totale de l'eau sortant de la STEP soit inférieure aux nouvelles normes.

3) L'eau non décantée après le lit fluidisé

Les membranes actuellement utilisées pour filtrer l'eau traitée au CAP à la STEP de Vidy fonctionnent mieux en présence d'une grande quantité de matière organique, il est intéressant de regarder si le traitement au charbon actif est aussi efficace avec une eau non décantée. Si les résultats sont concluants, cela permettrait à des STEP de passer directement l'eau non décantée à travers les membranes d'ultrafiltration, sans utiliser de bassin de décantation après le lit fluidisé. Cela correspondrait à un grand gain de place et donc d'argent pour les STEP.

4) L'eau à la sortie de l'ancienne biologie

Ceci permet d'évaluer si le lit fluidisé peut abattre plus de micropolluants qu'avec un traitement biologique traditionnel. D'autre part, un grand nombre de STEP possèdent encore ce système de traitement. Comme il va falloir prochainement traiter les micropolluants, il serait très utile de savoir si le simple ajout d'un traitement au CAP après un système biologique traditionnel permettrait de répondre à cette demande. Ceci permettrait d'éviter à une grande partie des STEP de devoir reconstruire leurs installations.

Analyse 5 bis

Lors de l'analyse 5, quatre échantillons supplémentaires ont été analysés pour évaluer l'efficacité d'un nouveau charbon actif. Il a été jugé utile d'analyser ce dernier charbon car il a été, selon les dires du fournisseur, spécialement conçu pour abaisser les micropolluants en présence de matière organique.

6.1 Observation de la corrélation entre l'adsorption et les valeurs de Kow et de Kd

En utilisant les résultats obtenus sur l'ensemble des expériences avec l'eau décantée prélevée après le lit fluidisé, une légère corrélation positive apparaît entre le log Kow et l'élimination des micropolluants. La distribution des points ressemble plus à un nuage de points qu'à une droite. En utilisant les résultats sur une seule analyse, la corrélation augmente un peu, mais la répartition des données ressemble toujours un nuage de points diffus.

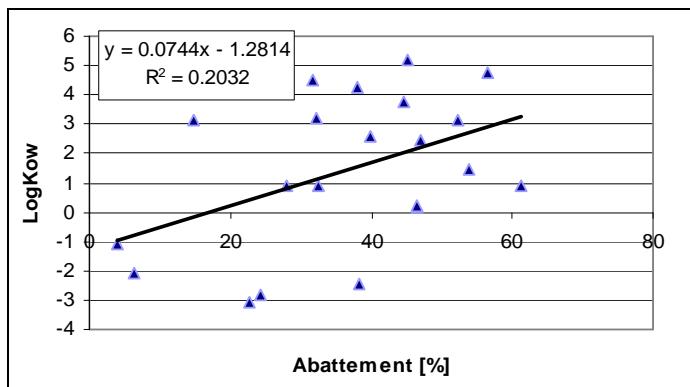


Figure 8: Corrélation entre le LogKow et l'abattement [%]⁸

Il existe donc une tendance générale pour les polluants possédant un logKow élevé d'être mieux absorbé, mais ce n'est pas le seul paramètre influençant l'adsorption, d'où la faible corrélation obtenue.

Cette légère corrélation confirme bien les résultats trouvés par Snyder et al. (2007) et Ebie et al. (2001). Les composés hydrophobes sont mieux adsorbés que les composés hydrophiles.

En recherchant dans la littérature les Kd sec⁹ (Kd calculé pour le décanteur secondaire) pour un maximum des 21 micropolluants choisis, nous obtenons une très légère corrélation positive entre le log (Kd sec) et le pourcentage d'élimination des micropolluants lors de l'ensemble des campagnes faites sur l'eau décantée du lit fluidisé.

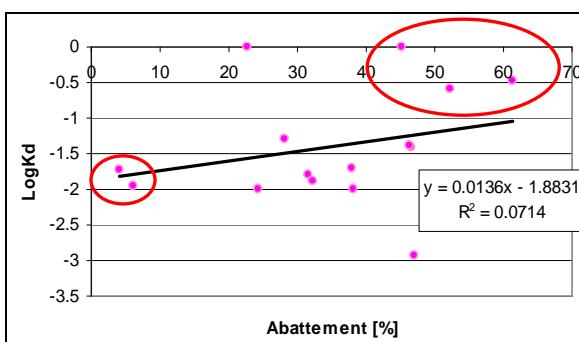


Figure 9: Corrélation entre le LogKd et l'abattement [%]

⁸ Sources des logKow: Micropoll-données MS (Dominique Grandjean)

⁹Sources des logKd:

- Role of membrane and AC in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, Shane A Snyder- A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient Kd for pharmaceuticals and musks fragrance in sewage sludge (secondary sludge), science direct
- Risk assesment of contaminants in sewage sludge applied on norwegian soils, p 168, Kd soil, [L/g]
- The fate of selected micropollutants in a single-house MBR, science direct, table 3, literature (if not experiment)
- Elimination of beta-blockers in sewage treatment plants, Maurer

Au vue de la très faible corrélation obtenue, le Kd sec ne parait pas très significatif afin d'apprécier le comportement des micropolluants. Les Kd ne proviennent pas tous de la même source et les valeurs n'ont pas été trouvées pour tous les polluants. Il serait intéressant de recalculer le Kd pour les 21 micropolluants et de réévaluer la corrélation avec le pourcentage d'abattement. Les résultats de la corrélation seraient alors plus fiables.

De plus, d'une manière générale, comme les expériences n'ont pas été toutes effectuées sur la même eau, il est relativement difficile d'obtenir une corrélation qui soit significative. En effet la corrélation obtenue sur une même analyse est légèrement supérieure sans montrer clairement une corrélation totale entre le Kd et l'adsorption. Cependant, ces paramètres peuvent donner un début d'indice sur le comportement que peuvent avoir telle ou telle substance.

Cette interprétation n'est pas très fiables car en enlevant les cinq valeurs des abattements les plus faibles et plus élevés (entourés en rouge sur la figure 9), il est possible d'obtenir une corrélation inverse. Il faudrait donc effectuer des études supplémentaires pour pouvoir affirmer une réelle corrélation avec ces paramètres.

6.2 Différence d'adsorption entre les micropolluants

Afin de pouvoir observer de manière générale l'adsorption des micropolluants, une moyenne sur l'ensemble des analyses a été effectuée pour chaque micropolluant, sans tenir compte des différents paramètres. Voici les graphiques représentant ces résultats :

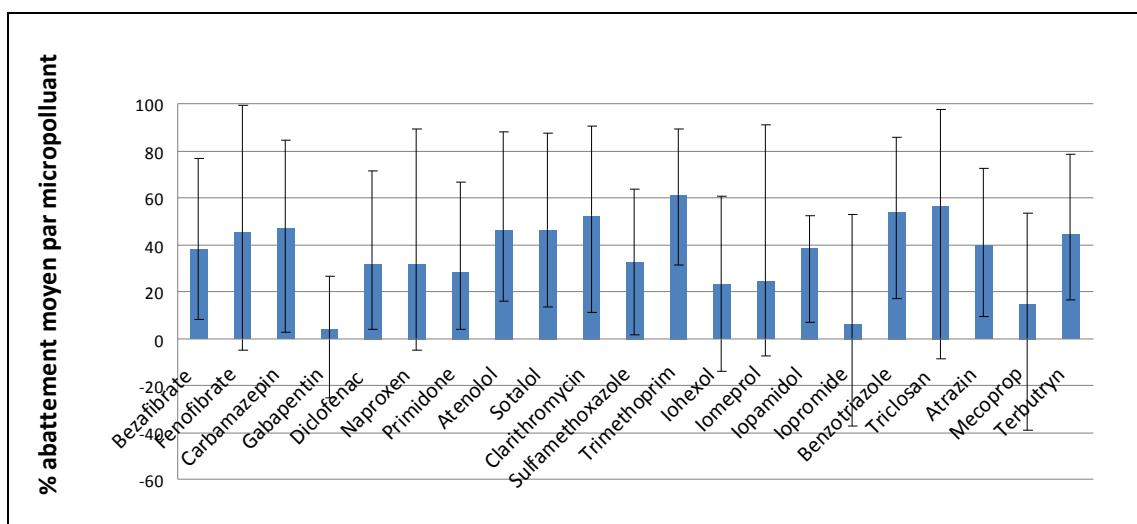


Figure 10: Pourcentage d'abattement moyen par micropolluant sur l'ensemble des expériences avec l'eau décantée prélevée après le lit fluidisé

En vue de la figure 10, le Gabapentin et l'Iopromide sont les polluants les moins bien éliminés. Les micropolluants dépassant la barre des 40% d'abattement sont de 9 sur 21 (le Fenofibrate, la Carbamazepine, l'Atenolol, le Sotalol, la Clarithromycine, le Trimethoprime, le Benzotriazole, le Triclosan et le Terbutryne).

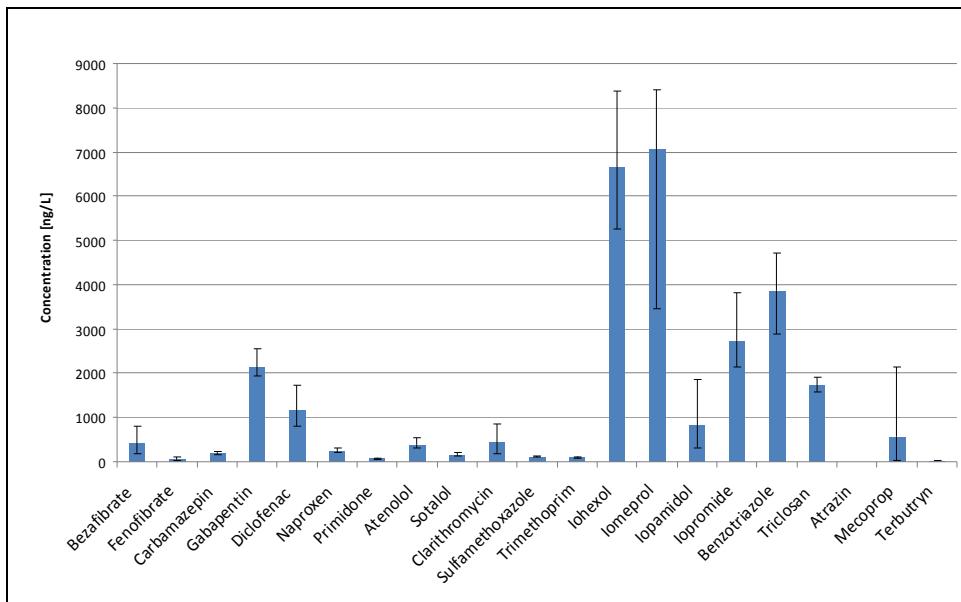


Figure 11: Concentration moyenne par micropolluant (y compris valeur minimale et maximale) sur l'ensemble des expériences avec l'eau décantée prélevée après le lit fluidisé

En comparant la figure 11 et la figure 10, on constate que ce ne sont pas forcément les micropolluants présents en plus grande concentration qui sont les mieux adsorbés. En effet l'Iohexol et l'Iomeprol sont présents en très grande quantité. Ils possèdent un poids moléculaire élevé, mais du fait de leur logKow très bas et de leur taille, ils sont relativement peu adsorbés.

En comparaison avec les données du tableau 2, le Gabapentin est bel et bien mal adsorbé en raison de l'addition de plusieurs facteurs diminuant l'adsorption : son poids moléculaire (le plus bas de tous), son logKow négatif et de la présence d'un groupe COOH et NH₂. Le Fenofibrate est, quant-à lui, bien adsorbé tout en n'étant pas meilleur que l'ensemble des autres micropolluants. Son logKow très élevé ne suffit pas à lui conférer une plus grande affinité pour le CAP que les autres substances. Le Triclosan qui possède une structure symétrique, coplanaire et relativement petite et qui est caractérisé par un logKow élevé, est effectivement bien adsorbé. Il a été prédit précédemment que l'Iohexol ne serait pas bien adsorbé. Il fait en effet partie des polluants les moins bien adsorbés. Mais l'Iopromide et le Mecoprop n'ont pas été clairement défini comme difficilement adsorbables et le sont moins bien que l'Iohexol.

En ce qui concerne les autres molécules, l'abattement moyen varie entre 30 et 50%, mais il faut noter que les variations entre les analyses sont de l'ordre de 30% ce qui est relativement élevé. Hormis la variation des paramètres usuels (type de charbons, concentration et temps de contact), ces variations peuvent être imputées à plusieurs facteurs :

- types d'eau différents d'une série d'analyses à l'autre (ex : quantité de matière organique)
- erreurs de mesures
- variation usuel (même lorsque l'on désire refaire exactement la même expérience, des résultats dissemblables se produisent)

Beaucoup de paramètres peuvent donc entrer en ligne de compte lors de tels expériences.

6.3 Impact de l'augmentation de la concentration de CAP

Dans la littérature consultée, une utilisation de 10 mg/L de CAP a été utilisée sur des eaux usées. De plus, lors des analyses effectuées sur le pilote de la STEP, une quantité similaire a également été déterminée comme bonne. Une concentration « de base » de 10 mg/L de CAP a donc été choisie.

L'augmentation de cette concentration de CAP à 20 mg/L, a donné des résultats d'abattement presque double à chaque fois (figure 11 et 12).

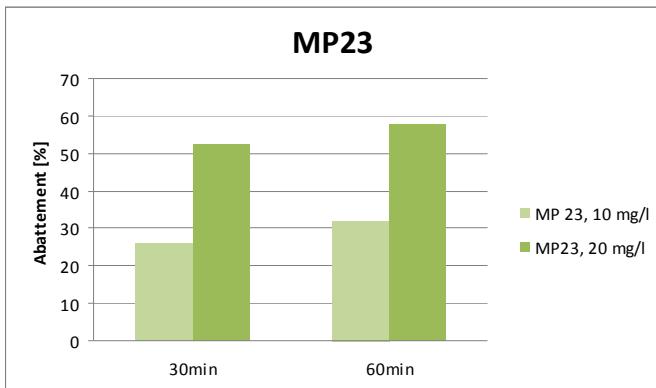


Figure 12: Effet de l'augmentation de la concentration de CAP de 10 à 20 mg/L pour le MP23 lors de l'analyse 2

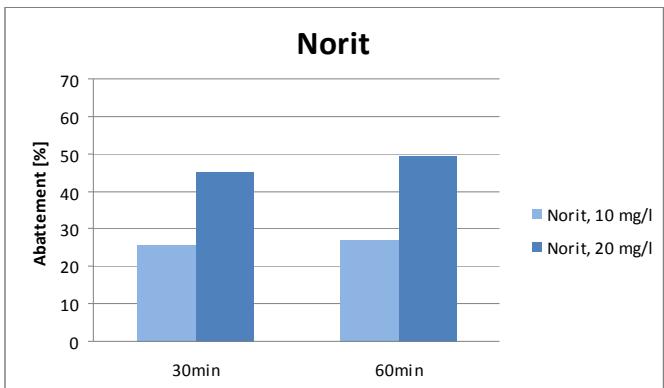


Figure 13: Effet de l'augmentation de la concentration de CAP de 10 à 20 mg/L pour le Norit lors de l'analyse 1

D'une analyse à l'autre, ainsi que d'un charbon actif à un autre, cet ordre de grandeur est resté relativement constant. Ci-dessous un tableau récapitulatif des facteurs de concentration pour les différentes analyses effectuées. Les facteurs de concentration sont de bons indicateurs pour quantifier l'impact de l'augmentation de 10 à 20 mg/L sur l'adsorption.

N° analyse	Facteurs de concentration	
	30min 10 -->20mg/L	60min 10 -->20mg/L
1	1.76	1.83
3	1.74	
3	1.93	
2	2.03	1.79
3	1.36	
Moyenne	1.76	1.81

Tableau 7: Facteurs de concentration pour les différentes analyses effectuées

Des moyennes proches de 2 sont obtenus ce qui est relativement intéressant afin de pouvoir extrapoler les résultats. Il faut cependant prendre garde que seul deux concentrations ont été testées et que ce facteur ne pourrait donc être utilisé que pour des concentrations de ce même ordre de grandeur. En effet, en dessous d'une concentration de 10mg/L, la probabilité que le CAP soit saturé augmente et donc le facteur va tendre vers une valeur proche de 2. Dans le cas contraire, lorsque la dose de CAP est augmentée au-delà de la quantité nécessaire pour enlever un maximum de polluants, le facteur devrait baisser pour tendre vers 1.

6.4 Impact du temps de contact

Les analyses pour lesquelles un même charbon à la même concentration a été testé à différents temps de contact, ainsi que les mesures similaires lors d'analyses différentes ont été représentées dans les figures 14 et 15.

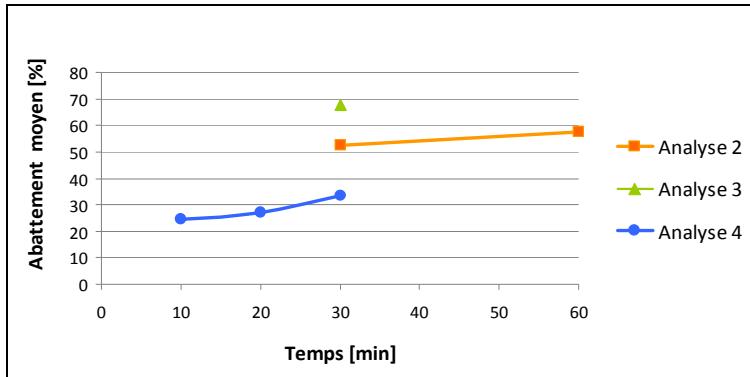


Figure 14: Effet du temps de contact pour le MP23 à 20 mg/L

Les tests effectués sur plusieurs analyses différentes et possédants les mêmes paramètres de concentration et de temps de contact, varient pratiquement d'un facteur 2 pour le MP23 entre l'analyse 3 et 4 (figure 14)! Cela peut provenir du fait que les eaux analysées à des jours différents ne contenaient pas la même concentration de micropolluants ni la même teneur en matière organique. De plus si des précipitations ont eu lieu le jour précédent les analyses, l'eau analysée est diluée et contient donc moins de polluants et de matière organique. Il n'a pas été possible de mesurer ces différences de concentrations car les valeurs de COD n'ont pas pu être calculées, l'appareil de mesure étant en panne.

C'est pourquoi, il est difficile de comparer les données provenant d'analyses différentes. Mais il est possible de juger de la tendance sur l'ensemble des données.

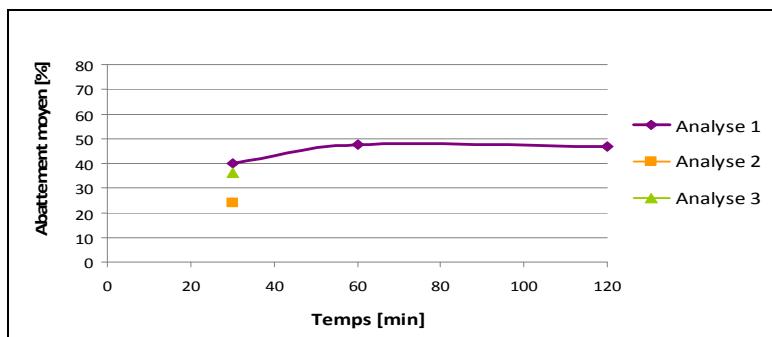


Figure 15: Effet du temps de contact pour le Sorbopor à 10 mg/L

De manière générale, l'augmentation du temps de contact augmente le pourcentage d'abattement. Les facteurs de temps ont été calculés pour des augmentations de temps de contact différents. La plus importante augmentation apparaît entre 20 et 30 minutes, puis elle diminue (à partir d'un certain temps l'augmentation) et tend à être nulle entre 60 et 120 minutes. De même, pour l'intervalle de temps entre 10 et 20 minutes, le facteur de temps est inférieur à 1 et voudrait donc dire qu'il y a désorption. Ce résultat doit être dû à la valeur de 0.84 (Tableau 8) lors de l'analyse 4 qui a du subir quelques erreurs dues aux manipulations ou à des imprécisions de mesures.

N° analyse	Facteurs de temps				
	20mg/L 10-->20min	20mg/L 20-->30min	20mg/L 30-->60min	10mg/L 30-->60min	10mg/L 60-->120min
1			1.10	1.06	
1				1.20	0.98

4	0.84	1.98			
2			1.09	1.24	
4	1.09	1.24			
Moyenne	0.97	1.61	1.10	1.17	0.98

Tableau 8: Facteurs de temps pour les différentes analyses effectuées

La figure 16, représente l'impact de l'augmentation du temps de contact en comparaison avec l'augmentation de la concentration : doubler le temps de contact augmente le pourcentage d'abattement d'environ 10%, alors qu'augmenter les concentrations de CAP de 10 à 20 mg/L double l'abattement.

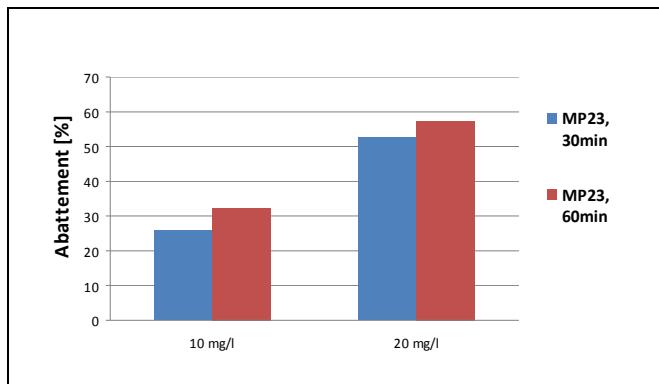


Figure 16: Augmentation du temps de contact pour le MP23 à 10 et 20 mg/L lors de l'analyse 2

Il est donc préférable d'ajouter plus de charbon actif que d'augmenter le temps de contact pour optimiser l'adsorption des micropolluants.

6.5 Interprétation des valeurs négatives et des pics

Sur la figure 10 située plus haut, il a été vu que l'abattement des micropolluants était sujet à de grandes différences d'une analyse à une autre (en témoigne les barres d'erreur min/max très élevée). Cela peut être en partie justifié par l'apparition de deux types de valeurs extrêmes.

D'une part, lors de certaines analyses, des pics possédant des valeurs très élevée apparaissent. Ces pics proches d'une adsorption de 100% sont majoritairement dus au fait que les concentrations des polluants atteignent le seuil de détectabilité des appareils de mesure. Ainsi, dans le cas où des concentrations étaient détectées dans l'eau sans CAP mais ne l'était plus dans les échantillons avec CAP, ces valeurs non-détectées ont été remplacée par les valeurs limites de détection (les valeurs non détectée sont indiquées par l'abréviation « nd » dans les tableaux des annexes). Ces pics représentent donc une valeur minimale de réduction du polluant puisqu'il est possible que leurs concentrations soient bien inférieures à cette limite de détection, choisie comme valeur conservative.

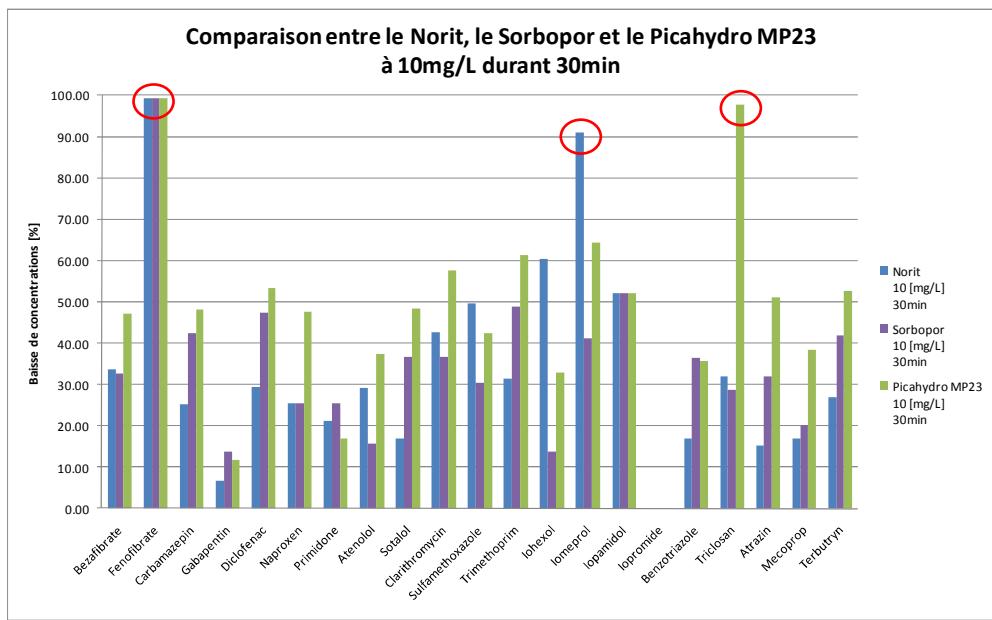


Figure 17 : Visualisation de valeur élevée d'abattement

Ce phénomène, observé sur la figure 17 ci-dessus, est apparu relativement souvent pour les substances telles que le Fenofibrate, l'Iopamidol, l'Iopromide ou encore le Triclosan. Cela est peut être dû à la concentration avant l'ajout de CAP proche de la valeur limite de détection comme c'est par exemple le cas pour le Fenofibrate ci-dessus.

Un autre cas de valeurs extrêmes est apparu lors des résultats : un pourcentage d'abaissement négatif. En effet, après certains traitements au CAP, des concentrations plus élevées que celles avant traitement ont été observées. Cela a particulièrement été observé lors de la 2^{ème}, 4^{ème} et 5^{ème} série d'analyses (voir par exemple figure 18 ci-dessous).

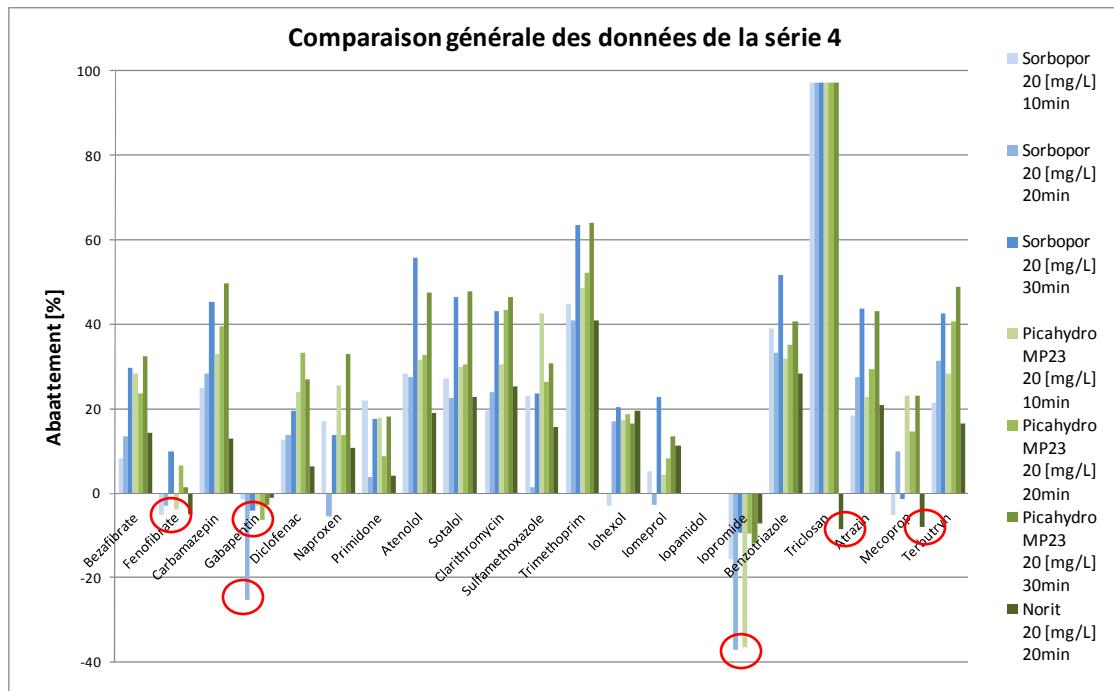


Figure 18 : Apparition de valeurs négatives à la série 4

Ces valeurs négatives peuvent provenir d'erreur d'analyses ou d'une mauvaise homogénéisation de l'eau à tester.

Les micropolluants possédant les plus faibles taux d'abattement sur l'ensemble des analyses (voir figure 10) se trouvent être ceux possédant le plus de valeurs négatives comme le Gabapentin, l'Iopromide et le Mecoprop. Ces substances sont présentes à une concentration relativement importante dans l'eau, se situant dans une fourchette d'environ 500 à près de 3'000 ng/L (figure 11). Ces mauvais résultats étaient attendu pour le Gabapentin, comme il a été vu à au chapitre 4.1, cette substance possède de très mauvaises caractéristiques pour une bonne adsorption. Cependant, en ce qui concerne l'Iopromide et le Mecoprop, des raisons précises n'ont pas pu être déterminées.

6.6 Comparaison de l'efficacité des différents charbons actifs

Lors des différentes analyses, les 4 principaux CAP ont été testés à des concentrations et des temps de contact identiques, afin de pouvoir comparer leur efficacité. Il a pu être montré que le charbon actif qui semble être le plus efficace pour éliminer les micropolluants est le MP23. En effet il possède les meilleures valeurs moyennes d'abattement lors de trois analyses sur quatre (figure 19).

Il faut tout de même noter que le Sorbopor est inférieur au MP23 de seulement 6% d'abattement, et que la différence globale entre les différents charbons actifs n'est pas très élevée (10-15% en général). Le SP23 est cependant nettement inférieur aux autres, surtout à une concentration de 20 mg/L, c'est pourquoi il n'a été analysé qu'à deux reprises. Mais comme ces analyses effectuées avec ce CAP ne se basent que sur une seule mesure et que la probabilité d'erreur est relativement élevée, il faut prendre ces résultats avec précaution. Cependant le fournisseur des charbons Pica a spécifié que le MP23 devait obtenir de meilleurs résultats que le SP23, ce qui laisse présumer que les résultats sont plutôt cohérents et représentatifs de la réalité.

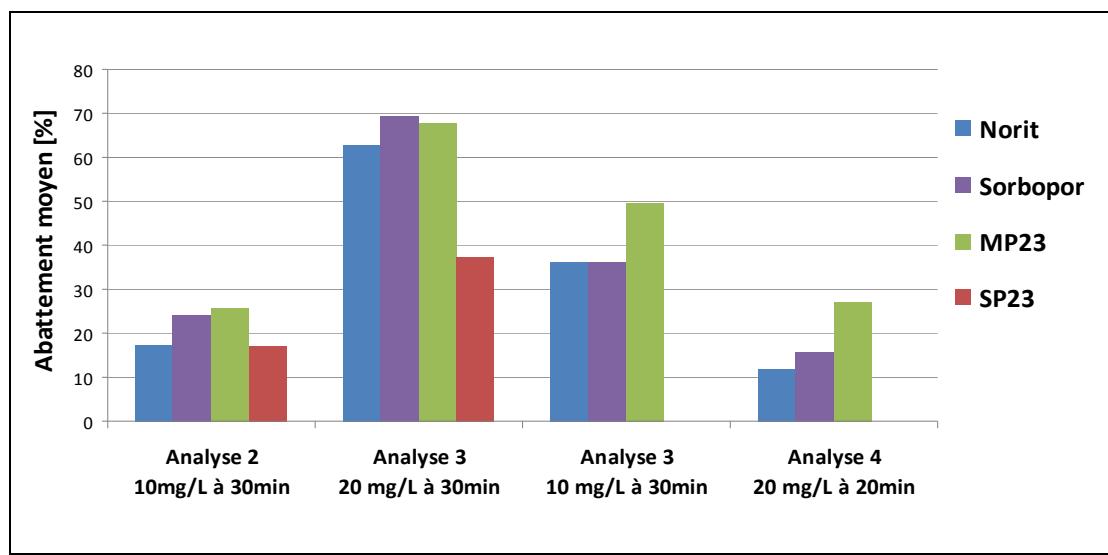


Figure 19: Comparaison de l'abattement moyen des différents CAP lors des différentes analyses

Précisons sur la figure 19, que les CAP ont uniquement été comparés au sein d'une même série d'analyses afin d'avoir des résultats relativement comparables et qui soient indépendants du type d'eau utilisé.

6.7 Comparaison de l'abattement à différents lieu de prélèvements¹⁰

Différents lieux de prélèvements ont été sélectionnés dans l'optique de définir si le lieu actuel de l'installation de traitement au CAP à la STEP de Vidy était située à l'endroit le plus judicieux. Les résultats montrent que l'abattement le plus élevé a été obtenu pour l'eau en sortie du lit fluidisé (37%, figure 20). Il faut noter que la différence n'est que de 15% supérieure (de 22% à 37%) à celle de l'ancienne biologie, qui possède l'abattement le plus faible des eaux testées.

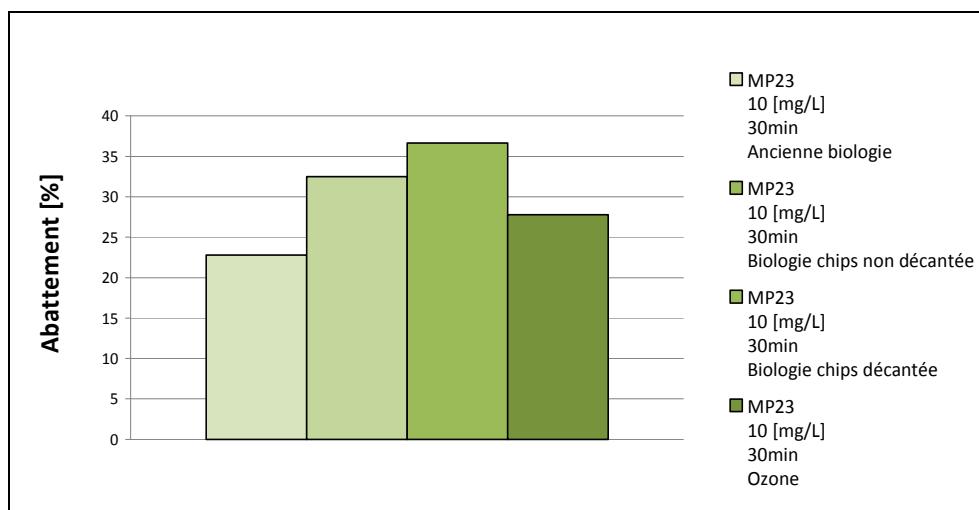


Figure 20: Comparaison de la moyenne d'abattement pour les 21 micropolluants aux 4 endroits de prélèvement

Les résultats pour la biologie non décantée ne sont que très légèrement inférieur aux résultats après la décantation. La saturation du CAP par la matière organique et par la matière en suspension semble être relativement marginale. Cela laisse présumer que si les membranes d'ultrafiltration fonctionnent mieux avec plus de matière en suspension cela n'entraverait pas de manière extrême le traitement au charbon actif. Ceci est très intéressant en tenant compte des futures modifications qui devront être effectuées sur les STEP ces prochaines années. Au regard de ces résultats, l'étape de décantation après un lit fluidisé pourrait être supprimée si un traitement au CAP et une séparation par ultrafiltration est effectuée à posteriori. Cela permettrait d'économiser ainsi une grande quantité d'espace, que l'on sait toujours manquant lors de grande STEP proche des villes et diminuerait également les coûts de traitements. Il faudrait toutefois effectuer d'autres analyses similaires afin de vérifier ces résultats.

¹⁰ Voir annexe 1 pour le lieu des différents prélèvements

Les concentrations en micropolluants ont été additionnées afin de pouvoir quantifier les concentrations totales par type d'eau. En vue de la figure 21, il peut être observé que l'eau sortant de l'ancienne biologie contient plus de micropolluants que l'eau sortant du lit fluidisé. Plus de polluants sont naturellement biodégradés par la biomasse présente sur les chips. La différence entre l'eau à la sortie de la biomasse immobilisée décantée ou non n'est pas significative, indiquant qu'il n'y a pas de dégradation durant l'étape de décantation ce qui était attendu. En effet, seul la présence de matière en suspension différencie ces deux eaux.

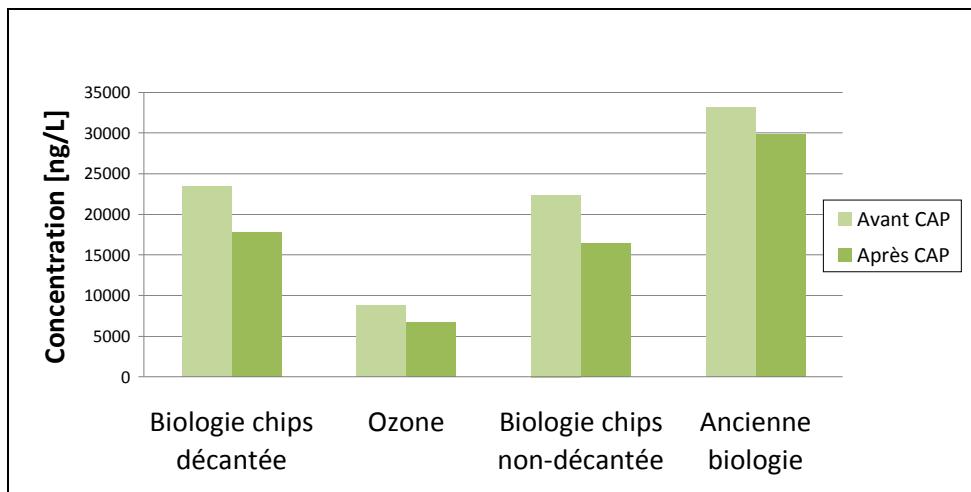


Figure 21: Concentrations additionnées des 21 micropolluants aux 4 endroits de prélèvements

La corrélation entre la concentration en micropolluants et le pourcentage d'abattement n'est pas vérifiée ici. En effet, la présence de matière en suspension diminue l'adsorption même en présence d'une grande quantité de micropolluants comme pour l'ancienne biologie.

L'abattement des micropolluants pour l'eau en sortie de l'ozonation est légèrement inférieur à l'eau en sortie du lit fluidisé. Cela est du à la faible concentration de micropolluants présent dans l'eau (voir graphique 22).

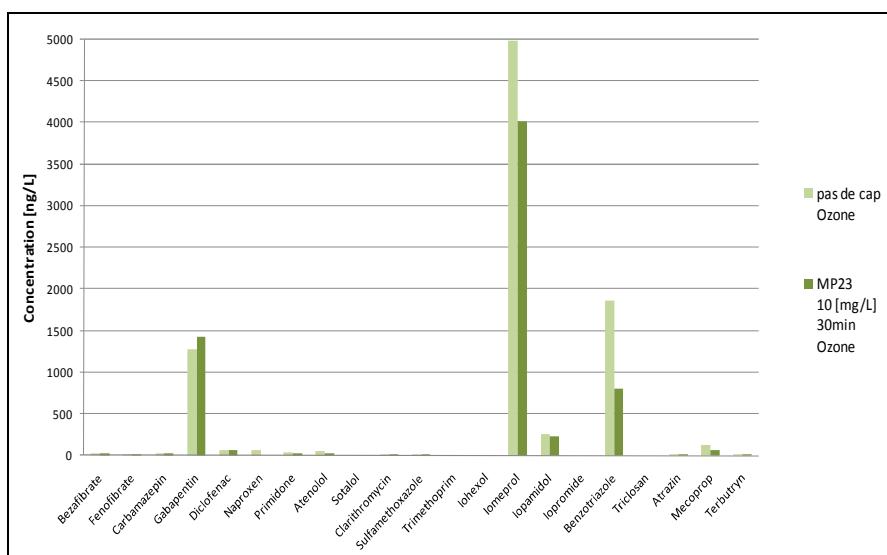


Figure 22: Concentration des micropolluants à la sortie de l'ozonation avec et sans traitement au CAP

Les concentrations des différents micropolluants avant et après le traitement à l'ozone sont illustrées aux graphiques 22 et 23. Il peut en être déduit que l'Iomeprol, le Benzotriazol et le Gabapentin ne sont pas bien traités par l'ozonation. Les autres concentrations étant très faibles, la figure 23 focalise sur ces concentrations.

Le Sotalol, le Trimethoprim, l'Iohexol, l'Iopromide et le Triclosan n'apparaissent pas sur cette figure. En effet, ces micropolluants ont déjà été détruits au dessous du seuil de détection par l'ozone.

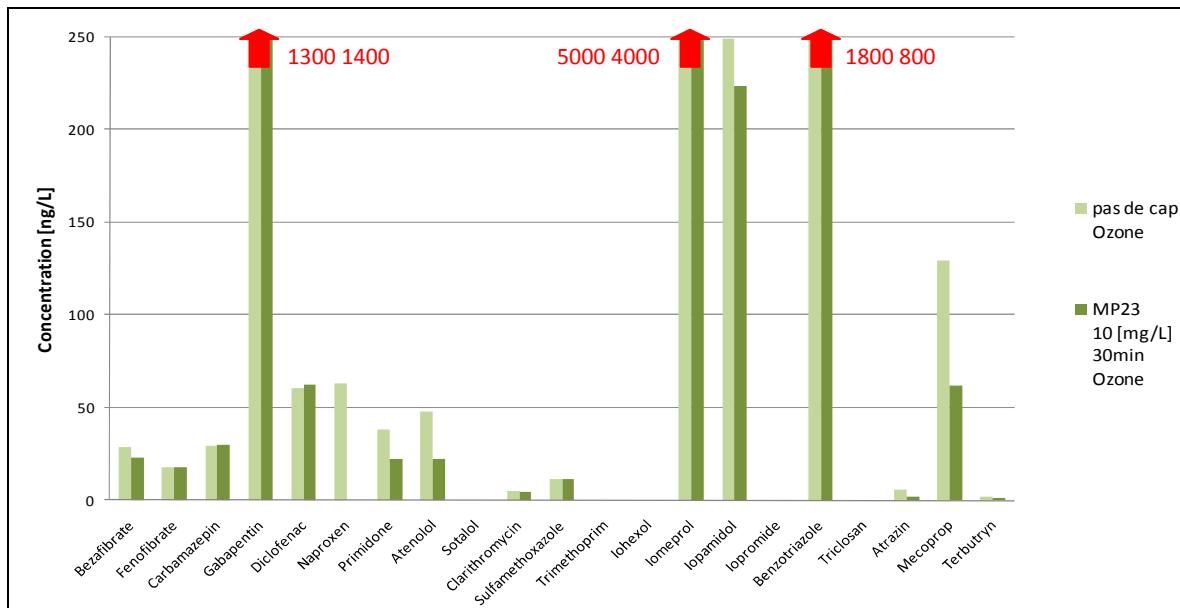


Figure 23: Concentration des micropolluants à la sortie de l'ozonation avec et sans traitement au CAP (zoom), en rouge les valeurs sans et avec CAP pour les valeurs plus grandes

De manière générale, le traitement au CAP diminue les concentrations en polluants mais les polluants persistants après l'ozonation sont toujours en concentration beaucoup plus élevés que les autres même après le traitement au CAP. Il faudrait soit augmenter le temps de contact ou la concentration en CAP pour diminuer la concentration des trois polluants « problématiques ». De plus, il est nécessaire de rappeler que comme cette analyse ne se base que sur une seule série d'analyses, il faudrait effectuer plus de test pour voir le comportement général et non ponctuel comme c'est ici le cas.

6.8 Evaluation de l'efficacité du dernier charbon (PLN)

Le dernier charbon actif testé (PLN) est un nouveau CAP, fabriqué récemment, qui contient un mélange de deux charbons actifs. L'un est spécialement conçu pour réduire la matière organique et l'autre pour réduire les micropolluants. Le fournisseur préconise l'utilisation de ce tout nouveau CAP dans le cas de la STEP de Vidy et spécifie que la fiche technique de ce charbon est très sommaire afin d'éviter à des concurrents de pouvoir reproduire ce CAP. C'est pourquoi, peu de caractéristiques ont pu être comparées aux 4 autres CAP qui ont été analysés. De manière générale, les paramètres comparables étant proches des autres CAP, il en a été déduit que celui-ci abattrait tout autant les micropolluants, voir mieux, selon les caractéristiques invoquées par le fabricant. Cela n'a cependant pas été observé en réalité comme le représente la figure 24, où le PLN est comparé au MP23 et au Sorbopor pour l'abattement moyen.

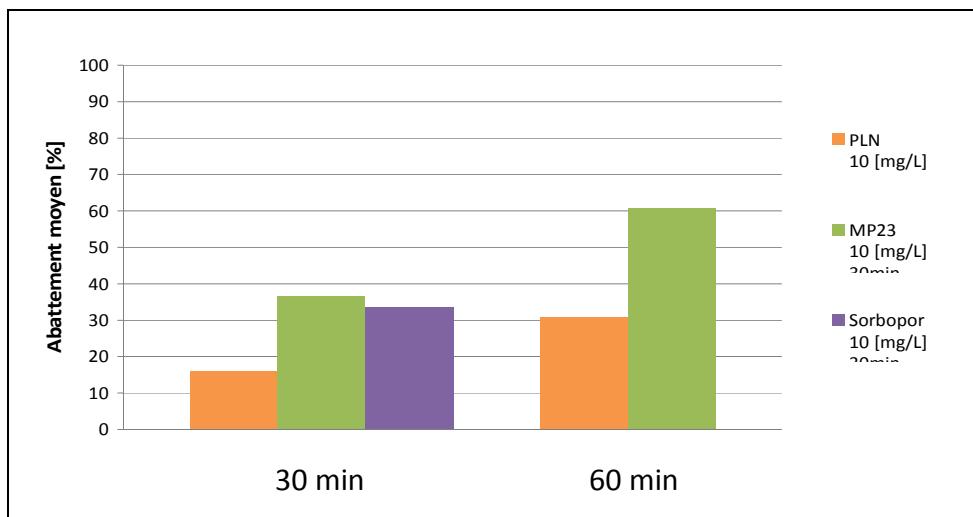


Figure 24: Comparaison de l'abattement moyen entre le PLN, le MP23 et le Sorbopor

Les résultats sont plutôt décevants, le PLN semble bien moins bon que le MP23 et le Sorbopor. Son abattement moyen est même inférieur à l'abattement du SP23 qui était jusqu'à présent le pire des CAP analysé (figure 18, analyse 2). En effet, lors de l'analyse 2 le MP23 avait un abattement de 25% à 10 mg/L durant 30 minutes et le SP23 18%, alors qu'ici le PLN à un abattement de 15% contre 35% pour le MP23.

Les analyses supplémentaires pour le MP23 et le Sorbopor permettent tout de même d'apporter une valeur supplémentaire aux résultats précédemment trouvés au chapitre 6.6 ; le MP23 et le Sorbopor ont une efficacité très proche, avec une légère préférence pour le MP23. De plus, ces abattements moyens correspondent aux abattements moyens obtenus lors des analyses précédentes similaires.

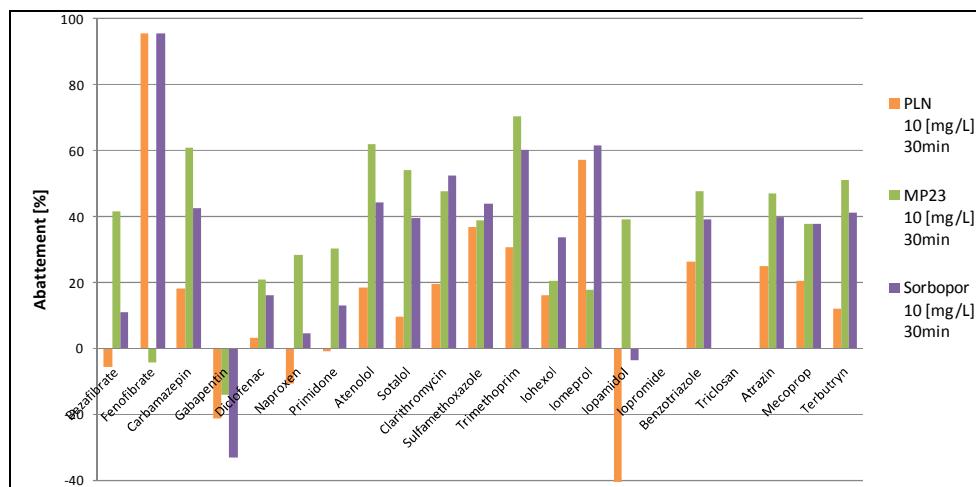


Figure 25: Comparaison de l'abattement par micropolluant pour le PLN, le MP23 et le Sorbopor

En comparant plus en détail l'abattement par micropolluant pour les 3 CAP testés lors de cette dernière analyse, le PLN est largement inférieur aux autres valeurs pour tous les micropolluants. Il n'arrive à rivaliser avec ses concurrents que sur trois substances : Le Fenofibrate, le Sulfamethoxazole et l'Iomeprol.

7 Conclusion

Ce projet a permis d'approfondir la problématique des charbons actifs en poudre et leur utilisation, afin de diminuer la concentration des micropolluants de plus en plus présents dans les eaux résiduaires urbaines. Pour ce faire, cinq charbons ont été analysés sur les eaux sortant de la STEP de Vidy à Lausanne. Différents objectifs ont été définis, afin de cerner au mieux les phénomènes contribuant à l'adsorption de micropolluants. Tout d'abord, les caractéristiques des CAP et leurs impacts potentiels sur l'adsorption ont été évoqués. En comparant les données techniques des CAP commerciaux analysés avec ces multiples critères, il a été relativement difficile d'observer une différence significative pouvant indiquer une meilleure adsorption. L'un d'eux, le Norit, a tout de même pu être défini comme étant théoriquement supérieur aux autres.

En pratique, ce résultat n'a pas pu être validé. En effet, en vue des différentes analyses, il peut être conclu qu'à conditions comparables, le MP23 est le meilleur des charbons actifs en poudre analysé. Il a obtenu les meilleurs résultats d'abattement pour la plupart des micropolluants sur l'ensemble des analyses effectuées, aussi bien en variant les concentrations que les temps de contact. Cependant, selon les données des fournisseurs, le MP23 possède une quantité plus faible de micropores que le Norit (les valeurs pour les mésopores ne sont pas comparables, voir annexe 3)

De façon similaire, un travail de recherche a été effectué sur 21 micropolluants représentatifs dans la région lausannoise, sélectionnés grâce à une méthode de priorisation. Ces micropolluants sont d'origine diverses (substances pharmaceutiques, biocides et pesticides) et sont regroupés selon leurs mode d'action. Ainsi, ils peuvent donner une indication globale de l'adsorption selon le type de classe. En pratique, il a été observé que la réduction moyenne sur l'ensemble de ces substances variait de 11.95% (Norit à 20mg/L, 20min) à 69.49% (Sorbopor à 20mg/L, 30min), alors que l'adsorption par micropolluant peut atteindre des valeurs proches de 100% comme des valeurs négatives. Ce dernier résultat indiquerait donc une production de micropolluant ce qui est peu probable puisque l'adsorption sur charbon actif n'a pas pour fonction de transformer chimiquement les micropolluants, mais uniquement de stocker ceux-ci au sein de leur structure microporeuse. Toutefois, des réactions entre les molécules pourraient justifier ce type de résultats.

Afin de justifier la mise en place d'un traitement au CAP à la fin de la chaîne de traitements (sur l'eau décantée sortant d'un lit fluidisé), une série d'analyses comparatives a été effectuée à trois autres endroits. Elle a permis de confirmer qu'un traitement au CAP était plus efficace en terme de pourcentage d'abattement (et non de concentration des polluants en sortie) sur de l'eau décantée ayant subit un traitement biologique à lit fluidisé. Il a également été observé que l'abattement des micropolluants était presque aussi important avec de l'eau non décantée sortant du lit fluidisé (chap. 6.7). Ce résultat est très intéressant car les STEP possédant un lit fluidisé auraient la possibilité de gagner l'espace utilisé actuellement pour la décantation si un traitement au CAP était installé. Les coûts globaux d'une telle installation, destinée à respecter la future base légale, seraient donc amoindris en tenant compte de l'économie de terrain effectuée (tout particulièrement concernant les STEP urbaines).

Un autre constat est que les pourcentages d'abattement obtenus sont significativement plus faibles que ceux obtenus par la STEP avec leur traitement pilote. Cette différence peut provenir du fait que les tests de cette étude ont été effectués à petite échelle et en laboratoire et que les membranes utilisées pour la filtration ne sont pas identiques. Les membranes d'ultrafiltration possèdent des pores de 0.002 micron en moyenne alors que les filtres utilisés lors des tests filtraient à 1 micron. Cela représente une différence importante qui pourrait, en partie, justifier les écarts obtenus. D'autres interactions qui n'ont pas pu être prise en compte doivent sans doute apparaître à la surface de ces membranes.

D'autre part, le mélange d'eau et de CAP semble être effectué de manière plus énergique en pratique sur le pilote, ce qui pourrait augmenter le contact entre les molécules et le charbon actif et donc augmenter l'adsorption des micropolluants.

De plus, la marge d'erreur due aux manipulations, aux risques de contamination d'un échantillon à l'autre, à la grandeur des quantités mesurées, aux appareils de mesures, etc. est difficilement quantifiable et il est probable que ces erreurs aient entaché les résultats obtenus.

Cependant, comme les comparaisons effectuées entre les charbons actifs sont basées sur des pourcentages d'abattement, les différences relatives entre ces CAP devraient être conservées, même si les conditions en laboratoire ne sont pas identiques à celles d'une STEP réelle. Le meilleur charbon actif dans les différentes analyses effectuées devrait donc également être le meilleur à grande échelle.

L'adsorption est donc un processus très complexe, impliquant une grande quantité de paramètres. Ceux-ci vont influencer les réactions chimiques ayant lieu entre le CAP et les micropolluants, sur les sites d'adsorption.

De plus, les liens entre la quantité de matière organique et l'interaction de celle-ci sur l'adsorption des micropolluants n'ont pu être observés que très grossièrement. En effet, c'est uniquement lors de la 5^{ème} analyse (effectuée aux 4 endroits différents) que l'impact de la MO en présence de CAP, a pu être comparé. Aucune valeur de COD (carbone organique dissous : indique la quantité de matière organique) n'a pu être obtenue lors des différentes séries d'analyses, l'appareil de mesure online étant en hors service.

D'autre part, il faut toujours prendre en compte le fait que dans cette étude, seuls 21 micropolluants représentatifs (sur 58 étudiés à Vidy par PERAZZOLO, 2008) ont été analysés alors qu'il existe en réalité beaucoup plus dans nos échantillons d'eau. Il faut donc être conscient que d'autres micropolluants prennent également de la place sur les charbons actifs et que leur quantité et variation sont inconnues.

L'effet de compétition entre les polluants eux-mêmes n'a pas pu être observé dans cette étude. En effet, les polluants les plus facilement adsorbables se fixent sur les sites, puis d'autres molécules ayant plus d'affinité avec les sites peuvent remplacer ces premières molécules, ce qui donne lieu à une désorption. Ce genre de processus n'a pas pu clairement être identifié avec si peu de valeurs lors des analyses.

Avis personnel :

C'est un sujet très actuel et passionnant qui nous a permis de faire le lien entre l'aspect théorique et sa réalisation.

En vue des résultats que nous avons obtenus, le traitement des eaux résiduaires urbaines par charbon actif en poudre semble être une voie prometteuse pour remédier à la dissémination non contrôlée de micropolluants dans l'environnement.

Nous pensons qu'il serait très intéressant et utile de tester le MP23 sur le pilote de la STEP de Vidy afin d'évaluer si son comportement est bel et bien meilleur que le CAP actuellement utilisé.

8 Remerciement

Ce projet n'aurait pu être réalisé sans l'encadrement de M. De Alencastro et M. Magnet. Nous souhaitons également remercier M. Grandjean qui a réaliser tous les calculs des analyses, les laborantines Mlle La Mendola et Mlle Brissonnette pour leur soutien en laboratoire, ainsi que les différents fournisseurs de charbons actifs en poudre.

Sources

Articles scientifiques

1. EBIE K., Li F., AZUMA Y., YUASA A., HAGISHITA T. (2001). Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water, *Water Research*, 35 (1), pp.167-179
2. KNAPPE D.R.U., MATSUI Y., SNOEYINK V.L. (1998). Predicting the capacity of Powdered Activated Carbon for trace organic compounds in natural waters, *Environmental science & technology*, 32 (11), pp.1694-1698.
3. LI Q.L., SNOEYINK V.L., MARINAS B.J., CAMPOS C. (2003). Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds, *Water Research*, 37, pp.773-784
4. NAJM I.N., SNOEYINK V.L., RICHARD Y. (1991). Effect of initial concentration of a SOC in natural water on its adsorption by activated carbon, *Journal of the American Water Works Association*, 83 (8), pp.57-63
5. NEWCOMBE G., DRIKAS M., HAYES R. (1997). Influence of characterised natural organic matter on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol, *Water Research*, 31 (5), pp.1065-1073
6. NEWCOMBE G., MORRISON J., HEPPLWHITE C., KNAPPE D.R.U. (2002). Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects., *Carbon*, 40 (12), pp.2147-2156
7. NOWOTNY N., EPP B., VON SONNTAG C. FAHLENKAMP H. (2007). Quantification and modeling of the elimination behavior of ecologically problematic wastewater micropollutants by adsorption on powdered and granulated activated carbon, *Environmental Science & Technology*, 4, pp.2050-2055.
8. PELEKANI C., SNOEYINK V.L. (1999). Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size, *Water Research*, 33 (5), pp.1209-1219
9. QUINLIVAN P.A., LI L., KNAPPE D.R.U. (2005). Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter, *Water Research*, 39, pp.1663-1673
10. SNYDER S.A., ADHAM S.A., REDDING A.M., CANNON F.S., DECAROLIS J., OPPENHEIMER J., WERT E.C., YOON Y.M. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination*, 202, pp.156-181
11. ZIRUI Y., PELDSZUS S., HUCK P.M. (2009), Adsorption of Selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound by granular activated carbon. 1. Adsorption capacity and kinetics, *Environmental Science & Technology*, 43, pp.1467-1473

Rapport

PERAZZOLO C. (2008). Détermination d'une liste prioritaire de médicaments. Application à quelques groupes de substances. Faculté de Géosciences et Environnement, Lausanne

Internet

http://fr.wikipedia.org/wiki/Charbon_activ%C3%A9
www.carbochem.com/activatedcarbon101.html#Properties
www.activated-carbon.com/3-3.html
www.lecarbone.com/article.php3?id_article=13
www.lenntech.es/adsorcion-carbon-activado.htm
http://en.wikipedia.org/wiki/Activated_carbon
www.carbochem.com/activatedcarbon101.html#properties
<http://activatedcarbonuk.com/fr/applications/traitement-eau-potable/eau-potable-municipale-industrielle>
http://step.ipgp.fr/images/0/08/ADSORPTION_SUR_CHARBON_ACTIF.pdf
www.lenntech.fr/francais/charbonactif-grain-poudre.htm

Sources des illustrations

Figure page de titre :

http://conseils.xpair.com/consulter_savoir_faire/filtration_air/filtre_charbon/767.htm

Figure 1 : STEP de Vidy

Figure 2 : http://en.wikipedia.org/wiki/Activated_carbon

Figure 3 : Traitement de potabilisation des eaux de surface, adsorption sur charbon actif, eau de Paris, Conf2006/62

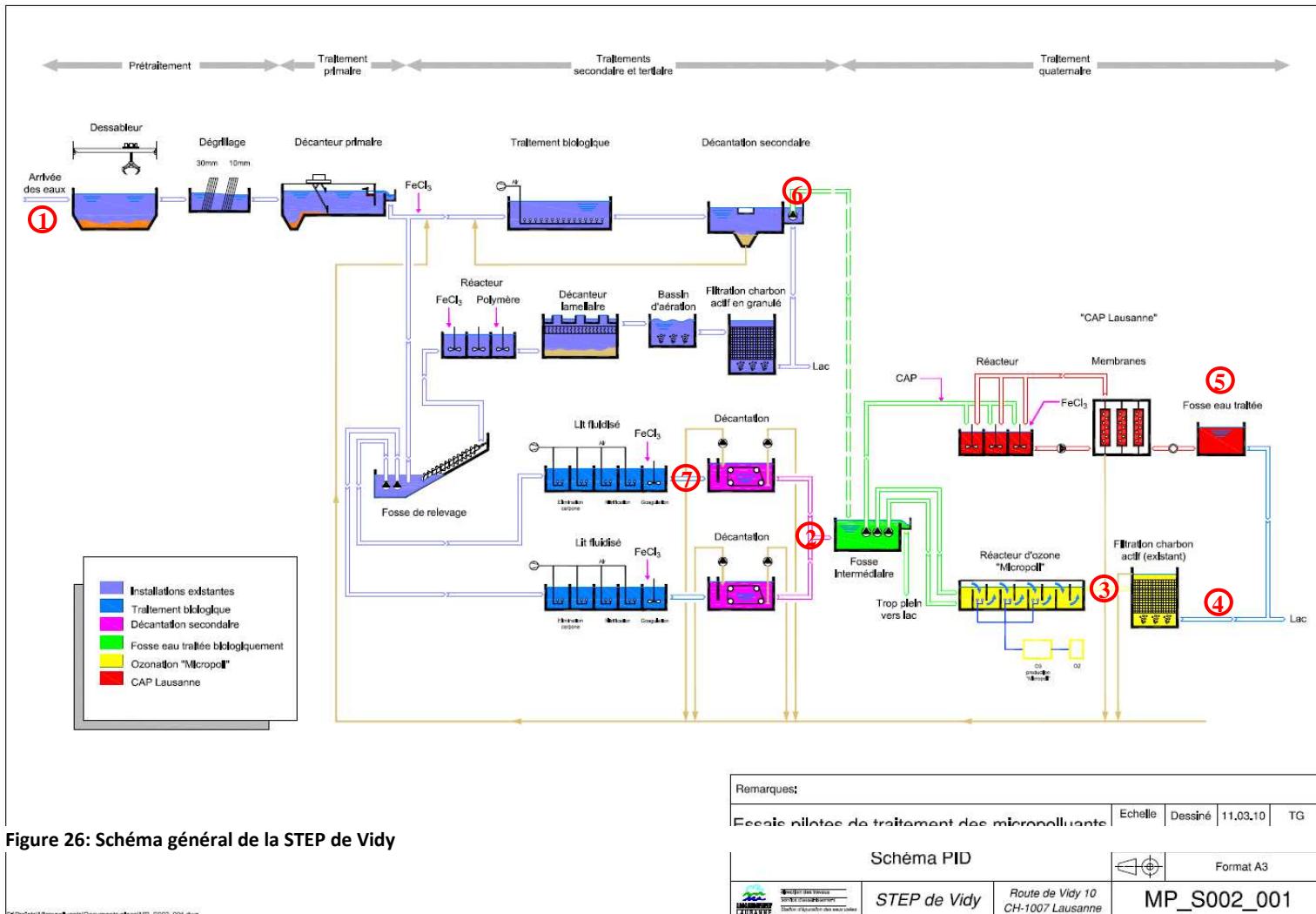
Figure 4 : Cours de Tamar Kohn, Water & Wastewater Treatment, Adsorption, slide 16-23

Figure 5,6,7 : www.lecarbone.com

Figure 26 : STEP de Vidy

Annexe 1

Structure générale de la STEP de Vidy



La numérotation concerne les prélèvements d'eaux pour les analyses. L'eau a toujours été prélevée au numéro 2, sauf pour la dernière série d'analyse.

2 : sortie de l'eau décantée du lit fluidisé

3 : sortie de l'ozonation

6: sortie de l'eau décantée de l'ancienne biologie

7 : sortie du lit fluidisé non décanté

Figure 26: Schéma général de la STEP de Vidy

Annexe 2

Protocole

Le protocole suivant a été réalisé pour l'analyse d'échantillons de 1L d'eau à la sortie de biologie. Un échantillon brut (« neutre ») est analysé afin de pouvoir calculer l'abattement. Les autres échantillons sont mis en contact avec la quantité souhaitée des différents CAP durant le temps de contact souhaité.

L'abattement (en %) peut être ainsi calculé comme suit :

$$100 - (C_{\text{traité}} * 100 / C_{\text{neutre}})$$

Echantillonnage et mise en contact avec le charbon

Matériels nécessaires

- bouteilles pour prélever l'eau brute
- 1 grand ballon (pour homogénéiser l'échantillon initial d'eau)
- 1 coupelle en verre (pour peser le charbon actif)
- 1 balance de précision
- Les différentes poudres de charbon actif
- 1 solution d'HCl (32%) (afin d'acidifier l'échantillon avant le passage sur les cartouches)
- 1 pH mètre
- 1 agitateur magnétique par test
- 1 Erlenmeyer de 1L par test
- environ 3 filtres à 1µm par litre d'échantillon à filtrer
- 1 pompe à vide
- 1 bouteille de 1L par test
- 1 chronomètre (pour mesurer le temps de contact) par test

Manipulations

1. Prévoir de mettre les CAP à l'étuve (environ 100°C) 12h à l'avance afin de mesurer un poids sec de CAP
2. Prélever de l'eau brute
3. Mettre la quantité totale dans un grand ballon afin que l'eau prélevée soit homogène.
4. Prévoir un Erlenmeyer de 1L par échantillon.
5. Peser la quantité de CAP voulue sur une coupelle en verre puis la verser dans la l'Erlenmeyer vide (ainsi de suite pour chaque échantillon).
6. Chronométrier le temps de contact dès le versement de 1L d'eau dans l'Erlenmeyer et mélanger à l'agitateur à 500 tours/min.
7. Une fois le temps de contact écoulé, filtrer le litre d'échantillon à l'aide d'une pompe à vide munie d'un filtre à 1 microns. Attention de bien rincer à l'eau déminéralisée l'entier de l'installation de filtration pour ne contaminer les autres échantillons.
(Sachant que la filtration dure 2 à 3 minutes, celle-ci a débuté une minute avant la fin du temps de contact en guise de compensation)
8. Récolter le filtrat et l'acidifier à un pH compris entre 2 et 2.5 à l'aide d'une solution d'HCl (p.ex à une concentration de 32%)
9. Conserver chaque filtrat acidifié au réfrigérateur le temps d'effectuer les extractions

Attention :

De manière générale, prêter attention à bien rincer tout le matériel entre chaque utilisation, afin de ne pas contaminer les différents échantillons. En effet, comme les micropolluants sont présent à l'état de trace, une petite contamination avec de l'eau non traitée peu complètement fausser les résultats.

Une fois que le charbon à été retiré des échantillons par filtration, ceux-ci sont emmené jusqu'au laboratoire CEAL de l'EPFL où aura lieu l'extraction des micropolluants. Il est important de faire l'extraction dans les heures qui suivent la mise en contact avec le charbon actif afin que la composition de l'eau ne soit trop modifiées (interactions entre des composés, dégradations de l'échantillon, etc.).

Extraction des micropolluants par SPE (« Solid Phase Extraction »)¹¹

1. Préparer autant de cartouches que d'échantillons (voir annexe 6 : protocol du CEAL analyse micropol step, annexe 2 préparation cartouche SPE)



Figure 27: Préparation des cartouches SPE



Figure 28: Cartouches SPE

2. Positionner les cartouches sur la SPE et conditionner chaque cartouche à l'aide de 6ml de MeOH (methanol) puis avec 8ml d'eau d'Evian à pH 2.5.
3. Passer 300ml de chaque échantillon sur une cartouche (~1h)



Figure 29: Extraction des échantillons par SPE

¹¹ Pour plus de détails voir annexe 6 : Protocol du CEAL analyse micropol step

4. Une fois tout l'échantillon passé au travers de la cartouche, laisser la pompe fonctionner pendant 30 minutes supplémentaires afin de sécher les cartouches.

Conserver les cartouches au congélateur (-20°C) si l'élution et la détection au UPLC-MS/MS n'est pas effectuée tout de suite.

Analyse des micropolluants par UPLC-MS/MS¹²

UPLC-MS/MS (« Ultra Performance Liquid Chromatograph » couplé à une « mass spectrometry »). L'UPLC permet de travailler à des pressions dépassant les 1'000 bars ce qui améliore la séparation des composés lors d'analyses plus courtes en comparaison à l'utilisation d'un LCMS (Liquid Chromatography - Mass Spectrometry).

Différents types d'éluents sont nécessaires afin de pouvoir extraire et séparer la grande quantité de micropolluants analysés.

Cette méthode comporte cependant des limites de détection pour toutes les substances. On distingue deux types de limites :

- La limite de détection (LD) : représente la valeur à laquelle l'appareil arrive à détecter une substance, sans pouvoir la quantifier précisément.
- La limite de quantification (LQ) : représente la valeur à laquelle l'appareil arrive à quantifier précisément une substance.

Lorsque la concentration d'une substance est inférieure à la limite de détection, l'abréviation « nd » (« non detected ») apparaît dans nos tableaux de résultats (voir annexe).

¹² Voir annexe 6 : Protocol du CEAL analyse micropol step, chapitre 4 analyse

Annexe 3

Propriétés des différents charbons actifs

Fournisseur			Norit Electronic Version	Envirolink	PICA	PICA	Chemviron Carbon	Meilleur CAP théorique par paramètre
Nom Charbon Actif			Norit SAE SUPER	SORBOPOR MV-125	PICAHYDRO MP 23	PICAHYDRO SP 23	PULSORB PLN	
Paramètre		Unité						
Indice d'iode	micropores	mg Iode/g CAP	1050 (min 1000)	min 1000	1000	1100	min 900	Norit
Adsorption bleu de méthylène	mésopores	g bleu/100g	28	min 20	160 mL/g	130 mL/g		Norit
Surface total (B.E.T.)	surface spécifique	m^2/g	1150	1100	1050	1200		SP23
Pouvoir décolorant mélasses	mésopore, plus grand que bleu de méthylène		225	min 90	180	250		Norit
Volume Poreux < 20A [cm3/g]					0.38	0.48		
Volume Poreux < 500A [cm3/g]					0.53	0.52		
Humidité à l'ensachage		% mass	max 6	max 5	max 5	max 5	max 5	-
Densité apparente		kg/m^3	425	300	370	450		-
Cendres		%	12	max 6	max 7	max 5	max 10	SP23
pH			alkaline, >7.3	9 à 11	9	9		
Granulométrie :	plus c'est petit, plus vite ça s'adsorbe vite							-
>150 µm		% mass	3	1	0.16 % vol	0.16 % vol		
75-150 µm		% mass		9	22.0 % vol	22.0 % vol		
45-75 µm		% mass		10	13.9 % vol	13.9 % vol		
<45 µm		% mass		80	63.9 % vol	63.9 % vol	65	
D50		µm	15		15 - 35	8 - 15 & 15 - 35		

en rouge: méthode non standardisée--> donc pas de comparaison possible

en vert: valeurs typique des CAP pica en général

Sources: fiches techniques des différents fournisseurs

Annexe 4

Résultats des analyses

Analyse 1

Family/Fonction	Substances	LD ng/L	LQ ng/L	ng/L															
				1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8		
Pharmaceuticals	Bezafibrate	1.5	4.5	625.70	426.85	31.78	433.35	30.74	309.20	50.58	259.30	58.56	361.70	42.19	320.35	48.80	268.20	57.14	
	Fenofibrate	0.9	2.8	nd	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	
	Carbamazepin	0.1	0.3	173.35	111.30	35.79	104.20	39.89	58.80	66.08	56.00	67.70	72.95	57.92	51.35	70.38	67.00	61.35	
	Gabapentin	1.8	5.4	1940.15	1745.85	10.01	1860.80	4.09	2024.25	-4.33	2101.50	-8.32	2124.85	-9.52	1884.30	2.88	2013.05	-3.76	
	Diclofenac	1.2	3.6	1281.80	927.70	27.63	851.55	33.57	614.00	52.10	559.80	56.33	715.80	44.16	677.85	47.12	607.90	52.57	
	Naproxen	9.4	28.2	234.80	179.00	23.76	156.85	33.20	92.45	60.63	98.30	58.13	167.75	28.56	150.25	36.01	168.05	28.43	
	Primidone	0.7	2.2	87.55	66.20	24.39	70.35	19.65	55.95	36.09	57.10	34.78	57.25	34.61	54.50	37.75	52.95	39.52	
	Beta Blockers	1.2	3.6	459.40	289.25	37.04	304.90	33.63	185.90	59.53	156.10	66.02	167.60	63.52	185.25	59.68	144.80	68.48	
	Atenolol	0.5	1.6	195.35	136.05	30.36	117.65	39.77	72.50	62.89	63.50	67.49	84.60	56.69	63.55	67.47	54.00	72.36	
	Sotalol	0.4	1.3	860.65	509.05	40.85	461.55	46.37	269.10	68.73	206.90	75.96	284.25	66.97	215.95	74.91	123.10	85.70	
X-Ray contrast media	Clarithromycin	0.2	0.6	141.50	139.30	1.55	111.80	20.99	71.50	49.47	78.60	44.45	66.00	53.36	90.20	36.25	79.30	43.96	
	Sulfamethoxazole	0.2	0.6	103.40	55.10	46.71	43.35	58.08	23.85	76.93	14.55	85.93	31.30	69.73	20.80	79.88	16.40	84.14	
	Trimethoprim	0.2	0.6	106.9	60.45	12.86	6643.80	5.16	6042.40	13.74	4625.30	33.97	5941.90	15.18	4723.70	32.57	5820.35	16.91	
	Iohexol	2177.3	6531.8	6641.90	5503.75	17.14	7331.25	-10.38	4426.75	33.35	5312.30	20.02	5616.40	15.44	4794.30	27.82	4532.15	31.76	
	Iomeprol	306.9	920.6	7004.95	6104.45	12.86	6643.80	5.16	6042.40	13.74	4625.30	33.97	5941.90	15.18	4723.70	32.57	5820.35	16.91	
Biocides/ Pesticides	Iopamidol	145.4	436.3	nd	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	
	Iopromide	2044.6	6133.7	3817.00	2483.55	34.93	2714.10	28.89	2551.05	33.17	2153.00	43.59	2687.60	29.59	1796.80	52.93	3640.80	4.62	
	Corrosion inhibitors	Benzotriazole	4.1	12.3	3597.70	2152.60	40.17	1766.45	50.90	1365.55	62.04	1023.05	71.56	1465.40	59.27	1105.35	69.28	1133.20	68.50
	Biocide	Tricosan	45.0	134.9	1572.55	1347.10	14.34	1464.40	6.88	1271.40	19.15	1336.90	14.99	1495.90	4.87	1294.80	17.66	nd	97.14
	Herbicides	Atrazin	0.2	0.7	10.85	6.40	41.01	6.60	39.17	4.65	57.14	4.45	58.99	4.50	58.53	3.60	66.82	4.30	60.37
Algicides	Mecoprop	9.6	28.8	17.25	20.25	-17.39	17.65	-2.32	17.80	-3.19	13.60	21.16	14.60	15.36	14.85	13.91	24.00	-39.13	
	Terbutryn	0.1	0.4	4.65	3.10	33.33	3.00	35.48	1.85	60.22	1.50	67.74	2.30	50.54	1.70	63.44	1.85	60.22	
	moyenne % abatt. des 21																		
				Norit 10 [mg/L] 30min	25.59	Norit 10 [mg/L] 60min	27.04	Norit 20 [mg/L] 30min	44.96	Norit 20 [mg/L] 60min	49.42	Sorbopor 10 [mg/L] 30min	39.84	Sorbopor 10 [mg/L] 60min	47.66	Sorbopor 10 [mg/L] 120min	46.86		

Analyse 2

Family/Fonction	Substances	LD ng/L	LQ ng/L	ng/L															
				1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8		
Pharmaceuticals	Bezafibrate	1.5	4.5	789.80	601.20	23.88	564.90	28.48	723.20	8.43	564.00	28.59	596.60	24.46	377.20	52.24	262.90	66.71	
	Fenofibrate	0.9	2.8	73.40	50.65	30.99	43.15	41.21	44.45	39.44	41.00	44.14	38.45	47.62	36.15	50.75	37.15	49.39	
	Carbamazepin	0.1	0.3	210.35	162.95	22.53	137.10	34.82	204.85	2.61	138.45	34.18	132.20	37.15	74.30	64.68	41.35	80.34	
	Gabapentin	1.8	5.4	2547.50	2541.35	0.24	2255.55	11.46	2344.40	7.97	2277.00	10.62	2404.35	5.62	2360.75	7.33	2003.90	21.34	
	Diclofenac	1.2	3.6	788.70	687.25	12.86	716.20	9.19	759.75	3.67	732.05	7.18	690.10	12.50	540.65	31.45	464.80	41.07	
	Naproxen	9.4	28.2	313.65	267.45	14.73	278.05	11.35	320.65	-2.23	289.95	7.56	228.60	27.12	171.95	45.18	228.00	27.31	
	Primidone	0.7	2.2	82.20	64.85	21.11	62.00	24.57	69.65	15.27	61.15	25.61	61.35	25.36	47.55	42.15	37.20	54.74	
	Atenolol	1.2	3.6	541.50	413.55	23.63	349.90	35.38	324.65	40.05	383.40	29.20	265.50	50.97	148.95	72.49	65.00	88.00	
	Sotalol	0.5	1.6	127.55	110.45	13.41	89.15	30.11	104.70	17.91	81.20	36.34	73.70	42.22	38.75	69.62	28.40	77.73	
	Antibiotics	0.4	1.3	639.90	358.25	44.01	283.15	55.75	546.60	14.58	360.05	43.73	259.85	59.39	107.20	83.25	62.00	90.31	
X-Ray contrast media	Clarithromycin	0.4	1.3	93.40	80.50	13.81	92.20	1.28	75.70	18.95	74.10	20.66	76.50	18.09	48.70	47.86	56.40	39.61	
	Sulfamethoxazole	0.2	0.6	114.05	78.20	31.43	58.65	48.58	72.95	36.04	60.75	46.73	47.10	58.70	21.00	81.59	13.20	88.43	
	Trimethoprim	0.2	0.6	8370.40	9537.90	-13.95	7590.30	9.32	7398.35	11.61	5439.15	35.02	6260.65	25.20	4486.65	46.40	3615.25	56.81	
	Iohexol	2177.3	6531.8	8412.35	9057.55	-7.67	8088.30	3.85	7416.30	11.84	8021.20	4.65	8386.50	0.31	4376.10	47.98	3925.80	53.33	
	Iomeprol	306.9	920.6	1307.90	29.74	1594.70	14.33	1731.25	6.99	1307.85	29.74	1294.95	30.43	1307.25	29.77	1331.75	28.45		
Biocides/ Pesticides	Iopamidol	145.4	436.3	2137.14	nd	4.33	nd	4.33											
	Iopromide	2044.6	6133.7	34.95	25.81	3.00	35.48	3.80	18.28	3.20	31.18	3.40	26.88	2.10	54.84	1.45	68.82		
	Corrosion inhibitors	Benzotriazole	4.1	12.3	2900.20	1649.15	43.14	1110.40	61.71	1262.45	56.47	1189.50	58.99	1248.50	56.95	569.80	80.35	415.30	85.68
	Biocide	Tricosan	45.0	134.9	1681.70	1473.45	12.38	1492.40	11.26	1475.55	12.26	1456.35	13.40	nd	97.33	nd	97.33	nd	
	Herbicides	Atrazin	0.2	0.7	11.60	9.20	20.69	8.50	26.72	10.55	9.05	8.40	27.59	8.85	23.71	4.30	62.93	4.90	57.76
Algicides	Mecoprop	9.6	28.8	99.60	100.75	-1.15	91.95	7.68	75.50	24.20	95.20	4.42	98.00	1.61	67.35	32.38	68.35	31.38	
	Terbutryn	0.1	0.4	4.65	3.45	25.81	3.00	35.48	3.80	18.28	3.20	31.18	3.40	26.88	2.10	54.84	1.45	68.82	
	moyenne % abatt. des 21																		
				Norit 10 [mg/L] 30min	17.43	Norit 10 [mg/L] 30min	24.14	Norit 10 [mg/L] 30min	17.03	Norit 10 [mg/L] 30min	25.90	Norit 10 [mg/L] 30min	32.19	Norit 10 [mg/L] 30min	52.61	Norit 10 [mg/L] 30min	57.57		

LD: limite de détection

LQ: limite de quantification

nd: non détecté,< limite de détection

Analyse 3

		ng/L																	
Family/Fonction	Substances	LD ng/L	LQ ng/L	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8		
				pas de cap	Norit 20 [mg/L] 30min	%abattement	Sorbopor 20 [mg/L] 30min	%abattement	SP23 20 [mg/L] 30min	%abattement	MP23 20 [mg/L] 30min	%abattement	Norit 10 [mg/L] 30min	%abattement	Sorbopor 10 [mg/L] 30min	%abattement	MP23 10 [mg/L] 30min	%abattement	
Pharmaceuticals	Lipid regulators	Bezafibrate	1.5	4.5	268.70	116.65	56.59	80.75	69.95	161.70	39.82	63.30	76.44	178.50	33.57	181.15	32.58		
	Fenofibrate	0.9	2.8	112.10	nd	99.18	nd	99.18	nd	99.18	nd	nd	99.18	nd	99.18	nd	99.18		
	Antiepileptic drugs	Carbamazepin	0.1	0.3	237.40	66.85	71.84	36.55	84.60	139.50	41.24	52.45	77.91	177.90	25.06	136.50	42.50		
	Analgesics	Gabapentin	1.8	5.4	2186.34	1718.60	21.39	1610.75	26.33	1827.40	16.42	1707.85	21.89	2038.30	6.77	1885.10	13.78		
	Beta Blockers	Diclofenac	1.2	3.6	1725.55	745.55	56.79	746.45	56.74	1473.40	14.61	493.60	71.39	1219.80	29.31	907.45	47.41		
		Naproxen	9.4	28.2	209.58	34.90	83.35	22.68	89.18	71.25	66.00	84.60	59.63	156.15	25.49	156.30	25.42		
		Primidone	0.7	2.2	67.54	30.40	54.99	22.60	66.54	56.15	16.86	31.15	53.88	53.15	21.31	50.30	25.53		
		Atenolol	1.2	3.6	332.64	135.05	59.40	97.50	70.69	187.80	43.54	127.20	61.76	235.50	29.20	280.30	15.73		
		Sotalol	0.5	1.6	159.80	55.95	64.99	19.80	87.61	81.90	48.75	35.55	77.75	132.65	16.99	101.15	36.70		
		Antibiotics	Clarithromycin	0.4	1.3	270.60	65.50	75.79	41.35	84.72	240.75	11.03	69.90	74.17	155.15	42.66	171.65	36.57	
		Sulfamethoxazole	0.2	0.6	98.10	40.80	58.41	43.90	55.25	68.20	30.48	36.00	63.30	49.30	49.75	68.20	30.48	56.50	
		Trimethoprim	0.2	0.6	83.82	17.60	79.00	9.25	88.96	27.70	66.95	14.85	82.28	57.40	31.52	42.90	48.82	32.40	
		X-Ray contrast media	Iohexol	2177.3	6531.8	5490.72	3939.25	28.26	3812.60	30.56	5338.36	2.77	nd	60.35	nd	60.35	4738.25	13.70	3680.90
		Iomeprol	306.9	920.6	3446.58	2168.05	37.10	2010.15	41.68	2926.00	15.10	nd	91.10	nd	91.10	2029.70	41.11	1232.80	
		Iopamidol	145.4	436.3	304.32	nd	52.21	nd	52.21	nd	nd	52.21	nd	52.21	nd	52.21	nd	52.21	
		Iopromide	2044.6	6133.7	nd	nd	-	nd	nd	nd	-	nd	-	-	-	-	-	-	
Biocides/ Pesticides	Corrosion inhibitors	Benzotriazole	4.1	12.3	3590.24	830.80	76.86	588.05	83.62	1195.85	66.69	842.10	76.54	2983.00	16.91	2279.55	36.51	2309.25	
		Biocide	45.0	134.9	1920.60	nd	97.66	nd	97.66	1188.10	38.14	nd	97.66	1306.00	32.00	1367.65	28.79	nd	
		Herbicides	0.2	0.7	10.14	3.30	67.46	2.80	72.39	8.70	14.20	5.70	43.79	8.60	15.19	6.90	31.95	4.95	51.18
		Mecoprop	9.6	28.8	89.90	44.55	50.44	41.90	53.39	65.70	26.92	51.85	42.32	74.70	16.91	71.85	20.08	55.30	
		Algicides	0.1	0.4	13.75	4.55	66.91	2.95	78.55	8.45	38.55	3.55	74.18	10.05	26.91	8.00	41.82	6.50	52.73
		Terbutryn																	

LD: limite de détection
 LQ: limite de quantification
 nd: non détecté,< limite de détection

moyenne % abatt. des 21	Sorbopor 20 [mg/L] 30min	Sorbopor 20 [mg/L] 30min	SP23 20 [mg/L] 30min	MP23 20 [mg/L] 30min	Norit 10 [mg/L] 30min	Sorbopor 10 [mg/L] 30min	MP23 10 [mg/L] 30min
----------------------------	--------------------------------	--------------------------------	----------------------------	----------------------------	-----------------------------	--------------------------------	----------------------------

Analyse 4

		ng/L																
Family/Fonction	Substances	LD ng/L	LQ ng/L	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8	
				pas de cap	Norit 20 [mg/L] 10min	%abattement	Sorbopor 20 [mg/L] 20min	%abattement	Sorbopor 20 [mg/L] 30min	%abattement	Sorbopor 20 [mg/L] 10min	%abattement	MP23 20 [mg/L] 10min	%abattement	MP23 20 [mg/L] 20min	%abattement	Norit 20 [mg/L] 20min	%abattement
Pharmaceuticals	Lipid regulators	Bezafibrate	1.5	4.5	191.45	175.85	8.15	165.70	13.45	134.50	29.75	137.15	28.36	146.20	23.64	129.40	32.41	
	Fenofibrate	0.9	2.8	20.60	21.65	-5.10	21.20	-2.91	18.55	9.95	21.40	-3.88	19.25	6.55	20.30	1.46	21.60	
	Antiepileptic drugs	Carbamazepin	0.1	0.3	165.95	124.30	25.10	119.15	28.20	90.90	45.22	111.20	32.99	100.10	39.68	83.50	49.68	
	Gabapentin	1.8	5.4	1980.45	2005.60	-1.27	2482.30	-25.34	2060.90	-4.06	2041.25	-3.07	2104.20	-6.25	2037.25	-2.87	2004.45	
	Analgesics	Diclofenac	1.2	3.6	1020.00	892.35	12.51	879.55	13.77	821.25	19.49	776.45	23.88	680.00	33.33	744.55	27.00	
	Beta Blockers	Naproxen	9.4	28.2	214.30	177.90	16.99	225.80	-5.37	184.70	13.81	159.25	25.69	184.70	13.81	143.65	32.97	
		Primidone	0.7	2.2	57.70	45.00	22.01	55.45	3.90	47.60	17.50	47.45	17.76	52.60	8.84	47.20	18.20	
		Atenolol	1.2	3.6	307.85	220.70	28.31	222.90	27.59	136.25	55.74	210.65	31.57	207.55	32.58	161.30	47.60	
		Sotalol	0.5	1.6	155.35	113.15	27.16	120.40	22.50	83.05	46.54	108.85	29.93	107.85	30.58	81.20	47.73	
		Antibiotics	Clarithromycin	0.4	1.3	198.80	159.85	19.59	151.25	23.92	113.20	43.06	138.40	30.38	112.35	43.49	106.60	46.38
		Sulfamethoxazole	0.2	0.6	118.00	90.60	23.22	116.50	1.27	90.00	23.73	67.70	42.63	86.90	26.36	81.60	30.85	99.40
		Trimethoprim	0.2	0.6	79.05	43.75	44.66	46.60	41.05	28.80	63.57	40.65	48.58	37.80	52.18	28.35	64.14	46.65
		X-Ray contrast media	Iohexol	2177.3	6531.8	7557.55	7780.70	-2.95	6274.35	16.98	6015.20	20.41	6256.90	17.21	6154.75	18.56	6321.10	16.36
		Iomeprol	306.9	920.6	8263.10	7835.05	5.18	8486.60	-2.70	6382.60	22.76	7891.80	4.49	7572.30	8.36	7144.85	13.53	7327.70
		Iopamidol	145.4	436.3	nd	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	-	-	-
		Iopromide	2044.6	6133.7	2264.80	2618.30	-15.61	3103.35	-37.03	2477.90	-9.41	3089.70	-36.42	2484.70	-9.71	2529.50	-11.69	2425.80
		Corrosion inhibitors	Benzotriazole	4.1	12.3	4720.05	2875.90	39.07	3151.70	33.23	2284.50	51.60	3221.05	31.76	3063.55	35.09	2794.95	40.79
		Biocide	45.0	134.9	1699.95	nd	97.36	nd	97.36	nd	97.36	nd	97.36	nd	97.36	nd	97.36	nd
		Herbicides	0.2	0.7	7.65	6.25	18.30	5.55	27.45	4.30	43.79	5.90	22.88	5.40	29.41	4.35	43.14	6.05
		Mecoprop	9.6	28.8	2139.85	2252.80	-5.28	1930.75	9.77	2167.70	-1.30	1645.80	23.09	1827.75	14.59	1648.20	22.98	2311.45
		Algicides	0.1	0.4	18.60	14.60	21.51	12.75	31.45	10.70	42.47	13.35	28.23	11.05	40.59	9.50	48.92	15.55
		Terbutryn																

LD: limite de détection
 LQ: limite de quantification
 nd: non détecté,< limite de détection

Analyse 5

Family/Fonction	Substances	LD ng/L	LQ ng/L	ng/L												
				1	2	2	3	4	4	5	6	6	7	8	8	
				pas de cap Biologie chips décantée	MP23 10 [mg/L] 30min Biologie chips décantée	%abattement	pas de cap Ozone	MP23 10 [mg/L] 30min Ozone	%abattement	pas de cap Biologie chips non décantée	MP23 10 [mg/L] 30min Biologie chips non décantée	%abattement	pas de cap Ancienne biologie	MP23 10 [mg/L] 30min Ancienne biologie	%abattement	
Pharmaceuticals	Lipid regulators	Bezafibrate	1.5	4.5	194.15	113.40	41.59	28.70	22.65	21.08	263.95	155.90	40.94	515.45	419.15	18.68
		Fenofibrate	0.9	2.8	20.20	21.10	-4.46	17.60	18.05	-2.56	21.10	22.80	-8.06	24.05	24.15	-0.42
	Antiepileptic drugs	Carbamazepin	0.1	0.3	182.35	71.35	60.87	29.00	30.00	-3.45	222.40	108.85	51.06	177.45	79.05	55.45
		Gabapentin	1.8	5.4	2079.40	2373.85	-14.16	1271.30	1432.05	-12.64	2444.15	2551.60	-4.40	2503.25	2528.80	-1.02
	Analgesics	Diclofenac	1.2	3.6	965.15	764.50	20.79	60.55	62.10	-2.56	919.95	721.45	21.58	869.65	883.45	-1.59
		Naproxen	9.4	28.2	233.15	167.40	28.20	63.20	nd	85.11	206.60	183.55	11.16	288.80	336.00	-16.34
	Beta Blockers	Primidone	0.7	2.2	73.45	51.20	30.29	38.40	22.60	41.15	74.20	57.00	23.18	67.85	48.65	28.30
		Atenolol	1.2	3.6	348.20	133.45	61.67	47.80	22.60	52.72	342.05	155.70	54.48	599.75	368.90	38.49
	Antibiotics	Sotalol	0.5	1.6	181.35	83.65	53.87	nd	nd	-	184.80	94.95	48.62	163.95	104.80	36.08
		Clarithromycin	0.4	1.3	172.45	90.25	47.67	5.05	4.65	7.92	81.50	59.40	154.25	72.45	53.03	
X-Ray contrast media	Sulfamethoxazole	0.2	0.6	106.50	65.10	38.87	11.50	11.20	2.61	96.70	78.00	19.34	536.50	366.30	31.72	
		Trimethoprim	0.2	0.6	78.50	23.40	70.19	nd	nd	-	75.90	26.80	64.69	133.75	59.80	55.29
		Iohexol	2177.3	6531.8	5250.45	4174.85	20.49	nd	nd	-	5836.10	4952.30	15.14	11104.30	10527.25	5.20
		lomeprrol	306.9	920.6	8201.65	6735.50	17.88	4983.30	4009.30	19.55	5714.95	5113.00	10.53	10728.00	9489.35	11.55
		lopamidol	145.4	436.3	319.20	194.95	38.93	248.70	223.35	10.19	146.00	nd	0.40	nd	175.60	-
		lopromide	2044.6	6133.7	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	2180.95	2457.65	-12.69
Biocides/ Pesticides	Corrosion inhibitors	Benzotriazole	4.1	12.3	4587.80	2410.50	47.46	1857.25	800.85	56.88	3689.30	1879.00	49.07	2760.30	1654.15	40.07
		Biocide	45.0	134.9	nd	nd	-	nd	nd	-	1757.80	nd	97.44	nd	nd	-
	Herbicides	Atrazin	0.2	0.7	6.80	3.60	47.06	5.55	1.90	65.77	8.20	4.55	44.51	7.00	3.90	44.29
		Mecoprop	9.6	28.8	442.20	275.10	37.79	129.35	61.75	52.26	185.35	194.20	-4.77	288.60	269.65	6.57
		Algicides	0.1	0.4	35.15	17.25	50.92	2.20	1.10	50.00	34.05	15.10	55.65	21.80	13.10	39.91
LD: limite de détection LQ: limite de quantification nd: non détecté,< limite de détection		moyenne % abatt. des 21				MP23 10 [mg/L] 30min Biologie chips décantée	36.63		MP23 10 [mg/L] 30min Ozone	27.75		MP23 10 [mg/L] 30min Biologie chips non décantée	32.50		MP23 10 [mg/L] 30min Ancienne biologie	22.77

Analyse 5 bis

Family/Fonction	Substances	LD ng/L	LQ ng/L	9	9	10	10	11	11	12	12	%abattement	%abattement	%abattement	%abattement
				pas de cap	MP23 10 [mg/L] 30min Biologie chips décantée	%abattement	pas de cap	MP23 10 [mg/L] 30min Ozone	%abattement	pas de cap	MP23 10 [mg/L] 30min Biologie chips non décantée	%abattement	pas de cap	MP23 10 [mg/L] 30min Ancienne biologie	%abattement
Pharmaceuticals	Lipid regulators	Bezafibrate	1.5	4.5	205.15	-5.67	172.90	10.95	193.50	0.33	89.05	54.13			
		Fenofibrate	0.9	2.8	nd	95.44	nd	95.44	nd	95.44	nd	95.44			
	Antiepileptic drugs	Carbamazepin	0.1	0.3	149.15	18.21	104.75	42.56	95.80	47.46	41.60	77.19			
		Gabapentin	1.8	5.4	2522.50	-21.31	2768.65	-33.15	2681.60	-28.96	2448.00	-17.73			
	Analgesics	Diclofenac	1.2	3.6	934.30	3.20	809.35	16.14	992.25	-2.81	433.75	55.06			
		Naproxen	9.4	28.2	258.65	-10.94	222.50	4.57	225.90	3.11	127.85	45.16			
	Beta Blockers	Primidone	0.7	2.2	74.25	-1.09	63.90	13.00	62.05	15.52	36.00	50.99			
		Atenolol	1.2	3.6	284.70	18.24	194.35	44.18	201.70	42.07	62.35	82.09			
	Antibiotics	Sotalol	0.5	1.6	163.70	9.73	110.05	39.32	104.80	42.21	45.70	74.80			
		Clarithromycin	0.4	1.3	138.75	19.54	82.00	52.45	118.45	31.31	36.40	78.89			
X-Ray contrast media	Sulfamethoxazole	0.2	0.6	67.40	36.71	59.70	43.94	62.80	41.03	44.80	57.93				
		Trimethoprim	0.2	0.6	54.60	30.45	31.30	60.13	28.65	63.50	6.50	91.72			
		Iohexol	2177.3	6531.8	4404.35	16.11	3486.15	33.60	4639.10	11.64	2817.35	46.34			
		lomeprrol	306.9	920.6	3515.00	57.14	3150.60	61.59	2810.60	65.73	1840.80	77.56			
		lopamidol	145.4	436.3	352.10	20.38	275.35	37.73	306.50	30.69	175.30	60.36			
		lopromide	2044.6	6133.7	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-			
Biocides/ Pesticides	Corrosion inhibitors	Benzotriazole	4.1	12.3	3393.10	26.04	2794.15	39.10	1948.00	57.54	1457.55	68.23			
		Biocide	45.0	134.9	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-			
	Herbicides	Atrazin	0.2	0.7	5.10	25.00	4.10	39.71	4.30	36.76	1.80	73.53			
		Mecoprop	9.6	28.8	352.10	20.38	275.35	37.73	306.50	30.69	175.30	60.36			
		Algicides	0.1	0.4	31.00	11.81	20.75	40.97	21.95	37.55	7.15	79.66			
LD: limite de détection LQ: limite de quantification nd: non détecté,< limite de détection		moyenne % abatt. des 21				PLN 10 [mg/L] 30min	16.05	Sorbopor 10 [mg/L] 30min	33.61	PLN 20 [mg/L] 30min	31.08	MP23 20 [mg/L] 30min	60.94		

Résultats triés par charbons et par concentrations (% d'abattement moyen pour les 21 micropolluants)

Concentration	10mg/l		10mg/l		10mg/l	
temps de contact	30min		60min		120min	
	analyse	% abattement	analyse	% abattement	analyse	% abattement
Norit	1	25.59	1	27.04		
	2	17.43				
	3	36.12				
	moyenne	26.38	moyenne	27.04	moyenne	-
	écart-type	9.37	écart-type	-	écart-type	-
Sorbopor	1	39.84	1	47.66	1	46.86
	2	24.14				
	3	36.04				
	5	33.61				
	moyenne	33.4075	moyenne	47.66	moyenne	46.86
	écart-type	6.69	écart-type	-	écart-type	-
SP23	2	17.03				
	moyenne	17.03	moyenne	-	moyenne	-
	écart-type	-	écart-type	-	écart-type	-
MP23	2	25.9	2	32.19		
	3	49.82				
	5	36.63				
	moyenne	37.45	moyenne	32.19	moyenne	-
	écart-type	11.98	écart-type	-	écart-type	-
PLN	5	16.05				
	moyenne	16.05	moyenne	-	moyenne	-
	écart-type	-	écart-type	-	écart-type	-

Concentration	20mg/l		20mg/l		20mg/l		20mg/l	
temps de contact	10min		20min		30min		60min	
	analyse	% abattement	analyse	% abattement	analyse	% abattement	analyse	% abattement
Norit					1	44.96	1	49.42
					3	62.93		
			4	11.95				
	moyenne	-	moyenne	11.95	moyenne	53.945	moyenne	49.42
	écart-type	-	écart-type	-	écart-type	12.71	écart-type	-
Sorbopor					3	69.49		
			4	18.95	4	15.93	4	31.6
	moyenne	18.95	moyenne	15.93	moyenne	50.55	moyenne	-
	écart-type	-	écart-type	-	écart-type	26.79	écart-type	-
			3	37.47				
SP23	moyenne	-	moyenne	-	moyenne	37.47	moyenne	-
	écart-type	-	écart-type	-	écart-type	-	écart-type	-
					2	52.61	2	57.57
					3	67.89		
			4	24.67	4	26.95	4	33.35
					5	60.94		
MP23	moyenne	24.67	moyenne	26.95	moyenne	53.6975	moyenne	57.57
	écart-type	-	écart-type	-	écart-type	14.93	écart-type	-
					5	31.08		
	moyenne	-	moyenne	-	moyenne	31.08	moyenne	-
	écart-type	-	écart-type	-	écart-type	-	écart-type	-

Annexe 5

Budget du projet

Comme chaque échantillon analysé coûte 150frs, le budget total s'élève à :

Budget			
	quantité	prix/quantité	Total frs
Analyses	150frs / échantillons	$5*8 + 4 = 44$	6'600
Impressions rapport	4	20	80
			Total 6'680

Le coût des analyses est réparti comme suit entre la STEP et l'EPFL :

Répartition du budget	
STEP de vidy	50%
EPFL	50%
dont laboratoire GR-CEL	25%

Annexe 6

Protocole du CEAL

FACULTÉ DE L'ENVIRONNEMENT NATUREL, ARCHITECTURAL ET CONSTRUIT
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'ENVIRONNEMENT (ISTE)
Central Environmental Laboratory (GR-CEL)
Central Environmental Analytical Laboratory (CEAL)
Méthode analytique « »

CH-1015 LAUSANNE
TÉLÉPHONE: (21) 693 27 29 TÉLÉFAX: (21) 693 57 60



ANALYSE MICROPOL STEP

Objectif :

Analyser 20 substances contenues dans l'eau de STEP par extraction SPE¹ et détection sur UPLC/TQD (LCMS).

Lipid regulators	Bezafibrate Fenofibrate	Antiepileptic drugs	Carbamazepin Gabapentin	X-Ray contrast media	Iohexol Iomeprol
Analgesics	Diclofenac Naproxen Primidone	Beta Blockers	Atenolol Sotalol		Iopamidol Iopromide
Antibiotics	Clarithromycin Trimethoprim	Biocide	Triclosan	Algicides	Terbutryl
		Herbicides	Atrazin Mecoprop	Corrosion inhibitors	Benzotriazole

Réactifs :

Vaisselle : Acétone, Hexane, Méthanol

Solvant principal : MeOH

Eau Evian

Eau millipore

HCL 32 ou 25%

STD « Surrogate meth1»

STD interne : « STD 10,11 dihydrocarbamazepine »

SPE solvants d'extraction :

A : Acetate Etyl : MeOH 1 :1 2,0% hydroxyde ammonium 2,5%

B : Acetate Etyl : MeOH 1 :1 1,7% acide formique

Matériel :

- 1 erlenmeyer 250 mL
- 1 bêcher 50 mL
- 2 bouteilles brunes 500mL/échantillon
- 1 bouteille brune500mL/bouteille Evian
- 1 bouchon avec teflon/bouteille
- 2 bouteille 2L stockage eau Evian pH 2.0 eau filtrée/non filtrée
- Filtres en fibre de verre GF/F 47 mm Ø Cat. No 1825-047 (Whatman)
- Installation à filtrer sous vide
- 2 tubes en verre 6mL/bouteille d'échantillon
- Vials et septums pré percés rouge
- Pipettes pasteurs et poires
- Pipettes automatiques
- Cartouches (à préparer à l'avance)
- Pipettes automatiques
- SPE Gilson
- UPLC/MS

Annexe¹: Diagramme méthode
Analyse micropol step

08.03.2010

Mode opératoire :

1. Echantillonnage 1

- Faire le blanc de vaisselle : Bouteilles brunes 1L avec bouchons → Prélèvement
Bouteilles brunes 0.5L → Analyse SPE
avec Acétone-Hexane-Méthanol (on conserve le méthanol).
- Transférer 1.5L l'eau Evian dans la bouteille brune prévue à cet effet.
- Calibrer le pH mètre → mettre l'eau Evian à pH 2-2.5 et l'échantillon à pH 2-2.5 avec HCl 25%, noter la valeur exacte du pH de l'échantillon avant et après acidification.
- Monter le système à filtrer avec les filtres GF/F (fibre de verre), filtrer un peu d'eau Evian acidifiée dans une bouteille pour rincer le système et jeter l'eau.
Filtrer le contenu de la bouteille d'Evian dans 1 ou plusieurs bouteilles brunes, puis transférer leur contenu dans la grande bouteille pour l'eau acidifiée et filtrée. Jeter le filtre.
Remarque : l'eau Evian acidifiée peut se conserver au frigo ~ une semaine.
- Tarer 1 ou 2 bouteille 0,5 L par échantillon, filtrer 350g d'échantillon dans chaque. Changer les filtres autant que nécessaire et lorsque l'on change d'échantillon.
- Noter la valeur exacte de la masse d'échantillon \pm 5g.
- Pesar 0.2 mL de « Surrogate meth1 » dans des vials (1vial/bouteille d'éch) Pas besoin de relever la tare des vials mais relever la masse des 0.2 mL.
- Transférer le contenu des vials à la pipette dans leurs bouteilles respectives, laver 2x avec Evian pH 2.0 filtré et bien agiter.
- A l'aide d'un bécher propre, compléter les bouteilles d'échantillon à 550 ± 5 mL (balance) avec Evian pH 2.0, calculer la valeur exacte en masse et relever la masse réelle.
- Bien agiter avec bouchon teflon.

2. SPE Gilson

2.1 Préparation

- Prendre 1 cartouche² par bouteille dans le dessicateur, 1 erlenmeyer, la bouteille d'Evian et les échantillons avant de changer de labo.
- Allumer le PC (password sous le clavier), la multiprise blanche et l'azote (bouton de droite en haut), la pression doit être à 2bar.
- Changer l'eau millipore dans le bidon et remplir jusqu'à la ligne.
- Rincer le système : placer les 4 capillaires avec frittés dans le bidon d'eau.
- Rincer et remplir l'erlenmeyer avec de l'eau millipore.
- Placer les bouchons blancs sur les capillaires et les mettre dans l'erlenmeyer.
(Le capillaire est annoté de deux numéros ; le premier indique la position du capillaire et le second le n° de la vanne).
- Remplir jusqu'au dessus du niveau du bac le réservoir 1 avec MeOH et le 3 avec Evian pH 2,0.

Annexe² : Préparation cartouche SPE
Analyse micropol step

08.03.2010

- Ouvrir le programme « Trilution » → log on
- « Application » concerne les positions
(« Methode builder » concerne et contient les paramètres de la méthode).

2.1.2 Rincer le système

- Application.
- CEAL – « Purge sample 1-4 » modifier si besoin le nombre d'échantillon sous «Rince well » → Run
- Une fois que les changements ont été effectués, sauver sous « Save as » et renommer sous Ceal.
- → Run.
- L'appareil s'arrête automatiquement et affiche un message une fois la purge terminée.
- Mettre les capuchons roses sur les cartouches, les identifier.
- Glisser les cartouches sur le rail et les placer sur la partie avant de l'appareil Gilson. (La numérotation s'effectue d'arrière en avant).
- Une fois la purge terminée, transférer les capillaires de l'rlenmeyer aux bouteilles d'échantillon en respectant le même ordre que pour les cartouches.

2.2 Extraction (Conditions : voir flowchart)

- Sous CEAL
- Reprendre une des dernières méthodes utilisées ex : «step vidy 240609 Eawag Extr»
- Si nécessaire, modifier la méthode pour le nombre de
Bouteilles sous « sample »
Capillaires sous « source welt »
- Enregistrer sous « Save as » - « Ceal », changer le nom et la date ex : « test 0709 Eawag extr »
- « Simulate » uniquement si on a modifié la méthode pour la vérification des paramètres → ON.
- Laisser la ligne n°1 « système initialisation »
- Modifier si nécessaire la ligne n°2 pour nos paramètres → Run.
- RUN → On peut à tout moment suivre dans la fenêtre du bas l'évolution de la méthode.
- 2 ou 4 Echantillons prennent environ 2h à passer.
- A la fin de l'extraction, sortir les capillaires des bouteilles et les placer dans l'rlenmeyer avec l'eau.
- Peser les bouteilles après l'extraction et noter la masse. On fait la différence entre le poids total et le poids actuel.
- Vider les bouteilles d'échantillon et les laver.
- L'eau Evian dans la bouteille brune va dans le frigo.

2.2.1 Sécher les cartouches

- On complète le séchage des cartouches SPE en les plaçant (sans capuchons rose) 30 min sur le système SPE manuel.
- Il est possible de congeler les cartouches SPE et de faire le fractionnement un autre jour.

Si le fractionnement a lieu un autre jour, se référer au chapitre 2.3.3., concernant le rinçage du système.
Remarque : il ne faut pas oublier de placer les capillaires dans l'rlenmeyer contenant l'eau milli-Q.
Congeler les cartouches avec bouchon dans un bêcher recouvert de papier alu.

2.3 Fractionnement

2.3.1 Préparation (Conditions : voir flowchart)

- Les solutions A et B sont constituées d'acétate d'éthyle + méthanol dans des proportions différentes.
- Il faut refaire ces solutions tout les 2 jours environ 200 mL. Ne pas mettre les erlenmeyer sur la machine mais sur la paillasse car le bras automatique peut les renverser.
- Préparer les tubes en verre pour récupérer les fractions ou en prendre des neufs s'il y en a. Il faut 2 tubes/échantillon, les identifier. Il y 3 fractions : Fr 1 : tube 1, Fr 2 : tube 2.
- Les placer dans la partie de derrière suivant le plan sur le PC
- Vérifier le niveau du MeOH, en ajouter si nécessaire.

2.3.2 Fractionnement

- Ouvrir « 6mL Eawag fract », modifier selon les données.
- « Save As », renommer.
- Run → env. 30 min.

2.3.3 Fin du fractionnement

- Les capillaires sont déjà dans l'eau.
- Repurger les capillaires avec l'eau millipore (simplement les ôter des bouteilles est les mettre dans l'erlenmeyer), « application » → rincer. (Voir sous application – rincer, plus haut).
- Une fois le rinçage effectué, remettre les capillaires dans leurs tubes d'origine.
- Eteindre le PC, la multiprise, l'azote, sortir les capillaires des solutions A et B et vider le MeOH dans l'erlenmeyer.
- Laver à l'eau + eau millipore les bouchons blancs qui on été utilisés.
- Plus besoin de l'Evian dans le petit bidon → jeter.
- On peut maintenant enlever le bidon millipore et vider le bidon de récupération eau de dessous.

3. Echantillonnage 2 (injection)

- Sortir les tubes de l'appareil Gilson et les placer sous flux d'azote à 40°C max. jusqu'à réduire à 1-2 mL.
- Ne pas aller à sec.
- Mélanger les fractions A et B (laver 2x le tube restant avec MeOH) pour chaque échantillon et réduire à 1mL environ.
- Transférer dans des vials et rincer le tube avec 2x MeOH.
- Concentrer à 0.300 mL. ρ (MeOH) = 0.7914. Noter les tares est les masses des 0.300 mL.
On peut à tout moment stopper et conserver au frigo.

4. Analyse

4.1 Préparation de l'UPLC/MS

- On prépare³ 400 mL d'éluant pour 4 échantillons.
- Une fois l'éluant prêt on sort les capillaires du MeOH et on les place dedans.
- **Ajout du STD interne et de l'éluant à l'échantillon (vial) juste avant injection !**
- On ferme les vials à l'aide d'un bouchon pré-troué (rouge).

4.2 Préparation PC

- Ouvrir le programme « masslynx ».
- Ouvrir le projet « Step Vidy » sous « file » → « open project »
- Changer si nécessaire la méthode saisie dans les colonnes. Pour se faire, clic droit sur la colonne → « select file » → « browse ». Choisir « MRM_methode1_08.06.09 ». La méthode est chargée uniquement pour le MS !
Méthode LC : « Method1_25min_120109 » → « Inlet file ». Activer cette méthode en cliquant droite sur édit.
- Appuyer sur l'icône turquoise tout à droite.
- Aquity UPLC → aquity UPLC system.
Control → stop flow → start up system.
Cocher A2 et B2, temps: 3min.
Cocher tout à droite : 3 cycles → Start.
- La purge s'arrête automatiquement, lorsque c'est terminé les valeurs violettes redeviennent bleues et normales.
- Cliquer sur « Binary Solvent Manager » à gauche.
- On regarde la première ligne de la pression, et on attend que l'appareil se stabilise environ 15 min, la ligne devient plate. Sous « performance », le delta doit être entre 0-2 pour pouvoir lancer l'analyse.
- Il faut ouvrir la fenêtre « Aquily-console ». Pour cela, on va sous « Inlet File » → clic droit → « Browse » → Icône ronde et grise.

4.2.3 Durant la stabilisation

Avant d'injecter et pendant que la pression se stabilise, prélever un peu d'éluant A à l'aide d'une pipette pasteur directement sur la machine, le transférer dans un vial pour le transporter.
Il est important que l'échantillon soit dilué avec exactement le même éluant que pour l'UPLC.

Annexe³ : Méthode LCMS : Meth1 LCMS.
Analyse micropol step

08.03.2010

4.3 Préparation des vials

Les vials contiennent à ce moment, l'échantillon ainsi que le surrogate. On va lui ajouter de l'éluant A2 pour diluer le tout.

1. Placer le nouveau vial sur la balance → tarer.
2. Pipeter les 0.280 mL d'échantillon dans MeOH et les transférer dans le vial sur la balance.
3. Noter la masse exacte d'échantillon pour **0.280 mL** pipeté.
4. Retarer le vial et ajouter **0.320 mL** d'éluant. Noter la valeur pour chaque échantillon.
5. Ajouter **0.66 mL** de STD interne **STD 10,11 dihydrocarbamazepine**. Noter la masse.
6. Fermer les vials avec les bouchons rouges.

4.4 Injection

- Sous Masslynx, effacer les lignes que l'on n'a pas besoin.
- Renommer les échantillons et les STD.
- On utilise des STD de concentrations différentes pour établir une droite de régression.
- Ils se trouvent dans le congélateur, il faut changer leurs bouchons avant injection. Orange → Rouge.
- Le volume est réglé sur 7.5.
- Pour add ligne cliquer droite.
- On injecte 2x chaque vial, sauf celle du premier STD qu'on injecte 3x.
- Insérer la position des vials sous « bottle ».
- On insère les STD selon leur concentration croissante.
- On contrôle une dernière fois les paramètres et la stabilité de la pression.
- Appuyer sur la flèche sous Masslynx et on détermine quelles lignes à traiter.
- Sous la fenêtre on coche « aquisition data » → here we go !
- Sous chromatogramme (Masslynx) on peut déjà voir des chromato dès le début de l'analyse.

Calcul :

La partie calcul s'effectue de manière graphique sur excel, à l'aide d'une droite de régression.

Expression des résultats :

Les résultats s'expriment en ng/L.

Validation (limite de détection, taux de récupération,...) : Merci de compléter.

Référence : Merci de compléter.

Annexes :

Annexe 1 : Diagramme méthode

Eau STEP MICROPOLL (méthode simplifiée 20 composés)	
	<p>Préparation Ajuster à pH 2.0-2.5 (HCl 32%) Filtrer GF/F 1 um Peser 350g (bottle brune 500ml) Ajouter std deutérés Compléter à 550g avec Evian filtré (pH 2.5)</p>
	<p>SPE: 6ml EAWAG/HLB (350/100mg) Conditionnement: 6ml MeOH 8ml Evian pH 2.5</p>
	<p>Extraction Volume éch.: 500ml Débit: 7ml/min. Séchage: 10min. (+ 30' pompe à vide)</p>
	<p>Stocker à -20°C</p>
	<p>Elution Fraction 1 (tube 1): 6ml MeOH Fraction 2 (tube 2) A: 4ml AE:MeOH 1:1(2% ammoniac 25%) Fraction 3 (tube 2) B: 2ml AE:MeOH 1:1 (1.7% ac. Formique)</p>
	<p>Détection LCMS Concentrer à 1 fraction (0.300ml) LCMS méth1 (0.28ml+0.32ml éluant A2 +0.066ml IS)</p>

Annexe 2 : Préparation cartouche SPE

Préparation cartouche SPE (EAWAG protocole)

Matériel

4 spatules (1 par phase)

Brucelles

Tige téflon

Balance

no.	libellé	unité	utilisation
XXXXXX	filtres	p	à récupérer des cartouches vidées
XXXXXX	Cartouche SPE 6ml	p	à récupérer des cartouches vidées
8B-S035-3SB	strata-X-CW, 40g/150ml	2/p	Vidé et stocker dans bouteille brune
8B-S038-HCH	strata X-AW 500mg/6ml	30/p	Vidé et stocker dans bouteille brune
9915-0025	ISOLUTE ENV+, bulk	25g	
WAT106202	Oasis HLB, 200mg, 30um, 6ml	30/p	Vidé et stocker dans bouteille brune

Mode opératoire

Travailler avec des gants.

- 1) tarer une cartouche SPE de 6ml vide avec un filtre
- 2) peser 100mg de phase Strata X-CW \pm 5mg
- 3) peser 100mg de phase Strata X-AW \pm 5 mg *
- 4) peser 150mg de phase ENV+, \pm 5 mg
- 5) taper légèrement la cartouche avec une spatule pour faire descendre les phases
- 6) ajouter un filtre et le pousser jusqu'à la moitié
- 7) faire rouler la cartouche horizontalement et agiter verticalement pour homogénéiser les phases
- 8) tenir la cartouche verticalement et taper avec une spatule pour tasser les phases
- 9) pousser le filtre au maximum
- 10) ajouter par-dessus, 100mg de phase Oasis HLB *
- 11) tasser avec une spatule
- 12) placer un filtre et le pousser au maximum
- 13) stocker au dessicateur

* Ces deux phases sont à extraire des cartouches, décoller la phase à l'aide d'azote comprimé, conserver le filtre extrait ainsi que la cartouche.

Annexe 3 : Méthode LCMS

Micropoll, méthode 1 (Micropoll_UPLC_meth1)

Waters Acquity SDS method (Solvent Delivery System)

Run time: 25 min.

Solvent selection A: A2

94% : 376ml eau MQ

2.5% : 10ml MeOH (205 Romil)

2.5%: 10ml formate d'ammonium (Fluka 09735) 200mM (2.52g/200ml) dans MeOH filtré =
(5mM)

1% : 4ml acide formique (Accros 99%)

Solvent selection B: B2

91.5%: 366ml MeOH (205 Romil)

5%: 20ml eau MQ

2.5%: 10ml formate d'ammonium (Fluka 09735) 200mM (2.52g/200ml) dans MeOH filtré
= (5mM)

1% : 4ml acide formique (Accros 99%)

Low pressure limit: 0.0 bar

High pressure limit: 1034.2 bar

Gradient table:

Step	Time (min)	Flow (ml/min)	%A	%B	Curve
1	initial	0.300	92.0	8.0	
2	0.50	0.300	92.0	8.0	6
3	4.50	0.300	80.0	20.0	6
4	8.00	0.300	70.0	30.0	6
5	11.00	0.300	60.0	40.0	6
6	19.00	0.300	0.0	100.0	6
7	20.00	0.300	92.0	8.0	6
8	25.00	0.300	92.0	8.0	6

Waters Acquity Autosampler method

Run time: 25 min.

Loop option: Partial Loop with Needle Overfill

Weak wash solvent: eau/MeOH 80/20

Weak wash volume: 600ul

Strong wash solvent: eau/MeOH 50/50

Strong wash volume: 200ul

Target sample temperature: 10°C

Default injector parameters: automatic

Column valve position: Column 3 (Acquity UPLC HSS T3 1.8um, 100mm x 2.1mm, Part: 186003539)

Equilibration time: 0.1 min.

Injection volume: 7.5ul