



HAL
open science

Photodégradation et oxydation chimique de micropolluants pharmaceutiques et phytosanitaires en traitement complémentaire : performances, mécanismes et modélisation

Baptiste Mathon

► **To cite this version:**

Baptiste Mathon. Photodégradation et oxydation chimique de micropolluants pharmaceutiques et phytosanitaires en traitement complémentaire : performances, mécanismes et modélisation. Génie des procédés. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1251 . tel-01504209

HAL Id: tel-01504209

<https://theses.hal.science/tel-01504209v1>

Submitted on 9 Apr 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 2016LYSE1251

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale de chimie de l'Université de Lyon

Spécialité de doctorat : Génie des procédés

Soutenue publiquement le 08/12/2016, par :

Baptiste MATHON

Photodégradation et oxydation chimique de micropolluants pharmaceutiques et phytosanitaires en traitement complémentaire : performances, mécanismes et modélisation

Devant le jury composé de :

CHIRON Serge, Directeur de recherche, IRD
WISNIEWSKI Christelle, Professeur, Université de Montpellier
CHOVELON Jean-Marc, Professeur, IRCELYON
GUIBAUD Gilles, Professeur, Université de Limoges
PENRU Ywann, Ingénieur de recherche, Suez

Rapporteur
Rapporteuse
Examineur
Examineur
Examineur

CHOUBERT Jean-Marc, Ingénieur de recherche, Irstea
COQUERY Marina, Directrice de recherche, Irstea
MIEGE Cécile, Ingénieur de recherche, Irstea

Directeur
Co-directrice
Examinatrice
et co-encadrante
Invitée

LAGARRIGUE Céline, chargée d'études, Agence de l'eau RMC

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. X. PERROT

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein des équipes EPURE et LAMA de l'Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture (IRSTEA). Le bon déroulement de ces 3 années de doctorat n'aurait pu être possible sans la participation directe ou indirecte d'un ensemble de personnes que je tiens à remercier par l'intermédiaire de ces lignes.

Je ne peux commencer ces lignes sans adresser mes plus chaleureux remerciements à mes directeurs de thèse : **Jean-Marc Choubert**, ingénieur de recherche à Irstea et **Marina Coquery**, directrice de recherche à Irstea. J'ai eu la chance de vous côtoyer durant 3 ans et demi, j'ai énormément appris grâce à votre expérience et si j'en suis ici aujourd'hui, je vous le dois en grande partie. Vous avez toujours su vous rendre disponible pour moi et je me suis senti pleinement épanoui tant sur le plan humain que scientifique durant cette thèse. Marina, tu as toujours été quelqu'un de bienveillante, d'attentionnée et tellement compétente. Tu as toujours su apporter des remarques constructives qui ont amélioré grandement les travaux de ma thèse. Jean-Marc, tu m'as fait découvrir et grandement apprécier le monde de la recherche de par ton encadrement de proximité et tes grandes compétences scientifiques. Un grand merci pour la confiance que tu m'as accordée, ton soutien sans faille et tes conseils qui m'ont permis de réaliser cette thèse sereinement. Je tiens à vous exprimer, à travers ce paragraphe, toute ma gratitude et l'estime que j'ai pour vous.

Je tiens également à remercier vivement **Cécile Miège**, qui a participé activement à l'encadrement de cette thèse. Tu as su parfaitement prendre la relève de Marina lorsque celle-ci était en Amérique du sud. J'ai toujours apprécié les échanges que nous avons eu ensemble, tu as toujours été efficace, pleine de bonnes idées et ta vision scientifique m'a grandement forgé. Humainement, tu es quelqu'un d'exceptionnelle, tu as toujours su m'apaiser et me donner le sourire lorsque nous avons pu rencontrer des problèmes durant ces 3 années de doctorat. Tu es une encadrante en or et j'espère que nos chemins se recroiseront, pourquoi pas lors d'une conférence Micropol & Ecohazard.

J'adresse évidemment mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury pour leurs nombreuses remarques constructives pour améliorer ce manuscrit de thèse et les échanges que nous avons eu durant la soutenance de thèse. Je remercie en particulier **Jean-Marc Chovelon**, professeur à l'Ircelyon, d'avoir accepté de présider ce jury et d'avoir également participé aux comités de suivi de thèse de l'école doctorale. L'expérience que tu m'as apportée sur le domaine de la photodégradation m'a été très utile et j'ai toujours apprécié échanger avec un réel passionné par la recherche comme toi. Je remercie également les professeurs **Serge Chiron** et **Christelle Wisniewski** (Université de Montpellier 1) pour avoir accepté de tenir le rôle de rapporteur malgré leurs emplois du temps chargés.

Un grand merci également à **Gilles Guibaud** (Professeur à l'université de Limoges) pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Cette thèse n'aura pas été possible sans le cofinancement d'**Irstea** et de l'**Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse** dont j'ai bénéficié durant 3 années. Je tiens particulièrement à remercier **Céline Lagarrigue**, chargé d'étude à l'agence de l'eau RMC, pour avoir suivi ces travaux et avoir accepté de participer à mon jury de thèse. J'ai particulièrement apprécié ta bonne humeur, ta gentillesse et ton dynamisme qui ont su rendre les réunions de suivi de projet vraiment agréables.

Ensuite je remercie l'école doctorale de chimie de l'université Claude Bernard, Lyon 1, à laquelle j'étais inscrit pendant ma thèse et qui m'a permis de participer à des formations de qualités qui me seront forcément utiles dans un avenir proche.

Je voudrais également remercier **Claire Richard** (Directrice de recherche au CNRS de Clermont Ferrand) et **Auguste Bruchet** (Expert chimie à Suez) pour avoir participé à mes comités de suivi de thèse. Vos conseils et votre expertise m'ont été d'une aide précieuse pour le bon déroulé de mes expériences.

Evidemment je souhaite remercier chaleureusement l'ensemble des stagiaires qui ont participé au bon déroulement des travaux de ma thèse : **Charles Pelletier**, **Alexis Vandycke**, **Thomas Brzokewicz** et **Zhen Liu**. J'ai été honoré d'être votre encadrant de stage, de vous voir évoluer et réussir avec brio vos soutenances de stage. Je vous souhaite la meilleure réussite professionnelle possible.

Je remercie également l'ensemble des participants du projet Micropolis-procédés et plus particulièrement nos partenaires de Suez. Un grand merci à **Ywann Penru** (Ingénieur de recherche à Suez) pour m'avoir aidé à mieux comprendre les mécanismes de transfert de l'ozone et surtout d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Je tiens à remercier également **Mar Esperanza** et **Amélie Guillon** pour avoir réalisé l'analyse des hormones et plus particulièrement Amélie pour m'avoir bien guidé dans les rues de Singapour ! Je souhaiterais également adresser de chaleureux remerciements au personnel de la station des Bouillides pour nous avoir toujours bien accueilli.

Je voudrais adresser un remerciement particulier à **Philippe Bados**, ancien assistant ingénieur de l'équipe LAMA à Irstea. J'ai été honoré de pouvoir travailler à tes cotés et tu as grandement contribué à la réussite de cette thèse. Ce fut un réel plaisir de pouvoir échanger avec quelqu'un d'aussi passionné et compétent que toi. Tu rends la chimie analytique tellement facile d'accès.

Je voudrais également remercier tout particulièrement **Martial Ferreol**, statisticien au Laboratoire d'Hydroécologie Quantitative d'Irstea, pour tout le temps passé à m'aider pour l'analyse statistique de

certaines de mes résultats de thèse. Merci pour toute ton aide précieuse, pour tout le temps que tu m'as accordé et pour ta gentillesse.

Evidemment je souhaiterai remercier les équipes de recherche d'Irstea qui m'ont accueilli durant ces 3 années de thèse. Tout d'abord je souhaiterai remercier l'équipe **Epure** avec laquelle j'ai passé 3 ans et demi. Je commencerai par remercier **Jean-Pierre** qui assure avec brio le rôle de chef d'équipe. J'ai toujours apprécié échanger avec toi, tu es quelqu'un de passionnant et de tellement compétent. Ensuite je remercie **Sylvie** pour sa franchise, ses conseils et sa bonne humeur. C'était un plaisir d'avoir partagé quelques temps ton bureau lorsque j'étais stagiaire et surtout j'ai apprécié nos discussions en allant à la gare. Ensuite, je voudrais remercier l'équipe technique et surtout **Clément** qui a toujours réussi à trouver des idées parfaites pour réaliser mes expérimentations loufoques. En tout cas j'ai réellement apprécié travailler avec toi et surtout ta franchise, ton humour et ta sympathie. Je remercie aussi **Jérémie** pour m'avoir aidé dans le design des réacteurs batch. C'est vraiment agréable de travailler avec toi, tu as toujours le sourire et le mot pour rire. Je remercie également les autres techniciens : « Monsieur » **Olivier**, tu es un type génial que j'apprécie vraiment ; **Vincent** et son magnifique accent franc-comtois ; et enfin **Claire** et ses délicieux gâteaux au chocolat, on a passé de super moment tous les deux, j'espère qu'on gardera le contact. Je voudrais également remercier le reste de l'équipe : **Roger** l'espagnol... euh le catalan pour avoir partagé de super moment avec lui ; **Vivien** pour ces discussions matinales que j'ai toujours énormément appréciées ; **Tamas** pour avoir toujours été partant pour des excursions sportives ; **Paul** pour son humour et notre séjour à Lisbonne ; **Maxime** pour m'avoir montré les « bons » côtés de la fin de thèse lorsque j'étais en stage ; **Boram** pour sa bonne humeur quotidienne, sa gentillesse et surtout notre jurassic park ; **Marie-Amélie** pour ta gentillesse, nos discussions que j'ai toujours apprécié et surtout pour ta franchise, reste comme tu es ; **Nico** pour ton humour et ta bonne humeur, tu es un chercheur formidable ; **Jean-Marc** pour avoir partagé avec toi ce séjour à Poitiers, tu es une personne que j'apprécie vraiment ; **Pascal** pour ta bonne humeur, ton humour et puis parce que tu es Drômois ; **Guillermo** pour m'avoir fait partagé tes expériences et pour ta gentillesse ; **Yohan** pour avoir partagé de chouette moment avec toi pour nos fins de thèse ; **Catherine** pour tous nos échanges sur le projet ZRV ; **Sara** pour tes discussions lors des repas et ta gentillesse ; **Laurie** pour ta gentillesse et ton humour, **Ania** pour ton rire mythique et ta bonne humeur et enfin **Stéphanie** pour nos discussions en allant à la gare.

Ensuite je voudrais remercier l'équipe du LAMA qui m'a toujours chaleureusement accueilli. Mes premiers remerciements iront vers **Myriam, Amandine et Lysianne**, le trio de choc qui m'a laissé un super cadeau de fin de thèse. Vous avez toujours été parfaites avec moi et mes nombreux échantillons ! Vous allez me manquer ! Ensuite je tiens à remercier particulièrement **Alexis** avec qui j'ai partagé l'aventure de la thèse du début jusqu'à la fin. Un grand merci à **Matthieu** pour s'être autant intéressé à

ma thèse, j'ai toujours adoré échanger avec toi. Je remercie également le reste de l'équipe pour les bons moments passés en votre compagnie : **Josselin** et cette chambre inoubliablement partagée à Marguerittes, **Eva, Marie, Aurélie, Corinne, Fabienne, Sébastien, Loic, Aziz, Céline, etc...**

Je voudrais également remercier l'ensemble des stagiaires que j'ai rencontré au cours de ces 3 années et avec qui on a passé de super moment : **Sylvain (tinou), Lise, Claire, Antoine, Ania, Jérôme, Milena, Elena, Brice, Marianne, Olivier, Mathieu, William, Valentin, Géro ...**

Je voudrais remercier évidemment mes collègues de bureau avec tout d'abord **Rémi** qui m'a accompagné pendant ces 3 ans. On a passé de très bon moment tous les deux et tu as toujours su conserver la bonne humeur dans notre bureau. Ensuite **Sandrine** qui nous a rejoints dans le bureau que lors de mes derniers mois malheureusement. Ton sourire, ta gaité, ta bonne humeur et tes photos de ragondins ont égayé ce bureau de mec. Et surtout tu as toujours été la première à proposer d'aller boire un verre après le boulot ! Enfin je ne peux oublier **Bastien**, dommage que nous n'ayons pas débuté notre thèse en même temps pour partager cette aventure ensemble. Tu es quelqu'un d'authentique, de sincère, avec qui on rigole toujours (oui je l'avoue) et je pense qu'on partage la même vision sur un bon nombre de choses ! Bon même si tu es tout cassé, tu as été l'une de mes plus belles rencontres et j'espère vraiment qu'on gardera le contact !

Je souhaiterai également remercier l'association **escapade** qui permet aux personnels d'Irstea de pratiquer une activité sportive pendant la pause-déjeuner. J'ai pu faire de très belle rencontre et partager ma passion du volley et du basket avec des collègues. Ma première pensée ira forcément vers **Valentin** qui a débuté sa thèse en même temps que moi et qui a été mon partenaire de sport jusqu'au bout ! J'espère qu'Irstea conservera son double titre au volleyball lors du tournoi inter-labo après notre départ ! Ensuite je souhaite remercier toutes les personnes que j'ai pu croiser, permanent, vacataire ou stagiaire : **Maxime, Anne-Laure, Jean-Philippe, François, Grégoire, Raphaël, Delphine, Laura, Thierry, Sheng, Emeline, Marine, Sarah, Ludovic, Tristan, Marko etc ...**

Je remercie également les membres des autres équipes Irstea que j'ai pu côtoyer au cours de ce doctorat. Tout d'abord **Pascal Boistard** et **Marc Neyra** pour m'avoir permis de faire ma thèse au sein d'Irstea. Ensuite je remercie **Valérie, Vanessa, Claire, Adeline, Marion, etc ...**

Enfin j'aimerais associer ma famille et mes amis pour m'avoir soutenu tout au long de ce périple. Un grand merci à mes amis pour avoir su me changer les idées lors des périodes de doutes. Je tiens à remercier en particulier **Arnaud** pour avoir vécu et partagé ensemble ces 3 années (insane) de thèse même si tu étais à Rennes de ton côté. Un merci particulier à **Pamina** (parce qu'elle y tenait) pour m'avoir tenu au courant de toutes tes histoires pendant mon doctorat. Je ne peux éviter de remercier les membres des clubs de volleyball de Villefranche sur Saône (VBVB) et d'Annonay (VBA) qui m'ont

permis de me vider l'esprit chaque semaine et surtout de passer de super moment en votre compagnie. Un merci particulier à **Steeve, Charles, Fabrice, Fabien, Seb, François et Alexis** pour avoir bien chargé mes étés avec des tournois lors de mon passage au VBVB. Egalement un merci particulier à **Jéjé** et **Océ** (merci pour ta relecture du manuscrit !) qui sont devenus des amis proches, mais également à **Gauthier, Guillaume, Sihem, Mick, Vincent, David, Hervé, Bernard, Maud, Lulu, Oliv** pour m'avoir accueilli aussi vite au sein du VBA et partager avec moi la passion du Volley. Je remercie également **mes parents**, mon frère **Benjamin** et ma sœur **Emilie** pour leurs soutiens et encouragements. Enfin le plus grand des remerciements ira à **Marion** pour ta présence, ton soutien et ta joie de vivre au quotidien. Tu as été mon rayon de soleil au cours de ces 3 années et tu le resteras pour les années à venir.

Je ne remercierai jamais assez toutes ces personnes pour ces trois belles années !

Baptiste

Résumé

Dans le cadre de l'application de la directive cadre sur l'eau, la liste des substances « prioritaires » a été révisée et une nouvelle liste dite « de vigilance » a été récemment proposée pour des substances dont les connaissances sur l'exposition et la dangerosité sont à documenter. Or, les stations de traitement des eaux usées (STEU) domestiques actuelles, majoritairement des procédés secondaires biologiques, n'ont pas été conçues pour éliminer les micropolluants. Si elles en éliminent une grande partie, de nombreux micropolluants organiques (pesticides, composés pharmaceutiques, hormones, etc.) sont encore présents dans les eaux traitées.

Certains procédés de traitement complémentaires (ou tertiaires) intensifs ou extensifs ont récemment été étudiés de façon à déterminer leur capacité à éliminer des micropolluants considérés comme réfractaires au traitement biologique (peu biodégradable ou faiblement sorbables sur les MES) et/ou présents en fortes concentrations dans les eaux usées brutes. Ainsi, l'oxydation par l'ozone ou par le peroxyde d'hydrogène, et l'adsorption sur charbon actif présentent des rendements supérieurs à 70% pour la majorité des pesticides et des pharmaceutiques étudiés. Concernant les procédés extensifs, de récentes études suggèrent que le rayonnement solaire pénétrant dans une colonne d'eau (ex. zone de rejet végétalisée, ZRV de type bassin) permettrait d'éliminer partiellement certains micropolluants par photodégradation (diclofénac, kétoprofène, etc.).

L'objectif général de ce travail de doctorat était d'améliorer la compréhension des processus d'élimination des micropolluants organiques quantifiés en sortie de traitement secondaire par deux procédés de traitement complémentaire prometteurs : la photodégradation dans une ZRV de type bassin et l'oxydation à l'ozone mis en œuvre par une tour d'ozonation sur une STEU réelle.

Nous avons développé une méthodologie commune qui a été appliquée à l'étude de ces deux processus pour une sélection de 63 micropolluants réfractaires au traitement secondaire. La première étape a consisté à réaliser un état de l'art sur les études cinétiques disponibles dans la littérature. Deux bases de données ont ainsi été créées pour documenter les constantes cinétiques et rendements d'élimination pour 12 micropolluants. Ce travail a permis d'avoir une vision critique sur ces données issues de la littérature, notamment en ce qui concerne le réalisme des expérimentations vis-à-vis du traitement complémentaire d'eaux usées traitées.

Lors de la deuxième étape, des études à l'échelle pilote ont été menées afin d'améliorer les connaissances sur les mécanismes d'élimination par oxydation par voie directe (photons ou O_3) ou bien par voie indirecte (OH^\bullet). Ainsi, la voie de dégradation majeure (directe ou indirecte) a été déterminée pour les micropolluants étudiés. L'influence de certains paramètres physico-chimiques de l'effluent (nitrates, nitrites, MES, MOD) a également été abordée. Deux modèles numériques permettant de simuler l'élimination des micropolluants par photodégradation ou oxydation à l'ozone, respectivement, ont été développés et calés à partir des résultats obtenus.

Dans la troisième étape, nous avons évalué les performances d'élimination des micropolluants à l'échelle des procédés de traitement complémentaire. Les constantes cinétiques mesurées expérimentalement ont permis de classer en 3 groupe (rapide, intermédiaire et lent) 47 micropolluants selon leur cinétique de dégradation par oxydation à l'ozone et, d'autre part, 42 micropolluants selon leur cinétique de photodégradation. Enfin des prévisions effectuées avec les deux modèles ont été comparées avec les mesures sur site. Ces résultats ont confirmé leur utilisation possible comme outil d'aide à la prédiction du comportement des micropolluants en traitement complémentaire.

Mots clés : Photodégradation, oxydation à l'ozone, micropolluants, modélisation, traitement des eaux usées

Abstract

In the context of the implementation of the Water Framework Directive, the list of "priority" substances has been revised and a new list called "vigilance" was recently proposed for substances whose knowledge on exposure and dangerousness need to be document. However, current domestic wastewater treatment plants (WWTP), mostly secondary biological processes, were not designed to eliminate micropollutants. If WWTP eliminate the most part, many organic micropollutants (pesticides, pharmaceuticals, hormones, etc.) are still present in the treated water.

Some tertiary treatment processes (or complementary) intensive or extensive recently been studied to determine their ability to remove micropollutants considered refractory to biological treatment (low biodegradable or low sorption on total suspended solids (TSS)) and / or present strong concentrations in raw water. Thus, oxidation by ozone or hydrogen peroxide, and the activated carbon adsorption have removal efficiencies higher than 70% for the majority of pesticides and pharmaceuticals. On extensive processes, recent studies suggest that solar radiation penetrating the water column (eg. soil-based constructed wetlands with basin) would partially eliminate some micropollutant with significant photodegradability (diclofenac, ketoprofen, etc.).

The general objective of this PhD was to improve the understanding of the removal process of organic micropollutants quantified at the output of secondary treatment by two promising complementary treatment processes: photodegradation in a basin of soil-based constructed wetlands and oxidation by ozone implemented by an ozonation tower on real WWTP.

We have developed a common methodology that has been applied to the study of these processes for a selection of 63 micropollutants refractory to secondary treatment. The first step was to achieve a state of the art on kinetic studies in the literature. Two databases were created to document the kinetic constants and removal efficiencies for 12 micropollutants. This work allowed to have a critical view on the data from the literature, especially regarding the realism of the experiments for complementary treatment of treated wastewater.

In the second step, studies on pilot scale have been carried out to improve knowledge about the oxidative removal mechanisms by direct (O_3 or photons) or indirect pathway (OH^\bullet). Thus, the major contribution of degradation (direct or indirect) was determined for all micropollutants studied and the influence of specific physicochemical parameters of the effluent (nitrates, nitrites, TSS, DOM, etc.) was discussed. Two numerical models for simulating the removal of micropollutants by photodegradation or ozone oxidation have been developed and calibrated from the results.

In the third step, we evaluated the removal performance of the micropollutants in the complementary treatment processes. The experimentally measured kinetic constants were used to classify in 3 groups (fast, medium and low) 47 micropollutants according to their kinetics of degradation by oxidation with ozone and, secondly, 42 micropollutants according to their photodegradation kinetics. Finally, predictions made with both models and were compared with measurements in real scale. These results confirmed their possible use as a tool to help to predict the behavior of complementary micropolluants treatment.

Keywords: Photodegradation, ozone oxidation, micropollutants, modelling, wastewater treatment

Table des matières

Introduction générale

1. Contexte et enjeux	2
2. Objectifs de thèse	7

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1. La photodégradation	12
1.1. Principe	12
1.1.1. Photolyse directe	13
1.1.1.1. Définition	13
1.1.1.2. Taux d'absorption de la lumière	14
1.1.1.3. Rendement quantique	14
1.1.2. Photolyse indirecte	17
1.1.2.1. Définition	17
1.1.2.2. Etat triplet excité de la matière organique $^3\text{MOD}^*$	18
1.1.2.3. Radical hydroxyle (OH^\bullet)	19
1.1.2.4. Radical carbonate ($\text{CO}_3^{\bullet-}$)	20
1.1.2.5. Oxygène singulet ($^1\text{O}_2$)	21
1.2. Rôle de la photodégradation des micropolluants en ZRV-bassin	21
1.2.1. Place de la photodégradation en ZRV-bassin	21
1.2.2. Aspects cinétiques et limites	24
1.3. Rayonnement lumineux	49
1.3.1. Différentes natures du rayonnement lumineux	49
1.3.1.1. Rayonnement solaire	49
1.3.1.2. Rayonnement simulé	50
1.3.2. Variation de l'intensité lumineuse en condition réelle	51
1.3.2.1. Perturbation du rayonnement solaire reçu au sol	51
1.3.2.2. Perturbation du rayonnement solaire dans la colonne d'eau	52
1.4. Modélisation	53
1.4.1. Photodégradation directe	53
1.4.2. Photodégradation Indirecte	54
2. Ozonation	59
2.1. Principe	59
2.1.2. Propriétés de l'ozone	59
2.1.2. Ozonation par voie directe	60

2.1.2.1. Définition.....	60
2.1.2.2. Réactivité avec les composés organiques.....	61
2.1.2.3. Réactivité avec les composés inorganiques.....	64
2.1.3. Ozonation par voie indirecte.....	66
2.1.3.1. Définition.....	66
2.1.3.2. Réactivité des radicaux hydroxyles.....	68
2.1.3.3. Consommation des radicaux hydroxyles avec les espèces chimiques présentes dans un effluent de STEU.....	68
2.2. Dégradation des micropolluants par ozonation.....	69
2.3. Doses d’ozone à appliquer.....	86
2.4. Modélisation de l’ozonation.....	87
2.4.1. Transfert de l’ozone phase gazeuse/liquide.....	87
2.4.2. Décomposition de l’ozone dans l’effluent.....	90
2.4.3. Elimination des micropolluants.....	92

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

1. Présentation de la démarche.....	96
2. Présentation des sites d’étude.....	96
2.1. ZRV bassin à Marguerittes (30) pour l’étude de la photodégradation.....	96
2.2. Tour d’ozonation à la station des Bouillides à Sophia Antipolis (06).....	98
3. Expérimentations en réacteurs fermés dopés en micropolluants.....	101
3.1. Photodégradation.....	101
3.1.1. Photoréacteurs immergés sur site.....	101
3.1.1.1. Stratégie d’exposition.....	101
3.1.1.2. Détermination de l’intensité lumineuse.....	103
□ Le pyranomètre.....	103
□ Le spectroradiomètre.....	104
3.1.2. Exposition en laboratoire, en conditions contrôlées.....	104
3.2. Oxydation à l’ozone.....	106
3.2.1. Expériences préliminaires.....	106
3.2.2. Détermination des constantes cinétiques d’oxydation directes et indirectes à l’échelle d’un pilote 108	
3.2.3. Bilan des concentrations en entrée et en sortie de la tour d’ozonation.....	109
3.2.4. Détermination des concentrations en ozone gazeux ou dissous.....	109
4. Les micropolluants sélectionnés et les méthodes de dopage.....	111
4.1. Les 63 micropolluants étudiés.....	111

4.2.	Dopage en micropolluants des réacteurs	116
5.	De l'échantillonnage à l'analyse.....	117
5.1.	Prélèvements et acheminements des échantillons	117
5.2.	Analyse des paramètres majeurs.....	118
5.3.	Analyse des micropolluants et des produits de dégradation.....	119
5.3.1.	Une analyse ciblée des micropolluants parents	119
5.3.2.	Une stratégie combinée d'analyse ciblée et non ciblée des produits de dégradation ..	120
5.3.2.1.	Approche qualitative non ciblée	120
5.3.2.2.	Approche quantitative ciblée	123
5.4.	Analyse de l'acide p-Chlorobenzoïque (p-CBA)	123
6.	Traitement des données	124
6.1.	Détermination des constantes cinétiques de photodégradation et/ou temps de demi-vie....	124
6.2.	Détermination des constantes cinétiques d'ozonation.....	125
6.3.	Etude des relations entre les propriétés physico-chimiques et la photodégradation directe des micropolluants	126
Chapitre 3 : Photodégradation des micropolluants organiques sous rayonnement solaire simulé ou naturel et modélisation		
1.	Introduction	130
2.	Influence de la hauteur d'eau et de la saison sur la photodégradation	130
2.1.	Optimisation des conditions expérimentales	131
2.1.1.	Détermination de la profondeur d'eau efficace à la photodégradation.....	131
2.1.2.	Influence du couvert végétal et de la turbidité.....	133
2.1.2.1.	Couvert végétal.....	133
2.1.2.2.	Influence de la turbidité (taux de MES)	135
2.2.	Performances de photodégradation des micropolluants au sein d'un bassin de ZRV : approche expérimentale et numérique	137
2.2.1	Introduction	141
2.2.2.	Materials and methods.....	142
2.2.2.1.	Selection of the micropollutants	142
2.2.2.2.	Experimental procedures	145
2.2.2.3.	Analytical methods	148
2.2.2.4.	Statistical analyses	149
2.2.2.5.	Modeling the phototransformation of micropollutants.....	149
2.2.3.	Results and discussion	151
2.2.3.1.	Comparison of photodegradation half-life ($t_{1/2}$) in summer and winter.....	151

2.2.3.2.	Influence of water depth on half-life	154
2.2.3.3.	Modelling the photodegradation of micropollutants	156
2.2.4.	Conclusions	162
2.3.	Suivis cinétiques des témoins et des autres micropolluants	164
2.3.2.	Témoins	164
2.3.3.	Photodégradation des autres micropolluants (non présentés dans l'article)	165
2.3.4.	Produits de dégradation	167
2.3.4.1.	Analyse quantitative ciblée.....	167
2.3.4.2.	Analyse qualitative non-ciblée	171
3.	Photodégradation directe en conditions contrôlées : transposabilité avec données in situ et relation avec structure moléculaire	174
3.1.	Introduction	176
3.2.	Matériels et méthodes.....	178
3.2.1.	Sélection des micropolluants étudiés.....	178
3.2.2.	Descriptif expérimental	180
3.2.3.	Analyses des données	181
3.2.3.1.	Détermination des constantes cinétiques.....	181
3.2.3.2.	Analyses statistiques.....	182
3.2.3.3.	Comparaison des $t_{1/2}$ en laboratoire avec ceux obtenus in situ : correction des différences d'intensités lumineuses.....	183
3.3.	Résultats et discussion	184
3.3.1.	Caractéristiques du rayonnement utilisé.....	184
3.3.2.	Détermination des constantes cinétiques de photodégradation directe	184
3.3.2.1.	Contrôle de la dégradation par hydrolyse, thermolyse et des pertes par adsorption.....	184
3.3.2.2.	Etude cinétique en laboratoire de la photodégradation des micropolluants	185
3.3.3.	Comparaison des temps de demi-vie évalués en laboratoire et in situ	188
3.3.4.	Etude de la relation entre nature des micropolluants et leur photodégradabilité.....	190
3.3.4.1.	Classification des micropolluants en fonction de leurs groupements fonctionnels : obtention de 7 groupes distincts	190
3.3.4.2.	.Les groupements fonctionnels caractéristiques des 7 groupes de micropolluants	193
3.3.4.3.	Caractérisation des temps de demi-vie pour les 7 groupes de micropolluants	195
3.3.4.4.	Détermination des variables explicatives liées aux $t_{1/2}$	196
3.4.	Conclusion.....	197
4.	Conclusion partielle et perspectives	198

Chapitre 4: Oxydation chimique à l'ozone des micropolluants

1. Introduction	202
2. Etude expérimentale de l'ozonation de 47 micropolluants et modélisation mathématique associée	202
2.1. Introduction	205
2.2. Matériels and methods.....	206
2.2.1. Selection of the micropollutants studied and analytical techniques used	206
2.2.2. Presentation of WWTP with ozonation stage	209
2.2.3. Batch experiment.....	209
2.2.4. Data treatment	210
2.2.5. Simulating the ozonation of micropollutants.....	211
2.3. Results and discussion.....	215
2.3.1. Kinetic rate constants k_{O_3} et $k_{OH\cdot}$	215
2.3.2. Modeling the removal of micropollutants in the batch experiment.....	220
2.3.3. Application of the model to the full-scale ozonation stage	223
2.4. Conclusion.....	225
3. Compléments sur la modélisation de l'ozonation et discussion	226
3.1. Choix du modèle mathématique de réacteur ouvert pour la modélisation du contacteur d'ozone	226
3.1.1. Modèle 1 – Réacteur parfaitement mélangé	226
3.1.2. Modèle 2 – Réacteurs en Cascade	227
3.1.3. Modèle 3 – Réacteurs en Cascade avec Recirculation	228
3.1.4. Conséquence du choix du modèle sur la simulation des concentrations en micropolluants	231
3.2. Quelle proposition d'optimisation peut-on envisager à partir des résultats du modèle ?	232
4. Différences et similitudes de résultats lors des 2 campagnes en réacteur fermé, et discussion...	234
4.1. Composition physico-chimique de l'effluent	234
4.2. Comparaison des constantes cinétiques k_{O_3} et $k_{OH\cdot}$	236
5. Produits de dégradation mesurés au cours des expériences en batch	239
6. Conclusion partielle.....	242
Conclusions et perspectives	
Conclusions générales	246
Retombées opérationnelles	252
Perspectives de recherche.....	255

Références Bibliographiques

Annexes

Liste des figures

Figure 1: Représentation schématique de la photolyse indirecte d'un micropolluant organique (MP) en présence de matière organique dissoute. Les flèches représentées par des vagues représentent une transition non radiative (adapté de Zafiriou et al., 1984).....	18
Figure 2: Représentation schématique des mécanismes d'élimination des micropolluants organiques dans un bassin (adapté de Zhang et al., 2014).	22
Figure 3: Représentation schématique de l'action de rayons lumineux sur des molécules organiques contenues dans l'eau.....	23
Figure 4. Distribution (%) of data lines according to the information collected on photolysis kinetic parameters (half-life and kinetic rate constants) and removal efficiencies for the 13 xenobiotics studied (no data available for erythromycin).	34
Figure 5. Distribution (%) of data lines according to the recorded information on phototransformation products and chemical structure of the main phototransformation products for the 13 selected xenobiotics. See SPM3 for detailed information on the individual phototransformation products collected in the database.	46
Figure 6 : Variation de l'intensité lumineuse au cours d'une année et selon la position géographique (Goguillon, 2014).....	52
Figure 7: Mécanisme de Criegee (Gottschalk et al., 2009)	61
Figure 8: Attaque électrophile de l'ozone sur une molécule de phénol (Gottschalk et al., 2009).....	61
Figure 9: Schéma réactionnel de formation des bromates (Von Gunten, 2003b).....	65
Figure 10 : Schéma bilan des mécanismes d'ozonation par voie directe et indirecte; S=scanvenger, R: produit de la réaction, M: micropolluant (Stahlin & Hoigné, 1983).	66
Figure 11. Distribution (%) of data according to the 12 xenobiotics studied; n = 61 for pesticides and n = 355 for pharmaceuticals.....	78
Figure 12 Histograms showing the mean removal efficiency (%) of carbamazepine, clarithromycin, diclofenac, atenolol and metoprolol determined from the data in the database for different ranges of ozone dose ($\text{gO}_3 \cdot \text{gDOC}^{-1}$). The lines indicate the range of the data (min–max). The numbers on the right to the molecule names are the numbers of data points used for the creation of graph. (see full data in SPM2)	80
Figure 13 : Removal efficiencies (histogram) and k_{O_3} (square) for 12 xenobiotics: A/ From the database (ozone dose between 0.2 and 0.4 $\text{gO}_3 \cdot \text{gDOC}^{-1}$), min-max removal range, number of data available in brackets. B/ From our experiments (1 value measured with ozone dose: 0.2 $\text{gO}_3 \cdot \text{gDOC}^{-1}$), the errors bars are determined following the methods described in Choubert et al., 2012, full squares for k_{O_3} accurately measured and empty squares for the minimal estimate. The colours of the histogram represent the 3	

groups low-oxidizable (white), medium-oxidizable (light gray) and high-oxidizable (dark gray) xenobiotics.....	85
Figure 14: Localisation du site d'étude de la photodégradation à Marguerittes (30).....	97
Figure 15: Schéma de la ZRV de Marguerittes (30), le lieu d'exposition des photoréacteurs est représenté par le cercle rouge.....	97
Figure 16 : Localisation du site d'étude à la station des Bouillides de Sophia Antipolis (06).....	99
Figure 17: Filière de traitement des eaux de la STEU de Sophia Antipolis (06).....	99
Figure 18: Représentation schématique de l'étape de traitement complémentaire d'oxydation à l'ozone de la STEU de Sophia Antipolis (06).....	100
Figure 19 : Dispositif d'immersion des photoréacteurs en quartz de 500 mL à -10, -30 et -50 cm de profondeur : 3x eau déminéralisée (droite), 3x eau de ZRV (gauche).....	102
Figure 20 : Témoins en quartz recouverts d'aluminium immergés à -10 cm de profondeur.....	102
Figure 21 : Stratégie expérimentale pour étudier la photodégradation de micropolluants organiques en ZRV (campagne de juillet 2015).....	103
Figure 22 : Pyranomètre non-immmergeable (LP PYRA 03, Delta Ohm, C2AI) mesurant l'intensité lumineuse incidente.....	104
Figure 23 : Spectroradiomètre immergeable (RAMSES, TriOS Optical Sensors).....	104
Figure 24 : Irradiation du milieu réactionnel à l'aide d'un suntest Atlas®.....	106
Figure 25 : Diffusion des bulles d'ozone dans le réacteur.....	107
Figure 26 : Dispositif expérimental utilisé pour les expériences à l'échelle pilote.....	107
Figure 27 : Schéma expérimental de l'expérience d'ozone à l'échelle d'un pilote.....	108
Figure 28 : Sonde de mesure de l'ozone gazeux.....	110
Figure 29 : Pompe d'aspiration du ciel gazeux du réacteur batch (débit de 1 L/min).....	110
Figure 30 : (a) boîtier d'acquisition des données permettant une lecture en directe de la concentration en O ₃ dissous; (b) réacteur contenant la sonde de mesure de l'O ₃ dissous.....	110
Figure 31 : Dopage d'un photoréacteur.....	116
Figure 32 : Photos des étapes de la chaîne de prélèvement/conditionnement des échantillons : (a) pompage d'eau d'entrée de la ZRV ; (b) pompage d'eau d'entrée de l'ozonation; (c) bonbonne en verre servant à l'homogénéisation des prélèvements avant remplissage des réacteurs ; (d) flaconnage servant au transport des solutions pour analyse (plastique et verre) ; (e) glacières pour l'acheminement des échantillons vers le laboratoire.....	118
Figure 33 : Démarche mise en place pour l'approche qualitative non ciblée.....	122
Figure 34: Démarche mise en place pour l'approche quantitative ciblée.....	123
Figure 35 : Exemple de détermination de la constante de photodégradation k de l'atrazine.....	125
Figure 36 : Exemple de détermination de la constante d'ozonation directe k _{O₃} , cas de l'aténolol.....	126

Figure 37 : Evolution de la profondeur à laquelle 90% de l'intensité lumineuse incidente est atténuée ($z_{10\%}$ en m) au cours d'une journée de la campagne de mars et de juillet 2015 pour les rayons UVA (carré noir), UVB (rond blanc).	132
Figure 38 : Evolution des $z_{10\%}$ évaluées/estimées/calculées à midi au cours d'une semaine de la campagne de mars pour les rayons UVA (carré noir), UVB (rond blanc).	133
Figure 39 : Surface du bassin de la ZRV recouverte de lentilles d'eau durant le mois de juillet 2015 (photo Irstea) et Spectres lumineux mesurés sur la gamme de longueur d'onde de 280 à 500 nm en présence de lentille d'eau (rouge) et en absence de lentille (bleu).	134
Figure 40 : Barrière flottante permettant d'isoler une zone du bassin afin de limiter la présence de lentilles d'eau – juillet 2015 (photo Irstea).	134
Figure 41 : Evolution des $z_{10\%}$ estimées dans un réacteur ($z=1$ m) en présence de différentes concentrations en MES pour les rayons UVA (carré noir) et UVB (rond blanc.)	135
Figure 42 : Experimental strategy to study the photodegradation of organic micropollutants in secondary effluents under natural conditions (July campaign 2015). Above the graph is represented the monitoring of light intensity carried out by the pyranometer during the summer campaign.	146
Figure 43 : Schematic representation describing the modeling of the elimination of a micropollutant by direct and indirect photodegradation. The orange lightning is the direct action of UV. Red arrows represent the formation of species causing indirect photolysis, green arrows represent the uptake of these species by chemical compounds in wastewater, and blue arrows represent the direct reaction of these species with the micropollutant. R_{dir} , removal rate by direct photolysis; $R_{OH\bullet}$, removal rate by hydroxyl radicals; $R_{CO_3\bullet}$, removal rate by carbonates radicals; R_{3CDOM^*} , removal rate by triplet excited states of CDOM.	150
Figure 44 : Direct + Indirect photodegradation kinetics of diclofenac (fast-photodegradable), propranolol (medium-photodegradable) and diuron (slow-photodegradable) observed in a basin of soil-based constructed wetlands at depth of 10 (■), 30 (●), and 50 cm (▲) during the winter and summer campaign.	155
Figure 45 : Comparison between simulated values (continuous line) of direct photodegradation (orange) and direct + indirect before calibration (purple) and after calibration (blue) and the measured values (round) during the summer and winter campaigns for diclofenac (fast-photodegradable), theophylline and acebutolol (medium-photodegradable), diuron, clindamycin and atenolol (slow-photodegradable).	159
Figure 46 : Percent contributions of direct photolysis (gray), and indirect (OH^* (red), $CO_3^{*\bullet}$ (green) and $^3CDOM^*$ (blue) respectively) to the removal efficiency of the 23 micropollutants studied after 7 days in winter and summer. Stacked bars plotted based on values calculated from simulation of the model.	162

Figure 47 : Evolution de la concentration des molécules mères (vert) et des produits de dégradation associés (rouge et bleu) soumis à la photodégradation directe + indirecte (graphiques de gauche) et à la photodégradation directe (graphiques de droite) lors de la campagne d'été dans le bassin de la ZRV.	170
Figure 48: Comparaison des spectres de longueurs d'ondes compris entre 280 et 400 nm et l'intensité lumineuse correspondante à chaque longueur d'onde pour le suntest utilisé dans l'étude (bleu), le spectre solaire mesuré à Miami (USA) à midi en été et donné par le constructeur (jaune) et le spectre solaire mesuré à Marguerittes (France) à midi en été lors d'une expérience in-situ décrite dans Mathon et al., 2016a.	184
Figure 49 : Evolution de la concentration de 6 micropolluants (diclofénac, sulfaméthoxazole, diuron, sotalol, atrazine et azithromycine) au cours du temps soumis à l'exposition dans un suntest (lampe de puissance 760 W.m ⁻² avec émission > 280 nm ; [MP] ₀ = 10 µg.L ⁻¹) dans un réacteur contenant de l'eau pure. A/ Photodégradation rapide, B/ Photodégradation moyenne et C/ Photodégradation lente	186
Figure 50 : Classification des micropolluants en 7 groupes selon les distances de Bray-Curtis sur l'inventaire des groupements fonctionnels avec les critères d'agrégation de Ward.	192
Figure 51 : AFC permettant de projeter la relation entre les 7 groupes de micropolluants et leurs groupements fonctionnels constitutifs dans un espace en trois dimensions représentés par deux plans consécutifs (1ère et 2ème dimension (graphiques du haut) puis 1ère et 3ème dimension (graphiques du bas)).	194
Figure 52 : Représentation en boîtes à moustache des données de t _{1/2} « laboratoire » (jaune) et « terrain » (orange) pour les 7 groupes de micropolluants.	195
Figure 53 : Schematic representation describing the modeling of the elimination of pollutant (micropollutants, nitrites and bromides) by direct and indirect ozonation. [P] = Concentrations pollutants (micropollutants, NO ₂ ⁻ , Br ⁻) in the dissolved phase of the influent at the initial time (0) and t. Q _{water} = is the feed flow by the effluent of the reactor (L.s ⁻¹). k _{O₃} and k _{OH•} = the kinetic rate constants between the micropollutant and ozone and OH radicals (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹) and R _{ct} the ratio defined by the equation 29. [O ₃] and [OH•] = the concentration of ozone dissolved and OH radicals in water (mg.L ⁻¹). [O ₃] _{gas_in} , Q _{gas_in} , and [O ₃] _{gas_out} , Q _{gas_out} = Concentrations and flows of the gas at the input and output of the reactor. X _{O₃} and X _{OH•} = the coefficients of distribution of ozone and hydroxyl radicals with the pollutant.	212
Figure 54 : Evolution over time of the concentration of carbamazepine (high-oxidizable), metoprolol (medium-oxidizable), simazine (low-oxidizable) in batch reactors in the presence of direct ozonation (white circles) and the direct + indirect (black circles).....	215
Figure 55: Comparison of the evolution of the measured and the simulated removal efficiency according to exposure time for 3 micropollutants carbamazepine, metoprolol and simazine (Parameters presented in Table 35).....	220

Figure 56 : Représentation mathématique du contacteur d’ozone par le modèle 1 (Réacteur parfaitement mélangé)	227
Figure 57 : Concentration en ozone simulée par le modèle 1 en sortie du contacteur de la station de Sophia-Antipolis : phase gazeuse (trait continu gris) et phase liquide (trait continu noir). Point gris pour la concentration en ozone gazeux mesurée en sortie du contacteur. Point noir pour la concentration en phase liquide	227
Figure 58 : Représentation mathématique du contacteur d’ozone par le modèle 3 (Réacteurs en Cascade avec Recirculation)	228
Figure 59 : Concentrations en ozone au sein du contacteur de la station de Sophia-Antipolis à l’aide du modèle 3, en phase gazeuse (à gauche) et en phase liquide (à droite). Trait continu pour les valeurs simulées dans les 6 réacteurs successifs, et point (■) pour les valeurs mesurées en sortie.....	230
Figure 60: Evolution de la concentration des molécules mères (vert) et des produits de dégradation associés (rouge et bleu) soumis à l’oxydation à l’ozone par la voie directe (graphiques de gauche) et directe + indirecte (graphiques de droite) lors des campagnes expérimentales Batch 1 et 2 dans les réacteurs fermés.	241
Figure 61 : Démarche permettant de reconstituer les spectres lumineux à 10 cm de profondeur lorsqu'aucune mesure n'est disponible avec le spectroradiomètre	302
Figure 62 : Comparaison de l’évolution de la concentration en ozone gazeux (gauche) et ozone dissous (droite) au cours du temps entre les valeurs observés expérimentalement dans l’effluent (noir) et les données simulées avec le modèle après calage des paramètres k_{La} et k_d (gris).....	329

Liste des tableaux

Tableau 1: Rendements quantiques disponibles pour les micropolluants sélectionnés dans cette étude (molécules dont la détermination a été réalisée en utilisant un rayonnement solaire en gras, et avec des rayons UV englobant la gamme 280-400 nm en souligné)	16
Table 2 : Physical and chemical properties and concentration range in secondary effluent from nitrifying activated sludge plants of the 13 xenobiotics targeted.	31
Table 3 : Compilation of half-life time $t_{1/2}$ found in literature and used to create the table 4.....	37
Table 4 : Classification of the 13 xenobiotics according to their half-lives ($t_{1/2}$) for direct and indirect photodegradation ($t_{1/2}$ mean [Min - Max] (number of data)). See SPM2 for individual photodegradation half-life documented in the database.	43
Tableau 5: Constantes cinétiques de réaction des micropolluants avec les espèces responsables de la photolyse indirecte ($k_{p,OH}$, k_{p,CO_3} , $k_{p,CDOM}$).....	58
Tableau 6: Compilation de quelques propriétés physico-chimiques de l'ozone	59
Tableau 7 : Potentiel standard d'oxydo-réduction de quelques espèces (Lin & Yeh, 1993).....	60
Tableau 8 : Constante d'oxydation à l'ozone (k_{O_3}) de plusieurs fonctions chimiques présentes dans les micropolluants étudiés (d'après Gottschalk et al., 2009).....	62
Tableau 9 : Constantes cinétiques de réaction de l'ozone (k_{O_3}) et des radicaux hydroxyles (k_{OH^\bullet}) pour les micropolluants étudiés (classées par k_{O_3} croissant)	63
Tableau 10 : Réactivité d'une sélection de composés inorganiques avec l'ozone (d'après Gottschalk et al., 2009)	65
Tableau 11 : Oxydabilité des composés organiques par les radicaux hydroxyles (d'après Mertz & Waters, 1949)	68
Table 12. Physico-chemical properties of the 12 xenobiotics studied.....	74
Table 13 : Direct kinetic rate constant (k_{O_3}) and kinetic rate constant with OH radicals (k_{OH}) determined for the 12 xenobiotics (literature and experimental results from this study). Micropollutants were classified in white, light gray and dark gray according to respectively low, medium and high-oxidizable. NIA = no information available. (See SPM1 for literature data references or SPM2 for full data)	83
Tableau 14 : Constantes adimensionnelles C_1 et C_2 (Laplanche et al., 1991) (Roustan et al., 1977)....	88
Tableau 15 : Synthèse bibliographique sur la concentration à saturation en ozone dans l'interface $[O_3]^*$. 89	
Tableau 16 : Equations empiriques pour calculer la constante de décomposition de premier ordre k_d	91
Tableau 17 : Liste des 63 micropolluants sélectionnés et leurs principales caractéristiques physicochimiques, la disponibilité d'un résultat analytique dans les expériences de photodégradation et d'ozonation est représentée par ✓, l'absence de résultat par ✗.....	113
Tableau 18 : Liste des méthodes d'analyses utilisées	119

Tableau 19 : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'acide p-CBA	124
Tableau 20 : Bilan des liaisons covalentes et groupements fonctionnels sensibles et réfractaires à la photodégradation (Hammami, 2008) et énergie de dissociation de ces liaisons (Blanksby & Ellison, 2003) considérée dans nos modèles de régression linéaire multiple.	127
Tableau 21 : Composition physico-chimique de l'eau du bassin étudié au cours de la campagne de mars et de juillet 2015.....	136
Tableau 22 : Composition physico-chimique de l'eau des ballons en quartz de 500 mL au cours de la campagne de mars 2015.....	136
Table 23 : Physical and chemical properties of the 23 targeted micropollutants.	144
Table 24 : Physico-chemical composition of water used in photoreactors for winter and summer campaigns	147
Table 25 : Classification of the 23 micropollutants according to their experimental half-lives ($t_{1/2}$) after “direct” and “indirect + direct” photodegradation at 10 cm during the winter and summer campaigns and comparison with literature data (laboratory) (Mathon et al., 2016).....	153
Table 26 : Set of parameters for the photodegradation model, including that characterize reactions with compounds responsible for indirect photodegradation ($k_{p,OH}$, k_{p,CO_3} , $k_{p,CDOM}$) and quantum yields that characterize direct photodegradation kinetic rate. Data in gray were determined with our experimental data (on photoreactor with deionized water) by estimation with the model.....	157
Tableau 27: Variation de concentration (en %) observée dans les ballons témoins (remplis d'eau pure ou d'eau de bassin ; recouvert de papier d'aluminium) après 14 jours d'exposition en juillet dans le bassin de la ZRV à 10 cm de profondeur. Les variations en rouges dépassent le seuil de 30 % fixé.	164
Tableau 28 : Bilan des temps de demi-vie des 21 micropolluants obtenus par photodégradation directe et indirecte lors de la campagne de mars (hiver) et de juillet (été) et classification selon leurs temps de demi-vie (rapide en bleu, moyenne en vert et lente en orange).	167
Tableau 29 : Produits de dégradation identifiés avec la méthode « suspected-target screening » lors de la campagne d'été pour les ballons contenant de l'eau pure (voie directe) et de l'eau de ZRV (voie directe + indirecte) exposés à l'obscurité pendant 8 jours et exposés dans le bassin de la ZRV à l'instant initial de la campagne et après 8 jours d'exposition. Les produits de dégradation sont représentés par leur abréviation ainsi que leur SMILES. Les produits de photodégradation sont en gras.	173
Tableau 30 : Liste des 36 micropolluants sélectionnés et leurs principales caractéristiques physicochimiques.	179
Tableau 31 : Bilan des constantes cinétiques k déterminées lors de l'expérience dans un réacteur contenant de l'eau pure placée dans un suntest ainsi que les $t_{1/2}$ associés (lampe de puissance 760 W.m^{-2} avec émission $> 280 \text{ nm}$; $[\text{MP}]_0 = 10 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$). Le nombre de données permettant de calculer la constante cinétique k	

est donné ainsi que la classification du micropolluant associée (groupe rapide ($t_{1/2} < 3,1h$), intermédiaire ($3,1h < t_{1/2} < 65h$) et lent ($t_{1/2} > 65h$).....	187
Tableau 32 : Bilan des temps de demi-vie par photodégradation directe des 36 micropolluants obtenus en laboratoire et dans un bassin de ZRV (terrain en mars et juillet 2015). Les temps de demi-vie calculés à partir de l'approche détaillée dans la partie 2.3.3 sont également donnés à partir de la campagne d'été et d'hiver. Les micropolluants sont classés selon leurs temps de demi-vie croissants (groupe rapide en bleu, moyen en vert et lent en orange). P.I. = Pas d'information disponible.....	190
Table 33 : Physical and chemical properties and the analytical method used with the limit of quantification (LoQ) associated for the 47 micropollutants studied.....	208
Table 34 : Operational conditions of the batch reactor and the ozonation process	209
Table 35 : Kinetic rate constants between the micropollutant and ozone (k_{O_3}) and $OH\bullet$ radicals ($k_{OH\bullet}$) for the 3 groups low-oxidizable, medium-oxidizable and high-oxidizable and for nitrite ions, bromide and bicarbonates. The contribution of direct and indirect pathways to the degradation of micropollutants (f_{O_3} , $f_{OH\bullet}$ as defined section 2.4). The range of removal efficiencies R observed during the three campaigns. - = no information available.	217
Table 36 : Distribution coefficients X_{O_3} and $X_{OH\bullet}$ calibrated from batch experiments for low-oxidizable micropollutants (left), medium-oxidizable (middle) and high-oxidizable (right).....	222
Table 37 : Calibrated distribution coefficient X_{O_3} and $X_{OH\bullet}$ in the simulations, and simulated vs. measured removal efficiencies and concentrations for 4 micropollutants (imidacloprid, fenofibric acid, metronidazole and ketoprofen) of the low-oxidizable group.....	223
Tableau 38 : Rendements d'oxydation de 4 micropolluants (imidaclopride, acide fénofibrique, métronidazole et kétoprofène), et coefficients de distribution X_{O_3} et $X_{OH\bullet}$ utilisés lors des simulations des modèles 2 et 3.	231
Tableau 39 : Résultats de simulation (concentration en ozone en sortie, concentration en imidaclopride en sortie du contacteur) obtenues avec le modèle 2 lors des changements des conditions de fonctionnement du procédé d'ozonation de ± 30 et ± 50 %.	232
Tableau 40 : Composition physico-chimique de l'effluent des campagnes de janvier (Batch 1) et juin 2015 (Batch 2)	235
Tableau 41 : Comparaison des constantes cinétiques de réaction des micropolluants avec l'ozone (k_{O_3}) et avec les radicaux hydroxyles ($k_{OH\bullet}$) déterminées lors de la campagne de janvier (batch 1) et de juin (batch 2) pour les groupes « low-oxidizable », « medium-oxidizable » et « high-oxidizable ». P.I. = Pas d'Information.....	237
Tableau 42 : Récapitulatif des voies d'élimination majoritaires (✓) et de la classification des 63 micropolluants selon leur efficacité d'élimination face à la photodégradation et à l'oxydation à l'ozone en 3 groupes : dégradation rapide (++) ; $t_{1/2} < 1 j$ ou $k_{O_3} > 10^5 L.mol^{-1}.s^{-1}$, intermédiaire (+ ; $1 j < t_{1/2} < 7 j$	

ou $10^3 < k_{O_3} < 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et lente (- ; $t_{1/2} > 7 \text{ j}$ ou $k_{O_3} < 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). * liste de vigilance des polluants émergents (directive 2015/495/UE) ; ** liste des substances prioritaires (directive 2013/39/UE.) 250

Tableau 43 : Bilan des paramètres favorisant ou au contraire inhibant les mécanismes d'élimination des micropolluants par voie directe ou indirecte dans les traitements tertiaires par photodégradation naturelle ou oxydation à l'ozone. Les paramètres sont hiérarchisés du plus influent au moins influent.	253
Tableau 44 : Formules de calculs de la luminosité absorbée par NO_3^- , NO_2^- et CDOM.....	303
Tableau 45 : Bilan des paramètres Φ , k_{OH} , k_{p,CO_3} et $k_{p,CDOM}$ nécessaires aux calculs des constantes cinétiques de réaction des micropolluants. Les valeurs en noirs sont issues de la littérature et les valeurs en rouges sont issues des hypothèses formulées dans la partie 2.....	306
Tableau 46 : Paramètres majeurs caractéristiques de l'effluent étudié ainsi que l'évolution de ces paramètres après 0, 5, 10 et 15 minutes d'application d'ozone.	323
Tableau 47 : Evolution de la concentration des 12 micropolluants sélectionnés après 15 minutes d'agitation dans le réacteur en verre contenant 30 L d'effluent de sortie de traitement secondaire.	324

Liste des abréviations

ADEME :	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AE RMC :	Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse
AFC :	Analyse Factorielles des Correspondances
AMPERES :	Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles
ARMISTIQU :	Amélioration de la Réduction des Micropolluants dans les Stations de traitement des eaux usées domestiques
CDOM :	Chromophoric Dissolved Organic Matter
COD :	Carbone Organique Dissous (DOC en anglais)
COT :	Carbone Organique Total (TOC en anglais)
DCA :	3,4-dichloroaniline
DCE :	Directive Cadre sur l'Eau
DCO :	Demande Chimique en Oxygène (COD en anglais)
DEA :	Déséthylatrazine
DIA :	Désisopropylatrazine
ECHIBIOTEB :	Outils innovants d'Échantillonnage, d'analyses CHimiques et BIologiques pour le suivi de Traitements avancés des Eaux usées et des Boues
EH :	Equivalent-Habitant
EINECS :	European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
EPNAC :	Evaluation des Procédés Nouveaux d'Assainissement des petites et moyennes Collectivités
GWRC :	Global Water Research Coalition
HAP :	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HS :	Humic Substance
INERIS :	Institut National de l'Environnement industriel et des RISques
IOD :	Instantaneous Ozone Demand
IR :	InfraRouge
IRSTEA :	Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture
Kow :	Coefficient de partage octanol-eau
LAMA:	LABoratoire de chimie des Milieux Aquatiques
LQ:	Limite de Quantification

LD :	Limite de Détection
MES:	Matières En Suspension (TSS en anglais)
MOD:	Matière Organique Dissoute (DOM en anglais)
NEPTUNE:	New sustainable concepts and processes for optimization and upgrading municipal wastewater and sludge treatment
NQE :	Norme de Qualité Environnementale (EQS en anglais)
OPUR :	Observatoire des Polluants URbains en Ile-de-France
PCB :	PolyChloroBiphényle
PhAC :	Pharmaceutically Active Compounds
pKa :	Constante d'acidité
PNEC :	Predicted No Effect Concentration
POA :	Procédé d'Oxydation Avancée
R :	Rendement d'élimination
REACH :	enRegistrement, Evaluation, Autorisation et Restriction des produits Chimiques
RCS :	Réseau de Contrôle et de Surveillance
SMILES :	Simplified Molecular Input Line Entry Specification
SPE :	Extraction sur phase solide
STEU :	Station de Traitement des Eaux Usées
SUVA :	Specific Ultra-Violet Absorption
$t_{1/2}$:	Temps de demi-vie
TR :	Temps de Rétention
UE :	Union Européenne
UV :	UltraViolet
WWTP :	Waste Water Treatment Plant
ZRV :	Zone de Rejet Végétalisée
Φ :	Rendement quantique

Introduction générale

1. Contexte et enjeux

Depuis plusieurs décennies l'impact de l'Homme sur son environnement est grandissant et les scientifiques s'intéressent forcément à ces effets et à leurs causes. De nombreux investissements sont mis en place pour améliorer l'exploitation des réseaux de l'eau et développer de nouvelles technologies de traitement des eaux et des déchets. Cependant, l'important essor démographique que connaît actuellement notre planète s'accompagne d'une explosion de la consommation en eau et d'une dégradation de sa qualité. Ainsi, il existe des problèmes d'eau d'un point de vue quantitatif, par les différences d'accès à l'eau entre chaque région du globe ou bien par une mauvaise gestion des ressources en eau (gaspillage des eaux domestiques, fuites dans les réseaux ou lors de l'irrigation, etc.). Dans cette thèse, nous nous intéressons aux problèmes liés à l'aspect qualitatif. L'augmentation de la population s'accompagne forcément d'une augmentation des rejets d'eaux usées et une mauvaise gestion de ces eaux peut entraîner la dégradation des écosystèmes et rendre les ressources en eau inexploitable ou à un coût trop important.

La dégradation des écosystèmes peut être accentuée par la présence de substances chimiques dans les eaux usées provenant principalement des activités anthropiques. Chaque année, des substances chimiques sont créées par les industriels pour répondre à des nouveaux besoins dictés par la demande sociale. Ainsi, quelques 100 000 substances chimiques sont déjà recensées par l'EINECS (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances) dans l'union européenne. Un micropolluant est une substance chimique (organique ou inorganique) qui provoque une action toxique ou écotoxique sur des organismes ou sur l'écosystème bien qu'étant présente à de faibles concentrations (de l'ordre du ng.L^{-1} au $\mu\text{g.L}^{-1}$). C'est à partir des années 70 que des premières études ont mis en avant la présence des micropolluants dans l'environnement, tel que l'acide salicylique par exemple (Hignite et Azarnoff, 1977). L'origine des substances chimiques sont très variées : l'utilisation domestique avec les produits d'entretien (alkylphénols, autres détergents, etc...), les lessives, les cosmétiques (agents hydratants, filtres UV, etc...), les composés pharmaceutiques (médicaments, soins hygiène corporel, etc ...), les lessives ; l'application de pesticides dans l'agriculture et les jardins ; les rejets industriels avec l'utilisation de produits chimiques utilisés pour le nettoyage et pour la fabrication de produits manufacturés (alkylphénols, phtalates, colorants, conservateurs, etc.) ; les rejets hospitaliers (composés pharmaceutiques et biocides) ; les polluants transportés dans l'atmosphère (HAP, PCB, dioxines, etc...). Ces différentes émissions vers les eaux de surfaces ou les stations de traitements des eaux usées (STEU) peuvent être localisées ou plus diffuses. Ainsi, ce sont des quantités importantes de nombreuses substances chimiques aux propriétés variées qui se retrouvent dans l'environnement (eau, air, sol).

Pour les travaux de cette thèse nous nous sommes concentrés sur les micropolluants organiques, en particulier sur les composés pharmaceutiques et pesticides, présents dans les eaux usées traitées rejetées par les STEU. En effet, au cours des 30 dernières années, de nombreuses études ont mis en évidence la présence de ces micropolluants dans les milieux aquatiques. Certains composés pharmaceutiques et pesticides ont été quantifiés dans les eaux de surface européennes à des concentrations proches de 15 ng.L⁻¹ pour le diuron ou 50 ng.L⁻¹ pour l'érythromycine (Kolpin et al., 2002 ; Gonzalez-Rey et al., 2015), dans les eaux souterraines avec des concentrations proches de 60 ng.L⁻¹ pour le diuron et jusqu'à 380 ng.L⁻¹ pour le diclofénac (Heberer, 2002 ; Berho et al., 2013), dans les eaux potables avec des concentrations de 6 ng.L⁻¹ pour le diclofénac et jusqu'à 43 ng.L⁻¹ pour la carbamazépine (Jones et al., 2005; Togola et Budzinski, 2008), et dans les effluents de STEU avec des concentrations pouvant être égale à 4 µg.L⁻¹ pour la carbamazépine et 0,4 µg.L⁻¹ pour le diclofénac (Verlicchi et al., 2012 ; Luo et al., 2014).

La communauté scientifique s'interroge sur les effets néfastes de ces composés sur les organismes vivants et sur leur influence sur la modification des équilibres des écosystèmes aquatiques. Dans certains cas, le risque est avéré, comme l'effet des perturbateurs endocriniens : la féminisation des poissons par des hormones estrogéniques en est une des illustrations les plus marquantes (Hashimoto et al., 2000). Aussi, certaines substances comme les antibiotiques présentent la caractéristique de rendre plus résistantes des bactéries fécales issues des rejets de STEU qui se maintiennent ensuite dans certains écosystèmes aquatiques (Tamtam et al., 2008). Ces bactéries pourraient alors causer des problèmes sanitaires pour les autres organismes aquatiques, mais aussi pour les humains (Zenker et al., 2014). Une étude finlandaise a quantifié la présence de plusieurs anti-inflammatoires (ibuprofène, diclofénac et naproxène) dans la bile de poissons d'un lac recevant les effluents d'une STEU (Brozinski et al., 2013), et d'autres études rapportent la présence de substances pharmaceutiques dans les tissus musculaires et hépatiques des poissons de rivières méditerranéennes (anti-inflammatoires, bêtabloquants, etc. ; Huerta et al. 2013). La présence de ces substances pharmaceutiques dans les poissons pourrait avoir des conséquences sur l'être humain en cas de consommation.

Dans la plupart des cas, les effets écotoxiques des micropolluants sont méconnus. Cependant, une méthode d'évaluation du risque écotoxicologique a été mise en place en utilisant une concentration jugée sans risque pour l'environnement, dénommée PNEC (predicted no effect concentration) à comparer à une concentration mesurée dans l'environnement. Il est donc légitime que l'une des appréhensions majeures de l'opinion publique soit le transfert de certains de ces micropolluants vers

les ressources en eaux utilisées en potabilisation (Bruchet et al., 2005) ou dans les sols, les cultures et même les eaux souterraines (Lapen et al., 2008).

Depuis 2007, la réglementation REACH (enRegistrement, Evaluation, Autorisation et Restriction des produits Chimiques) est appliquée dans l'UE¹. Cette réglementation a été adoptée pour mieux protéger la santé humaine et l'environnement contre les risques liés aux substances chimiques, tout en favorisant la compétitivité de l'industrie chimique de l'UE. Ainsi, les entreprises doivent recueillir des informations sur les propriétés de leurs substances et évaluer les dangers et les risques potentiels. Cependant, si les risques s'avèrent trop importants, l'UE peut prendre des mesures complémentaires en limitant ou prohibant la fabrication de la substance.

Depuis les années 1970, la qualité de l'eau est une préoccupation importante dans la politique de l'Union Européenne. C'est pourquoi en 2000, la directive cadre sur l'eau (DCE, 2000/60/EC) a été mise en place afin de définir un cadre pour la gestion et la protection des eaux par grands bassins hydrographiques européens. L'objectif général de cette directive est d'atteindre le bon état chimique et écologique des eaux superficielles et souterraines sur tout le territoire européen d'ici 2027, au plus tard. La DCE n'impose pas de limite de concentrations en micropolluants dans les effluents rejetés par les STEU. Cependant, la DCE et la réglementation française indiquent que les rejets des substances doivent être réduits, voire stoppés selon le classement des substances prioritaires/prioritaires dangereuses. De plus, afin d'évaluer l'état des masses d'eau de la DCE, des normes de qualité environnementale (NQE) ont été instaurées. Pour atteindre le « bon état » chimique, les concentrations de micropolluants mesurées dans les milieux ne doivent pas excéder les NQE. Dans le cas où les NQE sont dépassées, il faut déterminer la cause de cette pollution et agir à la source en diminuant les rejets ou bien en optimisant les traitements de ces rejets. Ainsi, une liste de 33 substances prioritaires/prioritaires dangereuses, composée de substances présentant des risques avérés pour l'environnement et/ou la santé humaine a été publiée en 2001, et révisée à 41 substances avec la directive 2008/105/CE, puis 45 substances avec la directive 2013/39/CE (Cf. liste en Annexe 1). De plus, une liste de vigilance comprenant 8 pesticides (oxadiazon, imidaclopride, thiaclopride, thiaméthoxam, clothianidine, acétamipride, méthiocarbe et triallate), 6 composés pharmaceutiques (2,6-ditert-butyl-4-méthylphénol, diclofénac, 2-éthylhexyl 4-méthoxycinnamate, érythromycine, clarithromycine et azithromycine) et 3 hormones (17 α éthinylestradiol, 17 β estradiol et estrone) a été récemment définie (EC, 2015).

¹Réglementation REACH : <http://echa.europa.eu/fr/regulations/reach>

Au niveau national, la circulaire nationale de septembre 2010 oblige les STEU à déclarer les émissions de 91 substances dans les eaux. Les plans d'actions « Micropolluants » (2010-2013, 2014-2018 et 2016-2021) et « Assainissement » (2012-2018) supportent une stratégie de réduction à la source des émissions de micropolluants. Ainsi, une étude prospective menée en France par l'institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS) (Botta & Dulio, 2014) a montré que 12 pesticides (ex : carbendazime, acétochlore, etc...) et 9 résidus de médicaments (ex : carbamazépine, diazépam, etc...) ont été quantifiés au moins une fois, entre 1 ng.L⁻¹ à 10 µg.L⁻¹ dans la matrice eau de tous les bassins hydrographiques.

Ces données pourraient à terme conduire à un renforcement des contraintes réglementaires pour les micropolluants en assainissement, au niveau national et européen. C'est déjà le cas en Suisse où de nouvelles contraintes réglementaires sont en place, puisqu'il est demandé aux STEU d'assurer un rendement d'élimination de 80 % pour une sélection de 6 micropolluants à choisir parmi 10 composés pharmaceutiques, 1 biocide et 1 anti-corrosif (Cf. Annexe 2).

Il existe de nombreuses études dont l'objectif était d'évaluer les performances d'élimination des micropolluants par les procédés de traitement utilisés en STEU (AMPERES², ARMISTIQ³, NEPTUNE⁴, OPUR⁵). Ainsi, il a été démontré que les STEU éliminent partiellement les micropolluants présents dans les rejets domestiques et industriels. Les traitements primaires, notamment les procédés de décantation, permettent d'éliminer jusqu'à 50 % certains micropolluants adsorbables comme certains métaux (ex : Hg, Cr, Al, Ti), les HAP (ex : fluoranthène) ou quelques composés pharmaceutiques (ex : propranolol, amitriptyline, fluoxétine) (Choubert et al., 2011). Cette élimination est principalement due au piégeage des matières en suspension (MES) dans les eaux usées et sur lesquels ces micropolluants sont adsorbés. Les procédés biologiques assurant un traitement de l'azote éliminent plus de micropolluants et de manière plus efficace que les traitements primaires. Les mécanismes d'élimination mis en jeu dans ces procédés sont la biodégradation et la sorption sur les boues pour les composés les plus hydrophobes. Ainsi, certains micropolluants sont éliminés avec des rendements de plus de 70 % dans les procédés à boues activées à aération prolongée (Choubert et al., 2015). C'est le cas pour certains métaux (ex : Sn, Cu, Pb) ou certains composés pharmaceutiques (ex : paracétamol, ibuprofène).

²AMPERES (2006-2009) : Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles ; <http://projetamperes.cemagref.fr/index.html>

³ARMISTIQ (2010-2013): Amélioration de la Réduction des Micropolluants dans les Stations de traitement des eaux usées domestiques ; <http://armistiq.irstea.fr/>

⁴NEPTUNE (2006-2010): New sustainable concepts and processes for optimization and upgrading municipal wastewater and sludge treatment; http://www.eu-neptune.org/index_EN

⁵OPUR : Observatoire des polluants urbains en Ile-de-France; <https://leesu.univ-paris-est.fr/opur/>

En sortie de STEU, certains micropolluants restent cependant présents à des concentrations proches du $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Martin Ruel et al., 2010). Ces fortes concentrations peuvent s'expliquer par la mauvaise capacité de ces micropolluants à se biodégrader dans les traitements secondaires, leur faible sorption sur les boues et / ou leurs concentrations élevées en entrée de station. Les composés pharmaceutiques et certains pesticides sont particulièrement concernés par ces observations, car beaucoup de ces substances sont peu biodégradables et fortement hydrophiles. A titre d'exemple, certaines de ces substances persistent dans les effluents secondaires à des concentrations de l'ordre de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$; c'est le cas de plusieurs pesticides (diuron, glyphosate) et de nombreux composés pharmaceutiques (sulfaméthoxazole, roxithromycine, carbamazépine, propranolol, aténolol, sotalol, paracétamol, kétoprofène, diclofénac) (Ternes et al., 2004 ; Miège et al., 2009 ; Gabet-Giraud et al., 2010 ; Martin Ruel et al., 2010 ; Falas et al., 2012). Certains micropolluants sont également présents dans les effluents secondaires à des concentrations pouvant aller jusqu'à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, tels que l'ibuprofène, le sotalol, l'aténolol et la carbamazépine (Martin Ruel et al., 2010, Luo et al., 2014). Il faut donc disposer de solutions techniques efficaces permettant de réduire le flux de micropolluants rejeté par les STEU.

En France, les traitements complémentaires actuels consistent essentiellement en une désinfection ou un piégeage des matières en suspension et du phosphore. Ils peuvent être regroupés en deux types de techniques : intensive et extensive. Les techniques intensives concentrent le traitement de l'eau dans un petit espace et sont adaptées aux grandes agglomérations. Les débits d'eaux pouvant être importants, il faut que le traitement soit rapide, c'est pourquoi des produits physicochimiques sont généralement utilisés. Les techniques extensives utilisent de plus grands espaces et sont en général utilisées pour des capacités inférieures à 5 000 EH. Elles s'apparentent plus à une action naturelle ; les filières utilisées sont des lagunes de finition, des filtres plantés ou bien des zones de rejets végétalisés (ZRV). Certains procédés de traitements complémentaires intensifs ont récemment été étudiés dans le cadre du projet ARMISTIQ de façon à déterminer leur capacité à éliminer certains micropolluants. L'oxydation par l'ozone ou par le peroxyde d'hydrogène présentent des rendements supérieurs à 70% pour la majorité des pesticides et des pharmaceutiques (Besnault et al., 2015). Les processus d'élimination de ces traitements mettent en jeu des mécanismes par réaction directe de l'oxydant avec le polluant (voie directe), ou bien par formation de radicaux avec un fort pouvoir oxydant qui va réagir avec le polluant (voie indirecte). D'autres technologies ont été démontrées comme efficace aux traitements des micropolluants organiques. C'est le cas de l'osmose inverse où les micropolluants étudiés sont éliminés avec des rendements supérieurs à 90% (ex : diclofénac éliminé à 93%) (Kimura et al., 2009). C'est également le cas des procédés d'oxydation avancés (POA), qui s'attache à favoriser la voie indirecte par ajout de réactif ; ainsi, par exemple un traitement par $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ élimine à plus de 90% la quasi- totalité des 37 micropolluants étudiés (ex : carbamazépine > 99%, diclofénac > 99% ;

Hey et al., 2014). L'ajout de réactifs favorisant la voie indirecte entraîne des coûts plus importants ; certes, l'élimination par voie indirecte est efficace mais la voie directe ne suffirait-elle pas à éliminer la plupart des micropolluants présents dans les effluents ? En Suisse, le projet Micropoll⁶ a conduit au concept de multi-barrières, avec notamment le choix du traitement des micropolluants par ozonation et/ou charbon actif.

Concernant les procédés extensifs, l'adsorption des micropolluants par l'argile ou la zéolite a été testée en pilote avec des eaux usées réelles (Choubert et al., 2015). En complément, de récentes études suggèrent que la lumière solaire pénétrant dans une colonne d'eau (ex. lagunes de finition) permettrait d'éliminer certains micropolluants en mettant en jeu des mécanismes d'élimination par voie directe et indirecte ; c'est le cas pour l'ibuprofène (rendement d'élimination (R) de 49 à 99%) ou pour le diclofénac (R de 32 à 89 %) dans des filières de filtres plantés ou de lagune de finition (Zhang et al., 2014; Avila et al., 2015). L'élimination de certains composés pharmaceutiques a été constatée en été pour une zone de rejet végétalisée (ZRV) de type bassin impliquant des bassins successifs avec une faible profondeur et de la végétation fonctionnant avec un temps de séjour de 38 jours (Schuehmacher et al., 2013). Ainsi dans ces conditions, la concentration en carbamazépine était réduite de 47%, la concentration en érythromycine de 40% et la concentration en diclofénac de 86 %. Il est intéressant de savoir si ces conclusions sont valables pour une majorité de micropolluants et d'estimer la part des voies directes et indirectes dans l'élimination de ces micropolluants afin de proposer des solutions d'optimisation de ces procédés.

2. Objectifs de thèse

L'objectif de mon travail de doctorat est d'améliorer la compréhension des mécanismes d'élimination des micropolluants organiques réfractaires au traitement secondaire par deux processus utilisés en traitement complémentaire : la photodégradation et l'oxydation à l'ozone. L'amélioration de la compréhension des mécanismes vise à proposer des pistes d'optimisation pour deux types procédés de traitement complémentaire : une tour d'ozonation et une ZRV de type bassin. Afin de répondre à cet objectif, nous avons développé une stratégie expérimentale originale, combinant des études à l'échelle pilote (réacteur fermé) et à l'échelle réelle (STEU) de l'élimination d'une sélection de micropolluants organiques (antibiotiques, anti-dépresseurs, anti-inflammatoires, bêtabloquants, hormones, hypolipémiants, pesticides, métabolites, bronchodilatateurs, anti-cancéreux). Les résultats obtenus à ces deux échelles ont ensuite été confrontés à des simulations de l'élimination des micropolluants par des modèles mis en place dans le cadre de ces travaux.

⁶<https://www.micropoll.ch/fr/actuel/>

Les objectifs des études en pilotes sont d'améliorer les connaissances sur les mécanismes de photodégradation et d'oxydation à l'ozone et d'estimer la part d'élimination par voie directe et indirecte pour chaque micropolluant. Les objectifs spécifiques de l'étude de la photodégradation s'attachent à répondre à l'influence de la lumière (y compris de la hauteur d'eau et de la saison), du temps de séjour et des paramètres physico-chimiques de l'effluent sur les performances d'élimination des micropolluants. Les objectifs spécifiques à l'étude de l'oxydation à l'ozone portent sur l'évaluation de la consommation de l'ozone par les micropolluants et par les différents paramètres physico-chimiques de l'effluent.

Les objectifs des études à l'échelle réelle sont d'évaluer l'efficacité de la photodégradation et de l'oxydation à l'ozone pour l'élimination des micropolluants dans les procédés de traitement complémentaire. Ainsi, les résultats obtenus sur les constantes cinétiques et les rendements d'élimination sont confrontés à des prévisions effectuées avec les deux modèles afin de les caler et de juger de leur fiabilité. Le but est aussi de définir si les constantes cinétiques déterminées à l'échelle pilote sont transposables à l'échelle de la STEU. Au final, nous concluons sur l'utilisation de ces modèles comme outil de prédiction de l'élimination des micropolluants permettant d'optimiser les conditions d'exploitation des procédés de traitement par photodégradation et oxydation à l'ozone.

Les résultats des travaux effectués au cours de ma thèse sont présentés dans ce mémoire sous la forme de 5 chapitres.

Le premier chapitre présente la synthèse bibliographique effectuée sur l'élimination des micropolluants par photodégradation d'une part, et par oxydation à l'ozone d'autre part. Ce premier chapitre décrit les différents mécanismes régissant la photodégradation et l'oxydation à l'ozone, puis présente le fonctionnement de ces deux processus dans un procédé de ZRV de type bassin et dans une tour d'ozonation, respectivement. Une classification des micropolluants en 3 groupes (lent, intermédiaire et rapide) selon leur constante cinétique est proposée et décrite dans ce chapitre. Enfin, nous abordons les différents modèles de prédiction du comportement des micropolluants soumis à ces deux processus et nous en identifions les principales limites. Dans ce chapitre, nous présentons les deux bases de données que nous avons réalisées, et qui permettent d'avoir une vision critique des données disponibles dans la littérature. Ces données permettent aussi de positionner les résultats obtenus ultérieurement par rapport à l'état de l'art.

Le deuxième chapitre présente les méthodologies originales développées pour répondre aux questions précitées : expérimentations en pilote, et prélèvements sur sites. Nous explicitons aussi le choix des micropolluants étudiés ainsi que les méthodes de prélèvement et d'analyse des différents échantillons.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des travaux réalisés sur l'oxydation en présence de lumière (photodégradation) des micropolluants réfractaires. Ce chapitre s'articule autour des expériences réalisées à l'échelle de la ZRV pour conclure concrètement sur l'efficacité de ce processus et mettre en avant ses paramètres d'influence (effet de la hauteur d'eau, de la saison et des paramètres physico-chimiques de l'effluent). Le modèle créé et calé à partir de ces expériences est ensuite présenté et sa fiabilité dans la prédiction du comportement des micropolluants est testée. De plus, nous présentons une étude à l'échelle du laboratoire qui a été réalisée pour définir une relation entre la structure chimique des micropolluants et leur photodégradabilité. Enfin, la transposition des données entre l'échelle du laboratoire et l'échelle des procédés est évaluée. Cette partie est présentée sous la forme de deux articles scientifiques accompagnés d'informations complémentaires pour approfondir la compréhension des résultats.

Le quatrième chapitre suit le même déroulé que le chapitre précédent et présente les résultats obtenus pour l'oxydation par l'ozone. Ainsi, la présentation des résultats de l'étude à l'échelle pilote permet de démontrer l'efficacité de l'oxydation à l'ozone par voie directe et/ou indirecte pour 47 micropolluants étudiés. La création et le calage du modèle permettant de prédire le comportement des micropolluants et d'évaluer l'influence des paramètres physico-chimiques de l'effluent à partir des expériences en pilote sont ensuite détaillés. Enfin l'application de ce modèle à l'échelle de la tour d'ozonation est discutée et les prévisions effectuées sont comparées à des mesures effectuées à l'échelle de la STEU. Deux articles scientifiques composent cette partie et sont accompagnés d'informations complémentaires.

Nous concluons ce manuscrit par une synthèse des résultats et les différentes perspectives de ces travaux.

Ce mémoire de thèse inclut 5 manuscrits de publications scientifiques, dont un paru et un soumis.

Chapitre 1 :

Synthèse bibliographique

1. La photodégradation

1.1. Principe

La photodégradation est un processus de transformation photochimique des molécules. Les réactions photochimiques sont régies par deux lois : l'une qualitative (loi de Grotthus-Draper) et l'autre quantitative (loi de Stark-Einstein) (Finlayson-Pitts & Pitts 1986). La loi de Grotthus-Draper établit qu'une réaction photochimique a lieu si la lumière est absorbée par une substance chimique, ce qui nécessite une interaction entre une onde électromagnétique et la molécule. La loi de Stark-Einstein stipule qu'il y a autant de molécules décomposées qu'il y a de photons observés. Le nombre de molécules absorbant la lumière est ainsi proportionnel à la quantité de lumière absorbée. Une molécule absorbant un rayonnement électromagnétique peut être dissociée en plusieurs fragments (radicaux libres) ou réactifs intermédiaires par un processus appelé photolyse.

Plusieurs études ont démontré que les réactions photochimiques contribuent aux transformations de micropolluants tels que les pesticides et les substances pharmaceutiques dans les compartiments d'eau libre exposés aux rayons solaires (Burrows et al., 2002 ; Boreen et al., 2003 ; Fatta-Kassinos et al., 2011). Deux types de processus entraînent la transformation de micropolluants organiques photosensibles :

- La photolyse directe qui consiste en une action directe des rayons UV sur les molécules organiques ;
- La photolyse indirecte qui consiste en l'action d'intermédiaires chimiques très oxydants, créés sous l'action de rayons UV, sur les molécules organiques.

La vitesse de disparition des micropolluants par ces transformations s'exprime généralement à l'aide d'une cinétique d'ordre 1 (équation 1) pour laquelle un temps de demi-vie est défini (équation 2).

$$-\frac{d[MP]}{dt} = k.[MP] \quad (Eq.1)$$

$$\rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (Eq.2)$$

où [MP] est la concentration d'un micropolluant, k est la constante cinétique de photolyse directe + indirecte et $t_{1/2}$ est la demi-vie du micropolluant.

1.1.1. Photolyse directe

1.1.1.1. Définition

La photolyse directe implique l'absorption directe de photons lumineux par les micropolluants qui entraîne à des réactions chimiques (Zepp & Cline, 1977). Cette absorption est possible si le micropolluant possède des fonctions chimiques capables d'absorber un photon. Ainsi, la présence de noyaux aromatiques et de systèmes conjugués de type π , d'hétéroatomes ou de groupements fonctionnels chromophores comme, par exemple, les fonctions carbonyle, thiocarbonyle ou nitro, facilitent l'absorption directe d'un photon (Schwarzenbach et al., 2005).

La plupart des structures chimiques des micropolluants organiques conduisent à une forte absorption des rayons UV-C, puis une absorption moins importante des rayons UV-B et plus rarement des UV-A (Fatta-Kassinos et al., 2011). Or, la lumière solaire qui pénètre dans l'environnement aquatique est composée de rayons UV-B (280-320 nm), de rayons UV-A (320-400 nm) et de la lumière visible (400-800 nm) (Boreen et al., 2003). Les rayons UV-C sont arrêtés par la stratosphère (Madronich & Flocke, 1999). Plus de détails sur le rayonnement solaire sont donnés dans la partie 1.3.

L'énergie des photons à la longueur d'onde λ peut être estimée par la relation de Planck-Einstein (équation 3). Selon la longueur d'onde comprise dans la gamme du rayonnement solaire, l'énergie est comprise entre 150 et 428 kJ.mol⁻¹.

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{Eq. 3})$$

où : E est l'énergie d'un photon, h est la constante de Planck, ν est la fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon considéré, c est la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde.

Lorsque l'on compare l'énergie acquise par un photon, et l'énergie de dissociation d'une liaison moléculaire (Blanksby et al., 2003), nous estimons que la photolyse directe pourrait théoriquement entraîner la dissociation de plusieurs liaisons chimiques comme phényle-Cl ; phényle-OH; CH₃-NH₂ ; CH₃S-H, etc., liaisons qui existent, par exemple, dans le sotalol, le diazépam et le diuron.

La photodégradation directe des micropolluants est caractérisée expérimentalement en déterminant une constante cinétique de photolyse directe (k_{directe}) obtenue sous lumière solaire ou simulée dans une eau ne contenant aucune espèce photosensibilisatrice interférant avec le micropolluant. La littérature présente une importante source de données expérimentales de ces constantes cinétiques (Evgenidou & Fytianos, 2002 ; Lin & Reinhard, 2005 ; Liu & Williams, 2007 ; Pira et al., 2008 ; Meite et al., 2010 ; Calisto et al., 2011 ; Lekkerkerker-Teunissen et al., 2012 ; West & Rowland, 2012 ; etc.). Ces constantes cinétiques dépendent fortement des conditions d'étude (type de lumière, saison, type d'eau, etc.). Il est possible

d'estimer la photolyse directe à partir de deux facteurs : i) le taux d'absorption de la lumière qui dépend des propriétés d'absorption molaire du composé et de l'intensité lumineuse des rayons UV-B et UV-A, et ii) le rendement quantique. Il est possible d'estimer une vitesse d'élimination par photolyse directe R_{dir} d'un micropolluant selon l'équation 4 :

$$R_{dir} : R_P^{dir} = \Phi * \sum(\varepsilon(\lambda) * P^0(\lambda)) * [P] \quad (\text{Eq. 4}) \quad (\text{Deneer et al., 2010; Zepp \& Cline, 1977})$$

avec R_{dir} exprimée en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$; Φ le rendement quantique sans unité ; ε le coefficient d'absorption molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; P^0 la luminosité incidente en $\text{mEinstein.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$; $[P]$ la concentration en micropolluant en mol.L^{-1} .

1.1.1.2. Taux d'absorption de la lumière

L'absorption lumineuse d'une molécule dans un système donné est décrite de manière quantitative par la loi de Beer-Lambert :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) * 10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon_i(\lambda) * P_i] * l} \quad (\text{Eq. 5})$$

avec $I(\lambda)$ l'intensité lumineuse émergent d'une solution à partir de l'intensité lumineuse incidente $I_0(\lambda)$ en $\text{einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$; P_i la concentration de la molécule d'intérêt i en mol.L^{-1} ; l la longueur du trajet optique dans la solution traversée en cm ; $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'atténuation du milieu en cm^{-1} ; $\varepsilon_i(\lambda)$ est le coefficient d'extinction molaire du composé i à la longueur d'onde λ en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

La vitesse d'élimination par photolyse directe d'un micropolluant, représentée par l'équation 5, intègre la capacité de ce micropolluant à absorber la lumière. Un composé organique peut absorber la lumière sur une vaste gamme de longueurs d'onde et présente un ou plusieurs pics d'absorption maximale (λ_{max}). Chacun de ces pics correspond à une transition électronique spécifique. Dans la littérature, seules λ_{max} et la valeur correspondante de $\varepsilon_i(\lambda_{max})$ sont généralement spécifiées. Pour quantifier au mieux le processus de photolyse directe, il est essentiel de connaître l'intensité lumineuse associée à chaque longueur d'onde (P^0) et le coefficient ε_i qui représente la probabilité qu'un micropolluant i absorbe la lumière, pour le spectre total (280-800 nm).

Il est possible de déterminer expérimentalement les $\varepsilon_i(\lambda)$ d'une solution chimique composée de la molécule d'intérêt (avec une concentration C_i) en utilisant un spectrophotomètre UV. L'absorbance A d'une solution est définie par l'équation 6 :

$$A(\lambda) = \varepsilon_i(\lambda) * C_i * l \quad (\text{Eq. 6})$$

1.1.1.3. Rendement quantique

Si le processus de photolyse est régi en partie par la structure chimique d'une molécule, il est également influencé par les caractéristiques du milieu dans lequel il a lieu. Il s'avère donc difficile de comparer

l'efficacité de la photolyse pour une molécule présente dans des environnements différents. Dans les processus photochimiques, il existe une notion très importante pour évaluer cette efficacité indépendamment des conditions du milieu d'étude : le rendement quantique $\Phi_i(\lambda)$. Ce rendement est utilisé pour caractériser la capacité d'une molécule à se transformer suite à l'absorption d'un photon ; il est déterminé à partir de l'équation 7 (Schwarzenbach et al., 2005).

$$\Phi_i(\lambda) = \frac{\text{nombre de molécules } i \text{ photodégradées}}{\text{nombre total de photons (pour une longueur d'onde } \lambda) \text{ absorbés par le composé } i} \quad (\text{Eq. 7})$$

Le rendement quantique est le plus couramment déterminé expérimentalement par actinométrie chimique. Cette méthode consiste à suivre la photolyse d'un micropolluant dont le rendement quantique est inconnu mais également d'un composé de référence appelé actinomètre, pour lequel le rendement quantique est bien connu. En ayant la connaissance du flux photonique incident émis par la source lumineuse dans le système étudié, il est ainsi possible d'estimer le rendement quantique du micropolluant inconnu par comparaison avec la cinétique de dégradation du composé de référence. Les actinomètres permettent de prendre en compte les phénomènes de réflexion et de réfraction pouvant avoir lieu dans le réacteur où la mesure est effectuée. Une importante liste d'actinomètre utilisé dans la littérature a été déterminée pour une large gamme de longueur d'onde (Kuhn et al., 2004).

Tableau 1 : Rendements quantiques disponibles pour les micropolluants sélectionnés dans cette étude (molécules dont la détermination a été réalisée en utilisant un rayonnement solaire en **gras**, et avec des rayons UV englobant la gamme 280-400 nm en souligné)

Susbtance	Rendement quantique	Référence	$\lambda_{\text{source lumineuse}}$ (nm)
Acide fénofibrique	2,0.10 ⁻⁶	Marguery et al., 1998	313
<u>Alprazolam</u>	3,4.10 ⁻⁶	Calisto et al., 2011b	290-400
Amitriptyline	3,0.10 ⁻³	Arce et al., 2003	P.I.
Aténolol	3,6.10 ⁻²	Salgado et al., 2013	200-450
<u>Atrazine</u>	1,0.10 ⁻²	McMurray et al., 2006	280-400
<u>Carbamazépine</u>	3,1.10 ⁻⁴	Carlos et al., 2012	280-550
<u>Clarithromycine</u>	2,8.10 ⁻⁵	Vione et al., 2009a	300-450
DEA	5,9.10 ⁻²	Beltran et al., 1996	254
DIA	1,8.10 ⁻²	Beltran et al., 1996	254
<u>Diazépam</u>	4,3.10 ⁻⁶	Calisto et al., 2011	290-400
<u>Diclofénac</u>	6,6.10 ⁻²	Salgado et al., 2013	200-450
Diuron	3,4.10 ⁻²	Chiron et al., 2007	312
Erythromycine	4,0.10 ⁻⁴	Sudha rani batchu et al., 2014	350
Imidaclopride	8,6.10 ⁻⁴	Redlich et al., 2007	P.I.
Isoproturon	9,7.10 ⁻³	Galichet et al., 2002	365
Kétoprofène	1,0.10 ⁻⁴	Marguery et al., 1998	313
<u>Métoprolol</u>	8,9.10 ⁻¹	Rivas et al., 2012	238-579
Métronidazole	3,4.10 ⁻³	Prados-joya et al., 2010	254
Naproxène	1,2.10 ⁻²	Boreen et al., 2003	Solaire
<u>Nordiazépam</u>	1,7.10 ⁻⁶	West & Rowland 2012	290-800
<u>Norfloxacin</u>	4,3.10 ⁻²	Wammer et al., 2013	296-450
<u>Ofloxacin</u>	3,0.10 ⁻³	Wammer et al., 2013	296-450
<u>Oxazépam</u>	9,8.10 ⁻⁶	West and Rowland 2012	290-800
<u>Paracétamol</u>	4,6.10 ⁻²	De Laurentiis et al., 2014	300-400
<u>Propranolol</u>	5,2.10 ⁻³	Lin and Reinhard 2005	290-700
Salbutamol	6,0.10 ⁻² - 3,0.10 ⁻³	Dodson et al., 2011	P.I.
Simazine	6,0.10 ⁻²	Beltran et al., 2000	254
<u>Sulfaméthoxazole</u>	4,3.10 ⁻³	Andreozzi et al., 2003	290-800
Triméthoprime	1,2.10 ⁻³	Keen & Linden 2013	254

P.I. = Pas d'information disponible pour Acébutolol, Acétylsulfaméthoxazole, Azithromycine, Bézafibrate, Carbamazépine-EP, Clindamycine, Cyclophosphamide, 3,4-Dichloroaniline, Diméthoate, Fénofibrate, Fluoxétine, Furosémide, Gemfibrozil, Mécoprop, Metformine, Norfluoxétine, Pirimicarbe, Sotalol, Théophylline

La sélection des micropolluants étudiés s'est faite sur des molécules considérées comme faiblement adsorbables et biodégradables car ces mécanismes ont plutôt lieu lors des traitements primaires et secondaires. La liste et le choix des micropolluants sélectionnés pour cette thèse est explicités dans le chapitre « matériels et méthodes » dans la partie 4.1. Nous avons effectué une recherche bibliographique qui montre que le rendement quantique n'est pas disponible pour tous les micropolluants étudiés dans cette thèse (Tableau 1). En effet, nous n'avons pas trouvé de rendement quantique pour 19

micropolluants sur les 48 étudiés. Lorsque plusieurs données étaient disponibles, nous avons sélectionné les rendements quantiques calculés à partir d'une source lumineuse la plus représentative possible d'un rayonnement solaire. Le rendement quantique a été calculé à partir d'une exposition au rayonnement solaire pour seulement un micropolluant (naproxène). Le rendement quantique de 15 micropolluants a été calculé à partir d'une lampe polychromatique recouvrant les longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm, correspondant aux longueurs d'ondes les plus influentes du processus de photolyse des micropolluants par rayonnement solaire. Le rendement quantique de 10 micropolluants a été calculé à partir d'une exposition à un rayonnement monochromatique, peu représentatif du rayonnement solaire. Cependant, afin d'avoir une première approche de la valeur du rendement, nous avons tout de même référencé ces valeurs. Enfin, pour 3 micropolluants les auteurs ne présentaient aucune information sur la source lumineuse utilisée. Ainsi nous disposons pour seulement 16 micropolluants sur 48 d'un rendement quantique représentatif d'une exposition au rayonnement solaire, et donc exploitable dans la suite de nos travaux. Pour 10 autres micropolluants, l'utilisation du rendement quantique issu de la littérature permet uniquement d'évaluer une première tendance de la photolyse directe.

La photolyse directe transforme donc certaines molécules organiques. Il semblerait qu'elle ne soit pas le processus principal qui permette d'expliquer l'élimination de micropolluants dans une colonne d'eau sous l'action de la lumière solaire, car la longueur d'onde maximale d'absorption des molécules organiques présentes dans l'eau correspond rarement au spectre de la lumière solaire (Burrows et al., 2002 ; Peuravuori et al., 2009).

1.1.2. Photolyse indirecte

1.1.2.1. Définition

Dans l'environnement et particulièrement dans les eaux de surfaces et les eaux usées il existe un autre processus qui complète la photolyse directe et qui conduit à la transformation des composés organiques : La photolyse indirecte. La photolyse indirecte se produit lorsqu'une espèce photosensibilisatrice absorbe la lumière et devient excitée électroniquement ; celle-ci peut réagir directement avec le micropolluant ou favoriser la formation d'intermédiaires réactifs qui réagissent avec les micropolluants. Les chromophores contenus dans la matière organique dissoute (MOD) sont les principaux responsables des processus de photolyse indirecte. En effet, après absorption de photons par les groupes chromophores, ceux-ci sont électroniquement excités et la MOD est alors altérée et peut réagir directement avec les micropolluants ou bien entraîner la formation d'espèces intermédiaires réactives tels que : l'état triplet excité de la MOD ($^3\text{MOD}^*$) (Canonica et al., 2008 ; Zeng et al., 2012) ; l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) (Canonica et al., 2008 ; Dell'Arciprete et al., 2010) ; le radical carbonate ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) (Lam et al., 2003 ; Wu et al., 2010) et le radical hydroxyle (OH^{\bullet}) (Mabury et Crosby, 1996 ; Chen et al., 2009) (Cf. Figure 1). Ces espèces réactives possèdent un fort pouvoir oxydant et peuvent entraîner l'oxydation des micropolluants organiques dans les eaux de surface ou les eaux usées. La photolyse indirecte est

compatible avec les conditions rencontrées en traitement extensif (i.e. lagunes de finition, zones de rejet végétalisées de type « bassin » ou « fossé ») dès lors que le développement du végétal n'empêche pas la pénétration de la lumière dans la colonne d'eau. La photodégradation dans un bassin a ainsi été démontrée comme étant le processus majoritaire de l'élimination du diclofénac (Zhang et al., 2014). La voie indirecte conduit, comme la voie directe, à la formation de sous-produits de photodégradation (MPox).

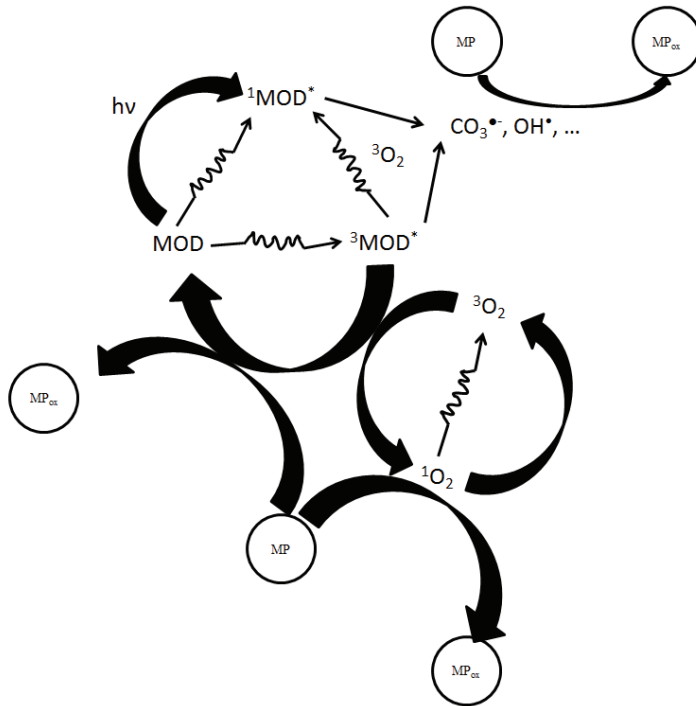


Figure 1 : Représentation schématique de la photolyse indirecte d'un micropolluant organique (MP) en présence de matière organique dissoute. Les flèches représentées par des vagues représentent une transition non radiative (adapté de Zafiriou et al., 1984).

1.1.2.2. Etat triplet excité de la matière organique ${}^3\text{MOD}^*$

La MOD est un ensemble de substances organiques de nature et de propriétés variées car issues de la décomposition des végétaux, des animaux et des micro-organismes. Elle se compose de deux groupes de substances : les substances humiques (acides humiques et fulviques) et les composés biochimiques (acides organiques, sucres, lipides, polysaccharides). La MOD joue un rôle important dans les mécanismes de photodégradation pour les eaux de surface et les eaux usées, en particulier les substances humiques (Ishii et al., 2012). La MOD comprend une fraction optiquement active appelée matière organique dissoute colorée ou chromophorique (CDOM). La MOD est donc capable d'absorber le rayonnement solaire et se retrouver à des états excités triplets (Cf. Figure 1) qui agissent comme oxydants puissants selon leurs structures (Canonica et al., 2008 ; Zheng et al., 2012). La forte réactivité de ces états est due à la présence de deux électrons non appariés. L'action des états triplets excités de la MOD,

assimilée aux substances humiques (HS), sur un micropolluant (P) se répartissent en 3 mécanismes (Zepp et al., 1985) :

- Transfert d'énergie au micropolluant P : ${}^3\text{HS}^* + \text{P} \rightarrow \text{HS} + {}^3\text{P}$
- Transfert de proton : ${}^3\text{HS}^* + \text{PH} \rightarrow \text{HS}(\text{H})^\bullet + \text{P}^\bullet$
- Transfert d'électron : ${}^3\text{HS}^* + \text{P} \rightarrow \text{HS}^{\bullet-} + \text{P}^{\bullet+}$

Ainsi, par exemple, l'élimination de composés phénoliques par ${}^3\text{MOD}^*$ avec des concentrations d'environ 10^{-14} mol.L⁻¹ est une des principales voies de photodégradation observée dans des eaux de surface en été pour (Canonica et al., 1995). Cependant le rôle de la MOD dans la photodégradation indirecte des micropolluants reste à préciser, car les observations semblent contradictoires selon les auteurs. Ainsi, la présence de substances humiques diminuerait le temps de demi-vie de la carbamazépine selon Carlos et al. (2012), alors qu'il augmenterait celui du propranolol selon Chen et al. (2009).

1.1.2.3. Radical hydroxyle (OH[•])

L'absorption de photons entraîne le passage de la MOD à l'état excité (${}^3\text{MOD}^*$), qui va réagir préférentiellement avec une molécule d'oxygène dans son état fondamental (${}^3\text{O}_2$). Cette réaction entraîne la formation de radicaux hydroxyles OH[•] (Zhou & Mopper, 1990 ; De laurentiis et al., 2013a). De ce fait, certains micropolluants (diclofénac, carbamazépine, propranolol, etc.) sont dégradés plus rapidement dans une eau naturelle que dans une eau pure (Yang et al., 2014).

Cependant, la plus grande quantité de radicaux OH[•] provient des réactions de photolyse des ions nitrates (NO_3^-) et nitrites (NO_2^-). Les spectres d'absorption des rayons solaires (UV-B) révèlent une longueur d'onde maximale d'absorption pour les nitrates ($\lambda_{\text{max}}=302$ nm) et pour les nitrites ($\lambda_{\text{max}}=351$ nm). Une photolyse est possible, sous l'action d'un photon (hv), selon les réactions suivantes qui entraînent la formation du radical hydroxyle :

- $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{h}\nu \rightarrow \text{NO}_2^\bullet + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$
- $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{h}\nu \rightarrow \text{NO}^\bullet + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$

L'ion nitrite possède un rendement quantique pour la production photochimique de OH[•] supérieur à celui de l'ion nitrate, pour une même concentration. Il a été démontré que l'augmentation de la concentration en nitrites augmentait la cinétique de photodégradation du diuron, jusqu'à des concentrations de 46 mgNO₂.L⁻¹ (Shankar et al., 2007). A partir de ces valeurs de concentrations, un effet limitant est observé. La coexistence des ions nitrites et nitrates peut engendrer un phénomène de compétition. Il semblerait donc que les nitrites ont une meilleure capacité à absorber les rayons UV. Néanmoins, la concentration en nitrites étant généralement largement inférieure à la concentration en

nitrate dans les eaux de surface et dans les eaux usées traitées, les nitrates apparaissent comme une plus grande source de formation des OH^\bullet dans ces conditions (Hermann, 2007).

Les radicaux hydroxyles étant une espèce extrêmement oxydante, ils réagissent ensuite avec les micropolluants organiques selon 3 mécanismes principaux (Hickel, 2000) :

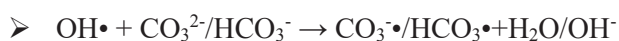
- Arrachage d'un atome d'hydrogène au composé organique. Ce phénomène mène à la rupture d'une liaison carbone-hydrogène (C-H) ;
- Fixation sur une double liaison C=C ou sur un cycle aromatique (benzène et ses dérivés) ;
- Oxydation par transfert d'électron en arrachant un électron à la molécule. Ce phénomène conduit à une ionisation de la molécule mais reste relativement rare.

Ces mécanismes conduisent à la formation de radicaux organiques qui peuvent ensuite réagir avec d'autres radicaux présents dans l'eau (réaction de terminaison) ou réagir avec un autre oxydant présent dans l'eau (réaction de propagation). La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. HO_2^\bullet , O_2^\bullet , O^\bullet , etc.) qui peuvent participer également à l'oxydation des micropolluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles (Bielski et al., 1985).

Dans les eaux de surface ou les eaux usées, il existe de nombreuses espèces consommatrices des radicaux hydroxyles en plus des micropolluants organiques. Zafiriou et al. (1984) ont référencé les constantes cinétiques de réactions des radicaux hydroxyles avec différents composés présents dans les eaux de surface ou les eaux usées. Ainsi les composés apparaissant comme les plus consommateurs sont : les ions bromures Br^- ($k_{\text{OH}^\bullet} = 8 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), les ions carbonates ($k_{\text{OH}^\bullet} = 6 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), les ions chlorures Cl^- ($k_{\text{OH}^\bullet} < 6 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), les ions carbonates CO_3^{2-} ($k_{\text{OH}^\bullet} = 3 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), la MOD ($k_{\text{OH}^\bullet} = 2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), les ions nitrites ($k_{\text{OH}^\bullet} = 0-20 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), les ions hydrogénocarbonates ($k_{\text{OH}^\bullet} = 2 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et les ions iodures I^- ($k_{\text{OH}^\bullet} = 0-2 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

1.1.2.4. Radical carbonate (CO_3^\bullet)

Dans les eaux de surface ou les eaux usées traitées, les ions carbonates (CO_3^{2-}) et hydrogénocarbonates (HCO_3^-) sont abondants. Ces ions sont des piègeurs des radicaux hydroxyles et ce piégeage entraîne la formation de radicaux carbonates selon la réaction suivante (Lam et al., 2003 ; Wu et al., 2010) :



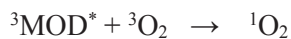
Le radical CO_3^\bullet réagit plus lentement que le radical hydroxyle sur les molécules organiques aromatiques, mais il est plus sélectif (Huang, 2000). De plus, les concentrations en CO_3^\bullet dans une eau de surface ont été estimées bien plus importantes que les concentrations en OH^\bullet (Sulzberger et al., 1997). Ainsi,

l'oxydation de composés par CO_3^\bullet peut être plus importante que pour l'oxydation par OH^\bullet pour certains composés possédant les fonctions phénols ou anilines retrouvées dans les micropolluants étudiés.

Il a été démontré que la MOD réduisait le temps de vie des radicaux carbonates avec une constante cinétique du second ordre $k_{\text{CO}_3^\bullet} = 280 \text{ L.mg C}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Canonica et al., 2005).

1.1.2.5. Oxygène singulet ($^1\text{O}_2$)

La MOD absorbe le rayonnement solaire et transfère l'énergie acquise à une molécule d'oxygène qui va se retrouver sous sa forme excitée : l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) (Canonica et al., 2008 ; Dell'Arciprete et al., 2010) :



Les concentrations en oxygène singulet mesurées dans les eaux de surface sont extrêmement faibles (de l'ordre de $10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$), c'est pourquoi il s'avère être une voie de dégradation majeure pour une très faible quantité de micropolluants organiques. Concernant les mécanismes de réaction de l'oxygène singulet, il peut oxyder des composés contenant des groupes fonctionnels de sulfures, anilines et phénols ou bien il peut favoriser les réactions de Diels-Alder (Schwarzenbach et al., 2005).

L'oxygène singulet est majoritairement piégé par réaction avec l'eau. Pour des concentrations en MOD fréquemment mesurées dans les eaux de surface ou les eaux usées traitées ($\text{COD} < 20 \text{ mg C.L}^{-1}$), la formation de l'oxygène singulet par la MOD est considérée comme négligeable (Haag & Hoigné, 1986).

1.2. Rôle de la photodégradation des micropolluants en ZRV-bassin

Dans le domaine des petites collectivités, on voit se développer de nombreux aménagements entre les rejets de station de traitement des eaux usées (STEU) et le milieu naturel, appelés zones de rejet végétalisées (ZRV). Ils sont de géométries diverses, et impliquent une infiltration partielle sur sol en place ou sont étanchées. Tous ces aménagements comprennent une lame d'eau plus ou moins importante (quelques cm à 1 mètre, voire plus), et une couverture de végétal variable (Boutin et al., 2010). Cette thèse étudie la photodégradation dans une ZRV de type bassin alimenté par une eau usée traitée. Depuis ces dernières années des études se sont intéressées à l'efficacité de ces traitements dans l'élimination de micropolluants organiques (Schuehmacher et al., 2013 ; Zhang et al., 2014).

1.2.1. Place de la photodégradation en ZRV-bassin

Plusieurs mécanismes d'élimination des micropolluants dans une ZRV de type bassin peuvent avoir lieu simultanément : la sorption, la biodégradation, la contribution des plantes et la photodégradation (Cf. Figure 2).

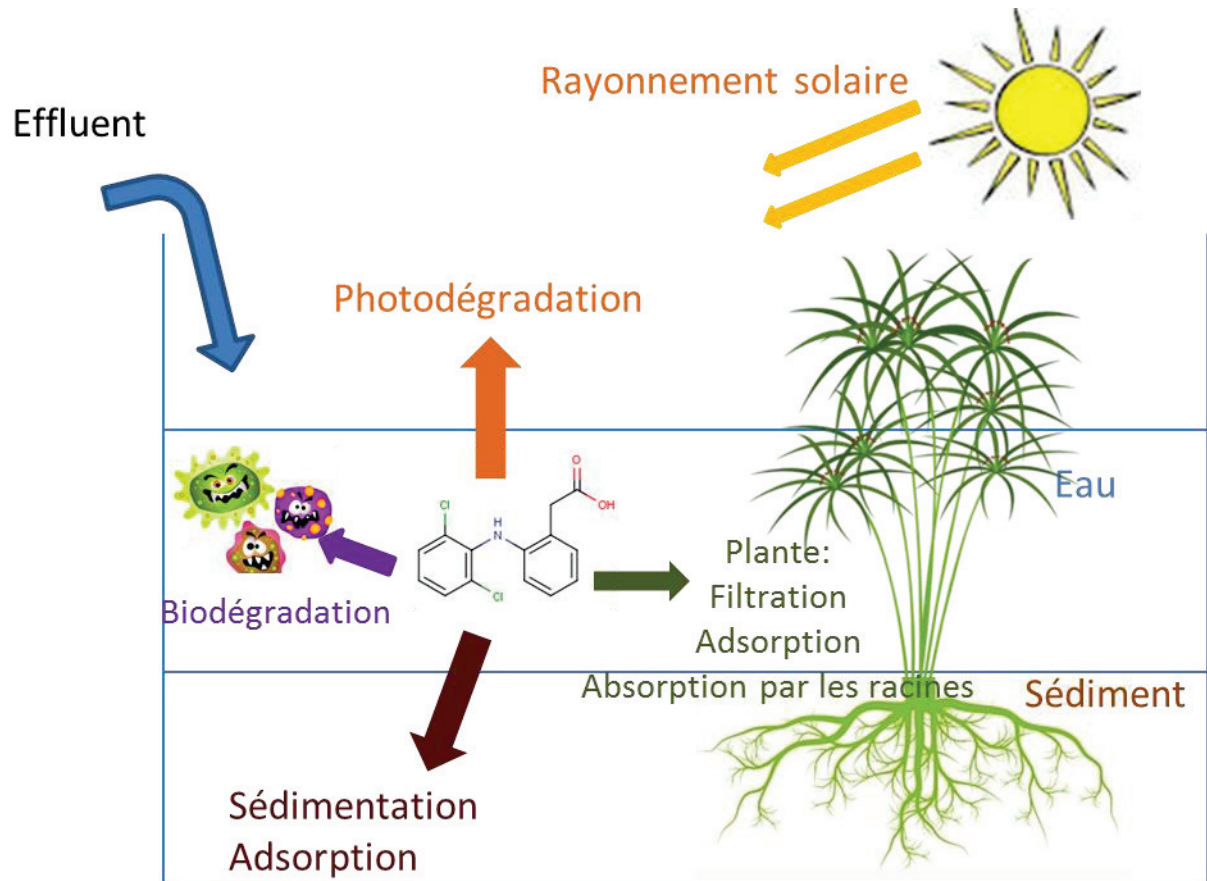


Figure 2 : Représentation schématique des mécanismes d'élimination des micropolluants organiques dans un bassin (adapté de Zhang et al., 2014).

La sorption est un phénomène physico-chimique qui consiste en un transfert de matière depuis un fluide vers un solide. Dans une ZRV de type bassin, des mécanismes de sorption peuvent avoir lieu, avec par exemple l'implication des matières en suspension provenant de l'effluent d'entrée, des dépôts (sédiments) en fond de bassin, des colloïdes éventuellement libérés lors de la transformation des dépôts ou bien du biofilm formé (Kadlec & Knight, 1996). Le coefficient de partage octanol/eau ($\log K_{ow}$) est généralement utilisé pour évaluer la capacité d'une molécule organique à s'adsorber. En effet, ce coefficient évalue l'hydrophobicité d'une molécule et une forte valeur de $\log K_{ow}$ (généralement supérieure à 4) favorise les mécanismes de sorption (Campanella et al., 2002). La part associée au processus de sorption des micropolluants en ZRV de type bassin est vraisemblablement faible compte-tenu que les micropolluants sorbables ont été éliminés lors du passage dans la STEU.

La part associée au processus de biodégradation dans la dégradation des micropolluants en ZRV de type bassin est vraisemblablement faible compte-tenu que les micropolluants dégradables sont éliminés lors du passage dans la STEU. Les informations sont rares dans la littérature scientifique. Néanmoins, la biodégradation dépend fortement de la structure chimique de la substance concernée. Ainsi, des molécules présentant des atomes de carbone tertiaires ou quaternaires ou des groupements fonctionnels comme des groupements chlorés sont très peu biodégradables (Imfeld et al., 2009).

Certaines plantes sont capables d'absorber l'eau contenant des contaminants organiques par l'intermédiaire de leurs racines et les transformer en éléments volatils pour les relâcher à l'atmosphère lors de la transpiration, ce processus est appelé phytovolatilisation (Burken et Ma, 2006). L'assimilation de polluants par les organismes végétaux est possible par les racines (Imfeld et al., 2009) ou par d'autres parties du végétal. On parle alors de phytoassimilation. Cela résulte en une accumulation à l'intérieur des tissus de la plante (Susarla et al., 2002). Le stockage à long terme de micropolluants n'est que temporaire car la mortalité des végétaux renvoie les micropolluants vers le milieu aquatique. Seule une exportation régulière permettrait l'élimination. La phytodégradation consiste à la transformation de substances par les enzymes secrétées par certaines plantes (Imfeld et al., 2009). À titre d'exemple, la plante *Phragmite australis* possède des enzymes capables de dégrader les molécules possédant jusqu'à 3 atomes de chlore, tandis qu'au-delà les substances ne sont pas dégradées (Chu et al., 2006).

Enfin, en l'absence de couvert végétal, le principal mécanisme d'élimination des micropolluants en ZRV de type bassin est la photodégradation. Un schéma bilan résumant l'ensemble des étapes de la photodégradation directe et indirecte est présenté en Figure 3.

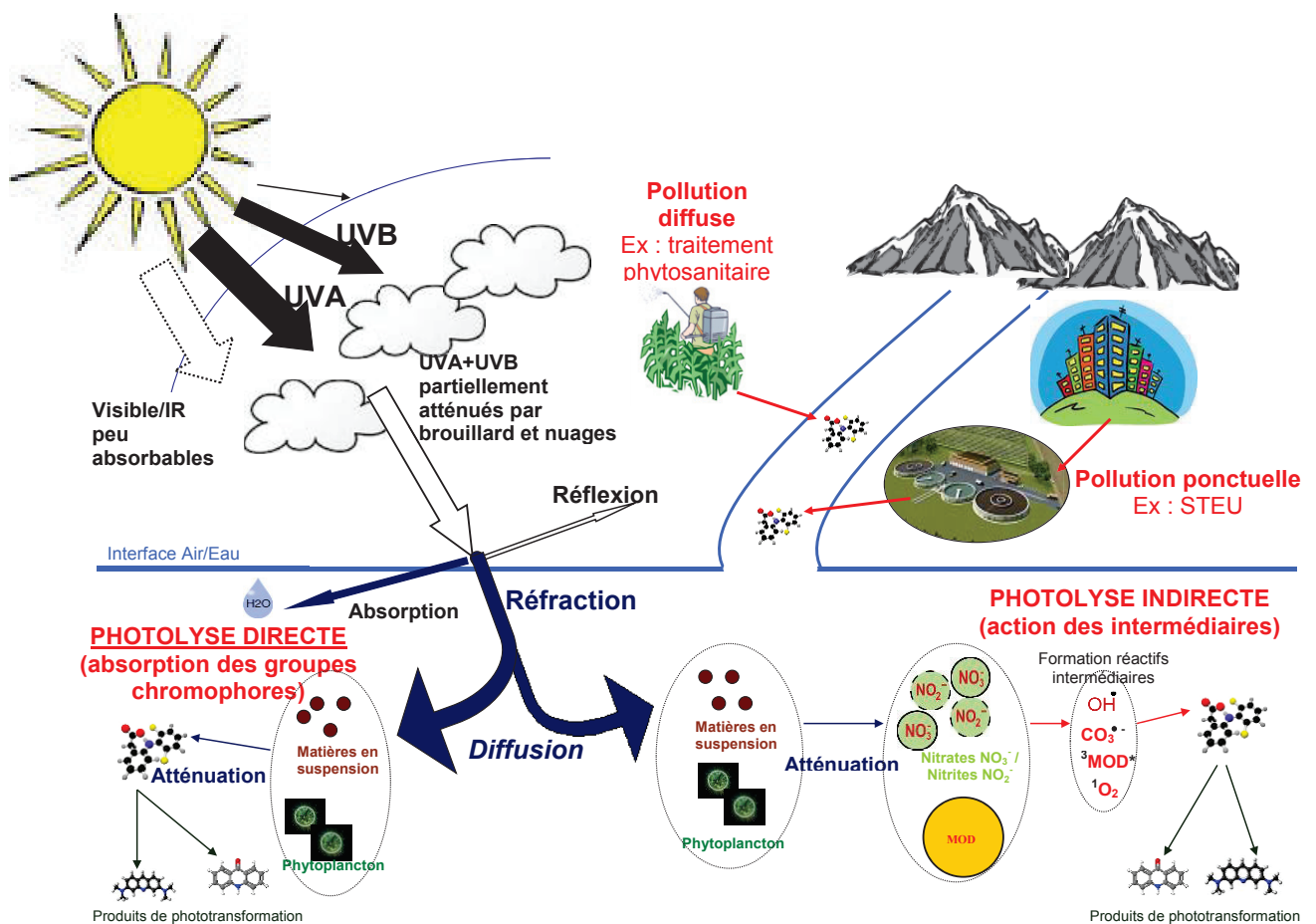


Figure 3 : Représentation schématique de l'action de rayons lumineux sur des molécules organiques contenues dans l'eau

1.2.2. Aspects cinétiques et limites

Le rôle de la photodégradation en sortie de STEU, et en ZRV de type bassin en particulier, est peu documenté dans la littérature. Dans ce travail bibliographique, nous avons recensé des valeurs pour les paramètres cinétiques de photodégradation (directe et indirecte), et d'estimer *in-fine* l'efficacité du processus de photodégradation vis-à-vis des micropolluants étudiés, dans un contexte de traitement tertiaire de type ZRV en sortie de STEU. Pour évaluer l'état des connaissances actuelles, nous avons conçu, construit et alimenté une base de données réunissant, de manière la plus complète possible, les informations techniques relatives aux études portant sur la photodégradation de 11 micropolluants sélectionnés parmi les 48 étudiés auxquels s'ajoutent le timolol et la roxithromycine. Ces deux molécules étaient initialement présentes dans la méthode analytique utilisée dans le cadre de cette thèse mais les difficultés analytiques rencontrées n'ont pas permis de poursuivre l'étude de ces composés.

Nous avons ensuite effectué une analyse critique sur l'efficacité du processus de photodégradation des micropolluants organiques à partir des informations extraites de cette base de données. Cette analyse est présentée ci-après sous la forme d'une review qui est parue dans le journal *Science of the Total Environment* :

Mathon, B., Choubert, J.-M., Miège, C., Coquery, M. (2016). A review of the photodegradability and transformation products of 13 pharmaceuticals and pesticides relevant to sewage polishing treatment. Science of the Total Environment 551-552, 712-724.

Les informations présentées ont été recueillies grâce à l'analyse approfondie de 66 publications scientifiques parues entre 1977 et 2013, et dont la liste est présentée en annexe 3. Pour obtenir les publications scientifiques, les bases documentaires internationales Scopus et Web of Science ont été utilisées. Les requêtes entrées étaient : le terme « photodégradation » ou « photolysis » ou « phototransformation », associé au nom de chaque micropolluant (simazine, l'isoproturon, le timolol, le diclofénac, le sotalol, le diuron, l'aténolol, la carbamazépine, le métoprolol, le diazépam, l'érythromycine, la roxithromycine et le propranolol).

Les temps de demi-vie ($t_{1/2}$), les constantes cinétiques directe et indirecte (k_{direct} , k_{indirect}), et/ou les rendements d'élimination ont été choisis comme paramètres saisis dans la base de données. Ainsi, l'entrée d'une ligne de données correspond à une valeur de l'un de ces trois paramètres trouvée dans la littérature scientifique. En complément, nous avons compilé les conditions expérimentales (associées aux paramètres cinétiques) disponibles dans les publications.

Au total nous avons recherché 27 critères regroupés dans les 4 catégories suivantes :

- La lumière : un rayonnement solaire ou simulé (type de lampe, puissance), la gamme de longueur d'onde, l'intensité lumineuse ;

- Les conditions expérimentales : la position géographique, la date de l'expérience, la durée d'exposition au soleil, le matériau du réacteur utilisé et son volume, chemin de lumière, la hauteur de la colonne d'eau, la méthode d'analyse (avec la limite de détection et la limite de quantification) ;
- La matrice : le type d'eau, la composition en nitrates, nitrites, en carbone organique, en halogénures, carbonates, la température, le type de matière organique (ex., substances humiques) ;
- Le micropolluant : le nom et la formule de la molécule, les groupes chromophores qui la constituent, la concentration initiale des expérimentations de laboratoire, les sous-produits de photodégradation détectés, le rendement quantique, ceci en plus des paramètres précités comme le rendement d'élimination, le temps de demi-vie et/ou la constante cinétique de photodégradation.

Nous avons choisi d'écarter les expériences réalisées dans des conditions où le pH était inférieur à 5 ou supérieur à 9, c'est-à-dire qui n'étaient pas dans la plage caractéristique des eaux usées domestiques. Nous avons également exclu les résultats obtenus en présence de catalyseurs (ex. TiO_2 , H_2O_2), ceci afin de collecter des informations qui se rapprochent le plus du comportement possible en ZRV de type bassin.

Nous avons ainsi construit une base de données originale afin d'acquérir une meilleure compréhension du comportement des 13 micropolluants sélectionnés soumis à la photodégradation directe et indirecte dans un processus de traitement complémentaire des eaux usées. Au total, 349 rendements d'élimination, temps de demi-vie et/ou constantes cinétiques, avec leurs conditions expérimentales détaillées associées, ont été compilés. Dans le cas de la photodégradation directe, la simazine, l'isoproturon, le timolol, le diclofénac et le sotalol ont été classés comme rapidement-photodégradable ; le diuron, l'aténolol, la carbamazépine et le métoprolol ont été classés comme lentement-photodégradable ; et le diazépam et le propranolol ont été classés comme moyennement photodégradable. Pour la plupart des micropolluants, la photodégradation augmente avec la photolyse indirecte, par rapport à la photodégradation directe seule. Plus surprenant, la tendance inverse a été observée pour la simazine. L'influence de la photolyse indirecte peut varier selon les différentes conditions expérimentales observées entre les auteurs. De plus, les données collectées ne sont pas toujours représentatives des conditions des procédés complémentaires car elles ont le plus souvent été obtenues dans de l'eau pure.

Nous avons montré qu'une valeur de temps de demi-vie mesurée en laboratoire peut être très utile pour estimer l'efficacité de la photodégradation et permettre de classer les micropolluants selon leur photodégradabilité. Cependant l'application de cette classification au traitement complémentaire reste à être démontrée car les conditions d'exposition sont très diverses (concentrations d'étude du micropolluant, type de réacteur, intensité lumineuse appliquée, etc.)

Enfin, nous avons répertorié 140 produits de phototransformation référencés dans la littérature ; et dont la plupart d'entre eux ont été étudiés sous photodégradation directe. Des travaux supplémentaires sont nécessaires afin d'évaluer si les produits de phototransformation formés par photodégradation directe sont les mêmes que ceux formés en présence de photodégradation indirecte. Si les mécanismes impliqués dans la photolyse directe et indirecte conduisent à différents produits de phototransformation, il peut être possible de déterminer la voie d'élimination prédominante pour un micropolluant et un environnement donné en identifiant les produits de phototransformation majoritairement formés.

A review of the photodegradability and transformation products of 13 pharmaceuticals and pesticides relevant to sewage polishing treatment

Baptiste MATHON, Jean-Marc CHOUBERT*, Cécile MIEGE, Marina COQUERY

Irstea, UR MALY, 5 rue de la Doua – CS 70077, 69 626 Villeurbanne cedex, France

{baptiste.mathon@irstea.fr; jean-marc.choubert@irstea.fr; cecile.miege@irstea.fr ; marina.coquery@irstea.fr}

*Corresponding author

Abstract: Many xenobiotics are only partially treated by conventional wastewater treatment plants. Photodegradation is one promising solution currently being investigated to improve their removal from effluents. We present an in-depth review of the photodegradation kinetic parameters of selected pesticides and pharmaceuticals and assess whether the data available in the literature are applicable to polishing treatment processes under sunlight. We made a thorough inventory of literature data describing the photodegradation of pesticides and pharmaceuticals in water, the laboratory, pilot plants, and *in situ* conditions. To this end, we built a database compiling results on photodegradation experiments from 70 scientific publications covering 13 xenobiotics commonly found in secondary effluents. Special care was taken to compile reliable data on photolysis kinetic parameters (half-life and kinetic rate constant) and removal efficiencies. We also include a comprehensive description of experimental operating conditions and an up-to-date inventory of known phototransformation products. As practical outputs we (i) propose a classification for the xenobiotics according to their photodegradability: fast-, medium- and slow-photodegradable, (ii) compare kinetic parameters in direct and indirect photodegradation conditions, and (iii) list 140 phototransformation products formed by direct or indirect photodegradation. We conclude by identifying gaps in the literature that need to be filled to adapt these available results to the conditions of polishing processes.

Keywords: direct photodegradation, indirect photodegradation, micropollutant, wastewater treatment, transformation products

Highlights:

- A comprehensive database was built to describe photodegradation processes of selected xenobiotics
- We classified xenobiotics into three groups: fast-, medium- and slow-photodegradable
- We compiled an up-to-date list of 140 phototransformation products for 13 xenobiotics
- We propose lines of research to improve our understanding of photodegradation in polishing treatment processes

1. INTRODUCTION

In recent years, many studies have addressed the fate of xenobiotics in aquatic systems. Many xenobiotics, such as pharmaceutically active compounds (PhACs) and pesticides, have been quantified in surface waters (Zuccato et al., 2000; Kolpin et al., 2002), ground waters (Ternes, 2001; Heberer, 2002) and drinking waters (Jones et al., 2005; Togola and Budzinski, 2008). Current European legislation, such as the Water Framework Directive, does not impose discharge limits on xenobiotics in effluents of wastewater treatment plants (WWTP), but Environmental Quality Standards (EQS) are specified in surface waters for a list of priority substances, including eight pesticides (oxadiazon, imidacloprid, thiacloprid, thiamethoxam, clothianidine, acetamiprid, methiocarb and triallate) and six PhACs (2,6-ditert-butyl-4-methylphenol, diclofenac, 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate, erythromycin, clarithromycin and azithromycin) (EC 2015).

Wastewater treatment plants have been singled out as one of the main point-sources of xenobiotic transfers into the aquatic environment (Bendz et al., 2005; Carballa et al., 2004; Carballa et al., 2005; Lishman et al., 2006; Vieno et al., 2006; Palmer et al., 2008; Sponberg and Witter, 2008). WWTPs partially eliminate xenobiotics present in domestic and industrial discharges, but still release significant concentrations of several xenobiotics, due to their poor biodegradation in secondary treatments, their low sorption onto sludge and/or their high levels in raw influents. Pesticides and PhACs are of particular concern, since many of these substances are poorly biodegradable and strongly hydrophilic. For instance, some of these substances persist in secondary wastewater effluents at concentrations in the range of $0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$, such as several pesticides (e.g. diuron, glyphosate) and PhACs (e.g. sulfamethoxazol, roxithromycin, carbamazepine, propranolol, atenolol, sotalol, paracetamol, ketoprofen, diclofenac) (Ternes et al., 2004; Miège et al., 2009; Gabet-Giraud et al., 2010; Martin Ruel et al., 2010; Falas et al., 2012). Some xenobiotics are also present in effluents at concentrations up to $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ including ibuprofen, sotalol, atenolol and carbamazepine (Martin Ruel et al., 2010).

The elimination of such xenobiotics refractory to secondary treatment is effective through some tertiary treatments: this is the case for oxidation by ozone, filtration with reverse osmosis and for adsorption on activated carbons, with removal efficiencies higher than 70% for most pesticides and PhACs (Martin Ruel et al., 2011). However, these processes are not “eco-friendly” (Wenzel et al., 2008; Høibye et al., 2008), and many issues remain, such as the possible formation of toxic degradation products during ozone oxidation (Verlicchi et al., 2010). Also, for economic reasons, these tertiary treatments are not yet adaptable to WWTPs below 50,000 population equivalents (PE) (Besnault et al., 2014), so alternative tertiary treatments need to be developed to efficiently remove these xenobiotics.

Recent reviews suggest that sunlight, which penetrates the water column of constructed wetlands, may act as a driver for the removal of xenobiotics in polishing treatment processes (Zhang et al., 2014; Avila

et al., 2014). Sunlight may interact directly with xenobiotics or may form reactive intermediates (radicals), as explained below.

Direct photolysis is the best documented photodegradation process. It involves direct absorption of light photons by the xenobiotics, followed by chemical reactions (Zepp and Cline, 1977). However, direct photolysis is not very efficient in an aquatic environment because sunlight ranges from 290 to 800 nm, but maximum wavelengths for light absorption of xenobiotics are usually below 280 nm (depending on the chemical bond). Direct photolysis was nonetheless reported to be efficient for diclofenac placed in a quartz flask exposed just below the surface of a lake. Even so, direct photolysis becomes much less efficient as the depth increases, 100% at depth 20 cm, but 34% at depth 1 m for an exposure time of 16 days (Bartels and Von Tümpling Jr, 2007).

Indirect photolysis predominates in secondary effluents (Burrows et al., 2002; Peuravuori and Pihlaja, 2009). It occurs when photosensitizers (e.g. nitrites or nitrates, carbonates, organic matter) absorb sunlight, become electronically excited and form very reactive intermediates such as carbonate radical ($\text{CO}_3^{\circ-}$) (Lam et al., 2003; Wu and Linden, 2010), singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) (Canonica et al., 2008; Dell’Arciprete et al., 2010), triplet-excited state DOM ($^3\text{DOM}^*$) (Canonica and Laubscher, 2008; Zeng et al., 2012), and hydroxyl radical ($^{\circ}\text{OH}$) (Chen et al., 2009; Mabury and Crosby, 1996). These reactive intermediates can then transform some xenobiotics such as pesticides and pharmaceuticals (Fatta-Kassinos et al., 2011). By contrast, photodegradation efficiency may be limited by the light screening effects of chemicals contained in water, in suspended solids (Linden and Darby, 1998), phytoplankton (Laurion et al., 2000) and dissolved organic matter (Vasseur et al., 2003).

For that reason, designers of WWTPs often present photodegradation as a promising driving force for the removal of xenobiotics by polishing processes. However, the literature reports little information on the indirect photodegradation of refractory xenobiotics commonly found in secondary effluents. We found photodegradation parameters only for the herbicide diuron (Burrows et al., 2002), and three pharmaceuticals: sotalol, carbamazepine and diclofenac (Fatta-Kassinos et al., 2011). Thus reliable data are lacking on half-life under sunlight exposure in polishing processes. Knowledge of half-life could help stakeholders design polishing treatment processes through the selection of optimal operating conditions such as hydraulic retention time or water depth.

Our objective was to carry out a thorough critical review, bearing on 70 scientific publications, of the available photolysis kinetic parameters (half-life and kinetic rate constant) and removal efficiencies for 13 refractory xenobiotics commonly found in secondary effluents. We created a database compiling the available literature data describing the photodegradabilities and transformation products of these 13 xenobiotics, including the detailed experimental conditions tested and the analytical method used. We first selected the xenobiotics of greatest interest, and the most consolidated data to work on. We present the results obtained from this new approach. We also propose a classification of the selected xenobiotics

according to their photodegradability, with identification of those that are fast-, medium- and slow-photodegradable. This review also identifies 140 transformation products formed. Lastly, we identify gaps in the literature data and make specific recommendations for future experiments on the photodegradation of xenobiotics to improve the design of polishing treatment processes.

2. METHOD

2.1. Selection of the 13 xenobiotics

Previous studies have followed the presence of numerous xenobiotics in secondary effluents (Miège et al., 2009; Martin Ruel et al., 2010; ECHIBIOTEB project, 2015) and our first selection was based on several points:

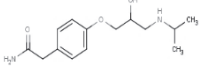
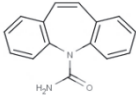
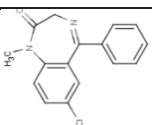
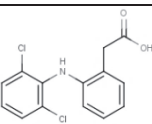
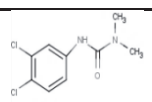
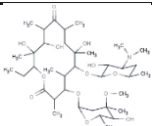
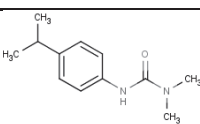
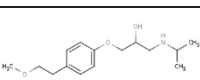
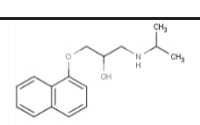
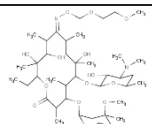
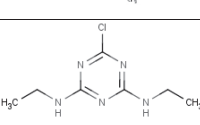
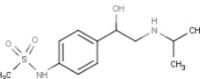
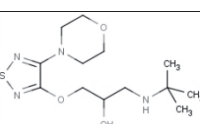
- We selected the xenobiotics that could be analyzed in our laboratory by a current method available with liquid chromatography with tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) and with limit of quantification sufficiently low compared to the concentration ranges encountered in secondary effluents. The selection was made in order to use the observations put forward in this paper and compare them with future works.

- We selected those for which quantification frequency was higher than 70% in the studies previously mentioned. These xenobiotics can be considered as refractory to secondary treatment because they are poorly biodegradable and poorly adsorbable.

- Finally, we focus on the potential ecotoxicological impact of these xenobiotics.

Finally, 13 substances were selected as detailed in Table 2: erythromycin and roxithromycin (antibiotics), carbamazepine (antiepileptic), diazepam (benzodiazepine), diclofenac (anti-inflammatory drug) metoprolol, timolol, propranolol, atenolol and sotalol (beta-blockers), simazine, diuron and isoproturon (pesticides). They cover a large range of physical and chemical properties (i.e. molecular weight, solubility, pK_a , $\log K_{ow}$) and are characterized by various functional groups and chemical bonds (Table 2). They also have a low range of wavelengths for maximum light absorbance (λ_{max}), from 228 nm for sotalol up to 289 nm for propranolol, and a wide range of quantum yield (Φ), from $2 \cdot 10^{-6}$ for carbamazepine up to 0.18 for diclofenac (Carlos et al., 2012; Poiger et al., 2001).

Table 2 : Physical and chemical properties and concentration range in secondary effluent from nitrifying activated sludge plants of the 13 xenobiotics targeted.

Substance (family)	Semi-developed formula	Chemical formula / Molecular weight (g.mol ⁻¹)	Solubility in water at 25 °C (mg.L ⁻¹)	pK _a	Log K _{ow}	Maximum light absorbance λ _{max} (nm)	Quantum yield Φ*	Concentration in the secondary effluent (µg.L ⁻¹)
Atenolol (Betablockers)		C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃ 266	13300	9.6	0.16	274	0.036	10 ⁻² to 7 ^a
Carbamazepine (Anti-epileptics)		C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O 236	17.7	NIA	2.45	285	2,1.10 ⁻⁴	1x10 ⁻³ to 1 ^a
Diazepam (Anti-depressants)		C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O 285	50	3.4	2.82	285	4,3.10 ⁻⁶	2x10 ⁻² to 11 ^a
Diclofenac (Nonsteroidal anti-inflammatory agents)		C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ 296	2.37	4.15	4.51	276	1.8.10 ⁻¹	10 ⁻² to 10 ^a
Diuron (Pesticides)		C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O 233	49	13.55	2.68	250	3.4.10 ⁻²	10 ⁻² to 2x10 ^{-1 b}
Erythromycin (Antibiotics)		C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃ 734	2000	8.88	3.06	285	NIA	10 ⁻² to 8 ^a
Isoproturon (Pesticides)		C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O 206	70	NIA	2.87	245	9,7.10 ⁻³	10 ⁻² to 10 ^{-1 b}
Metoprolol (Betablockers)		C ₁₅ H ₂₅ NO ₃ 267	16900	NIA	1.88	274	0.089	5x10 ⁻³ to 3 ^a
Propranolol (Betablockers)		C ₁₆ H ₂₁ NO ₂ 259	61.7	9.42	3.48	289	5,2.10 ⁻³	10 ⁻² to 8x10 ^{-1 a}
Roxithromycin (Antibiotics)		C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅ 837	0.0189	9.08	1.7	285	NIA	10 ⁻² to 5 ^a
Simazine (Pesticides)		C ₇ H ₁₂ ClN ₅ 202	6.2	1.62	2.18	265	0.083	10 ⁻² to 5x10 ^{-2 b}
Sotalol (Betablockers)		C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ S 272	5510	NIA	0.24	228	NIA	2x10 ⁻¹ to 4 ^a
Timolol (Betablockers)		C ₁₃ H ₂₄ N ₄ O ₃ S 316	269	9.21	1.83	230	NIA	10 ⁻² to 10 ^{-1 a}

NIA = no information available

*: defined as $\Phi_i(\lambda) = \frac{\text{number of molecules that are phototransformed}}{\text{total number of photons (of wavelength } \lambda) \text{ absorbed by molecules}}$

^a according to the data available in Verlicchi et al., 2012

^b according to the data available in Martin Ruel et al., 2010

2.2. Information compiled in the database

To estimate the efficiency of photodegradation process for the 13 studied xenobiotics, we selected scientific papers using Scopus and Web of Science search engines. The keywords used were “photodegradation”, or “photodegradation” plus the names of the selected substances.

Photolysis kinetic parameters (half-life and kinetic rate constant) and removal efficiencies were compiled in an Excel spreadsheet, fully presented in supplementary materials SPM1. Each data line corresponded to at least one value among these three parameters found in one scientific paper for one xenobiotic and a specific experimental condition. Assuming that photodegradation follows first order kinetics (Equation 8), we calculated half-lives from kinetic rate constants referenced in scientific papers or vice versa when the author did document the value (Equation 9):

$$-\frac{d[S]}{dt} = k \cdot [S] \quad (8) \quad \rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (9)$$

where $[S]$ is the concentration of xenobiotics in the aqueous (dissolved) phase ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), k is the kinetic rate constant of photolysis (s^{-1}) and $t_{1/2}$ is the half-life of xenobiotics (s).

When they were available, we also collected experimental conditions in which the physical photolysis kinetic parameters were determined (see SPM1 for metadata on the experimental conditions applied), such as:

- Xenobiotics: quantum yield, initial concentration, removal efficiency, half-life, kinetic rate constant, detected phototransformation products;
- Initial physical and chemical composition of water: type of water, total suspended solids (TSS), nitrate and nitrite concentrations, total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC), dissolved organic matter (DOM) concentrations, concentration of humic substances, reagent concentrations (halides, carbonates, etc.), temperature;
- Light conditions: sunlight or artificial light (type of lamp, power), wavelength or range of wavelengths, light intensity, exposure time;

- Other experimental conditions: location (geographical coordinates), date of experiment, duration of light exposure, nature of exposure container and its volume, water depth;
- Analytical method: method name, limit of quantification (LOQ) and limit of detection (LOD).

2.3 Data selection strategy

A selection of all the collected data was made to gain a better understanding of the behavior of the xenobiotics subjected to the process of direct (i.e. pure water, absence of photosensitizer), and indirect photolysis, likely to be found in polishing treatment processes (i.e. presence of nitrates, DOM, carbonates, halides such as Br⁻). Thus we only kept results of kinetic parameters when pH conditions fell within the usual range for domestic wastewaters, i.e. 6–8. We also excluded results obtained in the presence of catalysts (e.g. TiO₂, H₂O₂).

The database ultimately obtained contained data extracted from 70 scientific papers published between 1977 and 2013 (see full references in SPM2), and all the data included in supplementary material SPM1. It gathered 349 individual data sets on photolysis kinetic parameters (half-life and kinetic rate constant) and removal efficiencies concerning 12 xenobiotics (no information on erythromycin) and 49 columns for metadata describing the operating conditions of experiments.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Amount of information available for each xenobiotic

Figure 4 shows the quantity of data lines contained in the database according to the nature of the molecule, with a distinction made between the pesticides (total number of data lines 72) and the pharmaceuticals (total number of data lines 277). Considering pesticides and pharmaceuticals combined, the most frequently studied xenobiotics were carbamazepine (76 data lines), diclofenac (60 data lines), propranolol (61 data lines) and diuron (45 data lines). Other xenobiotics were less well documented, such as isoproturon (16 data lines), simazine (11 data lines), metoprolol (25 data lines) and atenolol (28 data lines). By contrast, four xenobiotics were poorly documented (<10 data lines): roxithromycin, diazepam, timolol and sotalol. There was no data at all on erythromycin.

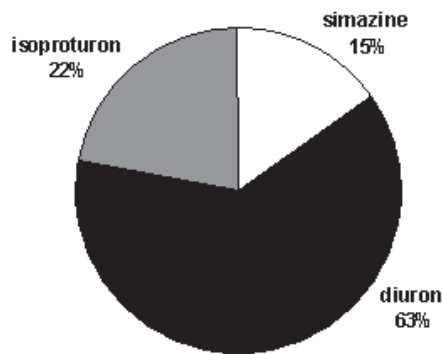
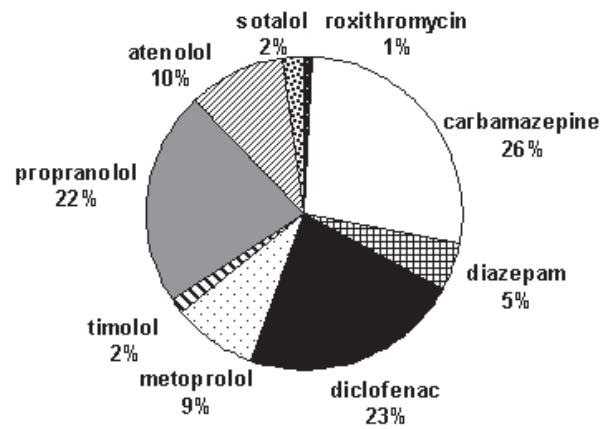
PESTICIDES ($n = 72$)**PHARMACEUTICALS ($n = 277$)**

Figure 4 : Distribution (%) of data lines according to the information collected on photolysis kinetic parameters (half-life and kinetic rate constants) and removal efficiencies for the 13 xenobiotics studied (no data available for erythromycin).

3.2. Experimental conditions to determine the photodegradation half-life of xenobiotics

In general, experimental conditions are not fully described in the scientific publications. Only 9 to 15 metadata sets could be found in the scientific papers in our list of 27 (see SPM1). However, the light source, concentration level of xenobiotics and water type (with or without the presence of photosensitizers) were always indicated in the selected publications, as detailed below.

We observed that 58% ($n = 202$) of the data were obtained under artificial light (UV lamp, e.g. mercury lamp or xenon lamp), emitting only a single wavelength with constant intensity. The rest of the data, 42% ($n = 147$), was obtained under natural sunlight. In addition, experimental values were determined mainly in batch reactors (94%, $n = 328$) probably because it is easier to implement compared with full-scale conditions (6%, $n = 21$). Using such lab-scale operating conditions may induce an overestimation of the xenobiotic removal efficiency when compared with a full-scale polishing treatment process with sun exposure. This is mainly because sunlight is not optimum for photodegradation, with wavelengths ranging from 280 to 800 nm, unlike UV lamps, which have a high intensity in the UV range (100–380 nm). On the other hand, the intensity of sunlight varies over time (night/day cycles) and according to the weather (clouds, rain), unlike the intensity of a UV lamp, which remains constant.

Only 6% of the data were derived from an experimental setup using unspiked water, with initial xenobiotic concentrations ranging from 0.061 to 364 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. By contrast, most of the experiments were performed with spiked concentrations to facilitate chemical analysis (94%), with initial xenobiotic concentrations ranging from 0.3 to 200 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. About half of the applied concentrations were between 1 000 and 10 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. These concentrations are very high compared with values for effluents

released by WWTPs, usually below $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Ternes et al., 2004; Gabet-Giraud et al., 2010; Martin Ruel et al., 2010; Falas et al., 2012). Shankar et al., (2007) demonstrated for diuron that an increase in initial concentration (from 0.1 to $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) increased the photodegradation half-life from 13 h to 45 h with UV lamp exposure and pure water spiked with a nitrate concentration of $62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

In general, experiments were carried out in pure water (75% of datalines), with no suspended solids or phytoplankton, and mostly under direct photolysis conditions (51%), or sometimes indirect photolysis when photosensitizers were present (24%). Fewer experiments were carried out with surface water (15 %), ground water (4%), effluents released by biological WWTPs (3%) or tap water (3%), under direct or indirect photolysis conditions. Globally, experiments were mainly conducted under direct photodegradation (in the absence of photosensitizers), with 61% of the data ($n = 212$), against 39% of the data obtained under indirect photodegradation ($n = 137$).

3.3. Half-life ranges for direct photodegradation

With the help of the collected data, we ranked the selected xenobiotics into three classes according to the average value of half-life ($t_{1/2}$) determined under direct photodegradation, this being the best documented process (Table 3). All half-life used to make this classification are shown in Table 4. Photodegradation is not always the main degradation route in polishing treatment processes (biodegradation, plant uptake) (Zhang et al., 2014). This classification was proposed to identify xenobiotics for which photodegradation is the main process of elimination. The average calculated half-lives also give an idea about the range of the kinetic constant rate of xenobiotic photodegradation under sunlight. Xenobiotics were classified into three classes: a first group of “fast-photodegradable” xenobiotics for which the half-life was less than 8 h, corresponding to one day of sunshine, and for which a removal efficiency $>90\%$ would require up to 5 days of sunshine exposure (simazine, isoproturon, timolol, diclofenac and sotalol); a second group of “medium-photodegradable” xenobiotics with half-life between 8 h and 168 h, corresponding to 21 days of sunshine exposure, this upper boundary was chosen in accordance with usual values of hydraulic residence time for polishing ponds, and for which a removal efficiency $>90\%$ could be reached after 1 month to 1 year of sunshine (diazepam, propranolol and diuron); and a third group of “slow-photodegradable” xenobiotics with half-life longer than 168 h, and for which a removal efficiency $>90\%$ could be reached only after 3–8 years of sunshine exposure (diuron, atenolol, carbamazepine and metoprolol). Two xenobiotics could not be classified (erythromycin and roxithromycin) because no information on their direct photodegradation in the predefined conditions was available.

For diclofenac, propranolol and carbamazepine, the classification obtained on the basis of the half-life criteria was similar to that obtained on the basis of the quantum yield (reported in Table 2). On the contrary, the ranking with half-life criteria indicated that atenolol ($t_{1/2} = 1248$ h) and metoprolol ($t_{1/2} = 3572$ h) were less photodegradable than as indicated by the information

drawn from the quantum yield criteria (respectively 0.036 and 0.089), and isoproturon ($t_{1/2} = 2.5$ h) and diazepam ($t_{1/2} = 28$ h) were more photodegradable from half-life criteria than from quantum yield criteria (respectively $2.9 \cdot 10^{-3}$ and $2.94 \cdot 10^{-6}$). These differences are probably due to the fact that half-lives were obtained with exposure to a UV lamp emitting different intensity in the wavelength range from that used for the determination of these quantum yields. It was not possible to compare data for erythromycin, roxithromycin, sotalol and timolol, since no quantum yield was available in the literature.

In each class, a large quantity of data was available for one xenobiotic: diclofenac ($n = 33$) for fast-photodegradable, propranolol ($n = 48$) for medium-photodegradable and carbamazepine ($n = 35$) for slow-photodegradable. The relative difference between minimum and maximum $t_{1/2}$ values was up to 155% for all xenobiotics and 88% for the most documented xenobiotics (diclofenac, propranolol and carbamazepine). These wide variations in $t_{1/2}$ values could be explained by contrasting experimental conditions in the scientific papers on direct photolysis (various light wavelengths and intensities applied, different exposure media, laboratory vs. full-scale experiments, etc.).

This classification allowed an estimation of how effective direct photodegradation could be expected to be in removing xenobiotics in polishing treatment processes. Using mean value of half-life and Equations 8 and 9, we calculated the duration of solar exposure needed to eliminate at least 99% of xenobiotics: 0.5 to 40 h (1–2 days) would be necessary for fast-photodegradable xenobiotics, between 186 and 438 h (8–18 days) for medium-photodegradable xenobiotics, and between 3 461 and 23 730 h (144–989 days) for slow-photodegradable xenobiotics.

Table 3 : Compilation of half-life time $t_{1/2}$ found in literature and used to create the table 4

Xenobiotic	Type of light	Type of water	$t_{1/2}$ (h)	Type of photodegradation	Reference
Simazine	simulated	pure water	0.03*	direct	(Lai et al. 1995)
Simazine	simulated	pure water	0.07*	direct	(Lai et al. 1995)
Simazine	simulated	pure water	0.13*	direct	(Lai et al. 1995)
Simazine	solar	sea water	696	indirect	(Navarro et al. 2004)
Simazine	solar	surface water	1056	indirect	(Navarro et al. 2004)
Simazine	solar	ground water	2424	indirect	(Navarro et al. 2004)
Isoproturon	simulated	pure water	1.44*	direct	(Benitez et al. 2006)
Isoproturon	simulated	pure water	1.60*	direct	(Galichet et al. 2002)
Isoproturon	simulated	pure water	2.14*	direct	(Galichet et al. 2002)
Isoproturon	simulated	pure water	5.0	direct	(Dureja et al. 1991)
Timolol	simulated	pure water	4.30	direct	(Piram et al. 2008)
Timolol	simulated	pure water	0.63*	indirect	(Chen et al. 2013)
Timolol	simulated	pure water	0.66*	indirect	(Chen et al. 2013)
Timolol	simulated	pure water	4.33*	indirect	(Chen et al. 2013)
Timolol	simulated	pure water	4.62*	indirect	(Chen et al. 2013)
Diclofenac	simulated	pure water	0.005*	direct	(Salgado et al. 2013)
Diclofenac	simulated	pure water	0.05	direct	(Qin et al. 2012)
Diclofenac	simulated	pure water	0.07	direct	(Meite et al. 2010)
Diclofenac	simulated	pure water	0.10	direct	(Qin et al. 2012)
Diclofenac	solar	pure water	0.25	direct	(Poiger et al. 2001)
Diclofenac	simulated	pure water	0.25	direct	(Qin et al. 2012)
Diclofenac	solar	pure water	0.27	direct	(Poiger et al. 2001)
Diclofenac	solar	surface water	0.53	direct	(Buser et al. 1998)
Diclofenac	solar	surface water	0.59*	direct	(Packer et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	2.35	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	2.35	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	2.35	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	2.35	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	2.65	direct	(Bartels and von Tümpling Jr 2007)
Diclofenac	solar	pure water	2.66	direct	(Bartels and von Tümpling Jr 2007)
Diclofenac	solar	pure water	2.82	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	2.82	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	2.82	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	3.29	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	3.46	direct	(Bartels and von Tümpling Jr 2007)
Diclofenac	solar	pure water	3.76	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	3.76	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	3.85*	direct	(Packer et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	4.71	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	5.65	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	5.65	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	9.12	direct	(Bartels and von Tümpling Jr 2007)
Diclofenac	solar	pure water	13.65	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	13.9	direct	(Bartels and von Tümpling Jr 2007)
Diclofenac	solar	pure water	14.5	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	47.1	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	simulated	pure water	0.002*	indirect	(Kim and Tanaka 2009)
Diclofenac	simulated	pure water	0.002*	indirect	(Kim and Tanaka 2009)
Diclofenac	simulated	waste water	0.01*	indirect	(Salgado et al. 2013)
Diclofenac	simulated	waste water	0.02*	indirect	(Salgado et al. 2013)

Xenobiotic	Type of light	Type of water	t _{1/2} (h)	Type of photodegradation	Reference
Diclofenac	simulated	pure water	0,03*	indirect	(Felis and Miksch 2009)
Diclofenac	solar	surface water	0.35*	indirect	(Packer et al. 2003)
Diclofenac	simulated	pure water	0.04*	indirect	(Felis and Miksch 2009)
Diclofenac	solar	pure water	4.6*	indirect	(Packer et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	5.2	indirect	(Andreozzi et al. 2003)
Diclofenac	solar	pure water	18.4	indirect	(Andreozzi et al. 2003)
Sotalol	simulated	pure water	6.0	direct	(Piram et al. 2008)
Diazepam	solar	pure water	3.2	direct	(Calisto et al. 2011b)
Diazepam	solar	pure water	3.98	direct	(Calisto et al. 2011b)
Diazepam	simulated	pure water	12.4	direct	(Calisto et al. 2011b)
Diazepam	simulated	pure water	15.4	direct	(Calisto et al. 2011b)
Diazepam	simulated	pure water	103	direct	(West and Rowland 2012)
Diazepam	solar	pure water	3.0	indirect	(Calisto et al. 2011)
Diazepam	solar	pure water	4.8	indirect	(Calisto et al. 2011)
Diazepam	simulated	pure water	18.2	indirect	(Calisto et al. 2011)
Diazepam	simulated	pure water	28.0	indirect	(West and Rowland 2012)
Propranolol	simulated	pure water	0.32*	direct	(Kim et al. 2009)
Propranolol	simulated	surface water	1.1	direct	(Lin and Reinhard 2005)
Propranolol	simulated	waste water	3.3	direct	(Piram et al. 2008)
Propranolol	simulated	pure water	4.4	direct	(Lin and Reinhard 2005)
Propranolol	simulated	pure water	10.0	direct	(Chen et al. 2009)
Propranolol	simulated	pure water	10.5	direct	(Chen et al. 2009)
Propranolol	simulated	pure water	12.0	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	simulated	pure water	14.0	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	simulated	pure water	14.0	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	14.4	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	simulated	pure water	15.0	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	simulated	pure water	15.0	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	16.8	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	16.8	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	19.2	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	19.2	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	24.0	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	24.0	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	24.0	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	24.0	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	26.4	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	28.8	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	31.2	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	31.2	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	33.6	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	33.6	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	36.0	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	36.0	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	36.0	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	48.0	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	48.0	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	48.0	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	72.0	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	72.0	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	93.6	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	105.6	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	108	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	120	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	120	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	132	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	182.4	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	204	direct	(Liu and Williams 2007)

Xenobiotic	Type of light	Type of water	t _{1/2} (h)	Type of photodegradation	Reference
Propranolol	solar	pure water	204	direct	(Liu and Williams 2007)
Propranolol	solar	pure water	408	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	simulated	pure water	0.08	indirect	(Kim and Tanaka 2009)
Propranolol	simulated	waste water	0.28*	indirect	(Kim et al. 2009)
Propranolol	simulated	pure water	0.42	indirect	(Kim and Tanaka 2009)
Propranolol	simulated	pure water	3.00	indirect	(Chen et al. 2009)
Propranolol	simulated	pure water	17.3*	indirect	(Dantas et al. 2010)
Propranolol	simulated	pure water	21.0	indirect	(Chen et al. 2009)
Propranolol	solar	pure water	26.9	indirect	(Andreozzi et al. 2003)
Propranolol	solar	pure water	36.7	indirect	(Andreozzi et al. 2003)
Diuron	simulated	pure water	3.9	direct	(Farran and Ruiz 2004)
Diuron	simulated	pure water	12.8*	direct	(Shankar et al. 2007)
Diuron	simulated	pure water	13.8*	direct	(Shankar et al. 2007)
Diuron	solar	pure water	30.7	direct	(Shankar et al. 2008)
Diuron	simulated	pure water	34.4*	direct	(Shankar et al. 2007)
Diuron	solar	pure water	385.1	direct	(Shankar et al. 2008)
Diuron	solar	tap water	495.1	direct	(Shankar et al. 2008)
Diuron	solar	pure water	3192	direct	(Farran and Ruiz 2004)
Diuron	simulated	pure water	2.6*	indirect	(Shankar et al. 2007)
Diuron	simulated	pure water	4.8*	indirect	(Shankar et al. 2007)
Diuron	solar	pure water	5.1	indirect	(Shankar et al. 2008)
Diuron	solar	pure water	11.3	indirect	(Shankar et al. 2008)
Diuron	simulated	pure water	13.3*	indirect	(Shankar et al. 2007)
Diuron	simulated	pure water	14.8*	indirect	(Shankar et al. 2007)
Diuron	solar	pure water	16.4	indirect	(Shankar et al. 2008)
Diuron	solar	pure water	16.7	indirect	(Shankar et al. 2008)
Diuron	simulated	pure water	17.8*	indirect	(Shankar et al. 2007)
Diuron	solar	pure water	21.1	indirect	(Shankar et al. 2008)
Diuron	simulated	pure water	21.6*	indirect	(Shankar et al. 2007)
Diuron	solar	pure water	24.0	indirect	(Shankar et al. 2008)
Diuron	solar	pure water	25.2	indirect	(Shankar et al. 2008)
Diuron	simulated	pure water	25.6*	indirect	(Shankar et al. 2007)
Diuron	solar	tap water	29.0	indirect	(Shankar et al. 2008)
Diuron	solar	pure water	40.7	indirect	(Shankar et al. 2008)
Diuron	simulated	pure water	44.8*	indirect	(Shankar et al. 2007)
Diuron	solar	tap water	62.0	indirect	(Shankar et al. 2008)
Diuron	simulated	pure water	83.7*	indirect	(Shankar et al. 2007)
Atenolol	simulated	pure water	0.12*	direct	(Salgado et al. 2013)
Atenolol	simulated	pure water	45.2	direct	(Andrisano et al. 1999)
Atenolol	simulated	pure water	196.8*	direct	(Wang et al. 2012)
Atenolol	simulated	pure water	347	direct	(Liu and Williams 2007)
Atenolol	solar	pure water	360	direct	(Liu and Williams 2007)
Atenolol	simulated	pure water	365	direct	(Liu and Williams 2007)
Atenolol	solar	pure water	384	direct	(Liu and Williams 2007)
Atenolol	solar	pure water	792	direct	(Liu and Williams 2007)
Atenolol	solar	pure water	840	direct	(Liu and Williams 2007)
Atenolol	solar	pure water	2496	direct	(Liu and Williams 2007)
Atenolol	solar	pure water	2640	direct	(Liu and Williams 2007)
Atenolol	solar	pure water	3768	direct	(Liu and Williams 2007)
Atenolol	solar	pure water	3984	direct	(Liu and Williams 2007)
Atenolol	simulated	waste water	0.05*	indirect	(Salgado et al. 2013)
Atenolol	simulated	pure water	0.10*	indirect	(Chen et al. 2012)
Atenolol	simulated	pure water	0.10*	indirect	(Chen et al. 2012)
Atenolol	simulated	waste water	0.96*	indirect	(Salgado et al. 2013)
Atenolol	simulated	pure water	1.6*	indirect	(Ji et al. 2012)
Atenolol	simulated	pure water	3.1*	indirect	(Ji et al. 2012)
Atenolol	simulated	surface water	4.4*	indirect	(Ji et al. 2012)
Atenolol	simulated	surface water	4.6*	indirect	(Ji et al. 2012)

Xenobiotic	Type of light	Type of water	t _{1/2} (h)	Type of photodegradation	Reference
Atenolol	simulated	surface water	4.8*	indirect	(Ji et al. 2012)
Atenolol	simulated	pure water	5.1*	indirect	(Ji et al. 2012)
Atenolol	simulated	pure water	8.1*	indirect	(Ji et al. 2012)
Atenolol	simulated	pure water	10.1*	indirect	(Chen et al. 2012)
Atenolol	simulated	pure water	10.8*	indirect	(Chen et al. 2012)
Atenolol	simulated	pure water	11.4*	indirect	(Ji et al. 2012)
Carbamazepine	simulated	pure water	11.6*	direct	(Carlos et al. 2012)
Carbamazepine	simulated	pure water	17.0	direct	(Calisto et al. 2011a)
Carbamazepine	simulated	pure water	19.3*	direct	(Doll and Frimmel 2003)
Carbamazepine	simulated	pure water	36.0	direct	(Calisto et al. 2011a)
Carbamazepine	simulated	pure water	38.5	direct	(Matamoros et al. 2009)
Carbamazepine	simulated	pure water	60.8*	direct	(Doll and Frimmel 2003)
Carbamazepine	simulated	pure water	63.0	direct	(Calisto et al. 2011a)
Carbamazepine	simulated	pure water	66.0	direct	(Calisto et al. 2011a)
Carbamazepine	simulated	pure water	67.0	direct	(Calisto et al. 2011a)
Carbamazepine	simulated	pure water	95.0	direct	(Calisto et al. 2011a)
Carbamazepine	simulated	pure water	105.0*	direct	(Doll and Frimmel 2003)
Carbamazepine	simulated	pure water	115.0	direct	(Lam and Mabury 2005)
Carbamazepine	solar	pure water	121.6	direct	(Andreozzi et al. 2002)
Carbamazepine	simulated	pure water	577.6*	direct	(Doll and Frimmel 2003)
Carbamazepine	simulated	pure water	798	direct	(Peuravuori and Pihlaja 2009)
Carbamazepine	solar	pure water	1680	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	solar	pure water	1800	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	solar	pure water	1920	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	solar	pure water	2160	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	solar	pure water	2400	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	solar	pure water	2400	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	solar	pure water	2880	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	solar	pure water	3360	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	solar	pure water	3360	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	solar	pure water	4080	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	solar	pure water	5760	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	solar	pure water	2040	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	solar	pure water	5520	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	simulated	pure water	11212	direct	(Peuravuori and Pihlaja 2009)
Carbamazepine	solar	pure water	10800	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	solar	pure water	12600	direct	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	simulated	surface water	0.06*	indirect	(Pereira et al. 2007)
Carbamazepine	simulated	pure water	0.24*	indirect	(Kim and Tanaka 2009)
Carbamazepine	simulated	pure water	0.96*	indirect	(Kim and Tanaka 2009)
Carbamazepine	simulated	pure water	2.4*	indirect	(Carlos et al. 2012)
Carbamazepine	simulated	surface water	5.3*	indirect	(Pereira et al. 2007)
Carbamazepine	simulated	surface water	6.0	indirect	(Lam and Mabury 2005)
Carbamazepine	simulated	surface water	8.0	indirect	(Lam and Mabury 2005)
Carbamazepine	simulated	surface water	8.3	indirect	(Matamoros et al. 2009)
Carbamazepine	solar	pure water	11.2	indirect	(Andreozzi et al. 2002)
Carbamazepine	simulated	surface water	12.0	indirect	(Lam and Mabury 2005)
Carbamazepine	simulated	surface water	12.8	indirect	(Matamoros et al. 2009)
Carbamazepine	simulated	sea water	14.4	indirect	(Matamoros et al. 2009)
Carbamazepine	simulated	surface water	19.0	indirect	(Lam and Mabury 2005)
Carbamazepine	solar	pure water	24.5	indirect	(Andreozzi et al. 2002)
Carbamazepine	simulated	surface water	55.0	indirect	(Lam and Mabury 2005)
Carbamazepine	simulated	pure water	61.1*	indirect	(Doll and Frimmel 2003)
Carbamazepine	simulated	pure water	61.5*	indirect	(Doll and Frimmel 2003)
Carbamazepine	solar	surface water	67.4	indirect	(Matamoros et al. 2009)
Carbamazepine	solar	pure water	69.0	indirect	(Andreozzi et al. 2002)
Carbamazepine	solar	pure water	233.7	indirect	(Andreozzi et al. 2002)
Carbamazepine	simulated	surface water	513	indirect	(Peuravuori and Pihlaja 2009)

Xenobiotic	Type of light	Type of water	$t_{1/2}$ (h)	Type of photodegradation	Reference
Carbamazepine	solar	pure water	622	indirect	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	solar	surface water	907	indirect	(Andreozzi et al. 2002)
Carbamazepine	simulated	surface water	974	indirect	(Peuravuori and Pihlaja 2009)
Carbamazepine	solar	pure water	1227	indirect	(Andreozzi et al. 2003)
Carbamazepine	simulated	pure water	1673	indirect	(Lam et al. 2004)
Carbamazepine	simulated	pure water	1826	indirect	(Lam et al. 2004)
Carbamazepine	simulated	pure water	2162	indirect	(Lam et al. 2004)
Carbamazepine	simulated	pure water	2222	indirect	(Lam et al. 2004)
Carbamazepine	solar	pure water	12154	indirect	(Andreozzi et al. 2003)
Metoprolol	simulated	waste water	29.3	direct	(Piram et al. 2008)
Metoprolol	simulated	pure water	630	direct	(Liu and Williams 2007)
Metoprolol	solar	pure water	672	direct	(Liu and Williams 2007)
Metoprolol	simulated	pure water	694	direct	(Wang et al. 2012)
Metoprolol	simulated	pure water	990	direct	(Liu and Williams 2007)
Metoprolol	solar	pure water	1056	direct	(Liu and Williams 2007)
Metoprolol	simulated	pure water	1210	direct	(Peuravuori and Pihlaja 2009)
Metoprolol	solar	pure water	1464	direct	(Liu and Williams 2007)
Metoprolol	solar	pure water	2280	direct	(Liu and Williams 2007)
Metoprolol	solar	pure water	4560	direct	(Liu and Williams 2007)
Metoprolol	solar	pure water	6864	direct	(Liu and Williams 2007)
Metoprolol	solar	pure water	7152	direct	(Liu and Williams 2007)
Metoprolol	solar	pure water	10776	direct	(Liu and Williams 2007)
Metoprolol	simulated	pure water	11632	direct	(Peuravuori and Pihlaja 2009)
Metoprolol	simulated	pure water	0.16*	indirect	(Kim and Tanaka 2009)
Metoprolol	simulated	pure water	0.22*	indirect	(Chen et al. 2012)
Metoprolol	simulated	pure water	0.84*	indirect	(Kim and Tanaka 2009)
Metoprolol	simulated	pure water	12.8*	indirect	(Chen et al. 2012)
Metoprolol	simulated	surface water	526	indirect	(Peuravuori and Pihlaja 2009)
Metoprolol	simulated	surface water	786	indirect	(Peuravuori and Pihlaja 2009)
Roxithromycin	simulated	pure water	1.6	indirect	(Vione et al. 2009)
Roxithromycin	solar	surface water	720	indirect	(Vione et al. 2009)

* Paper that only provides k value, so we calculated $t_{1/2}$ with equation 9

3.4. Direct vs. indirect photodegradation

Much less data were available for indirect photolysis (37%, $n = 130$) than for direct photolysis (67%, $n = 219$). Moreover, indirect photolysis was documented for many different types of water (various concentrations of DOC or nitrates or other physical and chemical parameters). Hence half-lives cannot be reliably compared between direct and indirect photodegradation. For instance, diclofenac and timolol, fast-photodegradable under direct photolysis, were also considered to be rapidly degraded under indirect photolysis, with mean $t_{1/2} < 3.7$ h. On the contrary, simazine has a mean $t_{1/2}$ of 1 392 h under indirect photolysis conditions, but is classed as a fast-photodegradable xenobiotic under direct photolysis. This can be explained by the presence of very high concentrations of suspended solids (1.2–34.8 g.L⁻¹), which substantially limited the penetration of light and therefore decreased photodegradation, as reported in the single study documenting indirect photodegradation (Navarro et al., 2004). Carbamazepine is classified as a slow-photodegradable xenobiotic under direct photolysis conditions (mean $t_{1/2} = 2457$ h), and also under indirect photolysis, with mean values of $t_{1/2}$ reaching 284 and 1775 h in the presence of nitrate or DOM, respectively (Table 4). The presence of nitrates favored the photodegradation of carbamazepine (reduced half-life by a factor of about 10). However, the role of

DOM is unclear. Andreozzi et al. (2002) concluded that the presence of DOM had a screening effect (optical filter) and increased $t_{1/2}$ of carbamazepine from 122 h to 234 h, whereas according to Carlos et al. (2012), the addition of humic acids decreased $t_{1/2}$ of carbamazepine from 11.5 h to 2.4 h.

Atenolol and metoprolol were classified as slow-photodegradable under direct photolysis (respectively mean $t_{1/2} = 1\ 248$ h and $3\ 572$ h) and as fast-photodegradable under indirect photolysis (respectively mean $t_{1/2} = 4.2$ h and $t_{1/2} = 6.5$ h).

Diuron was classified as slow-photodegradable under direct photolysis (mean $t_{1/2} = 521$ h) and medium-photodegradable under indirect photolysis (mean $t_{1/2} = 25$ h). Propranolol was classified as medium-photodegradable (mean $t_{1/2} = 66$ h) under direct photolysis, and it was transformed faster under indirect photolysis, with mean $t_{1/2}$ of 19 h and 12 h in the presence of nitrate or DOM, respectively. The presence of humic acids increased the half-life of propranolol from 10 h to 21 h, while the presence of fulvic acids did not modify it (Chen et al., 2009). Diazepam was classified as medium-photodegradable under direct photolysis (mean $t_{1/2} = 28$ h) and remained medium-photodegradable under indirect photolysis (mean $t_{1/2} = 13$ h). Similar observations were made for the photodegradation of diazepam; $t_{1/2} = 15.4$ h without humic or fulvic acids, $t_{1/2} = 12.4$ h in the presence of fulvic acids and $t_{1/2} = 18.2$ h in the presence of humic acids (Calisto et al., 2011a). Hence for the xenobiotics like carbamazepine, diazepam or propranolol, fulvic acids could favor indirect photodegradation, because they contain more chromophoric groups than humic acids; these groups can absorb UV rays and generate hydroxyl radicals (Guerard et al., 2009).

It was not possible to compare direct and indirect photolysis for erythromycin, sotalol and isotroton, because no information was found for indirect photolysis, or for roxithromycin, because no information was found for direct photolysis.

Hence polishing treatment processes appears to be a promising method to remove fast photodegradable xenobiotics such as diclofenac. By contrast, photodegradation in polishing treatment processes may not efficient for the slow-photodegradable xenobiotics, such as carbamazepine. As a prerequisite to designing polishing treatment processes, it is clearly necessary to measure *in situ* values of half-life $t_{1/2}$ to make a better appraisal of removal efficiency by photodegradation, as discussed below.

Table 4 : Classification of the 13 xenobiotics according to their half-lives ($t_{1/2}$) for direct and indirect photodegradation ($t_{1/2}$ mean [Min - Max] (number of data)). See SPM2 for individual photodegradation half-life documented in the database.

	Direct photodegradation		Indirect photodegradation		Global score
	Half-life (hours)		Half-life (hours)		
	Without NO ₃ ⁻ and DOM		With NO ₃ ⁻	With DOM	
Simazine	0.08 [0.03 - 0.13] (n = 3)		1392 [696 - 2424] (n = 3)		-
Isoproturon	2.5 [1.4 - 5] (n = 4)		NIA		NIA
Timolol	4.3 (n = 1)		2.6 [0.6 - 4.6] (n = 4)		++
Diclofenac	4.9 [0.005 - 47] (n = 33)		2.0 [0.012 - 5.2] (n = 5)	3.7 [0.002 - 18.4] (n = 5)	++
Sotalol	6 (n = 1)		NIA		NIA
Diazepam	28 [3 - 103] (n = 5)		NIA	13 [3 - 28] (n = 4)	+
Propranolol	66 [0.3 - 408] (n = 48)		19 [3 - 37] (n = 3)	12 [0.07 - 27] (n = 4)	+
Diuron	521 [4 - 3192] (n = 8)		25 [3 - 84] (n = 19)		+
Atenolol	1248 [0.1 - 3984] (n = 13)		4.4 [0.05 - 11.4] (n = 10)	4.2 [0.1 - 10.8] (n = 7)	++
Carbamazepine	2625 [17 - 12600] (n = 35)		284 [6 - 1227] (n = 16)	1775 [0.06 - 12154] (n = 7)	-
Metoprolol	3572 [29 - 11632] (n = 14)		656 [526 - 786] (n = 2)	6.5 [0.2 - 12.8] (n = 4)	-
Erythromycin	NIA		NIA		NIA
Roxithromycin	NIA		361 [1.6 - 720] (n = 2)	1.6 (n = 1)	-

(++) half-life less than 8 hours; (+) half-life between 8 and 168 hours; (-) half-life greater than 168 hours; NIA: no information available. NO₃⁻: nitrates; DOM: dissolved organic matter

3.5. Applicability of literature data in the context of polishing treatment processes

The relevance of using half-life values from the literature to determine the removal efficiencies of xenobiotics by full-scale polishing treatment processes can be questioned. We started addressing this question for diuron and carbamazepine, as full-scale data and laboratory data were available. From 2 lab-scale studies dealing with diuron and carbamazepine, we have selected half-life ($t_{1/2}$) of 25 h for diuron (Shankar et al., 2008) and 69 h for carbamazepine (Andreozzi et al., 2002) with the following experimental conditions: spiked water, artificial sunlight, a mixed glass reactor and 30 mg N/L of nitrates. Removal efficiencies were calculated considering that only 0.15 cm of water depth might be efficient for photodegradation by sunlight, as it received at least 1% of the incident sunlight (Morris et al., 1995). Consequently, the removal efficiency for a polishing treatment process operated under a 15 d hydraulic retention time was estimated at about 79% for diuron and 49% for carbamazepine. In comparison, Martin Ruel et al. (2011) reported removal efficiencies of 65% for diuron and 31% for carbamazepine for a polishing treatment process fed by the effluent discharged from a nitrifying rotating biological contactor. In this first approach, the predicted and measured removal efficiencies are in close agreement: a difference of 18% for diuron and 37% for carbamazepine. These differences suggest that there is a need to investigate photodegradation under full-scale conditions, and particularly to determine how the half-life is modulated according to immersion depth, and what the efficient water depth is for natural photodegradation.

3.6. Phototransformation products

The photodegradation of xenobiotics consists of the cleavage of some chemical bonds, and may lead to the release of phototransformation products into the environment. The photon energy (Equation 10, 150–428 kJ.mol⁻¹) dissociates molecular bonds with lower dissociation energies such as phenyl–Cl (e.g. in diclofenac or diuron), phenyl–OH (e.g. in metoprolol or propranolol), CH₃–NH₂ (e.g. in carbamazepine or simazine) and CH₃S–H (e.g. in sotalol) (Blanksby and Ellison, 2003).

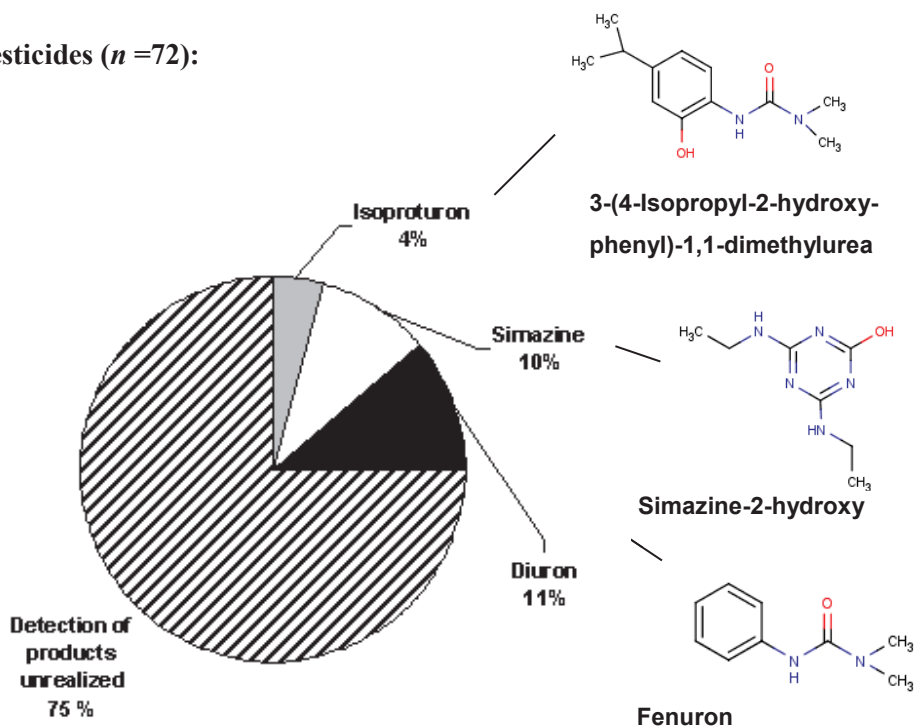
$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (10)$$

with E the energy of a photon (J), h the Planck constant (J.s⁻¹), c the speed of light (m.s⁻¹), λ the wavelength (m). The identification and quantification of these transformation products is a very complex task, because of the many possible chemical structures of transformation products, their very low concentrations and the lack of analytical standards.

Over the 349 data lines of the database, 115 contain information on phototransformation products. Such information was available in 28 scientific papers out of the 70 papers studied. This corresponds to 18 data lines for pesticides and 97 data lines for pharmaceuticals (Figure 5). We index the 140 phototransformation products in supplementary materials (SPM3), with information on their names and molar masses, the concentration of parent compounds, the type of photolysis and the

analytical methods used for their identification. Their detection required technologically advanced, costly analytical methods with very high sensitivity. This explains first why most authors did not study phototransformation products, and second, why existing studies were conducted with high spiked concentrations (mg.L^{-1}). From the database, we observe that 71% of the phototransformation products indexed derived from direct photodegradation in laboratory conditions. The distribution of data lines and the structure of the main phototransformation products recorded are presented in Figure 5 (see SPM3 for details on all the individual phototransformation products in the database).

Pesticides (n =72):



Pharmaceuticals (n =277):

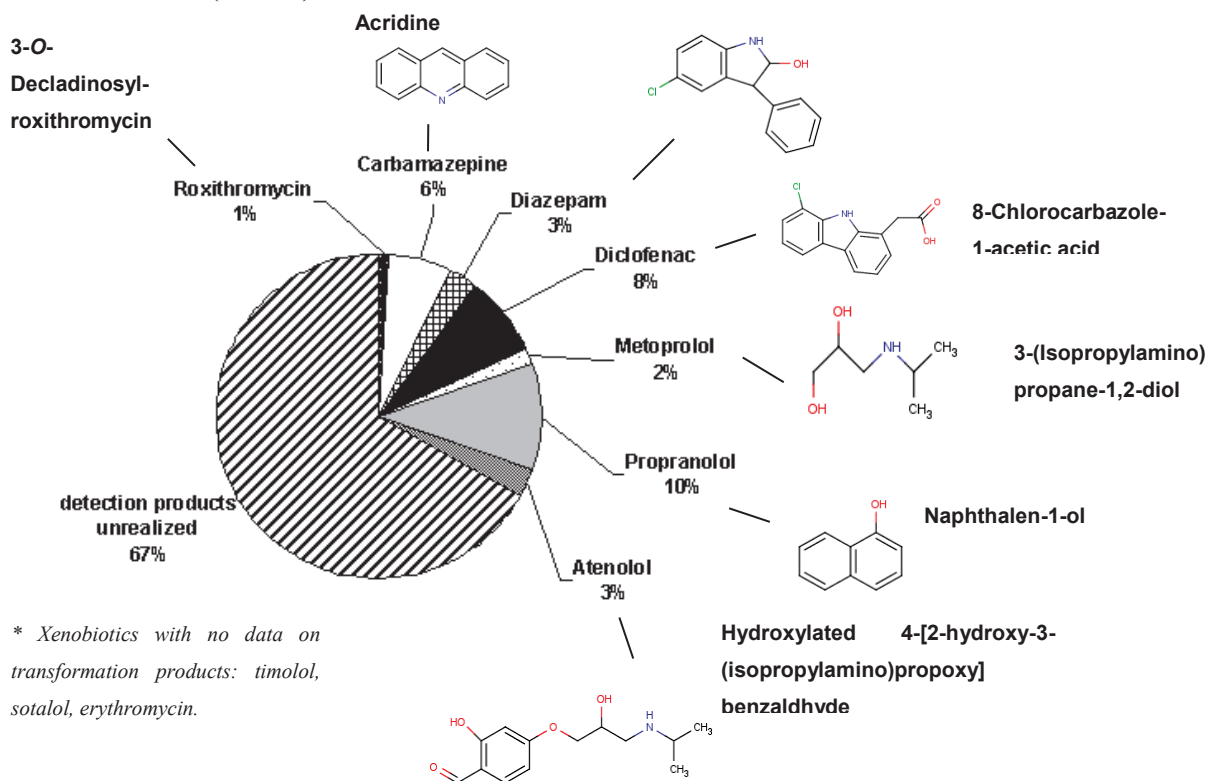


Figure 5 : Distribution (%) of data lines according to the recorded information on phototransformation products and chemical structure of the main phototransformation products for the 13 selected xenobiotics. See SPM3 for detailed information on the individual phototransformation products collected in the database.

From the 140 phototransformation products listed, we have identified the chemical bonds that are most likely to be broken by photodegradation for each xenobiotic. Thus, the most dissociated bond is CH-CH₃ for atenolol; CH=CH and C-N for carbamazepine; phenyl-Cl and N-CH₃ for diazepam; phenyl-Cl for diclofenac; phenyl-Cl and C-H for diclofenac; N-CH₃ for isoproturon; C-O for metoprolol; C-O for propranolol; O-H for roxithromycin. In contrast, no phototransformation products were found to erythromycin, simazine, sotalol, timolol, so there is no information on the bonds photolysed. We highlighted that some bonds, such as C-Cl, are easier photolysable than others. So the C-Cl bond of a molecule is probably the first bond to be photolysed. We observed that some chemical functions like phenyl-Cl or C-O are more systematically photolysed than others functions. For more in depth knowledge, specific experiments are required to link the chemical structure of xenobiotics with the degradation kinetics.

The properties of phototransformation products can be very different from those of their parent molecules, and can be of ranging toxicity. As illustrated in Figure 5, hydroxylated 4-[2-hydroxy-3-(isopropylamino)propoxy]benzaldehyde, a phototransformation product of atenolol, is persistent in the aquatic environment, but is less toxic than its parent compound. The toxicity tests were performed using the aquatic organism *Daphnia magna* Straus (Ji et al., 2012). By contrast, acridine, a phototransformation product of carbamazepine, is photodegradable and is more toxic than its parent compound. Three internationally standardized aquatic ecotoxicity tests were used to investigate the ecotoxicity of carbamazepine and phototransformation products: inhibition of bioluminescence in the marine bacterium *Vibrio fischeri* (ISO 11348-3, 1998), growth inhibition of the green algae *Pseudokirchneriella subcapitata* (ISO 8692, 2004), and immobilization of the crustacean *Daphnia magna* Straus (ISO 6341, 1996). (Donner et al., 2013).

We also checked whether phototransformation products differed between direct and indirect pathways for the same molecule. Only two authors compared the phototransformation products obtained under direct and indirect photolysis in the same experiment, for carbamazepine (Chiron et al., 2006) and for propranolol (Chen et al., 2009). Concerning carbamazepine, the same main product, acridine, was detected under both direct and indirect photolysis (with nitrate at 10 mg/L and humic acid at 25 mg/L), whereas acridone was detected only under direct photolysis, and dihydroxycarbamazepine was detected only under indirect photolysis (Chiron et al., 2006). However, dihydroxycarbamazepine was also detected under direct photolysis by Calisto et al. (2011b). Concerning propranolol, the direct and the indirect pathways (with nitrate at 62 mg/L, humic acids at 5 mg/L, fulvic acids at 5 mg/L) gave the same byproduct: naphthalen-1-ol (Calisto et al., 2011). These first examples suggest that there is no difference between phototransformation products obtained under direct and indirect photolysis. The small amount of data prevents any firm conclusion. Further research is needed to determine the phototransformation

products obtained from direct and indirect photolysis in order to help predict the fate of their parent compounds.

4. CONCLUSION

We have constructed an original database to gain a better understanding of the behavior of 13 selected xenobiotics subjected to direct and indirect photolysis in a sewage polishing treatment process. A total of 349 removal efficiencies, half-lives and kinetic rate constants with associated detailed experimental conditions were recorded. Under direct photolysis conditions, simazine, isoproturon, timolol, diclofenac and sotalol were classified as fast-photodegradable; atenolol, carbamazepine and metoprolol were slow-photodegradable, and diazepam and propranolol were classified as medium-photodegradable. For most xenobiotics, photodegradation increased under indirect photodegradation, compared with direct photodegradation. More surprisingly, the opposite trend was recorded for simazine. This trend may derive from different experimental conditions between authors. The data collected are not always reliable in the context of polishing treatment processes because they are obtained in pure water.

We have shown that individual half-life may be very useful to estimate the efficiency of the photodegradation in polishing treatment processes, given the working concentrations of xenobiotics, the reactor type and light intensity, even if *in situ* experiments is the best way. This study may be further improved by future experiments to modulate the kinetic rate constants of photodegradation according to water depth and physical-chemical composition of water (COD, turbidity, chlorophyll). Finally, we have listed 140 phototransformation products from the literature, most of them generated under direct photodegradation. Further work is needed on the subject of transformation products from direct vs. indirect photolysis conditions. If the mechanisms involved in the direct and indirect photolysis lead to different phototransformation products, it may be possible to determine the pathway predominantly effective for a molecule and a given environment, and also the mechanism involved, from the analysis of the phototransformation products.

1.3. Rayonnement lumineux

L'article présenté a montré la difficulté de comparer les temps de demi-vie obtenus pour un même micropolluant dans des conditions d'exposition très diverses. Une première approche permettant de mieux comparer ces paramètres de photodégradation est de définir le plus précisément possible le rayonnement lumineux utilisé au cours de l'expérience. En effet, l'intensité lumineuse agit sur l'influence de la photodégradation directe d'un micropolluant et les espèces réactives responsables de la photodégradation indirecte. En revanche l'influence de la température sur les performances de la photodégradation est négligeable (Deneer et al., 2010). Dans cette partie nous présentons les différents rayonnements lumineux utilisés lors des expériences de photodégradation et les variations de l'intensité de ces rayonnements au cours de ces expériences.

1.3.1. Différentes natures du rayonnement lumineux

1.3.1.1. Rayonnement solaire

Le rayonnement émis par le soleil est constitué d'un spectre continu allant des radiations ultraviolettes (UV) aux radiations infrarouges avec des intensités maximales observées dans le visible (400-800 nm). En entrant dans l'atmosphère les rayons solaires passent à travers des molécules d'ozone, d'oxygène, de dioxyde de carbone et d'eau qui absorbent certaines bandes de l'UV ou de l'IR. Ainsi, les rayons solaires parvenant jusqu'à la surface de la Terre sont composés à 5% d'UV, 40 % de lumière visible et 55% d'IR (Gies et al., 2004).

Le processus de photolyse directe dépend de la présence de groupes chromophores sur la structure chimique d'une molécule. Or, les groupes chromophores ont la capacité d'absorber majoritairement les rayons UV ; c'est pourquoi seul 5% du rayonnement solaire est intéressant pour la photodégradation. Ces rayons UV sont subdivisés en trois catégories selon leurs longueurs d'ondes : UVA, UVB et UVC.

Les UVA (315 à 400 nm) représentent 95% du rayonnement UV arrivant à la surface de la Terre, ce sont les moins énergétiques mais ils s'avèrent être plus pénétrants que les UVB et C dans l'eau, milieu où ils se propagent.

Les UVB (280 à 315 nm) représentent 5 % du rayonnement UV, ces rayons sont moins pénétrants que les rayons UVA mais ils sont beaucoup plus énergétiques. Ce sont ces rayons qui sont les principaux responsables de la photolyse directe des micropolluants.

Les UVC (100 à 280 nm) n'arrivent pas jusqu'à la surface de la Terre car ils sont entièrement filtrés par la couche d'ozone (Moan, 2001).

1.3.1.2. *Rayonnement simulé*

Il est plus difficile d'étudier le processus de photodégradation en milieu naturel sous exposition solaire qu'en milieu contrôlé au laboratoire. C'est pourquoi de nombreux auteurs utilisent un rayonnement simulé par l'intermédiaire de lampes UV pour observer la dégradation des micropolluants par voie photolyse directe. Il existe deux types de lampes les plus couramment utilisées : les lampes au xénon et au mercure.

La lampe à arc au xénon est utilisée pour l'étude de la photolyse directe car elle offre une bonne reproduction du spectre solaire naturel (290 à 800 nm). Un filtre à quartz peut être utilisé afin de filtrer les longueurs d'ondes UV non souhaitées (<290 nm pour simuler au mieux la lumière naturelle).

La lampe à vapeur de mercure existe en basse pression (LP) et en haute pression (HP). Les lampes LP émettent une lumière quasi monochromatique à une longueur d'onde de 254 nm. Elles sont généralement utilisées en traitement de désinfection, car cette longueur d'onde correspond à un effet germicide optimal. Les lampes HP ont une intensité plus importante et émettent dans des longueurs d'ondes allant jusqu'au visible. Par leur rayonnement UVC, elles ne simulent pas la lumière naturelle et sont donc plutôt utilisées pour étudier les mécanismes de formation de produits de dégradation ou bien évaluer l'efficacité des UVC en traitement de l'eau potable ou des eaux usées.

La base de données que nous avons réalisée a permis de connaître le type de rayonnement utilisé dans les expérimentations de photodégradation des micropolluants. Ainsi 58 % des publications ont utilisé un rayonnement simulé à l'aide de lampes à mercure ou au xénon, contre 42% des publications qui ont utilisé un rayonnement naturel (solaire). Ainsi, les études en conditions de laboratoire semblent être privilégiées car moins contraignantes et moins dépendantes des conditions météorologiques. En revanche, il s'agit d'un réel désavantage concernant la transposition des données récoltées pour la mise en place d'un traitement complémentaire utilisant la photodégradation. En effet, l'intensité du rayonnement solaire ($\lambda = 280-800$ nm) varie au cours de la journée et selon d'éventuelles perturbations météorologiques (pluies, nuages, etc.). Or, les lampes utilisées en laboratoire ne balayent pas les mêmes longueurs d'ondes que la lumière solaire, et émettent souvent une seule longueur d'onde. Certes, il existe des simulateurs solaires qui balayent une gamme de longueurs d'ondes proche de la lumière solaire, mais l'intensité est fixe, ce qui ne permet pas de simuler différentes conditions météorologiques, ni de reproduire les cycles jour/nuit. L'utilisation d'un rayonnement simulé entraîne donc, dans la plupart des cas, une surestimation des constantes cinétiques de photodégradation mesurées (Mathon et al., 2016b).

1.3.2. Variation de l'intensité lumineuse en condition réelle

1.3.2.1. Perturbation du rayonnement solaire reçu au sol

L'intensité des rayonnements UV pénétrant à la surface de la terre est très variable au cours d'une année et même au cours de la journée. On exprime la densité de flux arrivant sur une surface en $W.m^{-2}$; c'est l'énergie absorbée en une seconde par mètre carré (Torrents et al., 1997). A titre d'exemple, les radiations UVA ont une intensité, en été et en Finlande, proche de $42-50 W.m^{-2}$, alors que les radiations UVB ont une intensité de $1,1-1,6 W.m^{-2}$ et le rayonnement solaire maximal est de l'ordre de $1200 W.m^{-2}$ au sommet de l'atmosphère (Peuravuori et Pihlaja, 2009). Nous avons recensé 6 paramètres environnementaux qui influencent cette intensité.

- Le premier paramètre à prendre en compte est la hauteur du soleil. Plus le soleil est haut dans le ciel, plus le rayonnement UV est important. Au cours de la journée cette hauteur varie atteignant un maximum à son zénith, vers midi solaire. Ainsi sur une journée complète, 60 % des UV sont reçus entre 10 et 14 heures et 90 % entre 9h et 17h.
- Le second paramètre concerne la nébulosité. Le rayonnement UV atteint son intensité maximale lorsque le ciel est dégagé (pas de nuages). Près de 10 % des UV sont filtrés en présence de nuages légers et jusqu'à 30 % lors d'épisodes nuageux importants (Daniault, 2014).
- Le troisième paramètre concerne l'altitude. La couche d'ozone étant moins épaisse à plus haute altitude, le rayonnement UV sera moins filtré. Il est observé une augmentation de 10 à 12% de l'intensité du rayonnement UV, tous les 1000 mètres d'altitude.
- Le quatrième paramètre susceptible d'influer l'intensité du rayonnement UV est la concentration en ozone. En effet l'ozone est capable d'absorbé les rayons UV compris entre 240 nm et 310 nm (Horvath, 1993). La concentration en ozone varie au cours de l'année et entraîne une absorption plus ou moins importante suivant le jour d'exposition.
- Le cinquième paramètre à prendre en compte est la période de l'année. En effet la position de la terre par rapport au soleil sur son orbite diffère selon les saisons, ce qui modifie la zone qui reçoit les rayons du soleil perpendiculairement. La Figure 6 présente les variations d'intensité lumineuse sur la terre durant les 4 saisons. A titre d'exemple, le rayonnement solaire peut être jusqu'à 100 fois plus intense en France en juillet qu'en décembre (OMS, 2013). Ainsi l'intensité lumineuse reçue en France peut varier de $50 W.m^{-2}$ en hiver à $600 w.m^{-2}$ en été.

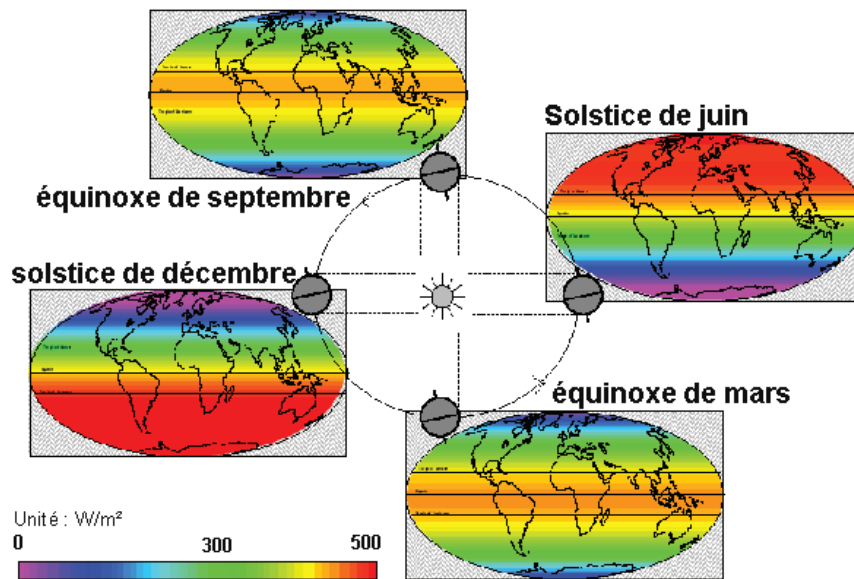


Figure 6 : Variation de l'intensité lumineuse au cours d'une année et selon la position géographique (Goguillon, 2014).

- Le sixième et dernier paramètre important est la latitude. Plus on se rapproche de l'équateur plus le rayonnement UV est intense. Les rayons du soleil arrivent à l'équateur perpendiculairement au sol, une même intensité est concentrée sur une plus petite surface que des rayons arrivant avec un certain angle d'inclinaison. A titre d'exemple, selon l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) en France, l'ensoleillement reçu à Lyon est de 1400 kWh/m²/an contre 1100 kWh/m²/an à Lille ou 1900 kWh/m²/an à Marseille.

1.3.2.2. Perturbation du rayonnement solaire dans la colonne d'eau

Il existe également plusieurs paramètres physico-chimiques qui peuvent contribuer à l'atténuation du rayon lumineux lors de la pénétration dans le milieu aquatique.

- L'eau : trois phénomènes connus contribuent à la transmission et la propagation de l'énergie lumineuse dans l'eau :
 - La réflexion : une faible partie des rayons UV est réfléchi par la surface de l'eau liquide. L'albédo, rapport de l'énergie solaire réfléchi par une surface à l'énergie solaire incidente est, pour la surface d'un lac, comprise entre 0,02 et 0,04 et de l'ordre de 0,3 à 0,7 pour la neige (Cailleux, 1974).
 - L'absorption : lorsque la lumière pénètre la surface de l'eau, une partie des rayons UV est absorbée par les molécules d'eau ou par des matières en suspension. Ainsi, sous l'eau l'atténuation de la lumière est considérable, les IR sont absorbés dès les premiers

mètres, seulement 7% du rayonnement atteint les 40 m de profondeur et dès le premier mètre 60% des UV sont absorbés (Cf. annexe 4). C'est l'absorption qui est le processus le plus important dans l'atténuation de la lumière.

- La diffusion consiste à l'excitation des molécules d'eau qui va réémettre de l'énergie électromagnétique dans différentes directions. Cette dispersion se fait sans perte d'énergie.
- Les matières en suspension peuvent absorber la lumière pour des concentrations jusqu'à 250 mg.L⁻¹ (Linden et Darby, 1998), ce qui diminue la pénétration de la lumière dans la colonne d'eau.
- Le phytoplancton atténue peu le parcours lumineux, sauf dans des eaux ayant peu de MOD et une concentration algale importante. Ainsi, l'atténuation augmente avec la profondeur d'eau et la concentration en chlorophylle A. La biomasse phytoplanctonique est responsable de cette atténuation car elle est formée de composés absorbant les UV : les acides aminés de type mycosporine (MAA). Ce sont des métabolites secondaires produits par des organismes vivants dans un environnement exposé au rayon solaire (Laurion et al., 2000).
- Matière organique : la MO est le principal atténuateur des radiations UV dans l'eau et joue le rôle d'écran (Vasseur et al., 2003). Les acides fulviques ont un rôle d'atténuation du processus de photolyse indirecte plus important que les substances humiques, car elles présentent des groupements chromophores réactifs en plus grand nombre (Chen et al., 2009).

1.4. Modélisation

La modélisation du devenir des micropolluants en présence de photodégradation consiste à prédire les concentrations en micropolluants organiques à l'aide de l'intensité lumineuse arrivant au milieu aquatique. Dans cette partie nous nous intéressons aux modèles de photodégradation de la littérature et identifier dans quelle mesure sont-ils adaptables au contexte des effluents secondaires soumis à un rayonnement lumineux ?

1.4.1. Photodégradation directe

Zepp & Cline (1977) ont déterminé les premiers les équations permettant d'estimer la photolyse directe de micropolluants organiques dans un milieu aquatique pour des profondeurs faibles (0 à 0,5 m). De plus, le modèle intègre des données sur l'intensité lumineuse solaire mesurée aux Etats-Unis pour une gamme de longueurs d'onde comprises entre 298 à 800 nm en fonction de la latitude (20°, 30°, 40°, 50° N) pour les quatre saisons. Les différentes équations ont été intégrées dans un programme informatique appelé GCSOLAR qui permet de calculer la vitesse d'élimination d'un composé organique par

photolyse directe en prenant en compte les variations d'intensité lumineuse selon la saison et en intégrant un cycle jour/nuit.

En complément, le modèle ABIWAS (Frank & Klöpffer, 1989) décrit le processus de photolyse directe et est très similaire à celui de Zepp & Cline (1977). La principale différence est l'utilisation d'intensité lumineuse mesurée sur le continent européen et semble donc plus adaptable à notre cas d'étude (Frank & Klöpffer, 1988).

Les équations mathématiques mises en place dans ces modèles semblent décrire de manière efficace le processus de photolyse directe. La comparaison entre des prévisions effectuées avec ces modèles et des résultats expérimentaux sur les molécules de 2,4-D et pyrimethanil a montré une bonne concordance, avec des différences seulement d'un facteur 2 (Deneer et al., 2010). Ainsi, la modélisation de la photolyse directe dans un bassin semble efficace à condition d'obtenir les informations sur le spectre d'absorption UV/visible et le rendement quantique de la molécule étudiée. Un autre point important pour augmenter la fiabilité du modèle est de caractériser le plus efficacement possible l'intensité lumineuse solaire le long de la colonne d'eau d'un bassin et de prendre en compte l'évolution journalière de cette intensité solaire.

1.4.2. Photodégradation indirecte

Si la photolyse directe est bien décrite dans la littérature, c'est en revanche un peu plus complexe pour la photolyse indirecte car elle met en jeu des espèces très réactives qui sont difficilement analysable car leur temps de vie est très faible. Il existe dans la littérature un modèle qui prédit la formation d'ions radicalaires (radicaux hydroxyles, radicaux carbonates et état triplet excité de la matière organique) dans les lacs par photodégradation indirecte à partir de paramètres majeurs (NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , COD) et de l'intensité lumineuse (Minella et al., 2013, 2011 ; Fabbri et al., 2015). La modélisation mathématique du processus de photolyse indirecte est complexe et seules des équations empiriques permettent de s'en approcher. L'équation 11 permet de mesurer la vitesse totale d'élimination R_{tot} (exprimée en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) d'un micropolluant (Jasper & Sedlak, 2013) :

$$R_{\text{tot}} = R_{\text{dir}} + R_{\text{OH}\bullet} + R_{\text{CO}_3\bullet} + R_{\text{R}_3\text{CDOM}^*} \quad (\text{Eq. 11})$$

avec : R_{dir} : vitesse d'élimination par photolyse directe

$R_{\text{OH}\bullet}$: vitesse d'élimination par les radicaux hydroxyles (photolyse indirecte)

$R_{\text{CO}_3\bullet}$: vitesse d'élimination par les radicaux carbonates (photolyse indirecte)

$R_{\text{R}_3\text{CDOM}^*}$: vitesse d'élimination par l'état triplet excité de la matière organique chromophorique dissoute (photolyse indirecte)

Ce modèle a été développé et utilisé pour prédire la photodégradation des micropolluants organiques (pharmaceutiques et pesticides) dans le contexte des eaux de surface, il semble être le plus adapté pour une utilisation dans le contexte des ZRV de type bassin. L'ensemble des paramètres composant cette équation sont décrits dans la suite de cette partie.

- Vitesse d'élimination d'un micropolluant par photolyse directe (R_{dir})

$$R_{\text{dir}} : R_p^{\text{dir}} = \Phi * \sum(\varepsilon(\lambda)) * P^0(\lambda) * [P] \quad (\text{Eq. 12}) \quad (\text{Deneer et al., 2010; Zepp \& Cline, 1977})$$

avec Φ le rendement quantique sans unité, ε le coefficient d'absorption molaire en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; P_0 la luminosité incidente en $\text{mEinstein}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; $[P]$ la concentration en micropolluant en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- Vitesse d'élimination d'un micropolluant par $\text{OH}\bullet$ ($R_{\text{OH}\bullet}$)

La modélisation de l'action d' $\text{OH}\bullet$ passe par deux étapes : sa formation et sa consommation. Il est possible de déterminer la vitesse de formation d' $\text{OH}\bullet$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) (Fabbri et al., 2015 ; Minella et al., 2011 ; Sur et al., 2012). Les équations utilisées sont des équations empiriques et permettent d'approcher la part de formation d' $\text{OH}\bullet$ par les MOD (équation 13), les nitrites (équation 14) et les nitrates (équation 15) :

$$R_{\text{OH}}^{\text{CDOM}} = (3.0 \pm 0.4) * 10^{-5} * P_a^{\text{CDOM}} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$R_{\text{OH}}^{\text{NO}_2^-} = (7.2 \pm 0.3) * 10^{-2} * P_a^{\text{NO}_2^-} \quad (\text{Eq. 14})$$

$$R_{\text{OH}}^{\text{NO}_3^-} = (4.3 \pm 0.2) * 10^{-2} * \frac{[\text{IC}] + 0.0075}{2.25 * [\text{IC}] + 0.0075} * P_a^{\text{NO}_3^-} \quad (\text{Eq. 15})$$

avec $P^{\text{NO}_3^-}$, $P^{\text{NO}_2^-}$ et P^{CDOM} l'intensité lumineuse absorbée respectivement par les nitrates, les nitrites, et la matière organique dissoute en $\text{Einstein}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; $[\text{IC}]$ la quantité de carbone inorganique en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{IC}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Les vitesses s'additionnent pour obtenir une vitesse totale de production d'OH• (en mol.L⁻¹.h⁻¹) calculée selon l'équation 16 :

$$R^{NO_3^-} + R^{NO_2^-} + R^{CDOM} = R^{tot}_{OH\bullet} \quad (\text{Eq. 16}) \text{ (Sur et al., 2012)}$$

La dégradation et la consommation d'OH• par le système s'estiment par l'équation empirique 17:

$$Scavenger\ OH = (2 * 10^4 * [COT] + 8.5 * 10^6 * [HCO_3^-] + 3.9 * 10^8 * [CO_3^{2-}] + 1.0 * 10^{10} * [NO_2^-]) * 3600 \quad (\text{Eq. 17}) \text{ (Sur et al., 2012)}$$

avec *Scavenger OH* en h⁻¹ ; [COT] le carbone organique total en mg C.L⁻¹ ; et les autres concentrations en mol.L⁻¹.

L'élimination d'un micropolluant par OH•, lui-même en équilibre entre sa formation et sa dégradation, se calcule avec l'équation 18 calculant la vitesse R^{OH•p} (en mol.L⁻¹.h⁻¹) (De Laurentiis et al., 2013a):

$$R_P^{OH} = \frac{R_{OH}^{tot}}{k_{p,OH} * 3600 * [P] + Scavenger\ OH} * k_{p,OH} * 3600 * [P] \quad (\text{Eq. 18})$$

avec k_{p,OH} la constante cinétique de réaction du micropolluant avec OH• en M⁻¹.s⁻¹ ; et [P] la concentration en micropolluant en mol.L⁻¹.

- Vitesse d'élimination d'un micropolluant par CO₃• (R_{CO₃•})

Comme pour OH•, la modélisation de l'action de CO₃• passe par deux étapes : sa formation et sa consommation. Il est possible de déterminer la vitesse de formation de CO₃• à partir des radicaux OH• (R^{CO₃}_{OH}) avec l'équation 19 et de la matière organique chromophorique dissoute (R^{CO₃}_{CDOM}) avec l'équation 20 (en mol.L⁻¹.h⁻¹) :

$$R_{OH}^{CO_3} = R_{OH}^{tot} * \frac{8.5 * 10^6 * [HCO_3^-] + 3.9 * 10^8 * [CO_3^{2-}]}{5 * 10^4 * [COT] + 1.0 * 10^{10} * [NO_2^-] + 8.5 * 10^6 * [HCO_3^-] + 3.9 * 10^8 * [CO_3^{2-}]} \quad (\text{Eq. 19}) \text{ (Minella et al., 2011; Vione et al., 2009b)}$$

$$R_{CDOM}^{CO_3} = 6.5 * 10^{-3} * [CO_3^{2-}] * P^{CDOM} \quad (\text{Eq. 20}) \text{ (Vione et al., 2009b)}$$

avec et R^{tot}_{OH•} en mol.L⁻¹.h⁻¹ ; P^{CDOM} en Einstein.L⁻¹.h⁻¹ ; [COT] en mg C.L⁻¹ ; [HCO₃⁻], [CO₃²⁻], [NO₂⁻] en mol.L⁻¹.

La vitesse de production totale de CO₃• est la somme de la production par OH• et CDOM, les deux processus étant supposés indépendants : R^{tot}_{CO₃} = R^{CO₃}_{OH} + R^{CO₃}_{CDOM}.

La dégradation et la consommation de CO₃• par le système s'expriment à partir de l'équation 21 par :

$$Scavenger CO_3^{\ominus} = \left(5 * 10^4 * COT + k_{P,CO_3^{\ominus}} * [P] \right) * 3600 \quad (\text{Eq. 21}) \quad (\text{Vione et al., 2009b})$$

avec $R^{CO_3^{\bullet}}$, $R^{CO_3^{\ominus}}$, $R^{CO_3^{\ominus}}$ en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$; Scavenger CO_3^{\bullet} en h^{-1} ; COT en mg C.L^{-1} ; [P] en mol.L^{-1} ; $k_{P,CO_3^{\ominus}}$ la constante cinétique de réaction du micropolluant avec CO_3^{\bullet} en $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$

L'élimination d'un micropolluant par CO_3^{\bullet} , lui-même en équilibre entre sa formation et sa dégradation, se calcule à l'aide de la vitesse $R_P^{CO_3}$ selon l'équation 22 (en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) :

$$R_P^{CO_3} = \frac{\frac{R_{CO_3}^{tot}}{V} * k_{p,CO_3} * 3600 * [P]}{5 * 10^4 * 3600 * COT + k_{p,CO_3} * 3600 * [P]} \quad (\text{Eq. 22}) \quad (\text{Vione et al., 2009b})$$

avec R^{CO_3} en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$; V en litre L ; k_{p,CO_3} en $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$; COT en mg C L^{-1} ; et [P] en mol.L^{-1} .

- Vitesse d'élimination d'un micropolluant par $^3\text{CDOM}^*$ ($R_{3\text{CDOM}^*}$)

La matière organique n'est pas facilement modélisable car le terme regroupe un ensemble de molécules complexes mal connues. Il est néanmoins possible d'estimer son rôle grâce à une relation empirique qui repose sur l'hypothèse que toute la luminosité qui n'est pas absorbée par les nitrates et les nitrites l'est par la matière organique chromophorique dissoute CDOM, ce qui entraîne la formation de sa forme excitée $^3\text{CDOM}^*$. La vitesse de formation de $^3\text{CDOM}^*$ est calculée à partir de l'équation 23 et est donc surement surestimée car il y a probablement d'autres espèces qui absorbent la luminosité avec la CDOM.

$$R^{CDOM} = 1.28 * 10^{-3} * P^{CDOM} \quad (\text{Eq. 23}) \quad (\text{De Laurentiis et al., 2013a})$$

avec R^{CDOM} en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$; et P^{CDOM} en $\text{Einstein.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

L'élimination d'un micropolluant par $^3\text{CDOM}^*$ se calcule selon l'équation 24 suivante :

$$R_P^{CDOM} = R^{CDOM} * \frac{k_{P,CDOM} * 3600 * [P]}{5 * 10^4 + k_{P,CDOM} * 3600 * [P]} \quad (\text{Eq. 24}) \quad (\text{Sur et al., 2012})$$

avec R^{CDOM} en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$; $k_{P,CDOM}$ la constante cinétique de réaction du micropolluant avec $^3\text{CDOM}^*$ en $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$; et [P] en mol.L^{-1} .

Au final, nous avons compilé des informations sur les constantes cinétiques de réactions pour chaque micropolluant avec les différentes espèces responsables de la photolyse indirecte ($k_{p,OH}$, k_{p,CO_3} , $k_{p,CDOM}$). Les données de constantes disponibles dans la littérature sont plus ou moins bien renseignées pour les 48 micropolluants étudiés, avec 39 constantes référencées pour $k_{p,OH}$, 16 pour k_{p,CO_3} et 5 pour $k_{p,CDOM}$ (Cf. Tableau 5). Ainsi, l'utilisation de ces équations pour modéliser la photolyse indirecte est vite limitée par la faible quantité de constantes cinétiques disponibles, notamment pour k_{p,CO_3} et $k_{p,CDOM}$. De plus, le modèle présenté ne prend pas en compte la part de dégradation attribuée à l'oxygène singulet, la

formation de cette espèce est considérée négligeable dans les effluents secondaires (COD < 20 mg C.L⁻¹ ; Haag & Hoigné, 1986).

Tableau 5 : Constantes cinétiques de réaction des micropolluants avec les espèces responsables de la photolyse indirecte ($k_{p,OH}$, k_{p,CO_3} , $k_{p,CDOM}$).

Molécules	k_{OH} (M ⁻¹ .s ⁻¹)	k_{p,CO_3} (M ⁻¹ .s ⁻¹)	$k_{p,CDOM}$ (M ⁻¹ .s ⁻¹)	Molécules	k_{OH} (M ⁻¹ .s ⁻¹)	k_{p,CO_3} (M ⁻¹ .s ⁻¹)	$k_{p,CDOM}$ (M ⁻¹ .s ⁻¹)
Atrazine	3,0.10 ⁹	1,3.10 ⁷	1,2.10 ⁹	Furosemide	1,1.10 ¹⁰	6,8.10 ⁷	-
Acebutolol	4,6.10 ⁹	-	-	Gemfibrozil	5,4.10 ⁹	4,1.10 ⁶	-
Acetyl-sulfaméthoxazole	1,6.10 ⁹	-	-	Imidaclopride	2,7.10 ⁹	4,0.10 ⁶	4,8.10 ⁹
Acide fénofibrate	4,5.10 ⁹	-	-	Isoproturon	7,9.10 ⁹	3,0.10 ⁷	9,6.10 ⁹
Alprazolam	5,0.10 ⁸	-	-	kétoprofen	4,5.10 ⁹	3,9.10 ⁸	-
Amitriptyline	1,3.10 ⁹	-	-	Mécoprop	-	-	-
Aténolol	8,0.10 ⁹	9,0.10 ⁶	-	Metformin	1.0.10 ⁸	-	-
Azithromycine	2,9.10 ⁹	-	-	Métoprolol	7,3.10 ⁹	-	-
Bézafibrate	7,4.10 ⁹	-	-	Métronidazole	2,7.10 ⁹	-	-
Carbamazépine	8,8.10 ⁹	2,3.10 ⁶	-	Naproxène	2,0.10 ¹⁰	5,6.10 ⁷	-
Cbz-10,11-epoxide	-	-	-	Nordiazépam	1,8.10 ⁸	-	-
Clarithromycine	5,0.10 ⁹	-	-	Norfloxacine	-	-	-
Clindamycine	3,7.10 ⁹	-	-	Norfluoxétine	-	-	-
Cyclophosphamide	2,0.10 ⁹	1,3.10 ⁶	-	Ofloxacine	4,0.10 ¹⁰	-	-
DCA	-	-	-	Oxazépam	4,7.10 ⁸	-	-
Déséthylatrazine	1,2.10 ⁹	-	-	Paracétamol	4,5.10 ⁹	1,7.10 ⁸	-
Désysopropylatrazine	1,9.10 ⁹	-	-	Pirimicarbe	3,0.10 ¹⁰	-	-
Diazépam	7,2.10 ⁹	-	-	Propranolol	1,0.10 ¹⁰	7,8.10 ⁷	-
Diclofénac	7,5.10 ⁹	7,8.10 ⁷	-	Salbutamol	1,3.10 ¹¹	-	-
Diméthoate	5,2.10 ⁹	-	-	Simazine	2,1.10 ⁹	-	-
Diuron	6,6.10 ⁹	8,3.10 ⁶	7,8.10 ⁹	Sotalol	1,0.10 ¹¹	2,2.10 ⁸	-
Erythromycine	5,0.10 ⁹	8,0.10 ⁷	-	Sulfaméthoxazole	5,5.10 ⁹	1,2.10 ⁸	-
Fénofibrate	-	-	-	Théophylline	3,1.10 ⁹	-	-
Fluoxétine	-	-	-	Triméthoprime	6,9.10 ⁹	1,3.10 ⁷	-

2. Ozonation

2.1. Principe

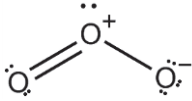
2.1.2. Propriétés de l'ozone

L'ozone (O_3) est présent à l'état naturel dans l'atmosphère à de faibles concentrations. Les propriétés de cette molécule lui permettent d'absorber les rayons ultraviolets (UV-C) de longueurs d'onde comprises entre 200 et 280 nm, avec un maximum d'absorption à 254 nm, ce qui permet à la stratosphère de filtrer entièrement ce type de rayonnement.

L'ozone est un gaz incolore et instable à température ambiante avec une odeur piquante assez caractéristique. La toxicité de l'ozone gazeux est avérée et des limites d'exposition pour l'humain ont été mises en place ; la quantité maximum d'exposition dans l'air pour un être humain est de $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durant 8 heures (Rakness, 2005). Les principales propriétés physico-chimiques de l'ozone sont résumées dans le Tableau 6. L'ozone est légèrement soluble dans l'eau et sa solubilité décroît lorsque la température augmente.

L'ozone possède une capacité puissante de désinfection et d'oxydation pour les bactéries, les virus, ainsi que pour les molécules organiques et les métaux (Mandel, 2010). C'est pourquoi la technique de l'ozonation est très fréquente en désinfection des eaux de consommation, eaux de baignade (piscines) et se développe dans le traitement des eaux usées. L'ozone n'est pas stable. Aussi, la production de l'ozone est réalisée *in-situ* généralement à l'aide d'un générateur qui transforme l'oxygène de l'air en O_3 , le plus souvent par décharge électrique haute tension. L'air ozoné est ensuite injecté dans l'eau à l'aide de diffuseurs en céramique.

Tableau 6 : Compilation de quelques propriétés physico-chimiques de l'ozone

Propriété	Valeur
Formule chimique	
Masse molaire	48
Point de fusion	-192,7 °C
Point d'ébullition	-110,5 °C
Masse volumique à 0°C, 1 atm	2,15 g.L ⁻¹
Solubilité dans l'eau à 0°C	$2,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Solubilité dans l'eau à 20°C	$1,19 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Constante de Henry à 0°C	35 atm.L.mol ⁻¹
Constante de Henry à 20°C	100 atm.L.mol ⁻¹

2.1.2. Ozonation par voie directe

Après la dissolution dans l'eau, l'ozone dissous réagit avec les polluants par des réactions chimiques plus ou moins complexes qui sont divisées en deux voies principales et qui constituent l'ozonation : la voie directe par réaction directe d'un composé avec la molécule d'ozone ; et la voie indirecte par réaction radicalaire dont la part la plus importante est attribuée au radical hydroxyle (OH•).

2.1.2.1. Définition

Le mécanisme d'oxydation chimique à l'ozone par la voie directe consiste en une oxydation directe de la molécule d'ozone. Cette voie est possible du fait du fort potentiel oxydant de l'ozone (Cf. Tableau 7). L'ozone est électrophile et réagit de manière sélective principalement avec des composés à forte densité électronique tels que les composés aromatiques, les phénols, les amines ou contenant des doubles liaisons (Von Gunten, 2003a). Les cinétiques de réaction de l'ozone avec les micropolluants organiques varient de 1,0 à $1,0 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Hoigne & Bader, 1983).

Tableau 7 : Potentiel standard d'oxydo-réduction de quelques espèces (Lin & Yeh, 1993)

Espèce oxydante	E° (V)	E° / E° de O ₃
Fluor	3,06	1,48
Radical Hydroxyle	2,80	1,35
Oxygène atomique	2,42	1,17
Ozone	2,07	1,00
Peroxyde d'hydrogène	1,77	0,85
Radical hydroperoxyde	1,70	0,82
Permanganate	1,67	0,81
Dioxyde de chlore	1,50	0,72
Chlore	1,36	0,66
Brome	1,09	0,53

Il existe plusieurs types de mécanismes réactionnels de l'ozone qui peut agir soit comme un agent d'addition 1,3-dipolaire ou bien comme un réactif électrophile (Beltran, 2005) :

- La cyclo addition par le mécanisme de Criegee est une réaction d'addition, dans laquelle l'ozone réagit avec des liaisons insaturées (Rodriguez et al., 2008) (Cf. Figure 7). Cela entraîne la formation d'un ozonide primaire instable qui se décompose en un acide carboxylique et un composé carbonylé :

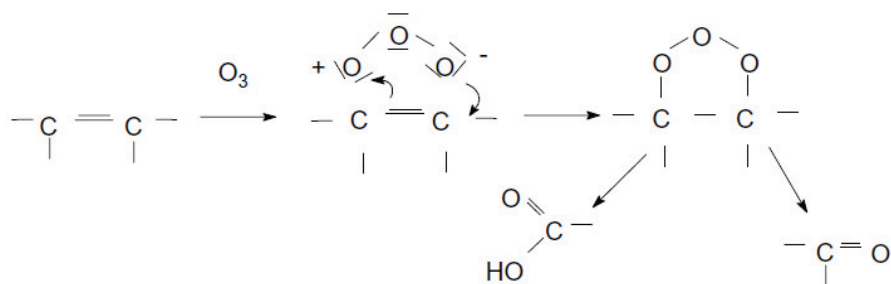


Figure 7 : Mécanisme de Criegee (Gottschalk et al., 2009)

- L'attaque électrophile concerne les substances à forte densité électronique tels que les composés aromatiques possédant un substituant électrodonneur, comme les groupements hydroxylés, aminés ou soufrés (Cf. Figure 8) :

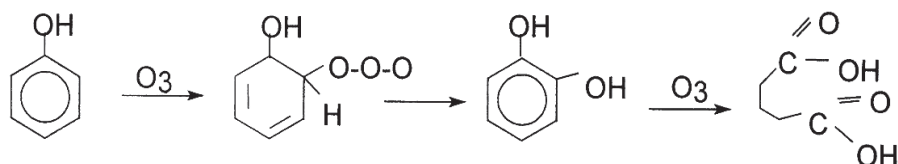


Figure 8 : Attaque électrophile de l'ozone sur une molécule de phénol (Gottschalk et al., 2009)

2.1.2.2. Réactivité avec les composés organiques

Les micropolluants présentés dans le chapitre 2 « Matériels et méthodes » dans la partie 4.1 sont riches en doubles liaisons et noyaux aromatiques, ils sont donc potentiellement sensibles aux mécanismes d'ozonation. En revanche, ces micropolluants ont des cinétiques de réaction très diverses dues à leurs différences de structure chimique. A titre d'exemple, le Tableau 8 présente quelques constantes cinétiques caractérisant la réactivité de l'ozone avec quelques fonctions chimiques retrouvées dans les micropolluants étudiés. Ce tableau donne des indications du comportement que pourraient avoir les micropolluants étudiés face à la voie directe. Ainsi, si on prend l'exemple de la molécule de Metformin qui est un composé aliphatique avec des substituants donneur d'électron, sa réactivité avec l'ozone doit être relativement faible avec une constante cinétique de réaction par voie directe (k_{O_3}) proche de $1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. En revanche, le salbutamol qui possède une fonction phénol doit avoir une bonne réactivité avec l'ozone avec une constante cinétique k_{O_3} supérieure à $10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tableau 8 : Constante d'oxydation à l'ozone (k_{O_3}) de plusieurs fonctions chimiques présentes dans les micropolluants étudiés (d'après Gottschalk *et al.*, 2009)

Composé	Groupe chimique	k_{O_3} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
	Aliphatique : saturé, alcane	10 ⁻²
	Aliphatique : substituant	10 ⁻²⁻¹
	Aliphatique : insaturé, alcène	1-10 ⁴
	Aromatique : non substitué	1-10 ²
Benzène	Noyau aromatique : non	2
Chlorobenzène	Noyau aromatique : substituant	0,8
Phénol	Noyau aromatique : substituant	1,3.10 ³
Phénol	Noyau aromatique : substituant	1,4.10 ⁹

Pour avoir une connaissance précise de la valeur de la constante cinétique k_{O_3} d'un micropolluant, il est nécessaire d'effectuer une mesure expérimentale qui consiste en un suivi cinétique de la dégradation de ce micropolluant. La vitesse de disparition d'un micropolluant par la voie directe suit le plus souvent une cinétique d'ordre 2, et son intégration temporelle s'exprime selon l'équation 25 (Von Sonntag & Von Gunten, 2012) :

$$-\ln\left(\frac{[MP]}{[MP]_0}\right) = k_{O_3} \int [O_3] dt \quad (25)$$

où $[MP]$ est la concentration en micropolluant à l'instant t , $[MP]_0$ est la concentration initiale en micropolluant, k_{O_3} est la constante cinétique d'ozonation directe, $[O_3]$ la concentration d'ozone à l'instant t .

Deux méthodes de détermination de cette constante sont couramment utilisées dans la littérature. La première méthode consiste à suivre l'évolution de la concentration du micropolluant en fonction de la concentration en ozone dissous au cours du temps et d'utiliser l'équation 25 (Benitez *et al.*, 2007). La deuxième méthode consiste à utiliser un composé de référence dont la constante k_{O_3} est connue et fiable. Le composé de référence est soumis aux mêmes conditions expérimentales que le composé étudié et la constante k_{O_3} se calcule selon l'équation 26 (Yao & Haag, 1991) :

$$\ln\left(\frac{[MP]}{[MP]_0}\right) = \ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right) \times \frac{k_{O_3 MP}}{k_{O_3 C}} \quad (26)$$

De plus, la détermination de la constante k_{O_3} doit se faire en absence de la voie indirecte ; pour cela, un piègeur des radicaux hydroxyles est utilisé afin d'inhiber totalement la voie indirecte. En général le tert-butanol est utilisé comme piègeur de radicaux (Staelin *et al.*, 1985).

Pour évaluer la diversité de réactivité de l’ozone avec les micropolluants étudiés dans le cadre de cette thèse, une recherche bibliographique exhaustive a été réalisée en utilisant deux bases documentaires (Scopus et Web of science). Les requêtes d’entrées étaient « ozone » + « rate constant » + « nom de la molécule ». La compilation des données obtenues est présentée dans le Tableau 9. Ces constantes ont été déterminées pour la plupart à l’échelle du laboratoire avec un dopage de micropolluant dans de l’eau déminéralisée. En général, nous avons recensé une unique valeur expérimentale pour chacun des micropolluants étudiés (les autres auteurs font références à celle-ci). En effet, la constante k_{O_3} est une constante du 2nd ordre et elle est indépendante des conditions expérimentales, elle représente uniquement la capacité de la molécule à se dégrader en présence d’ozone et doit donc être de la même valeur quelle que soit l’étude.

Le premier constat est qu’aucune information sur les constantes k_{O_3} n’a été trouvée pour 17 micropolluants sur les 48 étudiés. Pour les 31 autres micropolluants, la gamme de valeurs de k_{O_3} est très étendue et varie de 0,2 à $6,0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Aussi, nous avons proposé 3 catégories de cinétique de dégradation à l’ozone pour les micropolluants étudiés. Un premier groupe de micropolluants à cinétique lente ($k_{O_3} < 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est composé des micropolluants déséthylatrazine, kétoprofène, diazépam, déisopropylatrazine, cyclophosphamide, diméthoate, atrazine, simazine, imidaclopride, diuron, acétylsulfaméthoxazole. Un deuxième groupe de cinétique intermédiaire ($10^3 < k_{O_3} < 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est composé des micropolluants paracétamol, aténolol, acébutolol amitriptyline, métoprolol, isoproturon, bézafibrate. Enfin un troisième groupe de cinétique rapide est composé de sotalol, naproxène, clarithromycine, ofloxacin, furosémide, gemfibrozil, érythromycine, propranolol, carbamazépine, diclofénac, sulfaméthoxazole, triméthoprime, azithromycine.

Tableau 9 : Constantes cinétiques de réaction de l’ozone (k_{O_3}) et des radicaux hydroxyles (k_{OH^\bullet}) pour les micropolluants étudiés (classées par k_{O_3} croissant)

Molécules	Constante cinétique k_{O_3} ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Référence	Constante cinétique k_{OH^\bullet} ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Référence
Déséthylatrazine	0,2	Acero et al., 2000	$1,2 \cdot 10^9$	Acero et al., 2000
Kétoprofène	0,4	Hübner et al., 2013	$8,4 \cdot 10^9$	Hübner et al., 2013
Diazépam	0,8	Huber et al., 2003	$7,2 \cdot 10^9$	Huber et al., 2003
Déisopropylatrazine	3,1	Acero et al., 2000	$1,9 \cdot 10^9$	Acero et al., 2000
Cyclophosphamide	3,3	Garcia-Ac et al., 2010	$2,0 \cdot 10^9$	Garcia-Ac et al., 2010
Diméthoate	3,7	Popova et al., 2013	-	-
Atrazine	6,0	Acero et al., 2000	$3,0 \cdot 10^9$	Acero et al., 2000
Simazine	8,7	Beltran et al., 2000a	$2,1 \cdot 10^9$	Beltran et al., 2000a
Imidaclopride	10,9	Wang et al., 2014	$2,9 \cdot 10^9$	Wang et al., 2014
Diuron	16,3	Benitez et al., 2007	$6,6 \cdot 10^9$	Benitez et al., 2007
Acétylsulfaméthoxazole	$2,5 \cdot 10^2$	Cai & Lin, 2016	$6,8 \cdot 10^9$	Cai & Lin, 2016

Paracétamol	1,4.10 ³	Andreozzi et al., 2003	2,2.10 ⁹	Andreozzi et al., 2003
Aténolol	1,7.10 ³	Hollender et al., 2009	8,0.10 ⁹	Hollender et al., 2009
Acébutolol	1,9.10 ³	Benner et al., 2008	4,6.10 ⁹	Benner et al., 2008
Amitriptyline	2,0.10 ³	Real et al., 2015	1,3.10 ⁹	Real et al., 2012
Métoprolol	2,0.10 ³	Benner et al., 2008	7,3.10 ⁹	Benner et al., 2008
Isoproturon	2,2.10 ³	Benitez et al., 2007	7,9.10 ⁹	Benitez et al., 2007
Bézafibrate	4,2.10 ³	Dantas et al., 2007	7,4.10 ⁹	Huber et al., 2003
Sotalol	1,9.10 ⁴	Lee et al., 2014	1,0.10 ¹¹	Lee et al., 2014
Naproxène	2,6.10 ⁴	Benitez et al., 2009	8,4.10 ⁹	Benitez et al., 2009
Clarithromycine	4,0.10 ⁴	Lee et al., 2014	5,0.10 ⁹	Lee et al., 2014
Ofloxacin	4,3.10 ⁴	Marquez et al., 2013	5,1.10 ⁹	Marquez et al., 2013
Furosémide	6,8.10 ⁴	Lee et al., 2014	1,0.10 ¹⁰	Lee et al., 2014
Gemfibrozil	6,8.10 ⁴	Uslu et al., 2015	8,4.10 ⁹	Uslu et al., 2015
Erythromycine	7,9.10 ⁴	Lee et al., 2014	5,0.10 ⁹	Lee et al., 2014
Propranolol	1,0.10 ⁵	Benner et al., 2008	1,0.10 ¹⁰	Benner et al., 2008
Carbamazépine	3,0.10 ⁵	Gerrity, 2012	9,0.10 ⁹	Gerrity, 2012
Diclofénac	6,8.10 ⁵	Hollender et al., 2009	7,5.10 ⁹	Hollender et al., 2009
Sulfaméthoxazole	2,5.10 ⁶	Huber et al., 2003	5,5.10 ⁹	Huber et al., 2003
Triméthoprim	2,7.10 ⁶	Dodd et al., 2006	6,9.10 ⁹	Dodd et al., 2006
Azithromycine	6,0.10 ⁶	Dodd et al., 2006	2,9.10 ⁹	Dodd et al., 2006

Nb : Aucune information n'est disponible pour les micropolluants alprazolam, carbamazépine-EP, clindamycine, 3,4-dichloroaniline, fénofibrate, acide fénofibrique, fluoxétine, mécoprop, metformin, métronidazole, nordiazépam, norfloxacin, norfluoxétine, oxazépam, pirimicarbe, salbutamol et théophylline.

2.1.2.3. Réactivité avec les composés inorganiques

Certains composés inorganiques peuvent aussi avoir des cinétiques de réaction élevées ($k_{O_3}=1,0-10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Comme pour les molécules organiques, la réactivité du composé inorganique augmente en fonction de son caractère nucléophile (Beltran et al., 2000b). Le Tableau 10 présente les constantes cinétiques k_{O_3} d'une sélection de composés inorganiques présents dans les eaux usées, ainsi que le produit de la réaction. La gamme des constantes k_{O_3} pour ces composés est très étendue puisqu'elle varie de 0 à $3,0.10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Certains de ces composés ont une forte réactivité avec l'ozone et peuvent être en compétition avec les micropolluants organiques puisqu'ils consomment une partie de l'ozone disponible. Il est donc important d'évaluer la concentration en Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , CN^- , $\text{H}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$, I^- et Br^- qui peuvent perturber l'efficacité d'un traitement des micropolluants à l'ozone.

Tableau 10 : Réactivité d'une sélection de composés inorganiques avec l'ozone (d'après Gottschalk et al., 2009)

Composé	Produit	k_{O_3} ($M^{-1}.s^{-1}$)
Fe^{2+}	$Fe(OH)_3$	$8,2.10^5$
Mn^{2+}	MnO_2 / MnO_4^-	$1,5.10^5$
NO_2^-	NO_3^-	$3,7.10^5$
NH_4^+/NH_3	NO_3^-	0 / 20
CN^-	CO_2, NO_3^-	$10^3 - 10^5$
H_2S/S^{2-}	SO_4^{2-}	$3,0.10^4 / 3,0.10^9$
Br^-	$HOBr/OBr^-$	160
$HOBr/OBr^-$	$HBrO_2/BrO_2^-$	$<0,01 / 530$
$HBrO_2/BrO_2^-$	BrO_3^-	$- / <10^5$
Cl^-	$HOCl$	0,003
I^-	$HOI/OI^-, IO_3^-$	$1,2.10^9$
$HOCl/OCl^-$	ClO_3^-	$>0,002 / 120$
$HClO_2$	ClO_3^-	$>10^4$
ClO_2	ClO_3^-	$1,1. 10^3$

Parmi ces composés, la réaction de l'ozone avec les bromures (Br^-) conduit dans certaines conditions à la formation des bromates (BrO_3^-) considérés comme cancérigènes (Moore & Chen, 2006). Une concentration maximale de $10 \mu g.L^{-1}$ en Br^- dans les eaux de consommation humaine est autorisée (EU, 1998). Les bromates sont formés au cours du procédé d'ozonation par l'oxydation par voie directe et indirecte des bromures selon un mécanisme complexe décrit par Von Gunten, 2003b (Cf. Figure 9). Une attention particulière doit être portée à la formation de cette espèce dans le contexte des eaux usées.

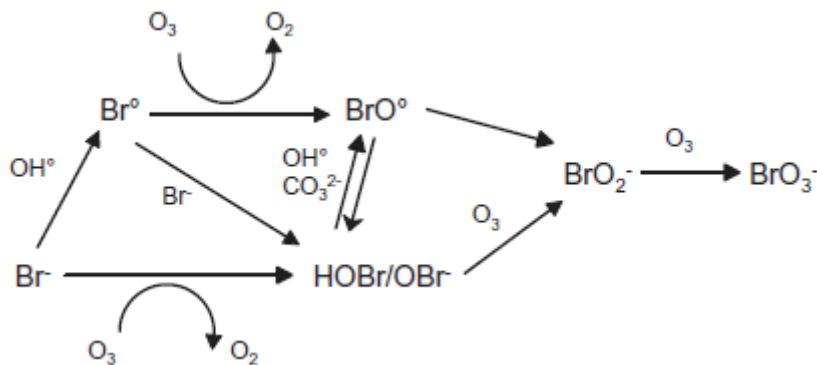


Figure 9: Schéma réactionnel de formation des bromates (Von Gunten, 2003b)

2.1.3. Ozonation par voie indirecte

2.1.3.1. Définition

L'ozone dissous peut également contribuer à la dégradation des composés organiques et inorganiques par une seconde voie appelée voie indirecte. La voie indirecte met en jeu la réaction de radicaux (radical hydroxyle (OH^\bullet), radical superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$), radical hydroperoxyde (HO_2^\bullet), etc.), qui sont des molécules possédant un électron non apparié. Les radicaux sont des espèces très instables qui réagissent immédiatement après formation avec une autre molécule pour obtenir l'électron manquant. La décomposition de l'ozone permettant la formation des radicaux se déroule en 3 étapes : initiation, propagation par une réaction en chaîne et terminaison (Staehelin & Hoigné, 1982). Les différents mécanismes d'action sont résumés dans un schéma bilan (Cf. Figure 10).

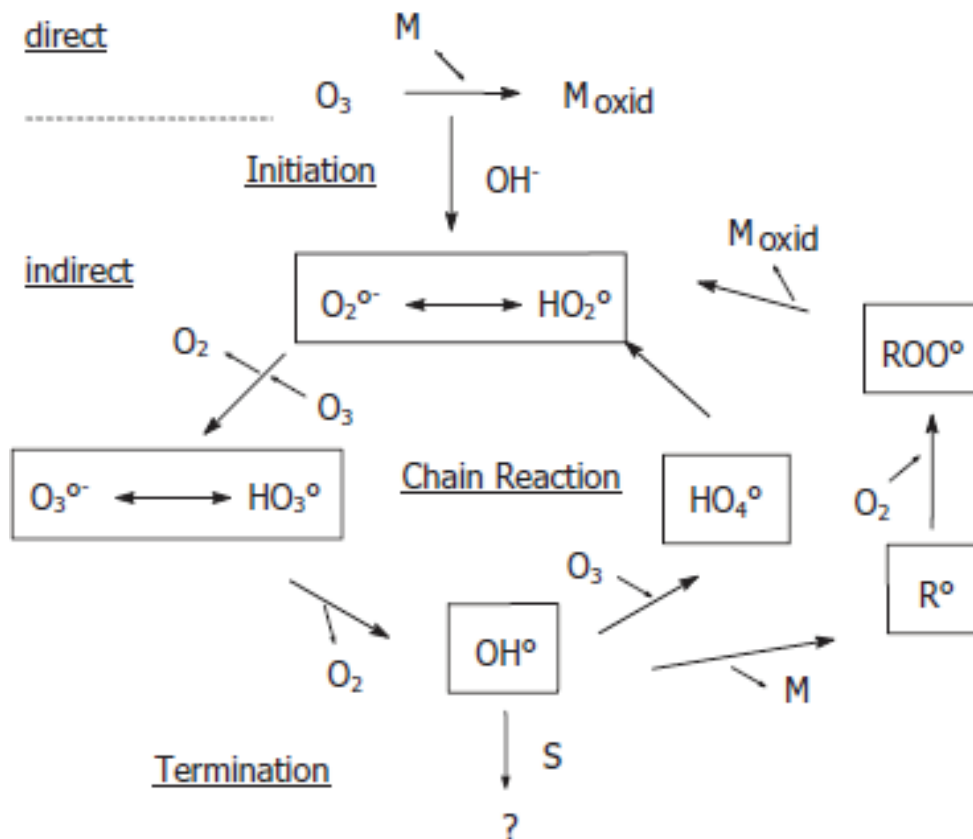


Figure 10 : Schéma bilan des mécanismes d'ozonation par voie directe et indirecte; S=scavenger, R: produit de la réaction, M: micropolluant (Staehelin & Hoigné, 1983).

- L'initiation : la réaction entre les ions hydroxyles OH^- et l'ozone conduit à la formation d'un anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ et d'un radical hydroperoxyde HO_2^\bullet .



- La réaction en chaîne : l'anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ réagit ensuite avec de l'ozone pour former un anion ozonide $\text{O}_3^{\bullet-}$.



$$k(\text{b}) = 3,3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$$



Cet anion $\text{O}_3^{\bullet-}$ se décompose rapidement pour former un radical hydroxyle OH^\bullet . Ces radicaux peuvent alors réagir avec l'ozone, qui est lui-même un promoteur, de la manière suivante :



Lors de la dernière réaction, les radicaux HO_2^\bullet sont formés et peuvent relancer la réaction. La réaction en chaîne se développe et elle est maintenue par des promoteurs. Outre l'ozone, les acides formiques, les alcools primaires et secondaires sont par exemple des promoteurs de la réaction radicalaire.

- Etape de terminaison : la présence d'inhibiteur ou « scavenger » met fin à la réaction en chaîne. Les inhibiteurs sont des composés capables de réagir avec les radicaux hydroxyles pour former de nouvelles espèces radicalaires qui ne contribuent pas à la réaction en chaîne et mettent ainsi fin aux mécanismes de la voie indirecte.

Au cours de ce mécanisme de nombreux radicaux sont ainsi formés avec majoritairement OH^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$ et HO_2^\bullet . Cependant, ce sont les radicaux hydroxyles qui s'avèrent les plus intéressants pour l'élimination des micropolluants, car la réactivité des autres radicaux avec les molécules organiques est bien moins importante (Aleboye et al., 2005). Nous nous intéresserons donc uniquement à la réaction de ces radicaux hydroxyles avec les micropolluants pour évaluer la contribution de la voie indirecte dans leur élimination.

Comme pour la voie directe, la vitesse de réaction de la voie indirecte est caractérisée par la constante cinétique k_{OH^\bullet} du micropolluant. La vitesse de disparition d'un micropolluant attribuée à la voie indirecte suit une cinétique d'ordre 2, intégrée selon l'équation 27 (Von Sonntag & Von Gunten, 2012) :

$$-\ln\left(\frac{[MP]}{[MP]_0}\right) = k_{OH^\bullet} \int [OH^\bullet] dt \quad (27)$$

où [MP] est la concentration en micropolluant à l'instant t, [MP]₀ est la concentration initiale en micropolluant, k_{OH^\bullet} est la constante cinétique d'ozonation indirecte, [OH[•]] la concentration des radicaux hydroxyles à l'instant t.

2.1.3.2. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles sont peu sélectifs vis-à-vis de l'oxydation des micropolluants par rapport à l'oxydation à l'ozone. Les espèces radicalaires réagissent avec les micropolluants organiques avec des constantes cinétiques de réaction comprises entre $1,2 \cdot 10^9$ et $10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Cf. Tableau 9). La gamme de variation des constantes cinétiques de réaction avec les radicaux hydroxyles (k_{OH^\bullet}) est relativement faible, puisque la quasi-totalité des constantes est de l'ordre de $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Le Tableau 11 résume les différentes fonctions chimiques sensibles ou non à une oxydation par les radicaux hydroxyles, ce qui pourrait éventuellement expliquer les différences observées entre les micropolluants.

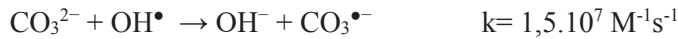
Tableau 11 : Oxydabilité des composés organiques par les radicaux hydroxyles (d'après Mertz & Waters, 1949)

Composés oxydables par un mécanisme en chaînes
Alcools primaires et secondaires : dérivés méthyl, éthyl, n-propyl, isopropyl
Hydroxy-acides : acides glycolique, lactique, hydroxybutyrique, thioglycolique
Éthers : diéthyl éther, dioxane, tétrahydrofuranne, tétrahydrofuranne, tétra hydropyranne
Aldéhydes : formol, acétaldéhydes
Acides aminés : glycine, alanine
Composés oxydables par un mécanisme sans chaînes
Alcools tertiaires : butanol, alcoolamylique, pinacol, phényldiméthylcarbinol
Esters : acétate de méthyl, acétate d'éthyle, acétate d'isopropyle
Acides carboxyliques : acide propionique, butyrique, valérique, succinique, adipique
Amines : diéthylamines, triéthylamines, pyridine
Glycols : éthylènes, butylène glycols
Composés non oxydables par les radicaux OH[•]
Acides carboxyliques : acétique, malonique, maléique, furamique
Cétones : acétone, méthyl-éthylène-cétone
Amides : urée, acétamides

2.1.3.3. Consommation des radicaux hydroxyles avec les espèces chimiques présentes dans un effluent de STEU

Nous avons vu que la voie indirecte est limitée par la présence d'inhibiteur ou « scavenger » des radicaux hydroxyles qui vont entrainer l'étape de terminaison (Stahelin et Hoigne, 1985). Nous allons donc nous intéresser aux espèces potentiellement présentes dans les eaux usées qui peuvent entrainer cette étape de terminaison. Les principaux inhibiteurs présents dans les eaux usées sont les ions carbonates (CO_3^{2-}),

hydrogencarbonates (HCO_3^-) et hydrogénophosphates (HPO_4^{2-}), mais également les acides humiques présents dans la MOD (Gottschalk et al., 2009). Les réactions et leurs constantes cinétiques associées des radicaux hydroxyles avec ces inhibiteurs sont les suivantes :



Ainsi, l'ion hydrogénophosphate réagit lentement avec les radicaux hydroxyles (10^4 fois moins rapidement que la plupart des micropolluants organiques) ; il jouera donc le rôle d'inhibiteur uniquement en présence de forte concentration comme l'on peut en utiliser pour tamponner le pH d'une solution (Gottschalk et al., 2009). Son action dans le contexte des eaux usées semble peu probable.

Le rôle des acides humiques est un peu plus controversé ; selon leur concentration, ces acides humiques joueront le rôle d'inhibiteur ou de promoteur de la voie indirecte (Stachelin & Hoigné, 1985). Ainsi, les principaux responsables de la terminaison de la voie indirecte apparaissent comme étant HCO_3^- et CO_3^{2-} . Les cinétiques de réaction sont plus lentes que la plupart des micropolluants organiques mais leurs concentrations élevées (entre 10^{-6} et 10^{-9} mol.L $^{-1}$) dans les eaux usées ne permettent pas d'ignorer ces réactions.

2.2. Dégradation des micropolluants par ozonation

Les procédés d'ozonation peuvent être employés soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à micropolluants facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement complémentaire pour l'élimination ou la minéralisation plus ou moins complète des micropolluants (Szpyrkowicz et al., 2005 ; Panniza et al., 2006; Drogui et al., 2007).

En général, un système d'ozonation est composé de trois parties : le générateur de production d'ozone gazeux, le contacteur permettant le transfert de l'ozone gazeux sous forme dissoute dans l'eau et un équipement de destruction d'ozone. Le contacteur est le lieu de réaction de l'ozone avec l'effluent, il se décline sous différentes formes dont le réacteur à chicanes et le réacteur à colonne à bulles (Annexe 5) (Mandel, 2007).

Pour évaluer l'efficacité des procédés d'ozonation pour éliminer les micropolluants, nous avons procédé de la même manière que pour la photodégradation, c'est-à-dire que nous avons créé une base de données pour compiler de manière la plus complète possible les informations existantes sur l'ozonation, par voie directe et indirecte, pour une sélection de micropolluants. La sélection a été faite sur 12 micropolluants parmi les 48 étudiés (aténolol, carbamazépine, clarithromycine, diclofénac, diazépam, diuron,

érythromycine, métoprolol, propranolol, simazine et sotalol, timolol). Les informations compilées dans cette base de données (constantes cinétiques, rendements d'élimination et conditions expérimentales) ont permis d'effectuer une analyse critique sur l'efficacité du processus de d'ozonation des micropolluants organiques. Cette analyse a été soumise à la revue *Water Science and Technology*.

Mathon, B., Pelletier, C., Miege, C., Bados, P., Cretollier, C., Coquery, M., Choubert J.-M. (soumis). Removal of xenobiotics and generation of by-products by ozonation in the context of polishing treatment.

L'étude bibliographique a porté sur 31 publications scientifiques parues entre 1991 et 2014 (dont 29 à partir des années 2000) (Cf. Annexe 6), pour un total de 432 lignes de données présentes dans la base. La base documentaire Scopus a été utilisée pour sélectionner les publications : les requêtes entrées étaient « ozonation » et « nom de la molécule ».

Les constantes cinétiques directe et indirecte (k_{O_3} , $k_{OH\bullet}$) et/ou les rendements d'élimination ont été choisis comme paramètres saisis dans la base de données. Ainsi, l'entrée d'une ligne de données correspond à une valeur de l'un de ces paramètres trouvée dans la littérature scientifique. En complément, nous avons compilé les conditions expérimentales (associées aux paramètres cinétiques) disponibles dans les publications.

Au total nous avons recherché 37 critères regroupés dans les 4 catégories suivantes :

- Le système d'ozonation : type d'injection d'ozone utilisé, descriptif du réacteur utilisé (temps de contact, volume, hauteur), dose d'ozone appliquée ;
- Les conditions expérimentales : la date de l'expérience, la température, chemin de lumière, la hauteur de la colonne d'eau, la méthode d'analyse (avec la limite de détection et la limite de quantification) ;
- La matrice : le type d'eau, la composition en nitrates, nitrites, en carbone organique, en halogénures, carbonates, le SUVA, le Rct, le pH initial et final, le type de matière organique (ex., substances humiques) ;
- Le micropolluant : le nom et la formule de la molécule, la concentration initiale des expérimentations de laboratoire, les sous-produits de photodégradation détectés, ceci en plus des paramètres précités comme le rendement d'élimination et/ou les constantes cinétiques k_{O_3} et $k_{OH\bullet}$.

Nous avons choisi d'écarter les expériences réalisées dans des conditions où le pH était inférieur à 6 ou supérieur à 9, c'est-à-dire qui n'étaient pas dans la plage caractéristique des eaux usées domestiques. Nous avons également concentré notre recherche sur des expériences réalisées avec une eau usée, à l'exception des études effectuées pour déterminer les constantes cinétiques car elles sont systématiquement en eau déminéralisée.

Nous avons construit une base de données originale référencant 416 rendements d'élimination et/ou constantes cinétiques d'ozonation pour 12 micropolluants. Le traitement des données issues de la base a permis d'estimer la dose d'ozone minimum (0,2 and 0,4 gO₃.gDOC⁻¹) pour une élimination efficace de ces micropolluants. Nous avons également classé ces micropolluants selon leur facilité à se dégrader par ozonation directe selon 3 groupes :

- “low-oxidizable” ($10^0 < k_{O_3} < 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) pour diazépam, simazine et diuron ;
- “medium-oxidizable” ($10^3 < k_{O_3} < 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) pour aténolol, métoprolol et isoproturon ;
- “high-oxidizable” ($k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) pour sotalol, clarithromycine, érythromycine, propranolol, carbamazépine

Dans cet article nous présentons une expérience originale permettant de déterminer les rendements d'élimination et les constantes cinétiques de micropolluants dans le contexte d'une eau usée traitée issue d'un effluent secondaire. Cette expérience est abordée avec plus de détails dans le chapitre 4 « oxydation chimique à l'ozone des micropolluants » (Cf. partie 2).

Removal efficiencies and kinetic rate constants of xenobiotics by ozonation in the context of polishing treatment

Baptiste MATHON¹, Marina COQUERY¹, Cécile MIEGE¹, Ywann PENRU², Jean-Marc CHOUBERT^{1*}

¹Irstea, UR MALY, centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, BP 32108, 69616 Villeurbanne Cedex, France.

²CIRSEE - Suez Environnement, 38 rue du Président-Wilson, 78230 Le Pecq, France

*Corresponding author: jean-marc.choubert@irstea.fr

Abstract: We give an in-depth overview of the chemical oxidation by ozone of selected xenobiotics usually present in effluents of conventional wastewater treatment plants. We have made a qualitative and quantitative overview of literature data describing the ozonation of 12 xenobiotics (pesticides and pharmaceuticals). To this end, a database was built compiling literature results of experimental ozonation assays in laboratory and real-scale conditions. Special attention was paid to selecting the data and compiling reliable results on removal efficiencies and kinetic parameters. Metadata was also included such as experimental operating conditions and by-product information. An experiment was performed in a semi-batch reactor applying ozone on secondary effluent spiked beforehand with a cocktail of 12 xenobiotics. The results of this experiment were compared with the literature data to assess the reliability of the literature values for wastewater application. A classification was made for these 12 xenobiotics into three groups (high/medium/low-oxidizable) according to the range of their direct kinetic rate constants (k_{O_3}). A best effective ozone dose was proposed between 0.2 and 0.4 gO₃.gDOC⁻¹ for the elimination of xenobiotics.

Keywords: direct and indirect ozonation, micropollutants, pharmaceuticals, pesticides, wastewater

INTRODUCTION

Conventional wastewater treatment plants (WWTPs) partially eliminate xenobiotics present in domestic and industrial discharges (Choubert *et al.*, 2011; Verlicchi *et al.*, 2012). However, several xenobiotics are still present in the effluents of WWTPs at concentrations close to 0.1 µg.L⁻¹ for some pesticides (e.g. diuron) and pharmaceuticals (e.g., carbamazepine, sotalol, diclofenac), and even more than 1 µg.L⁻¹ for other xenobiotics, including aminomethylphosphonic acid (AMPA), ibuprofen and gemfibrozil (Heberer 2002; Martin Ruel *et al.*, 2011). The potential hazard of these xenobiotics requires developing polishing treatment technologies that will remove xenobiotics and anticipate any future regulatory changes. An elimination pathway for which effectiveness has already proven in the degradation of xenobiotics contained in drinking water is the use of one (or more) oxidants such as UV radiation, ozone and hydrogen peroxide (Meunier *et al.*, 2006; Martin Ruel *et al.*, 2011).

This study focuses on the role of oxidation by ozone in the elimination of xenobiotics in polishing treatment. Ozone is a specific, efficient oxidant for the purification of drinking waters and some industrial wastewaters (Huber *et al.*, 2005; Snyder *et al.*, 2006). For domestic secondary effluents, recent

studies carried out in pilot or full-scale plants showed that chemical oxidation by ozone [0.25-0.5 gO₃/g dissolved organic carbon (DOC)] promoted the elimination of most of the pharmaceuticals studied (Hollender *et al.*, 2009; Wert *et al.*, 2009). For instance, Besnault *et al.* (2012) reported removal efficiencies higher than 90% for 24 of the 40 organic xenobiotics quantified in secondary effluents.

Each xenobiotic can be characterized by second order rate constants, one for the exposure of the xenobiotic to ozone (k_{O_3}) and the other one for the exposure to free hydroxyl (OH[•]) radicals (k_{OH}), also called direct and indirect oxidation pathways. The literature reports information on the direct and indirect oxidation of xenobiotics commonly found in secondary effluents. For example, we found parameters for the herbicide diuron (k_{O_3} = 16.4 M⁻¹.s⁻¹; Benitez *et al.*, 2007) and for some pharmaceuticals: carbamazepine (k_{O_3} = 3.0 x 10⁵ M⁻¹.s⁻¹; Gerrity *et al.*, 2012) and atenolol (k_{O_3} = 1.7 x 10³ M⁻¹.s⁻¹; Hollender *et al.*, 2009). Nevertheless, the prediction of the elimination of a xenobiotic knowing the kinetic rate constants is difficult. A better knowledge of removal rate under various operating conditions could help stakeholders design polishing treatment processes with ozone.

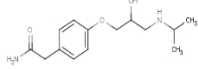
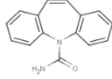
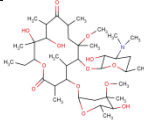
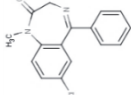
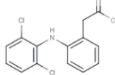
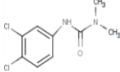
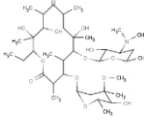
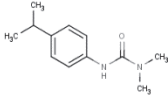
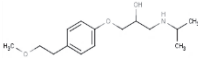
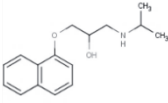
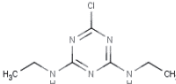
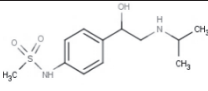
The present work set out to make a thorough overview of the removal and kinetic degradation by ozonation for 12 pharmaceuticals and pesticides known as refractory to conventional WWTPs. It aims to gain a better understanding of the behavior of xenobiotics in a tertiary treatment process using ozonation. Direct ozone oxidation and indirect free hydroxyl radical oxidation kinetic parameters were closely examined. We also focused on reviewing removal efficiency bibliographic data for xenobiotics obtained in wastewater. We compiled all of this information in a database. Finally we compared data available in literature to first experimental data to ensure the reliability of our method and validate the new information provided for studied xenobiotics.

MATERIALS AND METHODS

Selection of the xenobiotics studied

We focused on several xenobiotics known to be poorly biodegradable and poorly adsorbable. These xenobiotics can be considered as refractory to secondary treatment, and are frequently quantified in effluents of WWTPs (Ternes *et al.*, 2004; Gabet-Giraud *et al.*, 2010; Martin Ruel *et al.*, 2010; Falas *et al.*, 2012). In all, 12 substances were selected: erythromycin and clarithromycin (antibiotics), carbamazepine (antiepileptic), diazepam (benzodiazepine), diclofenac (anti-inflammatory drug), metoprolol, propranolol, atenolol and sotalol (beta-blockers), simazine, diuron and isoproturon (pesticides). They cover a broad range of physical and chemical properties (i.e., molecular weight, solubility, pK_a, log K_{ow}), and are characterized by various functional groups and chemical bonds (Table 12). Additionally, robust accurate analytical methods are available for the xenobiotics selected (Gabet-Giraud *et al.*, 2010).

Table 12 : Physico-chemical properties of the 12 xenobiotics studied.

Substance (family)	Semi-developed formula	Chemical formula	Molecular weight (g.mol ⁻¹)	Solubility in water at 25 °C (mg.L ⁻¹)	pK _a	Log K _{ow}	Concentration levels measured in secondary effluents (µg.L ⁻¹)
Atenolol (Betablocker)		C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	266	1.3x10 ⁴	9.6	0.16	10 ⁻² to 7 ^a
Carbamazepine (Anti-epileptic)		C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236	17.7	NIA	2.45	1x10 ⁻³ to 11 ^a
Clarithromycin (Antibiotic)		C ₃₈ H ₆₉ N ₁₃	748	0.33	8.9	3.16	10 ⁻¹ to 8 ^a
Diazepam (Anti-depressant)		C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O	285	50	3.4	2.82	2x10 ⁻² to 11 ^a
Diclofenac (Nonsteroidal anti-inflammatory agent)		C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296	2.37	4.2	4.51	10 ⁻² to 10 ^a
Diuron (Pesticide)		C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233	49	13.6	2.68	10 ⁻² to 2x10 ^{-1b}
Erythromycin (Antibiotic)		C ₃₇ H ₆₇ N ₁₃	734	2.0x10 ³	8.9	3.06	10 ⁻² to 8 ^a
Isoproturon (Pesticide)		C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206	70	NIA	2.87	10 ⁻² to 10 ^{-1b}
Metoprolol (Betablocker)		C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	267	1.7x10 ⁴	NIA	1.88	5x10 ⁻³ to 3 ^a
Propranolol (Betablocker)		C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	259	61.7	9.4	3.48	10 ⁻² to 8x10 ^{-1a}
Simazine (Pesticide)		C ₇ H ₁₂ ClN ₅	202	6.2	1.6	2.18	10 ⁻² to 5x10 ^{-2b}
Sotalol (Betablocker)		C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	272	5.5x10 ³	NIA	0.24	2x10 ⁻¹ to 4 ^a

NIA = no information available ; ^a according to the data available in Verlicchi *et al.*, 2012

^b according to the data available in Martin Ruel *et al.*, 2010

Bibliographic study and compilation of information in a database

To estimate the efficiency of ozonation processes for the 12 xenobiotics studied, we selected scientific papers using the Scopus and Web of Science search engines. The keywords used were “ozone”, or “ozonation”, plus the names of the selected xenobiotics. We focused on the period between 1991 and 2014. A database was built in an MS Excel© spreadsheet to collect (i) descriptors of xenobiotic ozonation: removal efficiency of xenobiotics, or/and direct kinetic rate constant (k_{O_3}) and indirect kinetic rate constant ($k_{\bullet OH}$), (ii) when reported, metadata on the experimental conditions like information on xenobiotics (name, chemical structure, initial concentration, etc...), initial physico-chemical composition of water (nitrate and nitrite concentrations, total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC), etc...), ozone conditions (ozone dose, contact time, etc...), other experimental conditions (nature of exposure container, volume of reactor, etc...) and the analytical methods (method name, limit of quantification, etc...), and (iii) detected by-products when reported (see SPM1). We focused our selection on experiments which estimate removal efficiencies of xenobiotics with treated wastewater. Except for the kinetic rate constants k_{O_3} and $k_{\bullet OH}$ which are determined only in pure water in the literature.

Experimental study

Experimental strategy

The experimental study aims at determining direct (k_{O_3}) and indirect ($k_{\bullet OH}$) rate constants as defined in Equation 28.

$$-\ln\left(\frac{[MP]}{[MP]_0}\right) = k_{O_3} \cdot \int [O_3]dt + k_{\bullet OH} \int [\bullet OH]dt \quad (28)$$

Where [MP] is the concentration of xenobiotics in the aqueous (dissolved) phase ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) during the experiment and $[MP]_0$ the initial concentration, k_{O_3} the kinetic rate constant between the xenobiotic and ozone ($\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), $k_{\bullet OH}$ the kinetic rate constant between the xenobiotic and OH radicals ($\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) and $\int[O_3]dt$ and $\int[\bullet OH]dt$ the ozone and OH radical exposures.

The experimental system consists of 2 batch experiments: A first experiment was carried out to determine the direct kinetic rate constants (k_{O_3}) for the reactions between ozone and a cocktail of the 12 xenobiotics studied. It was performed at 17 °C in the presence of tert-butanol (0.1 M) as OH radical scavenger (Stachelin *et al.*, 1985). A second experiment was carried out to determine the indirect kinetic rate constants ($k_{\bullet OH}$) for the reactions between OH radicals and a cocktail of the 12 xenobiotics studied. It was performed at 17 °C in the presence of 4-chlorobenzoic acid (*p*-CBA).

No method yet exists for the direct measurement of OH radical concentrations. We therefore followed the approach proposed by Elovitz and von Gunten, (1999) to measure the transient OH radical from the O₃ concentrations during the ozonation experiments. This method consists in measuring the decay of an ozone-resistant reference compound, which reacts rapidly with OH radicals (rate constant with OH radicals $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; Buxton *et al.*, 1988), and has a very low reactivity toward ozone (rate constant with ozone $0.15 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; Yao and Haag, 1991).

For experiments 1 and 2, we used the effluent discharged by the Bouillides WWTP (GPS coordinates: 43°37'5.892"N; 4°3'44.47"E, France). It used primary settling and 2 stages of submerged aerated filters for carbon and nitrogen removal (Penru *et al.*, 2015). The specific ultraviolet absorbance at 254 nm (SUVA₂₅₄) of the effluent was $2.4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mgC}^{-1}$. Total organic carbon (TOC) content was $8.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, nitrite concentration was $0.08 \text{ mg NO}_2\text{N} \cdot \text{L}^{-1}$, alkalinity was $290 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in HCO_3^- . R_{ct} defined as the ratio between $\int [\text{O}_3] dt$ and $\int [\text{OH}] dt$ (Equation 29; Elovitz and Von Gunten, 1999), was determined experimentally from the decrease in the concentrations of the reference compound (p-CBA) and ozone, to 3.2×10^{-6} . The monitoring of the dissolved ozone concentration was carried out with measurement probe Orbisphere model 410 (Hach Lange).

$$\text{with } R_{ct} = \frac{\int [\text{OH}] dt}{\int [\text{O}_3] dt} \quad (29)$$

For both experiments, glass containers were filled with 30 L of secondary effluent from the Bouillides WWTP. The container was fully mixed mechanically. Ozone gas was distributed with ceramic porous diffusers set-up at the bottom of the container. was spiked with an aqueous solution containing a mixture of the 12 xenobiotics, to reach a final concentration at $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (no organic solvent used during this spiking step). Ozone was produced by an ozone generator (Mimaud Equipements, $60 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) applying a specific ozone dose of $1.6 \text{ g O}_3 \cdot \text{gDOC}^{-1}$ in 15 minutes. Sampling was performed at 0, 3, 6, 10 and 15 minutes. The water samples were filtered at $0.7 \mu\text{m}$ (glass fiber filters).

Target chemical analyses

The analysis of parent compounds (12 xenobiotics) was performed by liquid chromatography coupled with API 4000 –AB sciex tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The separation was performed on an ACQUITY UPLC HSS-T3 column (C18, $100 \times 2.1 \text{ mm}$, $1.7 \mu\text{m}$) after direct injection of an aliquot of $50 \mu\text{L}$ of each sample at a flow rate of $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. The raw data acquired were processed quantitatively for parent compounds using TargetLynx for MassLynx 4.1 software (Waters Corp., Milford, USA). This validated analytical technique gives robust xenobiotic concentrations, obtained with low limits of quantification ($0.1\text{--}0.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$).

Calculation of k_{O_3} and k_{OH} constants

For all the xenobiotics studied, we determined the direct kinetic rate constant with ozone (k_{O_3}) using Eq. 1 combined with the initial concentrations of micropollutants (MP_0), the concentrations after sampling at $t = 3$ min (MP) and the dissolved ozone concentration. When the concentrations of xenobiotics were below the limit of quantification after sampling at $t = 3$ min, we determined a minimal estimate of k_{O_3} . Then, we calculated the indirect kinetic rate constant with OH radicals (k_{OH}) for all the xenobiotics studied using the direct kinetic constant rate (k_{O_3}) and R_{ct} (see Eq. 2).

RESULTS AND DISCUSSION

Overall information from the bibliographic database

We found 31 scientific papers published between 1991 and 2014 (see full references in supplementary materials SPM1). We compiled 416 data lines in the database, 61 on pesticides and 355 on pharmaceuticals. All these data, including the metadata on the experimental conditions applied, are fully presented in supplementary materials SPM2. In all, the database includes 382 removal efficiency values obtained under various conditions, 23 direct kinetic rate constants (k_{O_3}) and 15 indirect kinetic rate constants with OH radicals (k_{OH}).

The percentage of data according to the nature of xenobiotic is illustrated in Figure 11. We observed that removal efficiencies were mostly measured in pilot scale plants and at concentrations usually recorded in the environment ($ng.L^{-1}$ or $\mu g.L^{-1}$ range). In addition, 87% of the data was measured in various types of wastewaters (sewage from hospitals, secondary treated effluent, reverse osmosis concentrate, etc.). The other 13% was measured in pure water spiked with micropollutants to determine kinetic rate constants.

Information on the physico-chemical composition of the water used for the experiments was often not indicated in the literature. The following parameters were only partially specified, in some experiments: dissolved organic carbon (for only 30% of the 416 data lines), nitrates (24%), alkalinity (21%), ammonium (21%) and total organic carbon (21%).

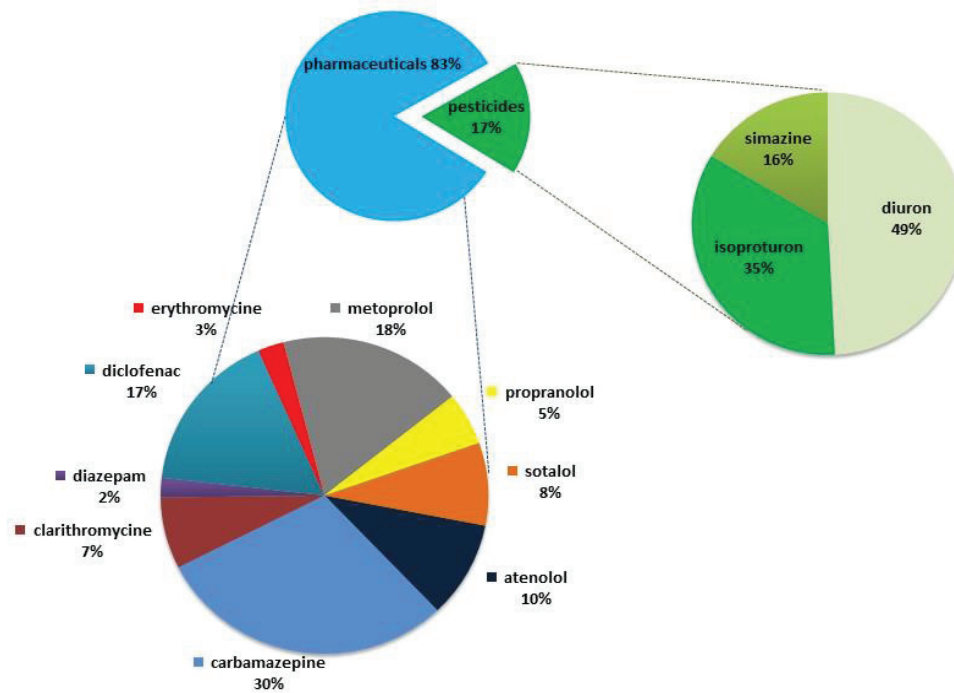


Figure 11 : Distribution (%) of data according to the 12 xenobiotics studied; $n = 61$ for pesticides and $n = 355$ for pharmaceuticals.

When they were available, we also listed the by-products detected by the different studies (the full list is given in supplementary materials SPM3). Only 6 scientific papers reported the formation of by-products along with removal efficiencies of parent compounds in the context of treated wastewater. In all, 67 by-products were listed for 4 xenobiotics (33 for atenolol, 11 for metoprolol, 10 for propranolol and 13 for carbamazepine). No information was reported for the other 8 xenobiotics.

Determining the formation and degradation of by-products can be considered to find optimized operating conditions of the ozonation process (duration and ozone dose). Actually it would be interesting to identify by-products that are predominantly formed by the direct or indirect pathway, in order to adapt the operating conditions adequately. Nevertheless, existing data in literature is scarce. Efforts should be spent to investigate by-products. It will then be necessary to assess their elimination during processing and their ecotoxicological impact.

Bibliographic information on the influence of ozone dose on removal efficiency

The database provided information on the range of effective ozone dose to apply to reach a high removal efficiency (>70%) for the 12 xenobiotics studied. Figure 12 presents the examples of 5 micropollutants,

for which we deduced that the mean effective dose of ozone to obtain removal efficiency above 70% was at least $0.2 \text{ gO}_3.\text{gDOC}^{-1}$. However, data variability was marked, the removal efficiency of carbamazepine ranged between 40% and 100% for ozone doses between 0.2 and $0.3 \text{ gO}_3.\text{gDOC}^{-1}$. The variability of ozonation efficiency (i.e., removal efficiency) is due to the various nature of water and experimental conditions (type of effluent, nitrite concentration, HCO_3^- concentration, contact time, etc.). Also, higher mean removal efficiencies were reached with higher ozone doses (e.g., 85% with $0.4 \text{ gO}_3.\text{gDOC}^{-1}$, 90% with $0.6 \text{ gO}_3.\text{gDOC}^{-1}$), but the data were also widely scattered around the mean values ($\pm 15\%$). The various nature of water and experimental conditions performing a robust statistical comparison of removal efficiencies between xenobiotics. Hence, it is of interest to set up experiments containing several xenobiotics (e.g. by spiking) to compare their behavior in similar conditions.

As shown in Figure 12, information could be obtained for four xenobiotics: clarithromycin, diclofenac, atenolol and metoprolol, with number of total removal efficiencies available higher than 10. We deduced that the mean effective dose of ozone to obtain a removal efficiency above 70% was at least $0.2 \text{ gO}_3.\text{gDOC}^{-1}$ for clarithromycin and diclofenac and $0.4 \text{ gO}_3.\text{gDOC}^{-1}$ for atenolol and metoprolol. However, for the other xenobiotics, there was not enough information to conclude ($n < 10$) on the best operating conditions. Thus for diazepam only 3 data were available and a removal efficiency of 70% was obtained for an ozone dose of $0.9 \text{ gO}_3.\text{gDOC}^{-1}$. For diuron, isoproturon and erythromycin a removal efficiency of 70% is achieved with an ozone dose of $0.6 \text{ gO}_3.\text{gDOC}^{-1}$ but only respectively 6, 3 and 7 data were available. For propranolol and sotalol, an ozone dose of $0.3 \text{ gO}_3.\text{gDOC}^{-1}$ led to a removal of 70% but only 9 data are available. No data were found for simazine.

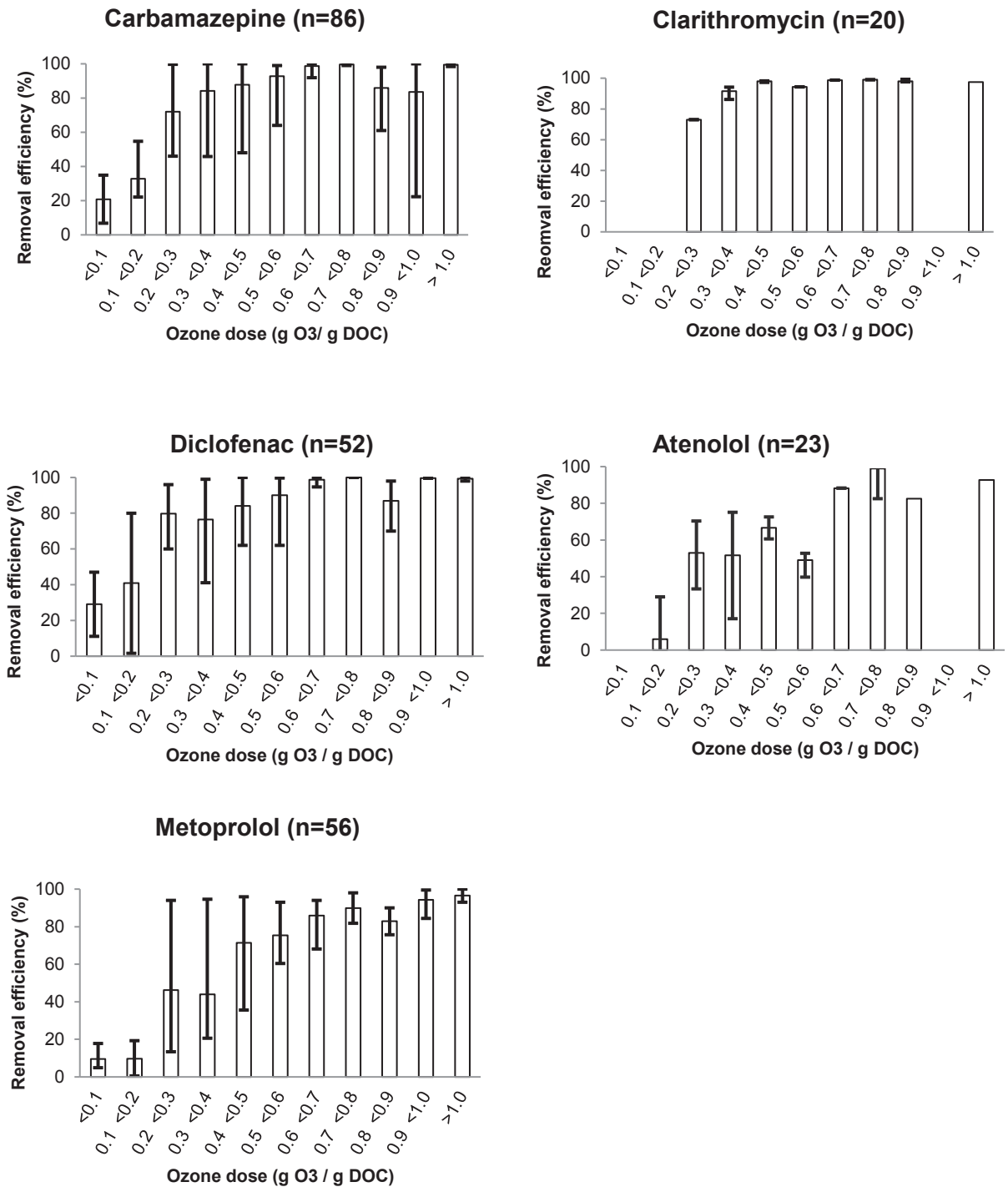


Figure 12 : Histograms showing the mean removal efficiency (%) of carbamazepine, clarithromycin, diclofenac, atenolol and metoprolol determined from the data in the database for different ranges of ozone dose (gO₃.gDOC⁻¹). The lines indicate the range of the data (min-max). The numbers on the right to the molecule names are the numbers of data points used for the creation of graph. (see full data in SPM2)

Comparison of kinetic rate constants for the 12 xenobiotics - experimental vs. bibliographic studies

We experimentally determined the direct kinetic rate constant k_{O_3} for 12 xenobiotics (Table 13). The determination of these constants is original because it was performed in treated wastewater. These values were compared with those in the literature. None data was found from experiments combining the determination of removal efficiency and the kinetic rate constant in wastewater.

To compare the efficiency of ozonation for each xenobiotic, we ranked the xenobiotics in three groups, according to the range of the direct kinetic rate constant (k_{O_3}) found in the literature:

- “low-oxidizable” ($10^0 < k_{O_3} < 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) for diazepam, simazine and diuron (Huber *et al.*, 2003; Beltran *et al.*, 2000; Benitez *et al.*, 2007);
- “medium-oxidizable” ($10^3 < k_{O_3} < 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) for atenolol, metoprolol and isoproturon (Benner *et al.*, 2008; Benitez *et al.*, 2007);
- “high-oxidizable” ($k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) for sotalol, clarithromycin, erythromycin, propranolol, carbamazepine and diclofenac (Lee *et al.*, 2014; Benner *et al.*, 2008; Huber *et al.*, 2003).

These experiments confirmed that atenolol, metoprolol and isoproturon belong to the group with intermediate oxidizability (medium-oxidizable) and diazepam, simazine and diuron belong to the group with low oxidizability (low-oxidizable). However, it was impossible to accurately determine a kinetic rate constant for xenobiotics classified “high-oxidizable” (i.e. clarythromycin, erythromycin, propranolol, sotalol, carbamazepine and diclofenac) because the concentrations of these xenobiotics were below the limit of quantification after sampling at $t = 3$ min. As a consequence we determined a minimal estimate for which the micropollutant had a removal efficiency of 100% with an exposure time of 3 minutes. We recorded these k_{O_3} values as higher than $10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

For the “medium-oxidizable” group (atenolol, metoprolol and isoproturon), kinetic rate constants with OH radicals (k_{OH}) were in the same range (1.2 to 2.8 times the value) with the literature values (between 7.3×10^9 and $8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; Benner *et al.*, 2008). For the “low-oxidizable” group (diazepam, simazine and diuron), k_{OH} were really close (1.1 to 1.2 times the value) to the literature values, (between 2.0×10^9 and $7.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; Beltran *et al.*, 2000; Huber *et al.*, 2003). As in the literature and for the reasons mentioned above, it was impossible to determine a rate constant for xenobiotics classified as “high-oxidizable” (clarythromycin, erythromycin, propranolol, sotalol, carbamazepine and diclofenac).

Contrary to the literature study where the major part of the experiments is conducted on a single micropollutant, our experimental data give a thorough insight of the oxidation of a mixture of micropollutants. It leads to a more robust comparison of the direct kinetic rate k_{O_3} between xenobiotics,

as they were determined under the same experimental conditions. The experimental values are very close to that of the literature. This demonstrates that the phenomena of kinetic competition between micropollutants are insignificant. On the contrary, the experimental data show that there are significant differences between the kinetic rate constant (k_{O_3}) of these 12 xenobiotics (from 7.8 up to $10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), whereas the kinetic rate constants with OH radicals are very close from one xenobiotic to another for the group “low” and “medium-oxidizable” (from 2.7×10^9 to $1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). From these kinetic rate constants and R_{ct} , it was possible to estimate the distribution of the elimination of micropollutants by direct and indirect pathway with the equation 30 and 31 (Rosal *et al.*, 2010).

$$f_{OH^\circ} = \frac{k_{OH^\circ} \cdot R_{ct}}{k_{OH^\circ} \cdot R_{ct} + k_{O_3}} \quad (30)$$

$$f_{O_3} = 1 - f_{OH^\circ} \quad (31)$$

The elimination of xenobiotics of the “medium-oxidizable” and “low-oxidizable” groups should be mainly driven by indirect ozonation with f_{O_3} equal to 26% for metoprolol, 11% for isoproturon, 6 % for atenolol and 1 % for diazepam, simazine and diuron. For the group “high-oxidizable”, we have not determined the rate constants k_{OH} and k_{O_3} so we used the data from the literature. The values of f_{O_3} are equal to 29 % clarithromycin, 19 % for erythromycin, 24 % for propranolol, 20 % for sotalol, 9 % for carbamazepine and 2 for diclofenac. For the “high-oxidizable” group, the direct ozone oxidation should predominate over indirect free hydroxyl radical oxidation.

Table 13 : Direct kinetic rate constant (k_{O_3}) and kinetic rate constant with OH radicals (k_{OH}) determined for the 12 xenobiotics (literature and experimental results from this study). Micropollutants were classified in white, light gray and dark gray according to respectively low, medium and high-oxidizable. NIA = no information available. (See SPM1 for literature data references or SPM2 for full data)

Kinetic rate constants ($M^{-1}.s^{-1}$)		Diazepam	Simazine	Diuron	Atenolol	Metoprolol	Isoproturon	Clarithromycin	Erythromycin	Propranolol	Sotalol	Carbamazepine	Diclofenac
k_{O_3}	Literature (n=1)	0.75	8.7	13.3	1.70×10^3	2.00×10^3	2.13×10^3	4.00×10^4	7.00×10^4	1.00×10^5	1.30×10^5	3.00×10^5	1.00×10^6
	This experiment	11.4	7.8	14.9	2.12×10^3	2.97×10^3	5.89×10^3	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$
k_{OH}	Literature (n=1)	7.2×10^9	2.0×10^9	6.5×10^9	8.0×10^9	7.3×10^9	7.9×10^9	5.0×10^9	5.0×10^9	1.0×10^{10}	1.0×10^{10}	8.8×10^9	7.5×10^9
	This experiment	6.3×10^9	3.2×10^9	7.5×10^9	8.5×10^9	2.7×10^9	1.8×10^{10}	NIA	NIA	NIA	NIA	NIA	NIA

Relation between xenobiotic removal efficiency and direct kinetic rate constants - experimental vs. bibliographic studies

The study of ozonation phenomenon using only removal efficiencies is strongly influenced by the aqueous matrix composition, which contains various sinks for ozone and OH radicals (e.g., bromide, nitrite, organic matter) and also by the chemical structure of the xenobiotics. Hence a complementary approach based on chemical kinetics, independent of the composition of aqueous matrix is required to determine if the differences observed for k_{O_3} can explain the variations of removal efficiencies.

To give an in-depth overview on the role of k_{O_3} in determining the proneness of a xenobiotic to oxidation by ozone, we have worked on literature and also our experimental results. Thus, the mean removal efficiencies of xenobiotics and the k_{O_3} values are plotted in Figure 13A for the bibliographic data (applied ozone doses between 0.2 and 0.4 gO₃.gDOC⁻¹) and in Figure 13B for the data measured during our experiments (ozone dose: 0.2 gO₃.gDOC⁻¹). The values of k_{O_3} for the three groups of xenobiotics previously defined were consistent with removal efficiencies available for these xenobiotics (Figure 13B). Indeed, for low-oxidizable xenobiotics ($k_{O_3} < 10^3 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) like diazepam, simazine and diuron, the removal efficiency is low (< 30%), whereas, medium-oxidizable xenobiotics like atenolol, metoprolol, isoproturon and high-oxidizable xenobiotics like clarithromycin, erythromycin, propranolol, sotalol, carbamazepine and diclofenac ($k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) had removal efficiencies respectively between 50 and 90% and > 99%. Similar observations were made with literature data (Figure 13A) but this comparison using literature data could be made only for 9 of the 12 studied xenobiotics, because removal efficiencies were not found for diazepam, simazine and erythromycin, at this ozone dose, in batch conditions and with effluent of the secondary treatment. We have provided new information on the removal efficiencies at this ozone dose for diazepam, simazine and erythromycin.

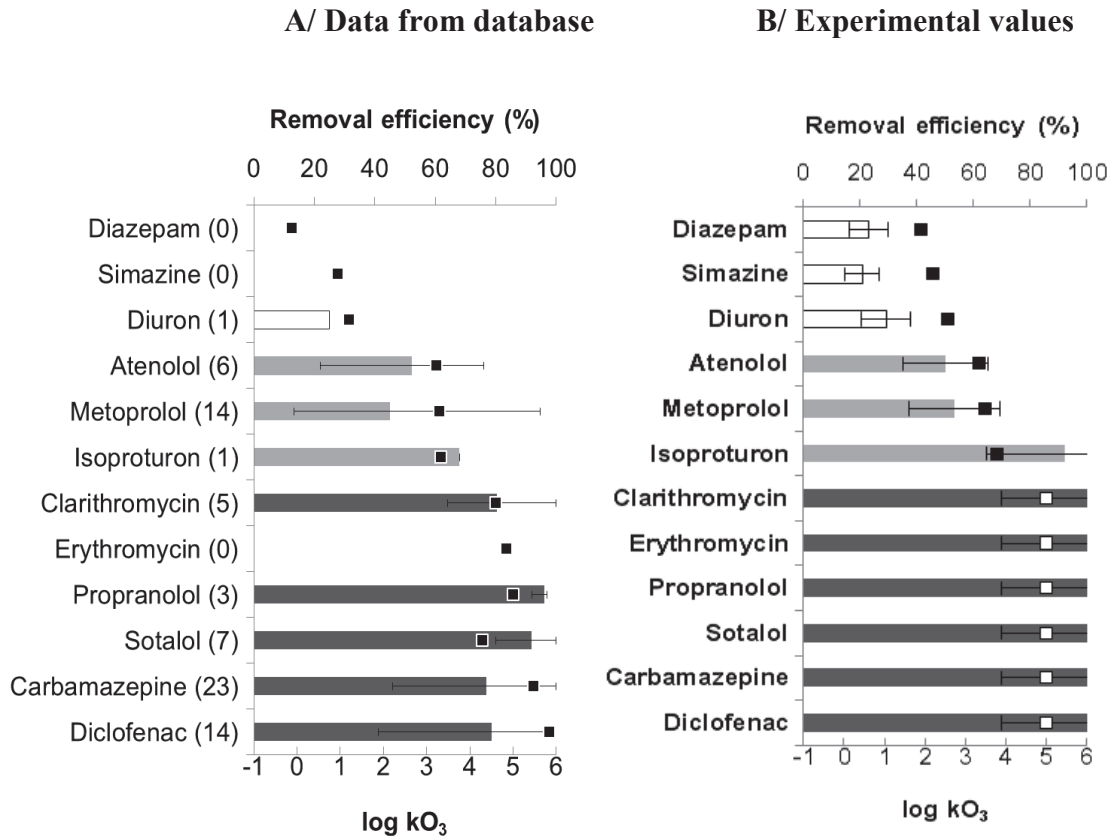


Figure 13 : Removal efficiencies (histogram) and k_{O_3} (square) for 12 xenobiotics: A/ From the database (ozone dose between 0.2 and 0.4 $gO_3.gDOC^{-1}$), min-max removal range, number of data available in brackets. B/ From our experiments (1 value measured with ozone dose: 0.2 $gO_3.gDOC^{-1}$), the errors bars are determined following the methods described in Choubert et al., 2012, full squares for k_{O_3} accurately measured and empty squares for the minimal estimate. The colours of the histogram represent the 3 groups low-oxidizable (white), medium-oxidizable (light gray) and high-oxidizable (dark gray) xenobiotics.

CONCLUSIONS

We built an original database to document removal efficiencies and kinetic rate constants of ozonation for 12 xenobiotics. We determined the minimum ozone dose for effective removal of xenobiotics, and classified these into high/medium/low-oxidizable. We have set up an original experiment allowing determination of both removal efficiencies and kinetic constants of micropollutants in the context of wastewater treatment. We showed that the direct oxidation mechanism explains the degradation of high-oxidizable (clarithromycin, erythromycin, propranolol, sotalol, carbamazepine and diclofenac). By contrast, the indirect oxidation mechanism explains the degradation of medium and low-oxidizable (atenolol, metoprolol isoproturon, diazepam, simazine and diuron). Future work will address the determination of oxidation rate constants for a broader range of xenobiotics, and the associated by-products generated. It will also aim to develop a model to simulate the degradation of xenobiotics and formation of by-products.

2.3. Doses d'ozone à appliquer

Dans l'article présenté précédemment, nous avons proposé une première évaluation de la dose d'ozone minimale à appliquer pour maximiser l'élimination de la carbamazépine, la clarithromycine, le diclofénac, l'aténolol et le métoprolol. Cette partie apporte des précisions sur cette notion de dose d'ozone appliquée.

Les doses d'ozone appliquées pour le traitement des eaux usées sont généralement comprises entre 1 à 10 mg O₃.L⁻¹. Margot et al. (2011) ont ainsi démontré que la plupart des 58 micropolluants étudiés (produits pharmaceutiques, pesticides, hormones) lors d'une étude pilote sur une STEU, étaient éliminés à plus de 80 % pour une dose d'ozone moyenne d'environ 5,5 mg O₃.L⁻¹ soit environ 0,9 gO₃.gCOD⁻¹. Ces doses d'ozone n'entraînent qu'une oxydation partielle des substances présentes dans les eaux, qui peuvent se transformer en sous-produits biologiquement actifs, voire même dans certains cas, plus toxiques que la molécule mère (Hammes et al., 2006). Ces produits de dégradation s'avèrent être en général facilement biodégradables (Hollender et al., 2009). C'est pourquoi les procédés d'ozonation sont généralement complétés par un traitement biologiquement actif, comme une filtration sur sable, afin d'éliminer ces produits de dégradation.

L'objectif est d'appliquer une dose d'ozone qui permette d'éliminer au maximum le plus grand nombre de micropolluants, et cela quel que soit leur classification (i.e., 3 groupes selon la constante cinétique k_{O_3} , Cf. Tableau 9), tout en minimisant le coût d'exploitation du procédé. Ainsi, les micropolluants du groupe « fortement oxydable » sont facilement éliminés, mais il est important de suivre la formation des produits de dégradation ainsi formés. En revanche, pour les micropolluants dont la voie de dégradation majeure est la voie indirecte, il convient de s'assurer que la dose d'ozone appliquée permet de générer suffisamment de radicaux hydroxyles pour contribuer efficacement à leur élimination. Afin de proposer une dose d'ozone optimale couvrant l'élimination d'un maximum de micropolluants, nous nous sommes intéressés aux différentes doses d'ozone utilisés dans la littérature et que nous avons référencées dans notre base de données.

Tout d'abord, l'unité employée pour exprimer cette dose d'ozone est en mgO₃.L⁻¹ ou en gO₃.gCOD⁻¹. Ainsi sur les 416 lignes de données compilées dans la base, 322 lignes expriment la dose d'ozone au moins en gO₃.gCOD⁻¹ contre 297 lignes qui expriment la dose au moins en mgO₃.L⁻¹. La dose d'ozone est donc presque indifféremment exprimée en fonction du COD ou du volume. Néanmoins l'expression en fonction du COD permet de comparer au mieux les différentes études dont les propriétés physico-chimiques de l'effluent peuvent fortement varier. Ensuite, nous avons déterminé la dose d'ozone moyenne utilisée dans les expériences issues de la littérature. Ainsi la dose d'ozone moyenne utilisée dans les expériences bibliographiques est égale à $0,94 \pm 0,16$ gO₃.gCOD⁻¹ ou $5,5 \pm 1,3$ mgO₃.L⁻¹.

2.4. Modélisation de l'ozonation

La modélisation du devenir des micropolluants dans le procédé d'ozonation consiste à décrire au mieux les différents processus d'élimination par oxydation à l'ozone. Ces processus d'élimination sont dictés par la concentration en ozone dissous disponible ; il est donc nécessaire d'intégrer dans la modélisation une étape permettant de prédire efficacement cette concentration. Le modèle proposé comprend 3 étapes : une première étape de modélisation du transfert de l'ozone de la phase gazeuse à la phase liquide, une deuxième étape modélisant les réactions de l'ozone avec les autres espèces que les micropolluants et enfin, la dernière étape qui modélise l'oxydation à l'ozone des micropolluants par voie directe et indirecte. Dans cette partie nous recensons et décrivons les modèles existants dans la littérature et nous définissons dans quelle mesure nous pouvons combiner ces trois étapes.

2.4.1. Transfert de l'ozone phase gazeuse/liquide

L'ozone gazeux est produit par un générateur d'ozone qui est ensuite injecté dans le réacteur. Il est partiellement transféré sous forme dissoute et c'est sous cette forme qu'il va réagir avec les différents composés organiques et inorganiques présents dans les eaux usées. Parmi les modèles s'intéressant au transfert de l'ozone, le modèle du double film est le plus utilisé (Mandel, 2010). Cette théorie considère la phase gazeuse et la phase liquide comme deux couches stagnantes dans l'interface où le transfert de l'ozone a lieu. Cependant, comme la molécule d'ozone est peu soluble dans l'eau, la résistance de la phase gazeuse est négligeable, et c'est le gradient de concentration dans la phase liquide qui contrôle le processus de transfert de l'ozone. Donc, la théorie peut être modélisée par l'équation 32 (Mandel, 2010) :

$$\Phi^{[O_3]} = k_L a ([O_3]^* - [O_3]) \quad (32)$$

avec $\Phi^{[O_3]}$: flux d'ozone dans l'interface ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$)

$k_L a$: coefficient de transfert volumétrique (s^{-1})

$[O_3]^*$: la concentration à saturation dans l'interface ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

$[O_3]$: la concentration en phase liquide de l'ozone dissous ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Le paramètre clé de cette équation est le coefficient de transfert volumétrique ($k_L a$). Il est influencé par plusieurs paramètres avec des relations complexes entre eux. L'analyse dimensionnelle de l'équation 33 permet de mettre en avant les paramètres qui peuvent influencer le coefficient de transfert ($k_L a$) dans le cas de réacteur mélangé (Gottschalk et al., 2009) :

$$k_L a = f\left(\frac{P}{V_L}, v_S; g, v_L, \rho_L, V_G, \rho_G, D_L, \sigma_L, Si, H_c; \text{reactor geometry}\right) \quad (33)$$

Paramètres de processus

Paramètres physiques

P = puissance
 V_L = volume de réacteur
 V_S = vitesse superficielle du gaz
 g = constante gravitationnelle

v = vitesse cinétique
 ρ = densité
 σ = tension surface
 S_i = coalescence action des bulles
 D = coefficient de diffusion

Même si il est difficile de quantifier la valeur de $k_L a$, certains auteurs ont tenté de mettre en place une formule empirique (équation 34 et 35) pour l'estimer (Mandel, 2010) :

$$k_L a = C_1 \cdot u_{SG}^{C_2} \quad (34)$$

$$u_{SG} = \frac{Q_g}{S} \quad (35)$$

avec u_{SG} : vitesse superficielle du gaz ($m \cdot s^{-1}$)
 S : la surface de section du réacteur (m^2)
 Q_g : le flux d'ozone gazeux ($m^3 \cdot s^{-1}$)
 C_1, C_2 : constantes adimensionnelles

Au niveau des constantes adimensionnelles, des valeurs déterminées selon plusieurs conditions de température ou dans un réacteur pilote ont été rassemblées dans le Tableau 14. La compilation de ces données permet d'utiliser les équations empiriques afin d'évaluer un $k_L a$ selon les conditions d'étude. Quand les unités de $k_L a$ et u_{SG} sont en min^{-1} et $m \cdot h^{-1}$, un groupe de valeurs a été listé dans le tableau suivant.

Tableau 14 : Constantes adimensionnelles C_1 et C_2 (Laplanche et al., 1991) (Roustan et al., 1977)

	Pilote	5°C	12°C	20°C
C_1	0,06	0,013	0,0135	0,066
C_2	0,6	0,95	0,82	0,54

La concentration saturée dans l'interface, concentration à partir de laquelle l'ozone gazeux ne peut plus être transféré sous forme dissoute, $[O_3]^*$ est aussi indispensable pour prédire l'ozone transféré. Normalement, les auteurs de la littérature utilisent la concentration en phase gazeuse et la loi de Henry pour l'estimer. Différents chercheurs ont créé des méthodes empiriques pour estimer $[O_3]^*$. Nous avons réalisé une synthèse bibliographique (Tableau 15) afin de couvrir une grande variété de conditions expérimentales et permettre de sélectionner la plus proche de notre cas d'étude.

Tableau 15 : Synthèse bibliographique sur la concentration à saturation en ozone dans l'interface $[O_3]^*$.

Formule	Type de l'eau	Référence
$[O_3]^* = \frac{C_{gin}}{1,59e^{0.04377T}}$	Solution aqueuse Solvant organique	(Bin, 2006)
$[O_3]^* = \frac{C_{gin}}{H_c}$ $\log(H_c) = \begin{cases} 3,25 - \frac{840}{T} & 278 K < T < 288K \\ 6,20 - \frac{1687}{T} & 288 K < T < 303K \end{cases}$	Eau potable	(Marinas et al., 1993)
$[O_3]^* = \frac{C_{gin}}{H_c}$ $\text{Log}_{10} S = 3,302 - 0,013T(K)$ $S = \frac{1}{H_c}$	Solution aqueuse (type d'eau non précisé)	(Morris, 1988)
$[O_3]^* = \frac{C_{gin}}{H_c}$ $H = 3,810^7 [OH^-]^{0.035} \exp(-2428/T)$ $276,5 K < T < 333 K; 0,65 < pH < 10,2$	Solution aqueuse Eau pure Solution acide	(Roth et Sullivan, 1981)

Du fait de sa haute réactivité, l'ozone est instable après dissolution dans l'eau. Les cinétiques de réaction de l'ozone avec les polluants sont compliquées. La décomposition est généralement faite selon deux phases afin de simplifier ce processus. Une phase initiale durant 20 ou 30 secondes (Hoigné & Bader, 1994 ; Buffle, 2005) qui s'appelle IOD (demande instantanée en ozone), dans laquelle l'ozone liquide transféré est consommé totalement et rapidement. Autrement dit, la concentration mesurée de l'ozone dissous est toujours égale à zéro pendant cette période. La deuxième phase s'appelle « demande d'ozone à long-terme » avec un temps de demi-vie compris entre 30 secondes et 60 minutes (Mandel, 2010).

Quand l'ozone réagit rapidement avec la matrice contenant les composés organiques et inorganiques ou que la concentration d'ozone est trop faible par rapport à la concentration de ces composés, le processus de transfert de l'ozone peut être accéléré. D'un point de vue théorique, un coefficient dit de renforcement E est ajouté à l'équation 32 pour donner l'équation 36 (Mandel, 2010):

$$\Phi^{[O_3]} = E \cdot k_L a ([O_3]^* - [O_3]) \cdot dV \quad (36)$$

Dans la phase d'IOD, l'ozone transféré est entièrement consommé dans l'interface de transfert, ce qui favorise et accélère le processus de transfert, pour lequel la cinétique de décomposition de l'ozone sera

instantanée et rapide. En revanche, après la phase d'IOD où l'ozone dissous apparaît dans l'eau, la cinétique est lente et modérée. Afin d'évaluer la valeur de ce coefficient E, le nombre adimensionnel de Hatta (Ha) est utilisé (équation 37; Marce, 2016). C'est une méthode de quantification définie par le ratio de la cinétique de l'ozone consommé et la vitesse maximale de sorption (Lackey et al., 2006).

$$Ha = \frac{\sqrt{k_{O_3}C_{i,0}D_{O_3}}}{k_L} \quad (37)$$

où D_{O_3} est la diffusivité de l'ozone dans l'eau ($m^2.s^{-1}$), k_L est le coefficient de transfert ($m.s^{-1}$).

Dans le cas des eaux usées, l'ozone réagit avec tous les composés organiques et inorganiques selon leurs cinétiques de réaction. En conséquence, $k_{O_3}C_{i,0}$ pourrait être remplacé par $\Sigma k_{O_3}C_{i,0}$ qui comprend toutes les réactions de ces composés avec l'ozone (Rosal et al., 2010). Certains auteurs ont assimilé l'ensemble des composés réagissant avec l'ozone à la concentration COD, ainsi $\Sigma k_{O_3}C_{i,0}$ devient $k_d \times COD$ (Lackey et al., 2006).

Pour la phase IOD, le nombre Hatta est supérieur à 0,3 ce qui correspond à un régime rapide. Dans ce cas-là, le processus d'accélération n'est pas négligeable. En revanche, dans la deuxième phase de décomposition de l'ozone, le Hatta est inférieur à 0,3 avec un coefficient de renforcement E égal à 1.

2.4.2. Décomposition de l'ozone dans l'effluent

Depuis que l'ozone est utilisé dans le traitement des eaux, de nombreux chercheurs ont essayé de trouver une théorie mathématique pour décrire la décomposition de l'ozone. Les paramètres cinétiques aident à déterminer la faisabilité et l'optimisation du processus ; ils permettent aussi de faciliter et diminuer les coûts de la conception du traitement des eaux par l'ozonation.

L'une des premières études dans ce domaine a été réalisée par Rothmund et Burgstaller en 1913. Suite à cette étude, de nombreux chercheurs ont proposé des équations sous différentes conditions physicochimiques. La forme générale est décrite ci-dessous (équation 38) (Mandel, 2010; Gottschalk, et al., 2009) :

$$r^{O_3} = -k_d[OH]^m[O_3]^n \quad (38)$$

Néanmoins, la forme la plus couramment utilisée dans la littérature est une cinétique du pseudo premier ordre décrite par l'équation 39 (Mandel, 2010). Cette forme de cinétique est plutôt utilisée pour la deuxième phase de la décomposition de l'ozone ou la concentration de l'ozone dissous est supérieure à zéro. C'est-à-dire que cette équation ne décrit pas la phase IOD.

$$r^{O_3} = -k_d[O_3] \quad (39)$$

où k_d est la constante de décomposition de premier ordre (s^{-1}), et $[O_3]$ est la concentration dissous en ozone dans l'eau ($mol.L^{-1}$).

La constante de premier ordre k_d est influencée par de nombreux paramètres physicochimiques, comme le pH, la température, la matrice de l'effluent (Cf. partie 2.2). Il apparaît donc difficile d'établir une équation commune à tous les types d'eaux qui permettrait de calculer cette constante k_d . Cependant, plusieurs auteurs ont proposé une équation empirique de calcul de la constante de décomposition (Tableau 16). Les différentes équations trouvées dans la littérature sont référencées dans le Tableau 16 afin d'identifier les paramètres qui peuvent avoir une interférence sur k_d .

Tableau 16 : Equations empiriques pour calculer la constante de décomposition de premier ordre k_d

Equation	Type de l'eau	Bibliographie
$\ln k_d = -13,34 + 0,974 \times pH$	Eau de lac	(Munter et al., 1993)
$\ln k_d = -28,71 + 2,43 \times pH$		
$\log(k_d) = -3,98 + 0,66 \cdot pH + 0,61 \cdot \log(COT) - 0,42 \cdot \log \frac{A_T}{10}$	Eau synthétique	(Yurteri et Gurol, 1988)
$\log(k_d) = -4 + 0,29 \cdot pH + 1,19 \cdot \log(COT) + 0,41 \cdot \log(A_T)$	Eau potable	(Wang, 1995)
$k_d = 1,6352 \times 10^6 [OH^-]^{0.123} \times e^{(-5606/T)}$	Eau naturelle	(Roth et Sullivan, 1983)
$k_d = 20 [OH^-]^{1/2} + 900 [OH^-]$	Solution aqueuse	(Qiu, 1999)
$\log_{10} k_d = -3,93 + 0,24 pH + 0,75 \log_{10} abs_{254} + 1,08 \log_{10} COT - 0,19 \log_{10} A_T$	Eau naturelle	(Orta de Velasquez et al., 1994)

A_T : alcalinité ; abs_{254} : absorbance UV à 254 nm

Le k_d comprend toutes les réactions chimiques consommant l'ozone dissous, comme la réaction d'auto-décomposition de l'ozone, la part d'ozone permettant la formation des radicaux OH^\bullet et la réaction avec les composés organiques et inorganiques. Cette constante dépend du type d'eau et des conditions d'étude. Le pH est intégré dans la totalité de ces équations empiriques et apparaît donc comme le paramètre le plus influent sur la décomposition de l'ozone. Ensuite les auteurs intègrent, dans certains cas, l'alcalinité et la concentration en COT, afin de quantifier la décomposition de l'ozone par les composés inorganiques et organiques. D'autres auteurs ont tenté de mieux quantifier la réaction des composés organiques en intégrant l'absorbance UV à 254 nm qui permet d'évaluer la présence de composés aromatiques dans le milieu. Or, toutes ces équations ont été établies dans des eaux « propres » comparés aux eaux usées (eaux potables, eaux de surface). Il est difficile de prendre en compte toutes les réactions de consommation de l'ozone dans une matrice aussi chargée que celle d'une eau usée

2.4.3. Elimination des micropolluants

Nous avons vu que l'élimination des micropolluants suivait une cinétique d'ordre 2 avec deux composantes, la réaction attribuée à la voie directe (équation 25) et la réaction attribuée à la voie indirecte (équation 27). La combinaison des deux équations donne l'équation cinétique d'élimination des micropolluants dans les procédés d'ozonation (équation 40) :

$$-\frac{d[MP]}{dt} = k_{O_3}[O_3][MP] + k_{OH^\bullet}[OH^\bullet][MP] \quad (40)$$

où $[MP]$ est la concentration en micropolluant à l'instant t , $[MP]_0$ est la concentration initiale en micropolluant, k_{O_3} est la constante de vitesse d'ozonation directe, k_{OH^\bullet} est la constante de vitesse d'ozonation indirecte, $[O_3]$ la concentration d'ozone à l'instant t et $[OH^\bullet]$ la concentration des radicaux hydroxyles à l'instant t .

Les radicaux hydroxyles sont très réactifs, avec un temps de vie extrêmement faible ; aussi, il est impossible de déterminer leurs concentrations par analyse directe. Pour pallier cela, un rapport R_{ct} est déterminé (équation 41 ; Elovitz et al., 1999). Ce rapport est défini comme le ratio entre l'exposition des radicaux hydroxyles et de l'ozone. R_{ct} peut être mesuré expérimentalement en suivant la diminution de la concentration d'un composé de référence réagissant spécifiquement avec les radicaux hydroxyles et faiblement avec l'ozone.

$$R_{CT} = \frac{\int [OH^\bullet] dt}{\int [O_3] dt} \quad (41)$$

Avec ce rapport R_{ct} , il est possible de faire abstraction de la concentration en radicaux hydroxyles. Ainsi l'équation 40 devient l'équation 42 :

$$-\frac{d[MP]}{dt} = k_{O_3}[O_3][MP] + k_{OH^\bullet}R_{ct}[O_3][MP] = (k_{O_3} + k_{OH^\bullet}R_{ct})[O_3][MP] \quad (42)$$

Au final, la modélisation mathématique de l'élimination des micropolluants dans un procédé d'ozonation s'avère plutôt bien renseignée dans la littérature. La modélisation en 3 étapes semble être une bonne approche pour simuler au mieux les mécanismes mis en jeu dans ce procédé. L'une des difficultés rencontrée lors de la 1^{ère} étape de modélisation du transfert est la détermination de k_{La} . Plusieurs équations empiriques ont été trouvées mais la transposition à notre cas d'étude, notamment dans le contexte d'une eau usée, reste à prouver. Concernant la deuxième étape de modélisation, des difficultés dans la détermination de k_d peuvent être rencontrées. Comme pour k_{La} , des équations empiriques permettant le calcul de k_d ont été trouvés dans la littérature, mais elles ne sont pas forcément adaptées au contexte d'une eau usée. Enfin, la dernière étape de modélisation de l'élimination des micropolluants présente aussi quelques difficultés. La première difficulté est d'évaluer avec fiabilité la

concentration en ozone dissous contenu dans l'effluent. Les difficultés rencontrées lors des deux premières étapes entrent forcément en jeu pour la détermination précise de cette concentration. Enfin l'un des verrous les plus importants est le manque de données pour les constantes cinétiques k_{O_3} et $k_{OH\bullet}$ pour une part importante de micropolluant (Cf. partie 2.1.2.2.).

Chapitre 2 :

Matériels et méthodes

1. Présentation de la démarche

L'oxydation par voie directe (par l'ozone ou par des photons), et l'oxydation par voie radicalaire ($\text{OH}\bullet$), sont les principales forces motrices qui contribuent au traitement des micropolluants par les procédés étudiés dans ce travail. Nous avons mis au point une stratégie expérimentale visant à mieux comprendre le rôle de chacune des réactions au sein des procédés, dans le but de les optimiser. Cette démarche passe par la détermination, en conditions maîtrisées, des constantes cinétiques des voies directe et indirecte pour une sélection de micropolluants organiques. Les processus d'oxydation ont été étudiés en parallèle :

- Pour la photodégradation, nous avons exposé des photoréacteurs à la lumière solaire à différentes profondeurs d'immersion dans une zone de rejet végétalisée de type bassin remplis d'eau traitée issue de boues activées, ceci à deux périodes de l'année (voies directe et indirecte). En parallèle, nous avons étudié la photodégradation directe en laboratoire, en conditions contrôlées de rayonnement UV et de concentration en micropolluants ;
- Pour l'ozonation, nous avons appliqué de l'ozone en réacteur fermé, à de l'eau traitée issue de biofiltres.

Sur les 2 sites d'études (zone de rejet végétalisée, et procédé d'ozonation en station réelle), des échantillons d'eau ont été prélevés en entrée et en sortie dans le but de comparer l'élimination des micropolluants à l'échelle de la STEU avec les constantes cinétiques obtenues en conditions contrôlées. Ces données permettent également d'étudier les relations entre la structure chimique des molécules et leurs capacités à être éliminées par photodégradation ou oxydation.

2. Présentation des sites d'étude

Des expérimentations ont été menées sur deux sites d'étude grandeur réelle : la photodégradation de micropolluants a été étudiée sur une zone de rejet végétalisée (ZRV) de type bassin ; l'oxydation chimique de micropolluants a été étudiée sur un traitement complémentaire par ozonation dans une station d'épuration des eaux usées de 26000 EH.

2.1. ZRV bassin à Marguerittes (30) pour l'étude de la photodégradation

La ZRV de type bassin est située à Marguerittes dans le département du Gard (30) (Figure 14). Elle est alimentée par la STEU collective d'une capacité nominale de 15000 équivalent-habitant (EH) traitant un volume moyen journalier de 1200 m³/j. Celle-ci réalise l'élimination du carbone, de l'azote et du phosphore à l'aide du procédé par boue activée aération prolongée et par injection de chlorure ferrique.

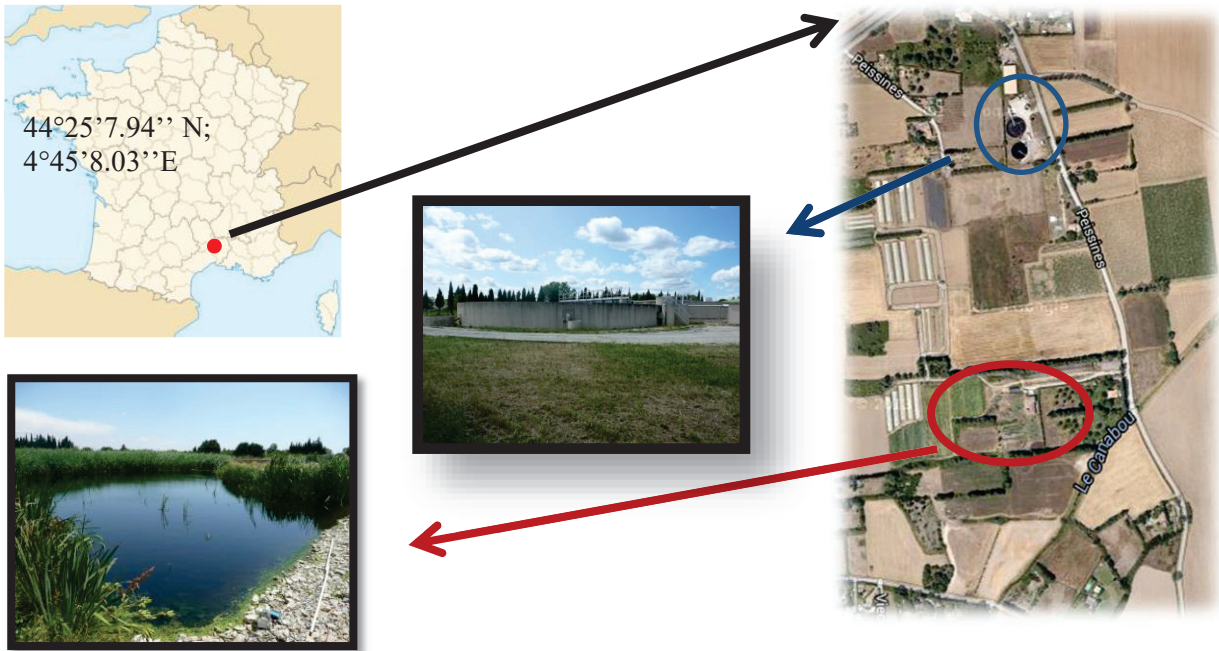


Figure 14 : Localisation du site d'étude de la photodégradation à Marguerittes (30)

La ZRV étudiée est constituée de deux bassins en série avec des caractéristiques différentes (Figure 15). Le premier bassin possède une profondeur d'environ 1 mètre pour un volume total de 3000 m³, et un temps de séjour hydraulique moyen d'un jour. Le deuxième bassin possède une profondeur différenciée comprise entre 0,2 et 0,9 m, avec un temps de séjour similaire.

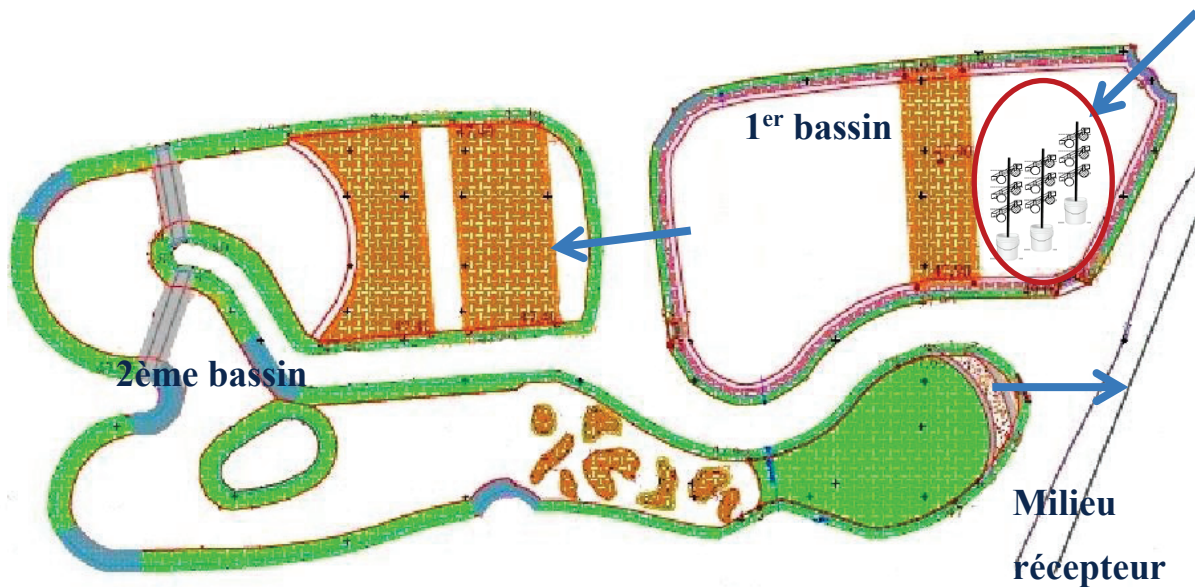


Figure 15 : Schéma de la ZRV de Marguerittes (30), le lieu d'exposition des photoréacteurs est représenté par le cercle rouge.

Pour étudier la photodégradation de micropolluants, des photoréacteurs ont été exposés dans le premier bassin au cours de 2 périodes, en mars puis en juillet 2015. Les détails sont présentés au paragraphe 3.1 de ce chapitre.

2.2. Tour d'ozonation à la station des Bouillides à Sophia Antipolis (06)

La station de traitement des eaux usées des Bouillides est située à Sophia Antipolis dans le département des Alpes-Maritimes (06) (Figure 16). Cette installation a une capacité nominale de 26 000 EH et reçoit un volume moyen journalier de 7000 m³/jour. Les eaux traitées sont rejetées dans la Bouillide qui alimente la nappe phréatique d'Antibes servant de ressource pour l'alimentation en eau de la ville. La qualité de l'eau de ces rejets représente donc un enjeu de santé publique.

La filière de traitement des eaux est constituée d'un prétraitement, d'une décantation primaire physico-chimique lamellaire, de 4 cellules de biofiltres aérés pour éliminer le carbone (Biofor) et 4 cellules de biofiltres aérés pour éliminer l'azote ammoniacal (Biofor). L'installation est équipée d'une étape de traitement complémentaire d'oxydation à l'ozone, constituée d'un générateur d'air ozoné et d'un contacteur (ozonation) et de 2 cellules de biofiltres dénitrifiants (Biofor) avec injection de méthanol pour éliminer les nitrates (Figure 17).

Le constructeur s'est engagé à garantir des concentrations comprises entre 0,01 et 1 µg.L⁻¹ pour une sélection de 33 substances prioritaires issues de la DCE (11 pesticides, 6 composés halogénés organiques, 2 alkylphénols, 6 composés pharmaceutiques, 3 composés organiques volatils et 5 métaux lourds).

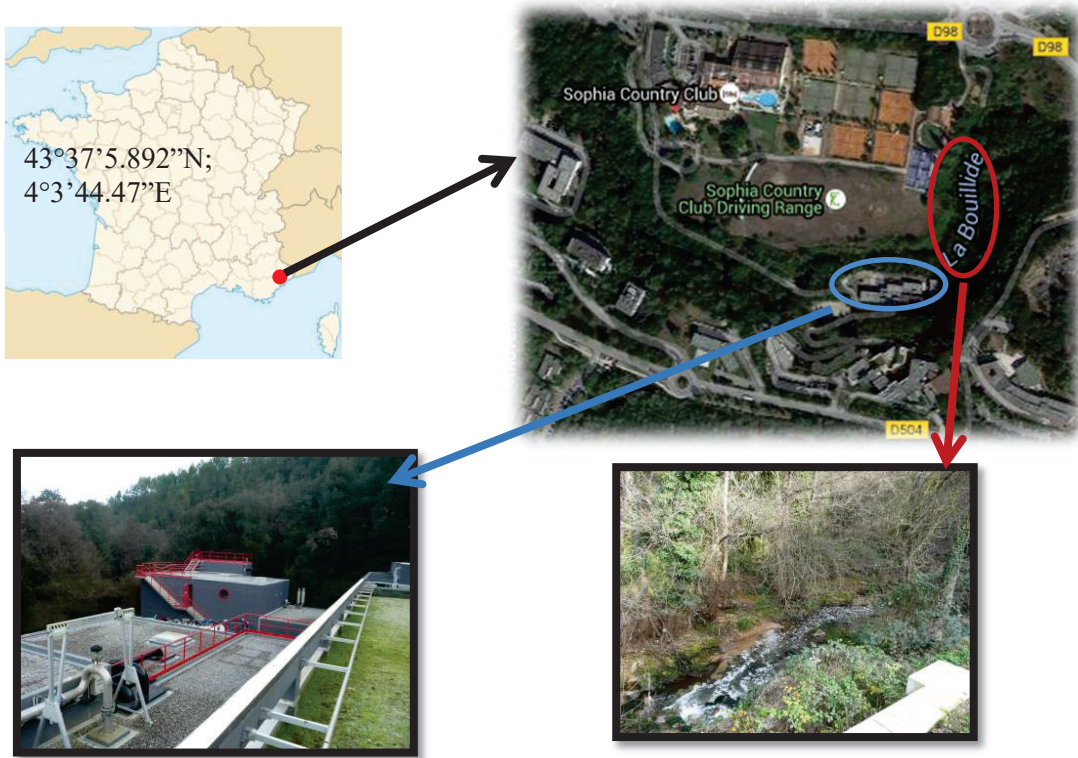


Figure 16 : Localisation du site d'étude à la station des Bouillides de Sophia Antipolis (06)

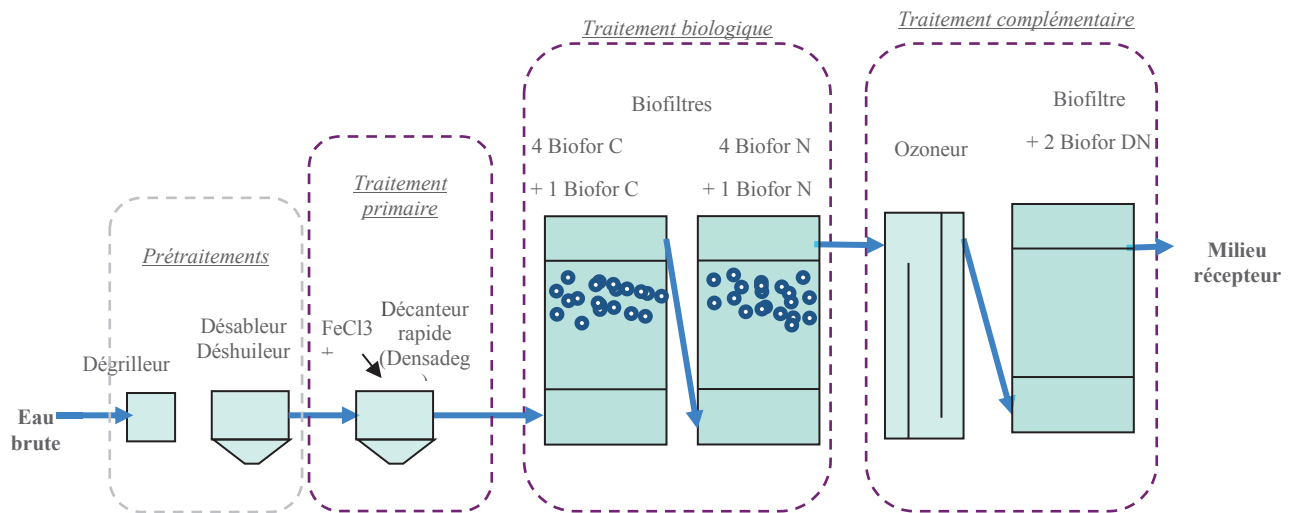


Figure 17 : Filière de traitement des eaux de la STEU de Sophia Antipolis (06)

Le contacteur d’ozone a une hauteur d’eau de 7 m pour un volume de 74 m³, et un temps de séjour hydraulique moyen d’une dizaine de minutes. L’ozone est créé à partir de l’air ambiant à l’aide d’un générateur Ozonia CFV-10. L’injection de l’air ozoné se fait par le biais de diffuseurs en céramique répartis sur toute la surface entre 20 et 30 cm du fond du contacteur. L’alimentation en effluent est effectuée par le haut du contacteur et descend à contre-courant du flux d’air ozoné. L’effluent ozoné est récupéré au niveau d’un point bas de la tour d’ozonation et est envoyé dans une canalisation verticale "tulipe" qui permet de faire retomber l’effluent en cascade dans un collecteur et éliminer les bulles résiduelles de gaz (Figure 18).

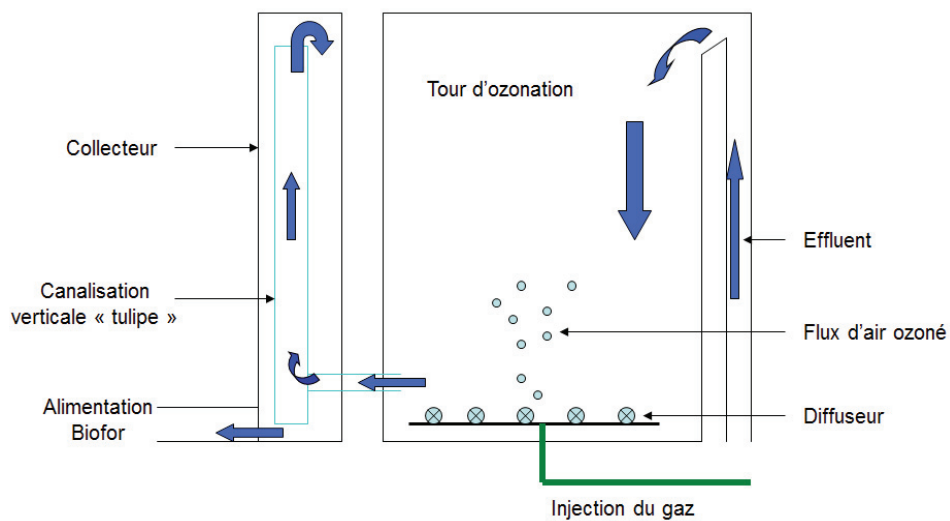


Figure 18 : Représentation schématique de l'étape de traitement complémentaire d'oxydation à l'ozone de la STEU de Sophia Antipolis (06).

Pour étudier l'oxydation de micropolluants, des eaux ont été prélevées au point d'entrée du contacteur d'ozone, puis ont été exposées à un test en réacteur fermé au cours de 2 périodes, en janvier puis en juin 2015. Les détails sont présentés au paragraphe 3.2. de ce chapitre).

3. Expérimentations en réacteurs fermés dopés en micropolluants

3.1. Photodégradation

3.1.1. Photoréacteurs immergés sur site

3.1.1.1. Stratégie d'exposition

Pour comprendre le rôle de la photodégradation naturelle (lumière solaire) dans l'élimination des micropolluants, nous avons élaboré une stratégie expérimentale visant à déterminer, *in-situ*, leurs constantes cinétiques dans la colonne d'eau. Nous avons appliqué la stratégie décrite ci-dessous à deux saisons différentes, du 9 au 16 mars 2015 et du 6 au 21 juillet 2015. L'intensité lumineuse moyenne sur une journée (10h-16h) observée était de 630 W.m^{-2} en hiver à 860 W.m^{-2} en été.

La stratégie expérimentale consistait à immerger des ballons en quartz de 500 mL à différentes profondeurs (10, 30 et 50 cm ; Figure 21). Le quartz permet de réduire l'atténuation de l'intensité des rayons lumineux et principalement les rayons UV-B ($\lambda = 290\text{-}400 \text{ nm}$). Immergés simultanément, les photoréacteurs sont ensuite récupérés après différents temps d'exposition

Les photoréacteurs ont été remplis d'eau : de l'eau déminéralisée pour étudier la photodégradation directe (seule), ou bien, de l'eau de la ZRV pour étudier la photodégradation directe et indirecte. Nous avons ensuite ajouté 1 mL de la solution de dopage décrite dans la partie 4.2. dans chacun des photoréacteurs, pour obtenir une concentration en micropolluants d'environ $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les couples de photoréacteurs (eau déminéralisée et eau de ZRV) ont ensuite été placés sur des structures en bois permettant de maintenir leur immersion à 3 profondeurs d'eau (10, 30 et 50 cm) (Figure 19).

Des photoréacteurs recouverts de papier aluminium ont servi de témoin. Ils ont été immergés à 10 cm de profondeur (Figure 20), de manière à vérifier l'absence de modification des concentrations par d'autres processus (e.g. hydrolyse, biodégradation, adsorption), et ainsi vérifier que la dégradation des micropolluants observée est bien attribuable à la photodégradation.



Figure 19 : Dispositif d'immersion des photoréacteurs en quartz de 500 mL à -10, -30 et -50 cm de profondeur : 3x eau déminéralisée (droite), 3x eau de ZRV (gauche)



Figure 20 : Témoins en quartz recouverts d'aluminium immergés à -10 cm de profondeur

Un schéma récapitulatif du design expérimental utilisé pour cette étude est proposé en Figure 21. A l'instant initial, plusieurs structures en bois ont été immergées. Lors de la campagne de mars, 4 structures en bois ont été immergées et retirées après 24, 48, 72 et 168 heures. Durant cette première campagne, il a été observé que le processus de photodégradation était un phénomène relativement lent en ZRV. Afin d'augmenter le nombre de points de cinétique pour chaque micropolluant et observer la dégradation sur une plus longue durée, nous avons modifié le plan d'échantillonnage dans la campagne de juillet : 5 structures en bois ont été immergées et retirées après 47, 71, 213, 238 et 358 heures pour mieux observer la dégradation des micropolluants les moins photodégradables. Une fois les ballons retirés, les prélèvements ont réalisés suivant la méthode décrite en partie 3.1.3, puis les échantillons sont analysés au laboratoire du LAMA selon la méthode décrite en 3.2.2.

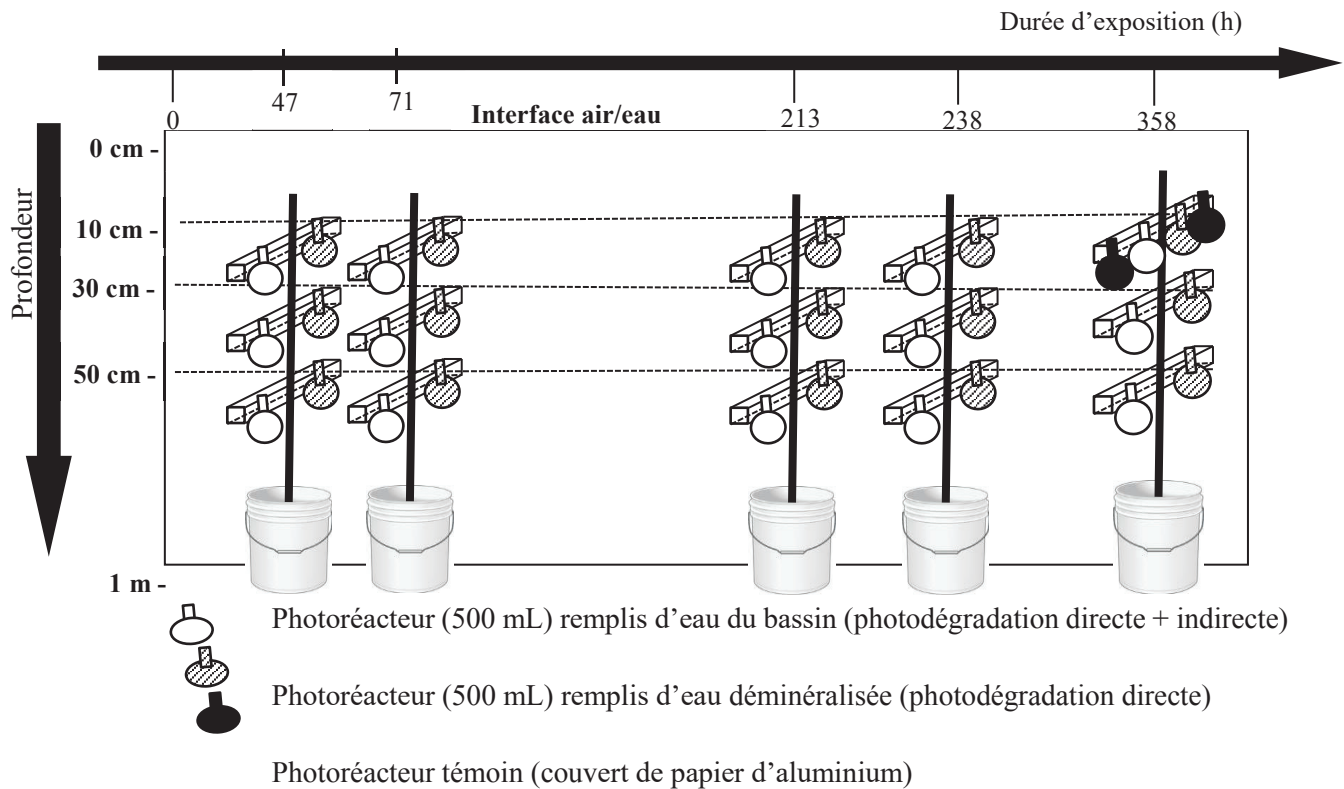


Figure 21 : Stratégie expérimentale pour étudier la photodégradation de micropolluants organiques en ZRV (campagne de juillet 2015)

3.1.1.2. Détermination de l'intensité lumineuse

La détermination de l'intensité lumineuse est essentielle pour comprendre le rôle de la photodégradation en ZRV et comparer les données acquises dans des conditions de saisonnalités et météorologies différentes. Elle est exprimée en $W \cdot m^{-2}$ ou en $\mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, et le passage de l'un à l'autre est effectué par l'équation 43 :

$$\mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} = \frac{P[mW]}{S[mm^2]} * 1000 * \frac{\lambda[nm]}{120} \quad (\text{Eq. 43}) \quad (\text{Fenna, 2002})$$

La détermination de l'intensité lumineuse de notre lieu d'étude s'est effectuée à l'aide de deux appareils fournissant une mesure directe.

- **Le pyranomètre**

Cet appareil automatisé, présenté Figure 22, fournit l'intensité globale du rayonnement (ultraviolet (UV), visible et infrarouge (IR, 300-2800 nm) toutes les cinq minutes, et les exprime en $W \cdot m^{-2}$ dans la gamme 0-2000 $W \cdot m^{-2}$. Ce système est utilisé en surface (hors eau). Son fonctionnement automatisé permet d'accéder à la variation lumineuse incidente au cours de la journée, ainsi qu'à l'évolution de l'exposition solaire en absence de l'expérimentateur. Les données sont enregistrées en continue et celles obtenues au

cours de nos campagnes de mesures ont été récoltées afin d'observer l'évolution des conditions climatiques lors de nos expériences.

- **Le spectroradiomètre**

Cet appareil d'utilisation manuelle, présenté Figure 23, fournit l'intensité par intervalle de longueur d'onde (UV et visible). Il mesure le flux de photons arrivant par unité de surface à l'endroit où la sonde est immergée. L'appareil a été incliné d'environ 45 ° par rapport à la verticale, ceci afin de recevoir le flux de photon de la manière la plus optimale. La mesure a été réalisée à la surface et dans l'eau. L'immersion a été effectuée manuellement à différents instants (10, 11, 12, 13, 15 et 16 h), et à différentes profondeurs (toutes les 5 cm, jusqu'à 75 cm de profondeur).

Plusieurs mesures ont été réalisées au cours de 3 campagnes lors de 3 périodes différentes. En effet, une campagne préliminaire aux 2 déjà mentionnées, a eu lieu les 17 et 18 juin 2014, pour s'adapter à l'appareillage et caractériser au mieux la pénétration de la lumière dans le bassin de la ZRV. Lors des études de la photodégradation pendant les campagnes du 9-16 mars 2015 et du 6-21 juillet 2015, des mesures d'intensité lumineuse ont été réalisées chaque jour.



Figure 22 : Pyranomètre non-immmergeable (LP PYRA 03, Delta Ohm, C2AI) mesurant l'intensité lumineuse incidente



Figure 23 : Spectroradiomètre immergeable (RAMSES, TriOS Optical Sensors)

3.1.2. Exposition en laboratoire, en conditions contrôlées

L'objectif de cette expérience a été d'étudier *ex-situ* la photodégradation directe des micropolluants dans des conditions contrôlées de laboratoire afin de mettre en avant une possible relation entre la structure chimique et leurs capacités à se photodégrader.

Afin de pouvoir toujours comparer les résultats obtenus dans cette expérience avec ceux obtenus à l'échelle de la ZRV, nous avons choisi de travailler avec une lampe simulant au maximum le rayonnement lumineux. Nous avons ainsi sélectionné un suntest Atlas® comme source d'irradiation de notre milieu réactionnel (Figure 24). Cet appareil est constitué d'une chambre d'essai avec une surface irradiée de 560 cm² par une lampe à Arc Xénon (puissance de 1500 Watts) avec une intensité lumineuse constante de 765 W.m⁻² dans un domaine de longueur d'onde compris entre 300 et 800 nm. Ces caractéristiques permettent de simuler au mieux le rayonnement solaire (Figure 48). De plus l'appareil est équipé d'un plateau réfrigérant refroidi par un cryostat à circulation limitant au maximum une montée en température de la chambre d'essai. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique placé sous le plateau réfrigérant.

Le milieu réactionnel est constitué de 500 mL d'eau ultrapure MilliQ LC-Pak placé dans un ballon en quartz pour comparer aux résultats in-situ. Le ballon est bouché pour limiter l'évaporation due à l'échauffement. Nous avons ensuite ajouté 1 mL de la solution de dopage précédemment décrite (Cf. 4.2.) dans le photoréacteur. Un volume de 5 mL de solution a été prélevé pour servir de témoin. Il n'a pas été exposé à la lumière afin de s'assurer de l'absence de dégradation d'un autre processus au cours de la manip (hydrolyse par exemple).

Le milieu réactionnel a donc été placé dans la chambre d'essai pendant 181 heures, la salle étant mise dans une totale obscurité au cours de l'expérience. Deux méthodes analytiques ont été employées pour l'analyse des micropolluants, chacune des méthodes nécessitaient des volumes de prélèvements différents : 5 mL pour une injection directe avec la méthode UPLC/(Q)-TOF et 25 mL pour la méthode UPLC/MS-MS. Des prélèvements de 5 mL sont effectués après 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 24, 28, 32, 53, 57, 61, 77, 81, 85, 149, 153, 157, 173, 177 et 181 heures. Des prélèvements de 25 mL sont effectués après 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 8, 24, 36, 53, 77, 149 et 173 heures. Le volume du ballon n'étant pas suffisant pour permettre l'ensemble des prélèvements, l'expérience a été répétée trois fois afin de recouvrir toutes les durées d'exposition.

Par ailleurs, le pH et la température du milieu réactionnel ont été contrôlés lors de chaque prélèvement. Le contrôle du pH permet de s'assurer du respect des conditions rencontrées dans un environnement naturel (pH de l'eau = 7). Le contrôle de la température permet d'écarter l'hypothèse de la thermodégradation des composés dans le milieu réactionnel. Le suivi de température a mis en avant une température relativement élevée (proche de 40°C). Afin d'étudier si cette température pouvait entraîner la dégradation des composés une expérience a été mise en place, nous avons réalisé une expérience témoin avec le même protocole que pour l'expérience en suntest, à la différence que le milieu réactionnel n'est plus exposé au suntest mais dans une étuve à 40 °C.



Figure 24 : Irradiation du milieu réactionnel à l'aide d'un suntest Atlas®

3.2. Oxydation à l'ozone

3.2.1. Expériences préliminaires

Trois expériences préliminaires ont été envisagées avec des objectifs spécifiques permettant de s'assurer du bon déroulé des expériences menées en réacteurs fermés à l'échelle pilote.

La première expérience avait pour objectif de déterminer la quantité d'ozone consommée par l'eau usée traitée rejetée par la station de la Feysine. Cette vérification était nécessaire afin de s'assurer que les conditions d'injection d'ozone n'étaient pas limitantes et permettaient de réagir avec les micropolluants.

Une bonbonne en verre ($V=34$ L) a été remplie avec de l'eau usée traitée. L'ozone a été créé à partir de l'air ambiant avec un générateur d'ozone (Mimaud Equipements, Noisy-le-Grand, France) et un concentrateur d'oxygène. Le concentrateur d'oxygène va concentrer le dioxygène présent dans l'air en éliminant le diazote, ainsi il est possible d'obtenir un gaz constitué jusqu'à 90% en dioxygène. Ce gaz a été ensuite injecté dans le générateur à tube de corona qui va transformer le dioxygène en ozone. L'ozone a été injecté dans la bonbonne en verre par des diffuseurs poreux reliés au générateur avec un tuyau en téflon (Figure 26). Une agitation continue a été assurée par un agitateur mécanique afin d'homogénéiser le milieu et d'assurer une diffusion maximale de l'ozone (Figure 25). Le générateur d'ozone a été réglé pour produire $10\text{g d'O}_3\cdot\text{h}^{-1}$ et injecter le gaz avec un débit de $1\text{ L}/\text{min}$. L'ozone a été injecté durant 20 minutes et des prélèvements d'eaux ont été effectués après 0, 5, 10, 15 et 20 minutes d'exposition selon la méthode décrite en 3.1.3. Ces prélèvements ont été ensuite emmenés au laboratoire du LAMA pour analyser les paramètres majeurs et conclure sur la quantité d'ozone consommée (Cf. partie 5.2.).

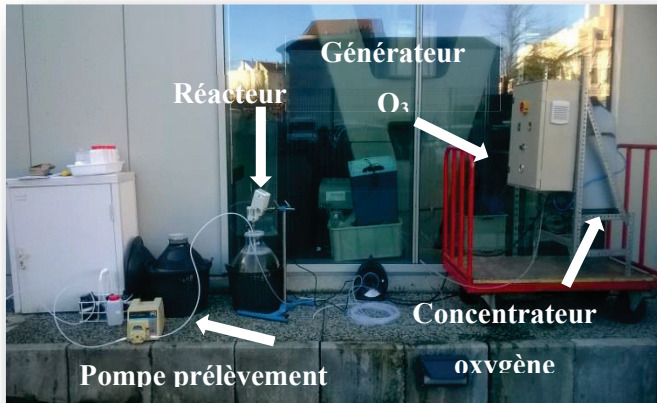


Figure 26 : Dispositif expérimental utilisé pour les expériences à l'échelle pilote



Figure 25 : Diffusion des bulles d'ozone dans le réacteur

La deuxième expérience avait pour objectif d'évaluer la stabilité de la concentration en micropolluants au cours des expériences, en l'absence d'ozone. Ainsi nous avons vérifié si d'autres processus de dégradation (adsorption sur la matière organique ou MES ou sur les parois en verre, biodégradation, etc...) pouvaient intervenir au cours des expériences.

Une bonbonne en verre ($V=34$ L) a été remplie avec de l'eau usée traitée de la station de la Feysine. Une solution de dopage contenant des micropolluants a été ajoutée dans cette bonbonne (Cf. partie 4.2.) et l'agitation mécanique a été mise en route. Aucune injection d'ozone n'a été réalisée au cours de cette expérience. Deux prélèvements ont été réalisés (Cf. méthode 5.1.), directement après injection de la solution de dopage et après 20 minutes d'agitation. Ces prélèvements ont été ensuite emmenés au laboratoire du LAMA pour analyser la concentration en micropolluants et vérifier leurs stabilités sur la durée de l'expérience (Cf. partie 5.3.).

La troisième expérience avait pour objectif de s'assurer que l'acide p-CBA ne réagissait pas avec d'autres espèces chimiques que les radicaux hydroxyles. Pour rappel, l'acide p-CBA est utilisé pour approcher la quantité de radicaux hydroxyles formée au cours de la réaction (Cf. partie 5.4.)

Ainsi une bonbonne en verre ($V=34$ L) a été remplie avec de l'eau usée traitée. Une solution d'acide p-CBA ($[C]=6$ mg.L⁻¹) d'un volume de 5 mL a été ajoutée dans la bonbonne (concentration en p-CBA dans l'eau = 2 µg.L⁻¹) et l'agitation mécanique a été mise en route durant 20 minutes. Aucune injection d'ozone n'a été réalisée au cours de cette expérience préliminaire. Cinq prélèvements ont été réalisés (Cf. méthode 5.1.) après 0, 5, 10, 15 et 20 minutes d'exposition. Ces prélèvements ont été ensuite

emmenés au laboratoire du LAMA pour analyser la concentration en acide p-CBA et évaluer sa dégradation sur la durée de l'expérience (Cf. partie 5.4).

3.2.2. Détermination des constantes cinétiques d'oxydation directes et indirectes à l'échelle d'un pilote

L'objectif des expériences d'oxydation à l'ozone en réacteur fermé est de déterminer la part d'ozonation directe et indirecte dans l'élimination des micropolluants organiques dopés dans un réacteur pilote contenant un effluent de la STEU des Bouillides, et soumis à un flux continu d'ozone. Ces expérimentations ont été réalisées dans le cadre du projet Micropolis-Procédés et deux campagnes ont été réalisées, l'une en janvier 2015 (Batch 1) et l'autre en juin 2015 (Batch 2).

Lors de chaque campagne, deux expériences ont été menées, pour déterminer les constantes cinétiques d'oxydation directe d'une part, et l'autre pour déterminer les constantes cinétiques d'oxydation indirecte. L'expérience d'oxydation directe a été réalisée en présence de tert-butylalcool (0.1 M) qui joue le rôle de piègeur des radicaux hydroxyles responsables de l'oxydation indirecte (Stahlin et al., 1985). L'expérience d'oxydation indirecte a été menée en présence de l'acide 4-chlorobenzoïque (p-CBA) qui joue le rôle de composé de référence pour la détermination de la concentration en radicaux hydroxyles (Buxton et al., 1988).

Un schéma du dispositif expérimental est disponible sur la Figure 27.

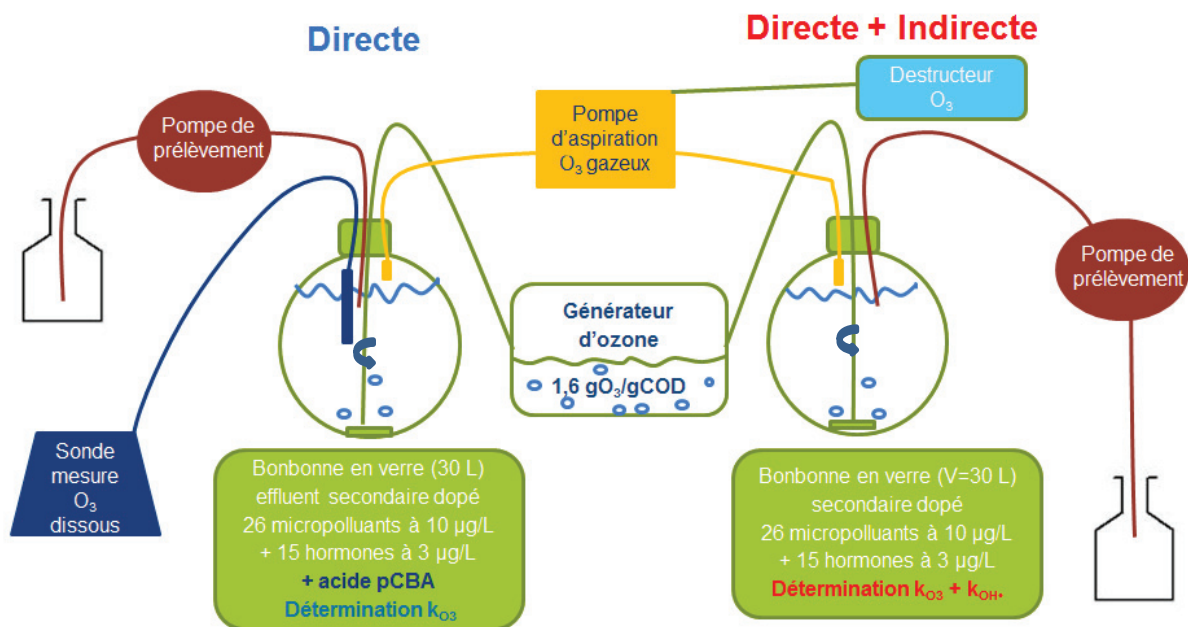


Figure 27 : Schéma expérimental de l'expérience d'ozonation à l'échelle d'un pilote

Pour ces deux expériences, l'eau de STEU utilisée est collectée en sortie de la station des Bouillides. Les principales caractéristiques physico-chimiques de cette eau sont mesurées en début et en fin d'expérience afin d'identifier les paramètres subissant des modifications après réaction avec l'ozone. Les paramètres mesurés sont présentés dans la partie 5.2.

Pour les deux expériences, des bonbonnes en verre contenant 30 L d'eau usée traitée ont été dopés avec une solution contenant les micropolluants à une concentration entre 3 et 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ selon leur nature (Cf. 4.2.), sans ajout de solvant. L'air ozoné a été produit par un générateur d'ozone (Mimaud Equipements, Noisy-le-Grand, France) équipé d'un concentrateur et a été injecté avec un débit de 1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ dans le réacteur. Ce paramétrage correspond à une dose d'ozone appliquée de 1,6 $\text{g O}_3\cdot\text{g COD}^{-1}$ au bout de 15 minutes. Les prélèvements de 250 mL ont été réalisés à différents pas de temps :

- à $t= 0, 3, 6, 10$ et 15 minutes (Batch 1) ;
- à $t= 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12$ et 15 minutes (Batch 2).

Nous avons augmenté le nombre de prélèvements lors de la 2^e campagne pour mieux quantifier la dégradation des micropolluants rapidement ozonables que la première campagne n'a pu permettre de mesurer précisément (concentration inférieure à la LQ dès 3 minutes d'exposition).

3.2.3. Bilan des concentrations en entrée et en sortie de la tour d'ozonation

Afin d'évaluer l'élimination des micropolluants par la tour d'ozonation, des échantillons moyens 3 heures d'effluent ont été prélevés en entrée et en sortie de la tour d'ozonation, en janvier et juin 2015. Ces prélèvements ont été effectués avec une pompe péristaltique Masterflex équipée de tuyaux de prélèvement en téflon dans une bonbonne en verre ($V=34$ L) afin d'obtenir un échantillon représentatif sur 3 heures. Un volume de 2 L de cet échantillon est ensuite envoyé au laboratoire du LAMA pour analyse des micropolluants et des paramètres majeurs (Cf. partie 5.1 ; 5.2 ; 5.3). Au cours des deux campagnes, quatre doses d' O_3 ont été appliquées, deux doses fortes (1,3 et 0,93 $\text{gO}_3\cdot\text{g COD}^{-1}$) et deux doses faibles (0,84 et 0,58 $\text{gO}_3\cdot\text{gCOD}^{-1}$). L'objectif est de calculer des rendements d'élimination pour chaque micropolluant par la tour d'ozonation fonctionnant à des doses d'ozone plus ou moins élevées.

3.2.4. Détermination des concentrations en ozone gazeux ou dissous

Les expériences menées dans le cadre de l'étude du processus d'oxydation à l'ozone ont nécessité un suivi le plus précis possible des concentrations en ozone dans la phase gazeuse et dissoute. Nous avons mesuré la concentration en O_3 gazeux dans le ciel gazeux des réacteurs fermés (batch) à l'aide d'un analyseur d'ozone (BMT, analyseur d'ozone 964 ; Figure 28). L'analyse nécessitait le pompage du ciel gazeux par une pompe d'aspiration KNF (99300) prélevant avec un débit de 1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure 28).



Figure 28 : Sonde de mesure de l'ozone gazeux



Figure 29 : Pompe d'aspiration du ciel gazeux du réacteur batch (débit de 1 L/min)

La concentration en ozone dissous a été déterminée par une sonde Orbisphère modèle 410 (Hach Lange) (Figure 30). Les mesures sont enregistrées automatiquement toutes les minutes avec un boîtier d'acquisition (Endress-Hausser minilog B) puis transférées vers un fichier Excel.



Figure 30 : (a) boîtier d'acquisition des données permettant une lecture en directe de la concentration en O_3 dissous; (b) réacteur contenant la sonde de mesure de l' O_3 dissous

4. Les micropolluants sélectionnés et les méthodes de dosage

4.1. Les 63 micropolluants étudiés

Notre sélection est basée sur plusieurs critères :

- D'après des études antérieures sur la présence des micropolluants dans les effluents secondaires (Miège et al., 2009; Martin Ruel et al., 2010; AMPERES, ARMISTIQ, ECHIBIOTEB), nos micropolluants ont une fréquence de quantification dans les effluents secondaires supérieure à 70 %. Ces micropolluants peuvent être considérés comme réfractaires aux traitements secondaires car faiblement biodégradables ou adsorbables ou alors toujours présents car les concentrations initiales en entrée de station sont importantes. Ils sont susceptibles d'être des indicateurs de pollution urbaine, ce sont notamment sur des composés pharmaceutiques, des pesticides et certains des produits de dégradation de ces composés
- Ces micropolluants ont potentiellement un impact écotoxicologique dans les milieux aquatiques en raison de leur toxicité ou leur aptitude à se bioaccumuler.
- Ces micropolluants sont caractéristiques des milieux aqueux, donc plutôt hydrophiles. Cette propriété est quantifiable avec le Log Kow, constante de partage entre l'octanol et l'eau. Ainsi des molécules avec une valeur de Log Kow élevée auront plus facilement tendance à s'accumuler dans les membranes biologiques ou les boues. C'est pourquoi notre sélection est faite pour des molécules avec un LogKow compris entre 0 et 5.
- Enfin, ces micropolluants doivent être analysables dans le laboratoire du LAMA, avec une méthode analytique fiable et dont les limites de quantification (LQ) sont suffisamment basses par rapport aux concentrations attendues dans les effluents secondaires.

Au final 48 micropolluants ont été choisis et sont décrits dans le Tableau 17, les formules semi-développées sont présentées en annexe 7. Ces micropolluants regroupent plusieurs familles de composés : 5 bêtabloquants, 7 métabolites, 7 anti-inflammatoires, 8 pesticides, 3 hypolipémiants, 5 anti-dépresseurs, 9 antibiotiques, 1 anti-cancéreux, 1 diurétiques, 1 bronchodilatateurs, 1 anti-diabétiques. Ces micropolluants recouvrent une large gamme de propriétés physico-chimiques (ex : poids moléculaires, solubilité, pKa, log Kow, etc...).

L'ensemble de ces 48 micropolluants est étudié au cours de toutes les expériences sur la photodégradation naturelle et l'oxydation à l'ozone. Concernant l'étude du processus d'oxydation à l'ozone, le partenariat engagé avec Suez dans le projet Micropolis-procédés a conduit à inclure une liste de 15 hormones (Tableau 17) sélectionnées selon les critères suivants :

- Couverture de différents effets perturbateurs endocriniens (estrogènes, androgènes, progestagènes, glucocorticoïdes, etc...);
- Appartenance à la liste de priorisation des micropolluants à suivre dans l'eau (Global Water Research Coalition);
- Occurrence dans les eaux usées.

Tableau 17 : Liste des 63 micropolluants sélectionnés et leurs principales caractéristiques physicochimiques, la disponibilité d'un résultat analytique dans les expériences de photodégradation et d'ozonation est représentée par ✓, l'absence de résultat par ✗.

Micropolluant	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Formule chimique	Famille	N° CAS	Log Kow	Solubilité dans l'eau (25°C ; mg.L ⁻¹)	pka	point de fusion (°C)	Photo-dégradation labo	Photo-dégradation juillet	Photo-dégradation mars	Batch 1	Batch 2
Azithromycine	748,98	C38H72N2O12	Antibiotiques	11772-70-0	2,44	<10 ³	9,57	114	✓	✓	✗	✗	✗
Clarithromycine	747,95	C38H69NO13	Antibiotiques	81103-11-9	3,16	0,33	8,99	220	✓	✓	✓	✓	✓
Clindamycine	424,98	C18H33ClN2O5S	Antibiotiques	18323-44-9	2,16	31	-	142 (sel HCL)	✓	✓	✓	✗	✓
Erythromycine	733,93	C37H67NO13	Antibiotiques	114-07-8	3,06	2.10 ³	8,88	191	✓	✓	✓	✓	✓
Métronidazole	171,15	C6H9N3O3	Antibiotiques	443-48-1	-0,02	9,5.10 ³	2,38	160,5	✓	✓	✓	✓	✓
Norfloxacine	319,33	C16H18FN3O3	Antibiotiques	70458-96-7	-1,03	1,78.10 ⁵	-	227-228	✗	✓	✗	✓	✓
Ofloxacine	361,37	C18H20FN3O4	Antibiotiques	82419-36-1	-0,39	2,8.10 ⁴	-	270-275	✓	✓	✓	✗	✓
Sulfaméthoxazole	253,28	C10H11N3O3S	Antibiotiques	723-46-6	0,89	610	-	167	✓	✓	✓	✓	✓
Triméthoprime	290,32	C14H18N4O3	Antibiotiques	738-70-5	0,91	400	6,6	199-203	✓	✓	✓	✓	✓
Cyclophosphamide	261,09	C7H15Cl2N2O2P	Anticancéreux	50-18-0	0,63	1-5.10 ⁴	-	48-49	✓	✓	✓	✓	✓
Carbamazépine	236,27	C15H12N2O	Anti-dépresseurs	298-46-4	2,45	18	-	204-206	✓	✓	✓	✓	✓
Diazépam	284,74	C16H13ClN2O	Anti-dépresseurs	439-14-5	2,82	50	3,4	125-126	✓	✓	✓	✓	✓
Fluoxétine	309,33	C17H18F3NO	Anti-dépresseurs	54910-89-3	4,5	5.10 ⁴	-	179-182	✓	✗	✗	✗	✗
Nordiazépam	270,71	C15H11ClN2O	Anti-dépresseurs	1088-11-5	2,93	9	-	216,5	✓	✗	✗	✓	✓
Oxazépam	286,71	C15H11ClN2O2	Anti-dépresseurs	604-75-1	2,24	179	-	205-206	✓	✗	✓	✗	✗
Metformin	129,16	C14H11N	Anti-diabétiques	1115-70-4	-1,4	1.10 ⁶	-	225	✗	✓	✗	✗	✓
Alprazolam	308,77	C17H13ClN4	Anti-inflammatoires	28981-97-7	2,12	40	-	228-229,5	✓	✗	✓	✗	✗
Amitriptyline	277,4	C20H23N	Anti-inflammatoires	50-48-6	4,92	10	9,4	187-189,5	✓	✗	✓	✗	✗
Diclofénac	296,15	C14H11Cl2NO2	Anti-inflammatoires	15307-86-5	4,51	2	4,15	283-285	✓	✓	✓	✓	✓
Kétoprofène	254,28	C16H14O3	Anti-inflammatoires	22071-15-4	3,12	51	4,45	94	✓	✓	✓	✓	✓
Naproxène	230,26	C14H14O3	Anti-inflammatoires	22204-53-1	3,18	16	4,15	153	✗	✓	✗	✗	✓
Paracétamol	151,16	C8H9NO2	Anti-inflammatoires	103-90-2	0,46	1,4. 10 ⁴	9,38	169-171	✓	✓	✓	✗	✓

Micropolluant	Masses moléculaire (g.mol ⁻¹)	Formule chimique	Famille	N° CAS	Log Kow	Solubilité dans l'eau (25°C ; mg.L ⁻¹)	pKa	point de fusion (°C)	Photo-dégradation labo	Photo-dégradation juillet	Photo-dégradation mars	Batch1	Batch 2
Theophylline	180,16	C7H8N4O2	Anti-inflammatoires	58-55-9	-0,02	7,4.10 ³	8,81	273	✓	✓	✓	✓	✓
Acébutolol	336,43	C18H28N2O4	Bétabloquants	34381-68-5	1,71	259	9,4	136-138	✓	✓	✓	✓	✓
Aténolol	266,34	C14H22N2O3	Bétabloquants	29122-68-7	0,16	1,33.10 ⁴	9,6	146-148	✓	✓	✓	✓	✓
Métoprolol	267,36	C15H25NO3	Bétabloquants	37350-58-6	1,88	1,69.10 ⁴	-	120 (sel tartarate)	✓	✓	✓	✓	✓
Propranolol	259,34	C16H21NO2	Bétabloquants	525-66-6	3,48	62	9,42	96	✓	✓	✓	✓	✓
Sotalol	272,36	C12H20N2O3S	Bétabloquants	3930-20-9	0,24	5,5.10 ³	-	206,5-207	✓	✓	✓	✓	✓
Salbutamol	239,31	C13H21NO3	Bronchodilatateur	18559-94-9	0,64	1,4. 10 ⁴	10,3	147-149	✓	✓	✗	✗	✓
Furosémide	330,74	C12H11ClN2O5S	Diurétique	54-31-9	2,03	73	3,04	206	✗	✗	✓	✗	✗
Androstérone	290,44	C19H30O2	Hormone	53-41-8	3,69	32	-	181-184	✗	✗	✗	✓	✓
Androsténone	286,41	C19H26O2	Hormone	63-05-8	2,75	66	-	171	✗	✗	✗	✓	✓
Cortisone	360,44	C21H28O5	Hormone	53-06-5	1,47	297	-	223-228	✗	✗	✗	✓	✓
Cortisol	362,46	C21H30O5	Hormone	50-23-7	1,61	220	-	211-214	✗	✗	✗	✓	✓
Dexaméthasone	392,46	C22H29FO5	Hormone	50-02-2	1,83	75	-	262-264	✗	✗	✗	✓	✓
Épitéstostérone	288,42	C19H28O2	Hormone	481-30-1	3,32	67	-	145	✗	✗	✗	✓	✓
Estrone	270,37	C18H22O2	Hormone	53-16-7	3,13	147	-	258-261	✗	✗	✗	✓	✓
17α Estradiol	272,38	C18H24O2	Hormone	57-91-0	4,01	82	-	150	✗	✗	✗	✓	✓
17β Estradiol	272,38	C18H24O2	Hormone	50-28-2	4,01	82	-	176-180	✗	✗	✗	✓	✓
17 α Éthynyl Estradiol	296,4	C20H24O2	Hormone	57-63-6	3,67	116	-	182-183	✗	✗	✗	✓	✓
Estriol	288,38	C18H24O3	Hormone	50-27-1	2,45	441	-	280-282	✗	✗	✗	✓	✓
Lévonorgestrel	312,45	C21H28O5	Hormone	797-63-7	3,48	36	-	169	✗	✗	✗	✓	✓
Norethisterone	298,42	C20H26O2	Hormone	68-22-4	2,97	118	-	205-206	✗	✗	✗	✓	✓
Progesterone	314,46	C21H30O2	Hormone	57-83-0	3,87	5	-	121	✗	✗	✗	✓	✓
Testostérone	288,42	C19H28O2	Hormone	58-22-0	3,32	68	-	145	✗	✗	✗	✓	✓
Bézafibrate	361,82	C19H20ClNO4	Hypolipémiants	41859-67-0	4,25	2	3,29	186	✗	✓	✓	✗	✓

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Micropolluant	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Formule chimique	Famille	N° CAS	Log Kow	Solubilité dans l'eau (25°C ; mg.L ⁻¹)	pka	point de fusion (°C)	Photo-dégradation labo	Photo-dégradation juillet	Photo-dégradation mars	Batch1	Batch 2
Fénofibrate	360,83	C20H21ClO4	Hypolipémiants	49562-28-9	5,19	250	-	80,5	x	✓	x	x	x
Gemfibrozil	250,33	C15H22O3	Hypolipémiants	25812-30-0	4,77	<10 ³	4,76	62	x	x	✓	x	✓
Acétylsulfaméthoxazole	295,07	C12H13N3O4S	Métabolites	21312-10-7	1,21	1,2.10 ³	-	220-221	✓	✓	✓	✓	✓
Carbamazépine-EP	252,27	C15H12N2O2	Métabolites	36507-30-9	1,26	-	-	-	x	✓	✓	✓	✓
Désopropylatrazine	173,6	C5H8ClN5	Métabolites	1007-28-9	1,5	6,2.10 ³	-	112	x	✓	✓	✓	✓
Déséthylatrazine	187,63	C6H10ClN5	Métabolites	6190-65-4	1,51	2,6.10 ³	-	133	x	✓	✓	✓	✓
Acide fénofibrique	318,75	C17H15ClO4	Métabolites	42017-89-0	4	9	-	182-184	✓	✓	✓	✓	✓
Norfluoxétine	295,3	C16H16F3NO	Métabolites	(R) 130194-43-3 (S) 126924-38-7	3,8	9	-	52-54	✓	x	x	x	x
3,4-Dichloroamiline	162,02	C6H5NC12	Métabolites	95-76-1	2,69	338	-	46,15	-	✓	✓	x	x
Atrazine	215,68	C8H14ClN5	Pesticides	1912-24-9	2,61	35	-	175	✓	✓	✓	✓	✓
Diméthoate	229,26	C5H12NO3PS2	Pesticides	60-51-5	0,78	2,5.10 ⁴	-	52	✓	✓	✓	x	✓
Diuron	233,09	C9H10Cl2N2O	Pesticides	330-54-1	2,68	49	13,55	156-159	✓	✓	✓	✓	✓
Imidaclopride	255,66	C9H10ClN5O2	Pesticides	138261-41-3	0,57	610	-	142-144	✓	✓	✓	✓	✓
Isoproturon	206,28	C12H18N2O	Pesticides	34123-59-6	2,87	70	-	158	✓	✓	✓	✓	✓
Mécoprop	214,65	C10H11ClO3	Pesticides	93-65-2	3,13	169	-	102	x	x	x	x	x
Pririmicarbe	238,29	C11H18N4O2	Pesticides	23103.98.2	1,4	970	-	91	✓	✓	✓	x	✓
Simazine	201,66	C7H12ClN5	Pesticides	122-34-9	2,18	6	1,62	229,8	✓	✓	✓	✓	✓

4.2. Dopage en micropolluants des réacteurs

Pour avoir une concentration initiale en micropolluants suffisamment importante et mesurer précisément la dégradation au cours du temps, nous avons réalisé des dopages lors des expériences en réacteurs fermés. Les 15 hormones ont été dopées seulement lors des expériences d'oxydation à l'ozone. Les 7 produits de dégradation n'ont pas été dopés afin d'observer leur éventuelle formation au cours des expériences. Cependant pour certaines campagnes, ces métabolites ont été dopés afin d'obtenir l'information sur leur capacité à être éliminés par photodégradation ou oxydation à l'ozone. Cette information sera précisée dans la partie adéquate du manuscrit de la thèse.

La solution de dopage a été préparée dans l'eau ultrapure. L'objectif est d'obtenir une concentration générique initiale de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans le réacteur d'étude pour chacun des 49 micropolluants et $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour chacune des 15 hormones. Les concentrations dans la solution de dopage sont adaptées en fonction des volumes finaux dopés. Pour les photoréacteurs ($V=500 \text{ mL}$), 1 mL de la solution de dopage contenant chaque micropolluant à 5 mg.L^{-1} est ajouté. Pour le réacteur d'ozone ($V=30 \text{ L}$), il fallait une concentration de 12 mg.L^{-1} pour les 49 micropolluants et de $3,6 \text{ mg.L}^{-1}$ pour les hormones.

Afin d'obtenir une solution de dopage sans solvant, pouvant interférer lors des expériences (consommateur d'ozone, réaction avec les UV), le protocole est le suivant :

A partir de toutes les solutions mères, une solution fille unique dans 10 mL de méthanol est préparée, contenant chaque micropolluant à une concentration visée. Les 10 mL de méthanol ont ensuite été

évaporé à sec sous flux d'azote, pour éliminer toute trace de solvant. Une fois le solvant méthanol évaporé, 500 mL d'eau ultrapure MilliQ LC-Pak sont ajoutés puis les composés sont solubilisés par passage au bain à ultrasons pendant 5 minutes. Au cours de cette étape d'évaporation, des pertes en micropolluant peuvent avoir lieu. Celles-ci ont été évaluées par analyse systématique des solutions de dopage préparées (résultats d'analyse disponibles en annexe 8).



Figure 31 : Dopage d'un photoréacteur

La solution de dopage est préparée entre 24 et 72 h avant le début de l'expérience, elle est conservée congelée jusqu'au moment du départ vers le site d'étude afin d'éviter une possible dégradation des composés (hydrolyse) et est transportée dans une glacière

permettant le début sa décongélation. Sur le terrain, avant l'ajout de la solution de dopage dans le

réacteur (Figure 31), celle-ci est passée dans un bain à ultrason portatif (Puissance de 35 kHz) pendant 5 minutes afin d'être homogénéisée et de terminer la décongélation.

5. De l'échantillonnage à l'analyse

5.1. Prélèvements et acheminements des échantillons

En vue de l'analyse des micropolluants, du matériel spécifique utilisant des bonbonnes en verre et des tuyaux en Téflon nettoyés spécifiquement ont été utilisés pour limiter les contaminations possibles des échantillons (Eymery et al., 2011). Ainsi l'ensemble du matériel de prélèvement utilisé a subi une procédure de lavage à l'aide d'un détergent alcalin puis d'un neutralisant (eau acidifiée) suivi d'un rinçage à l'acétone, puis à l'eau (deminéralisée ou eau du point de prélèvement). Les réacteurs utilisés ont également été rincés plusieurs fois avec de l'eau du milieu réactionnel (deminéralisée ou effluent).

Homogénéisation et prélèvement moyenné d'eau sur les sites d'étude pour alimenter les réacteurs fermés. Selon les sites, les prélèvements ont été réalisés, soit sur une période de 24h proportionnellement au débit avec un prélèvement toutes les 15 minutes (ZRV Marguerittes), soit sur une période de 3h avec un prélèvement toutes les 6 minutes (ozonation).

Des bonbonnes en verre de 34 L ont été remplies avec un volume d'eau usée traitée prélevée directement sur les sites, (en entrée de ZRV Marguerittes ou en entrée de traitement complémentaire de la station des Bouillides, à l'aide d'une pompe péristaltique Masterflex de débit $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, équipée de tuyaux en téflon accrochés à une canne en bois plongée dans l'effluent (Figure 32a et b). Ce prélèvement était ensuite transféré dans les différents réacteurs pour l'étude de la photodégradation et de l'ozonation (Figure 32c).

Pour l'analyse des micropolluants, les échantillons ont été conditionnés dans des flacons en verre ambré de 500 mL pour éviter toute pénétration des rayons UV pouvant dégrader les composés (Figure 32d) ; pour la mesure des paramètres majeurs 2 L ont été conditionnés dans des flacons en plastique ; pour le carbone organique dissous 250 mL ont été conditionnés dans des flacons en verre. Ce conditionnement est assuré par une autre pompe péristaltique (Masterflex, $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) équipée de tuyaux en téflon. Les échantillons sont agités à l'air libre afin d'éliminer l'ozone résiduel pouvant continuer à réagir. Les flacons sont ensuite mis en glacière à 4°C , puis acheminés aux laboratoires (Irstea) en moins de 12 heures (Figure 32e).

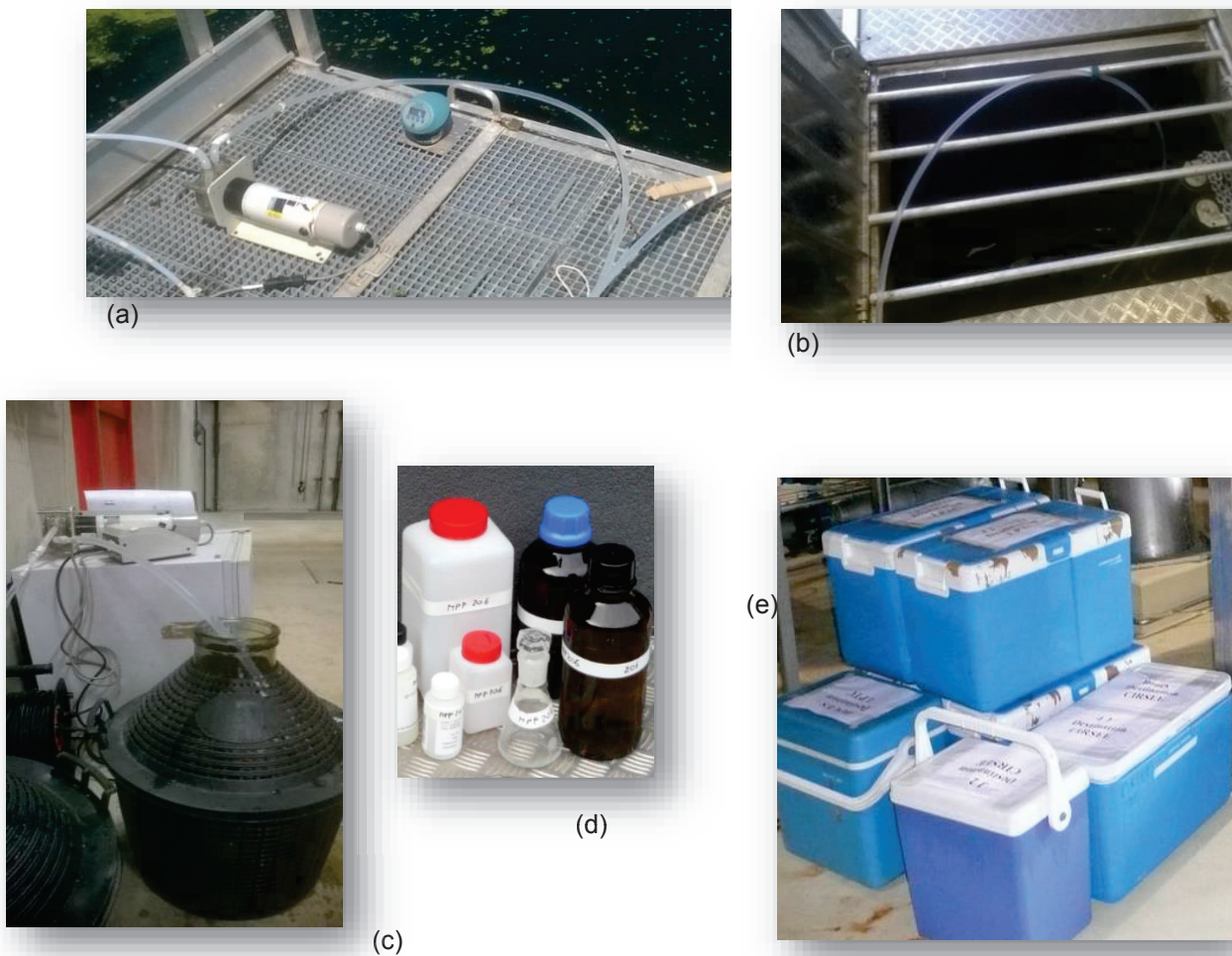


Figure 32 : Photos des étapes de la chaîne de prélèvement/conditionnement des échantillons : (a) pompage d'eau d'entrée de la ZRV ; (b) pompage d'eau d'entrée de l'ozonation; (c) bonbonne en verre servant à l'homogénéisation des prélèvements avant remplissage des réacteurs ; (d) flaconnage servant au transport des solutions pour analyse (plastique et verre) ; (e) glacières pour l'acheminement des échantillons vers le laboratoire.

5.2. Analyse des paramètres majeurs

Les paramètres majeurs : matières en suspension (MES), demande chimique en oxygène (DCO), carbone organique dissous (COD), carbone organique total (COT), ammonium (NH_4^+), nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), phosphates (PO_4^{3-}), hydrogencarbonates (HCO_3^-), chlorure (Cl^-), Specific Ultra-Violet Absorption (SUVA) et la chlorophylle A ont été analysés au laboratoire de chimie des milieux aquatiques (LAMA) d'Irstea Lyon selon des méthodes listées dans le *Tableau 18*. Les échantillons ont été analysés dès réception au laboratoire. En plus de ces paramètres, la mesure du pH, de la température et de la conductivité a été réalisée sur site avec des sondes adaptées. Les échantillons ont été analysés dès réception au laboratoire.

Tableau 18 : Liste des méthodes d'analyses utilisées

Paramètres	Méthode analytique
Majeurs	
MES	Filtration sur filtre en fibres de verre selon la norme NF EN 872
DCO	Titrimétrie en présence d'indicateur à la ferroïne selon la norme NF T 90-101
P-PO ₄ ³⁻	Spectrophotométrie au molybdate d'ammonium selon la norme NF EN 6878
N-NH ₄ ⁺	Spectrophotométrie au bleu d'indophénol selon la norme NF EN ISO 14911
N-NO ₂ ⁻	Chromatographie ionique selon la norme EN ISO 10304-1
N-NO ₃ ⁻	Chromatographie ionique selon la norme EN ISO 10304-1
COT (eau brute) / COD (eau filtrée)	Oxydation du carbone en dioxyde de carbone, après élimination du carbone minéral par dégazage et dosage du dioxyde de carbone par spectrométrie infrarouge selon la norme NF EN 1484
HCO ₃ ⁻	Détermination titrimétrique de l'alcalinité selon la norme NF EN ISO 9963-1

5.3. Analyse des micropolluants et des produits de dégradation

5.3.1. Une analyse ciblée des micropolluants parents

Les micropolluants ont été analysés aux laboratoires LAMA (les médicaments, pesticides et produits de dégradation) ou Suez (les hormones) dans la fraction dissoute des échantillons (après filtration, sauf pour les échantillons d'eau déminéralisée). Les performances des méthodes développées ont été établies en matière de limites de quantification (LQ), comprises entre 0,02–500 ng.L⁻¹ selon les micropolluants (Annexe 9), de rendement de méthode, de répétabilité et de reproductibilité. Des indicateurs de performances ont été mis en place (traceurs internes de méthodes ou dopages et suivi des rendements de méthodes) pour se prémunir des effets matrices ou des erreurs d'analyse.

A l'arrivée dans le laboratoire, les échantillons d'eaux ont été filtrés sur filtre (fibre de verre GF/F de porosité 0,7 µm), puis congelés (-18°C) dans des flacons de verre ambré. Les échantillons filtrés ont ensuite été extraits sur phase solide (SPE), puis analysés par chromatographie en phase liquide couplée au spectromètre de masse UPLC/(Q)-TOF(Waters) ou UHPLC-MS/MS. L'analyse de l'ensemble des micropolluants excepté les hormones a été réalisée par chromatographie en phase liquide couplée au spectromètre de masse (UPLC-MS/MS). La séparation chromatographique a été assurée par une colonne BEH C18 de Waters (2,1x 100 mm x 1.7 µm) avec une température de four de 30°C. Des échantillons de 10µL sont ensuite injectés dans le système UPLC utilisant de l'eau avec 0.1% d'acide formique (éluant A) et de l'acétonitrile avec 0,1% d'acide formique (éluant B) avec le gradient suivant : 95% de A et 5%

de B durant les 4 première minutes, puis diminution de la part de l'éluant A jusqu'à 80 % et augmentation de B jusqu'à 20% pendant 2 minutes, ensuite 70% de A et 30% de B durant 5 minute, puis 60% de A et 40% de B durant les 7 minutes suivantes, ensuite B est augmenté jusqu'à 100% pendant 8 minutes et enfin durant la dernière minute est appliquée 95% de A et 5% de B. Le débit de la phase mobile est gardé constant au cours de l'analyse et est fixé à 0.5 mL.min⁻¹. Le spectromètre de masse en tandem utilisé est un API 4000 – AB sciex. La quantification des composés est obtenue par étalonnage interne réalisée à partir d'une droite de calibration de type quadratique contenant les composés et leurs molécules deutérées associées pour 21 micropolluants (détails en Annexe 10).

L'analyse des 15 hormones a été réalisée par chromatographie en phase liquide couplée au spectromètre de masse (Orbitrap, ThermoFisher). La séparation chromatographique a été assurée par une colonne BEH C18 de Waters (2,1x 100 mm x 1,7 µm).

5.3.2. Une stratégie combinée d'analyse ciblée et non ciblée des produits de dégradation

Dans cette thèse nous avons mis en oeuvre une stratégie innovante dite « suspected-target screening » pour l'étude de la formation de produits de dégradation. Pour des raisons de pratiques, cette étude a été restreinte à 11 micropolluants parents. Le choix des 11 composés se base sur un potentiel impact toxicologique et des concentrations en sortie de traitement secondaire élevées (de l'ordre du µg.L⁻¹).

Au final, les micropolluants sélectionnés sont 3 pesticides (simazine, diuron, isoproturon) ; 1 antibiotique (clarithromycine), 2 antidépresseurs (carbamazépine, diazépam) ; 1 anti-inflammatoires (diclofénac) ; 4 bêtabloquants (aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol).

L'identification des produits de dégradation de ces composés a été menée au LAMA avec un couplage UPLC/(Q)-TOF(Waters) car cette technologie haute résolution permet l'obtention d'une masse moléculaire très précise (de l'ordre de 10⁻⁴ g.mol⁻¹) et ainsi d'identifier la présence de nouveaux micropolluants sans disposer de leurs étalons chimiques de référence.

Deux stratégies ont été utilisées pour l'identification des produits de dégradation : une approche qualitative non ciblée et une approche quantitative ciblée.

5.3.2.1. Approche qualitative non ciblée

Il est possible d'obtenir un « screening » d'un échantillon à partir d'une analyse par UPLC/(Q)-TOF(Waters). Ce screening présente une quantité très importante de pics chromatographiques pour lesquels il est possible d'attribuer plusieurs composés pour un même pic. Afin de confirmer

l'identification d'un composé avec un degré de certitude plus ou moins important, nous avons mis en place une approche qualitative non ciblée (Figure 33).

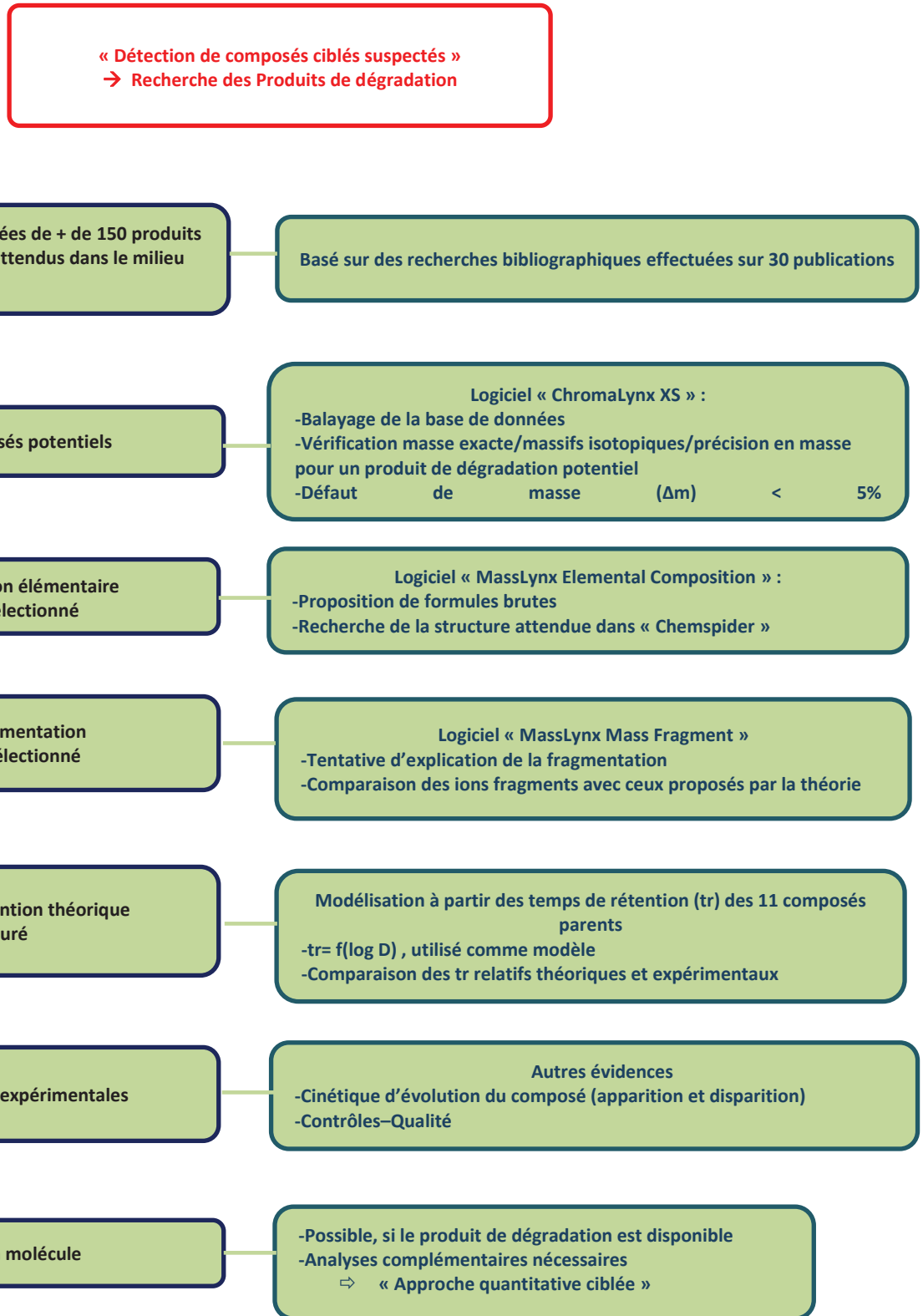


Figure 33 : Démarche mise en place pour l'approche qualitative non ciblée

5.3.2.2. Approche quantitative ciblée

Lorsque l'approche qualitative non ciblée a confirmé la présence d'une molécule dans un échantillon, il est possible d'aller plus loin et de quantifier ce composé afin d'approcher sa concentration dans l'échantillon. Pour cela une approche quantitative ciblée a été mise en place, celle-ci peut être utilisée lorsque le composé identifié est disponible dans le commerce (Figure 34)

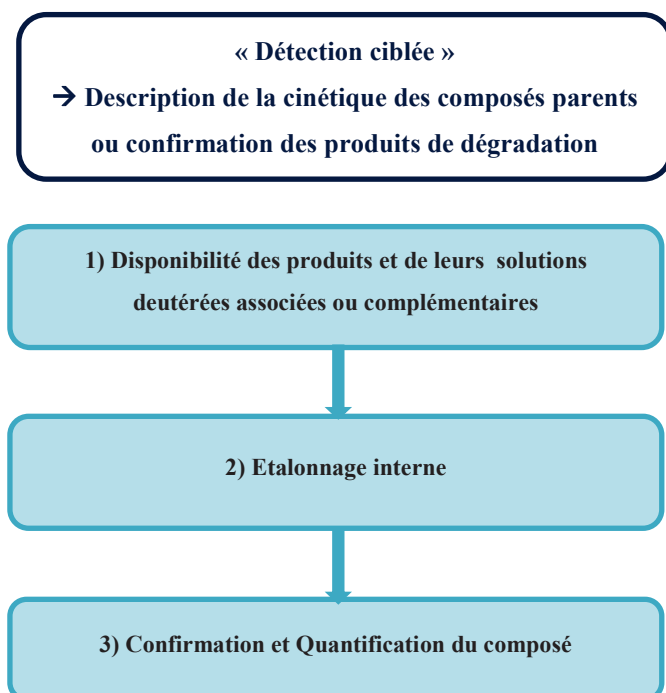


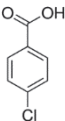
Figure 34: Démarche mise en place pour l'approche quantitative ciblée

5.4. Analyse de l'acide p-Chlorobenzoïque (p-CBA)

Lors des expériences étudiant l'oxydation à l'ozone, il est essentiel d'évaluer la concentration en radicaux hydroxyles responsables de la dégradation des micropolluants par voie indirecte. Il est impossible de mesurer ces radicaux hydroxyles présents en solution aqueuse car leurs fortes réactivités avec la matrice de l'eau conduit à des concentrations extrêmement faibles, de l'ordre de 10^{-12} mol.L⁻¹. Nous avons utilisé une approche expérimentale développée par Elovitz & von Gunten, (1999), consistant à suivre la dégradation d'un composé de référence, dans notre cas l'acide p-chlorobenzoïque (Tableau 19), avec une très faible réactivité à l'ozone (constante cinétique de $0,15 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; Yao and Haag, 1991) mais une très forte réactivité avec les radicaux hydroxyles (constante cinétique de $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; Buxton et al., 1988).

La méthode analytique développée pour l'analyse de l'acide p-CBA s'inspire de celle établie par Vanderford et *al.*, 2007. Ainsi notre analyse est réalisée par injection directe dans un système de chromatographie liquide ultra haute performance couplée à la spectrométrie de masse haute résolution UPLC/(Q)-TOF(Waters). Avant injection, l'échantillon est filtré sur filtre en fibre de verre de porosité 0,7µm. Le volume injecté est de 50 µL. La colonne chromatographique utilisée est une silice greffée C18 (longueur de 100 mm, diamètre interne de 2,1 mm et granulométrie de 1,7 µm) dont la température est maintenue à 25°C pendant l'analyse. L'ionisation est réalisée par électro-nébulisation en mode négatif (source de type Z-Spray). La quantification de l'acide p-CBA est réalisée par une méthode d'étalonnage interne avec le deutéré p-CBA-d4 comme étalon interne. La limite de quantification pour cette méthode a été déterminée comme équivalent à un signal sur bruit de fond (S/N) de 10, elle est égale à 0.05 µg.L⁻¹.

Tableau 19 : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'acide p-CBA

Molécules	Formule semi-développée	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Formule chimique	Nombre CAS	Solubilité dans l'eau (25°C)	point de fusion (°C)
Acide 4-chlorobenzoïque		156.57	C7H5O2Cl	74-33-3	387.1 mg.L ⁻¹	238-241

6. Traitement des données

6.1. Détermination des constantes cinétiques de photodégradation et/ou temps de demi-vie

L'élimination d'un micropolluant par photodégradation s'exprime généralement à l'aide d'une cinétique d'ordre 1 (équation 8) pour laquelle un temps de demi-vie est défini par l'équation 9.

$$-\frac{d[\text{MP}]}{dt} = k \cdot [\text{MP}] \quad (\text{Eq. 8})$$

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln } 2}{k} \quad (\text{Eq. 9})$$

où : [MP] est la concentration pour un micropolluant, k est la constante cinétique de photolyse directe + indirecte, et t_{1/2} est la demi-vie du micropolluant. Le temps de demi-vie est la durée nécessaire pour que la concentration soit réduite de moitié.

Pour déterminer cette constante cinétique k il est nécessaire de tracer le graphique $\ln ([MP]/[MP_0])= f(t)$. Le coefficient directeur de la régression linéaire des points ainsi tracés correspond à cette constante k (Figure 35).

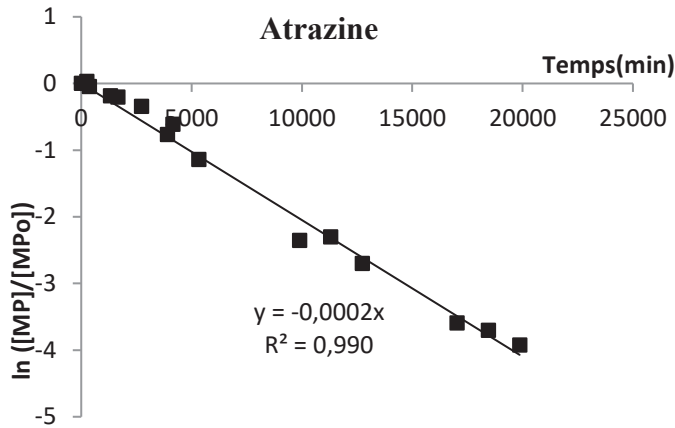


Figure 35 : Exemple de détermination de la constante de photodégradation k de l'atrazine.

6.2. Détermination des constantes cinétiques d'ozonation

L'élimination d'un micropolluant par ozonation s'exprime par une équation cinétique d'ordre 2 intégrant une composante pour la voie directe et une autre pour la voie indirecte (équation 28).

$$-\ln\left(\frac{[MP]}{[MP]_0}\right) = k_{O_3} \cdot \int [O_3] dt + k_{\cdot OH} \int [\cdot OH] dt \quad (\text{Eq. 28})$$

où : $[MP]$ est la concentration pour un micropolluant à l'instant t , $[MP]_0$ est la concentration pour un micropolluant à l'instant initial, k_{O_3} est la constante cinétique d'ozonation directe, $k_{\cdot OH}$ est la constante cinétique d'ozonation indirecte et $\int [O_3] dt$ et $\int [\cdot OH] dt$ sont les concentrations en ozone et en radicaux hydroxyles auxquelles le micropolluant est exposé.

Cette équation cinétique présente deux composantes. Il est nécessaire de mettre en place deux séries d'expériences afin d'identifier chacune des constantes cinétiques. La première expérience élimine la voie radicalaire et il est donc possible de déterminer k_{O_3} . En revanche la détermination de la constante $k_{\cdot OH}$ nécessite d'étudier l'ozonation dans sa globalité et en intégrant un nouveau paramètre, le rapport R_{CT} qui est défini comme le ratio entre la concentration en ozone et celle en radicaux hydroxyles (équation 29).

$$R_{CT} = \frac{\int [\cdot OH] dt}{\int [O_3] dt} \quad (\text{Eq. 29})$$

Ainsi l'équation 28 peut s'exprimer selon l'équation 44:

$$-\ln\left(\frac{[MP]}{[MP]_0}\right) = k_g \int [O_3] dt \quad (\text{Eq. 44})$$

$$k_g = k_{OH} * R_{CT} + k_{O_3} \quad (\text{Eq. 45})$$

$$k_{OH} = \frac{k_g - k_{O_3}}{R_{CT}} \quad (\text{Eq. 46})$$

Comme pour la partie photodégradation, il est nécessaire de tracer le graphique $\ln([MP]/[MP]_0) = f(\int [O_3] dt)$, exemple de l'aténolol en Figure 36. Selon le type d'expérience, le coefficient directeur de la régression linéaire des points ainsi tracés correspond à la constante k_{O_3} ou k_g . Ces deux constantes déterminées permettent de calculer la constante k_{OH} (équation 46).

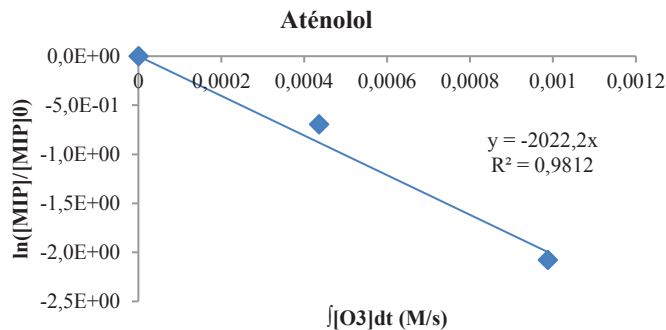


Figure 36 : Exemple de détermination de la constante d'ozonation directe k_{O_3} , cas de l'aténolol

6.3. Etude des relations entre les propriétés physico-chimiques et la photodégradation directe des micropolluants

Pour les analyses statistiques réalisées dans cette étude, le logiciel R (à préciser) a été utilisé. Afin de hiérarchiser les micropolluants en différents groupes selon leurs liaisons covalentes, la méthode de classification hiérarchique ascendante selon le critère de Ward a été utilisée. La méthode de Ward a consisté à regrouper les classes de façon que l'augmentation de l'inertie interclasse soit maximum (Legendre & Legendre, 2012). Les distances entre les micropolluants ont été calculées à partir de leurs effectifs respectifs en liaisons covalentes sur base de la dissimilarité de Bray-Curtis (Legendre & Legendre, 2012). Ensuite, une Analyse Factorielles des Correspondances (AFC) (Braak, 1986 ; Jongman et al., 1995) a été utilisée sur les mêmes données afin de projeter dans un même espace à dimensions réduites les micropolluants et leurs liaisons covalentes constitutives. Cela permet alors d'associer les micropolluants entre eux mais aussi de faire des liens avec leurs structures en liaisons covalentes. La distribution des valeurs propres de l'AFC permet de retenir un espace à trois dimensions comme étant porteur d'une proportion significative de la variabilité totale des données.

Ensuite les $t_{1/2}$ « laboratoire » et « terrain » des micropolluants composant chacun des groupes ont été comparés afin de conclure sur des différences significatives entre ces groupes. Pour cela, des tests de Kruskal-Wallis ont été effectués afin de valider un effet typologique sur les $t_{1/2}$ puis ces tests ont été complétés par des tests de Dunn afin d'identifier les différences par paire de groupe (Dinno, 2016).

Enfin, afin de trouver les variables explicatives les plus significativement liées aux $t_{1/2}$ « laboratoire » et « terrain » parmi l'ensemble des liaisons covalentes et des paramètres Log Kow, masse molaire et rendement quantique, nous utilisons le modèle de régression linéaire multiple :

$$y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_k x_{ik} + e_i \quad (\text{Eq. 47})$$

Où k est le nombre de variables explicatives et i un des individus de la population observée, β_0 représente la constante, β_1 à β_k représentent les coefficients associés respectivement aux k variables explicatives x_1 à x_k , y_i la variable à prédire et e_i représente l'erreur (Gaussienne) associée au modèle.

Pour sélectionner seulement les variables les plus influentes pour une estimation optimale des temps de demi-vie, la méthode dite "stepwise" a été utilisée (Venables et Ripley, 2002). Les variables utilisées sont la masse molaire, le log Φ , le log Kow et chaque liaison covalente associée à son énergie de dissociation (Tableau 20). L'association de l'énergie de dissociation d'une liaison à une liaison covalente a été faite suite à l'hypothèse que chacune des liaisons avaient des effets positifs ou négatifs plus ou moins important sur la photodégradabilité d'un micropolluant. Ainsi une liaison covalente dont l'énergie de dissociation est élevée nécessite un plus grand apport d'énergie lié à l'absorption des rayons UV pour être rompue.

Tableau 20 : Bilan des liaisons covalentes et groupements fonctionnels sensibles et réfractaires à la photodégradation (Hammami, 2008) et énergie de dissociation de ces liaisons (Blanksby & Ellison, 2003) considérée dans nos modèles de régression linéaire multiple.

Liaison sensible	Energie de dissociation (kcal.mol ⁻¹)	Liaison réfractaire	Energie de dissociation (kcal.mol ⁻¹)
-C=O	178,055	-NH2	85,2
-C=C-	146,746	-NH-CH3	87
=NO-OH	70	-N-(CH3)2	90
-CH=N-	146,985	-OH	92,1
-C6H5	104	-OR	0,5
O=S=O	275	OH-C=O	160
-O-P=O	130,016	-Cl	81,021
-C=N-O-	48,039	-F	108,267

*Chapitre 3 : Photodégradation
des micropolluants organiques,
sous rayonnement solaire simulé
ou naturel, et modélisation*

1. Introduction

La synthèse bibliographique présentée dans le chapitre 1 a permis de mettre en place une classification de la photodégradabilité des micropolluants à partir de données majoritairement issues d'expériences de photodégradation directe menées en laboratoire. Or la photodégradation en traitement complémentaire implique la présence de mécanisme de photolyse indirecte et les données disponibles dans la littérature sont très dispersées et peu nombreuses. Pour pallier ce manque, nous avons proposé une stratégie expérimentale pour évaluer les performances de photodégradation des micropolluants étudiés dans un bassin de ZRV. Cette étude a été complétée par des expériences visant à évaluer l'influence de la profondeur et la composition physico-chimique de l'eau (COD, MES, chlorophylle A, etc.). Les résultats obtenus suite à cette étude ont donné lieu à la rédaction d'un article dont la soumission est prévue dans la revue *Water Research*. Le développement du modèle présenté dans cette partie a été engagé au cours d'un stage de fin Master réalisé par Alexis Vandycke (diplômé de l'université de Montpellier 2, en 2015). Ce modèle a été développé et testé pour prédire l'élimination des micropolluants par photodégradation dans des eaux de ZRV de type bassin.

Afin de compléter cette étude *in-situ*, une expérience de photodégradation des micropolluants en conditions contrôlées de laboratoire a été mise en place et a donné lieu à un stage de fin Master réalisé par Thomas Brzokewicz (diplômé de l'université de Marseille, en 2015). Cette étude a été mise en place afin d'identifier s'il était possible de mettre en avant une relation entre la structure chimique des micropolluants et leur photodégradabilité. De plus les résultats issus de cette expérience ont été comparés avec les résultats issus de l'étude *in situ* afin de discuter de la transposabilité des données labo/terrain.

2. Influence de la hauteur d'eau et de la saison sur la photodégradation

Cette partie se décompose en 3 sous-parties présentant dans un premier temps les expériences préliminaires effectuées afin d'optimiser l'étude de photodégradation dans un bassin de ZRV. Dans un second temps les résultats des suivis cinétiques réalisés à l'aide de photoréacteurs immergés à différentes profondeurs dans un bassin d'eau usée traitée sont présentés sous la forme d'un article. Dans un troisième temps les résultats complémentaires à cet article sont présentés. Ils détaillent les résultats des échantillons témoins, des suivis cinétiques des micropolluants présentant des résultats uniquement pour une des deux campagnes et enfin la formation de certains produits de dégradation.

2.1. Optimisation des conditions expérimentales

2.1.1. Détermination de la profondeur d'eau efficace à la photodégradation

L'atténuation lumineuse par une colonne d'eau est caractérisée par le coefficient K_d qui représente la diminution de l'intensité du rayonnement lumineux par unité de longueur (Arts et al., 2000). Ce coefficient est calculé à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

$$K_d = - (\text{Ln} (E(z,\lambda)/E(0,\lambda)) / z) \quad (\text{Eq. 48})$$

avec E, intensité lumineuse à une hauteur z et à une longueur d'onde λ ; z, profondeur en m ; et K_d le coefficient d'atténuation lumineuse en m^{-1} .

Le coefficient d'atténuation lumineuse K_d dépend de l'absorption de l'eau, mais également de la composition physico-chimique de l'eau, notamment la concentration en MES, COD et chlorophylle a (Arts et al., 2000). Arts et al., (2000) ont démontré que le COD est le meilleur paramètre à suivre in situ pour prédire l'atténuation des UV. Aussi, les équations empiriques suivantes ont été proposées pour prédire $K_{d\text{UV-B}}$ et $K_{d\text{UV-A}}$ à partir de la concentration en COD :

$$K_{d\text{UV-B}} = 0,604 * \text{COD}^{1,287} \quad (\text{Eq. 49})$$

$$K_{d\text{UV-A}} = 0,428 * \text{COD}^{1,136} \quad (\text{Eq. 50})$$

avec K_d en (m^{-1}) et COD en mg.L^{-1}

A partir de l'équation 48, il est possible de déterminer la profondeur $z_{10\%}$. Cette profondeur correspond à la hauteur d'eau à laquelle seulement 10% du rayon incident est encore présent.

$$\rightarrow z_{10\%} = \frac{-\text{Ln}\left(\frac{0,1 \cdot E(0,\lambda)}{E(0,\lambda)}\right)}{K_d} \quad (\text{Eq. 51})$$

A partir des mesures réalisées avec le spectroradiomètre lors des campagnes de juillet et de mars 2015 sur la ZRV, nous avons déterminé l'évolution des $z_{10\%}$ au cours d'une journée d'hiver et d'une journée d'été (Figure 37).

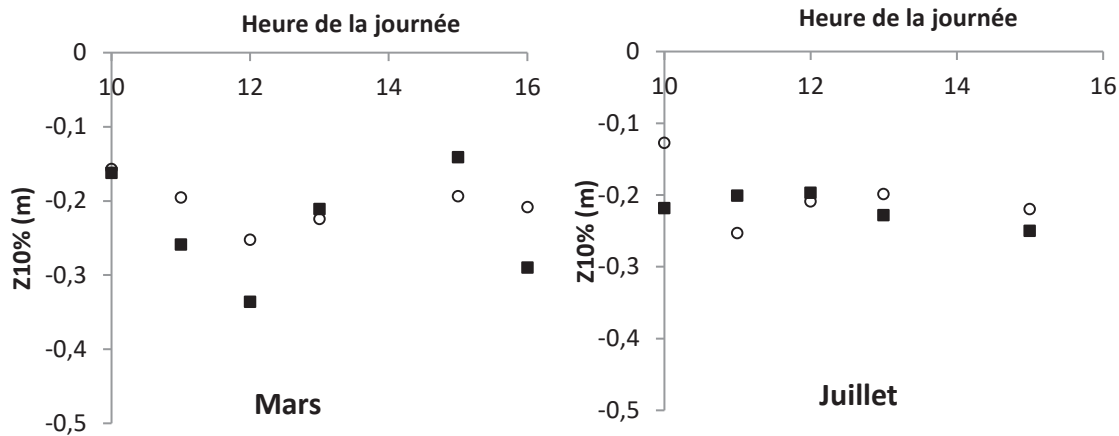


Figure 37 : Evolution de la profondeur à laquelle 90% de l'intensité lumineuse incidente est atténuée ($z_{10\%}$ en m) au cours d'une journée de la campagne de mars et de juillet 2015 pour les rayons UVA (carré noir), UVB (rond blanc).

Les rayons UV A et UV B sont les principaux initiateurs des mécanismes de photodégradation. En revanche, le spectre d'absorption des micropolluants organiques révèle une absorption des photons négligeable pour des longueurs d'ondes supérieures à 400 nm (rayonnement visible). C'est pourquoi l'évolution de la $z_{10\%}$ visible n'est pas présentée.

L'évolution des $z_{10\%UV}$ est faible entre 10h et 16h, avec des valeurs similaires pour les UVA et les UVB. Ainsi, lors de la campagne de mars, $z_{10\%UVBmoyenne} = 0,21 \pm 0,03$ m et $z_{10\%UVA moyenne} = 0,20 \pm 0,05$ m, pour une même journée. Pour la campagne de juillet, $z_{10\%UVBmoyenne} = 0,23 \pm 0,08$ m et $z_{10\%UVA moyenne} = 0,22 \pm 0,02$ m pour une même journée. Ces résultats montrent que les variations d'intensité lumineuse observées au cours de la journée n'influent pas sur les profondeurs $z_{10\%}$. De plus, il n'y a pas de différence entre les $z_{10\%}$ déterminées pour les deux campagnes. La plus forte intensité lumineuse observée au mois de juillet est compensée par une atténuation plus forte, due aux caractéristiques physico-chimiques de l'effluent (Cf. Tableau 21 et Tableau 22). Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau du bassin de la ZRV sont discutées plus en détails en annexe 11. En effet, la concentration en chlorophylle A était plus élevée durant la campagne de juillet, due à une plus forte abondance de phytoplancton. De plus l'aromaticité de la matière organique mesurée en juillet ($3,01 \text{ L.cm}^{-1}.\text{gC}^{-1}$) était plus élevée qu'en mars ($1,72 \text{ L.cm}^{-1}.\text{gC}^{-1}$), ce qui induit une plus grande absorption du rayonnement UV (Andreozzi et al., 2002). A titre d'exemple, Arts et al. (2000), ont démontré que le $K_{dUV-B} = 5,2 \text{ m}^{-1}$, $K_{dUV-A} = 2,2 \text{ m}^{-1}$ et $K_{dvisible} = 0,6 \text{ m}^{-1}$ pour un lac avec une concentration en COD égale à $7,9 \text{ mg.L}^{-1}$, très proche de celles mesurées dans le bassin de la ZRV présentées dans les Tableau 21 et Tableau 22. Ainsi pour ce lac, $z_{10\%UVB} = 0,17$ m et $z_{10\%UVA} = 0,41$. L'absorption des rayons UVB est très similaire dans le bassin de la ZRV en revanche l'atténuation des UVA est plus importante dans le bassin. Il est possible d'en déduire que les rayons

UVA sont plus sensibles à une atténuation par la présence de MES ou phytoplancton que les rayons UVB.

Nous avons également mesuré la variation de l'atténuation lumineuse sur une semaine de campagne. Les points de prélèvements étaient plus espacés pour la campagne du mois de juillet, il n'a donc pas été possible de réaliser assez de spectre lumineux avec le spectroradiomètre sur une semaine. Nous avons donc traité uniquement les résultats des mesures réalisées 4 jours d'affilé à midi, lors de la campagne de mars (*Figure 38*).

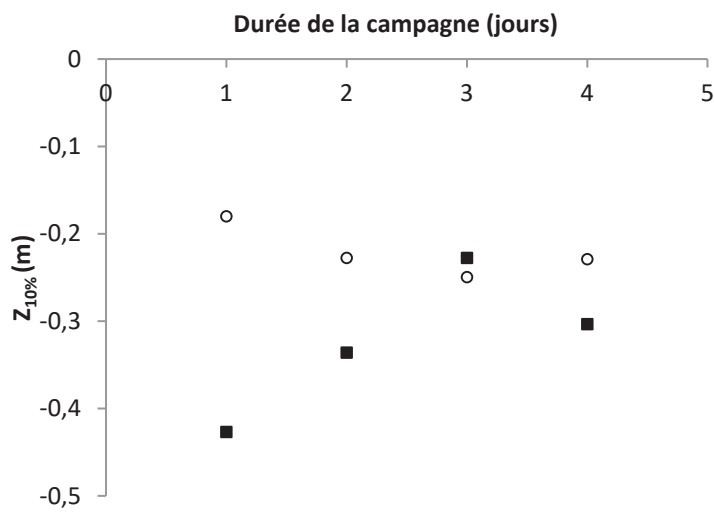


Figure 38 : Evolution des $z_{10\%}$ évaluées/estimées/calculées à midi au cours d'une semaine de la campagne de mars pour les rayons UVA (carré noir), UVB (rond blanc).

Lors de la semaine de campagne de mars, $z_{10\%} \text{ UVB}_{\text{moyenne}} = 0,22 \pm 0,03$ m et $z_{10\%} \text{ UVA}_{\text{moyenne}} = 0,32 \pm 0,08$ m. L'atténuation lumineuse dans le bassin de la ZRV est relativement stable tout au long de la semaine.

2.1.2. Influence du couvert végétal et de la turbidité

2.1.2.1. Couvert végétal

La hauteur d'eau efficace à la photodégradation est valable uniquement lorsque la surface du bassin n'est pas colonisée par des plantes aquatiques. Des lentilles d'eau se développent fréquemment durant l'été à la surface du bassin de la ZRV (*Figure 39*). Nous avons vérifié l'impact de la présence de ces lentilles d'eau sur la pénétration de la lumière dans la colonne d'eau. Pour cela, nous avons utilisé le spectroradiomètre afin de mesurer l'intensité lumineuse sur la gamme de longueur d'onde 280-500 nm, à quelques centimètres en dessous de la surface de l'eau, en présence et en absence de lentilles d'eau (*Figure 39*). On observe que dès les premiers centimètres de la colonne d'eau, les lentilles filtrent la

quasi-totalité des rayons UV. Les mécanismes de photodégradation sont donc fortement limités dans ces conditions.

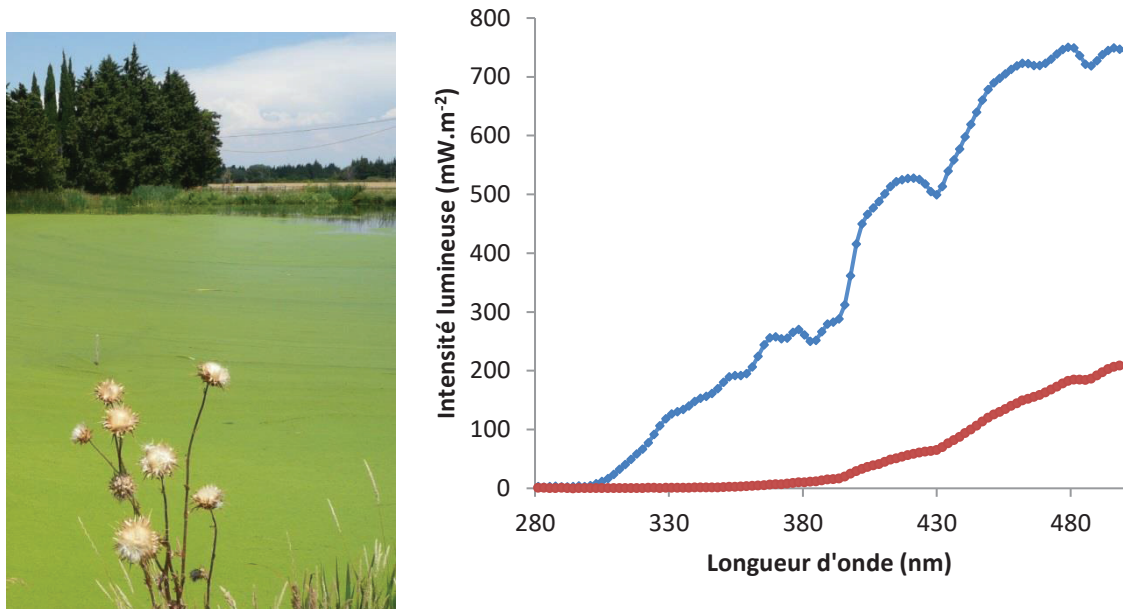


Figure 39 : Surface du bassin de la ZRV recouverte de lentilles d'eau durant le mois de juillet 2015 (photo Irstea) et Spectres lumineux mesurés sur la gamme de longueur d'onde de 280 à 500 nm en présence de lentilles d'eau (rouge) et en absence de lentilles (bleu)

C'est pourquoi nous avons mis en place une barrière flottante lors de nos expérimentations en juillet, afin d'empêcher la présence de lentilles sur une zone du bassin de 60 m² environ. Cette barrière est constituée de boudins flottants auxquels est suspendu un géosynthétique avec une maille fine (type écran visuel). La barrière était arrimée à des socles en bétons placés au fond du bassin. Lors de chaque passage sur le site lors de l'expérimentation de juillet, les quelques lentilles d'eau développées ont été enlevées de la zone à l'aide d'une époussette.



Figure 40 : Barrière flottante permettant d'isoler une zone du bassin afin de limiter la présence de lentilles d'eau – juillet 2015 (photo Irstea).

2.1.2.2. Influence de la turbidité (taux de MES)

Nous avons testé l'influence de la concentration en MES sur la pénétration de la lumière dans la colonne d'eau. Pour cela, de la boue issue de traitement secondaire a été diluée dans de l'eau potable pour obtenir des concentrations en MES de 0, 12, 24, 36, 48, 72 et 96 mg.L⁻¹ ; puis ces eaux chargées ont été transférées dans un réacteur de 1 m de profondeur. L'intensité lumineuse a été mesurée tous les 10 cm avec le spectroradiomètre afin de déterminer les $z_{10\%}$ (Cf. Figure 41).

L'évolution de la $z_{10\%}$ est similaire pour les rayons UVA et UVB, on observe une diminution proportionnelle à la concentration en MES jusqu'à 36 mg.L⁻¹. Au-delà de cette concentration, l'atténuation lumineuse est maximale et il n'y a plus de variation de $z_{10\%}$. La gamme de concentrations en MES rencontrée en sortie de traitement secondaire est plutôt inférieure à 10 mg.L⁻¹. La variation de $z_{10\%}$ est très importante entre 0 et 10 mg.L⁻¹ de MES, avec une diminution de $z_{10\% \text{ UVA}}$ de 5,3 m à 2,7 m de profondeur et une diminution de 3,4 à 2,4 m de profondeur pour $z_{10\% \text{ UVB}}$. La concentration en MES est donc un paramètre essentiel d'atténuation de la lumière, même s'il n'explique pas à lui seul les $z_{10\%}$ observés lors des campagnes expérimentales.

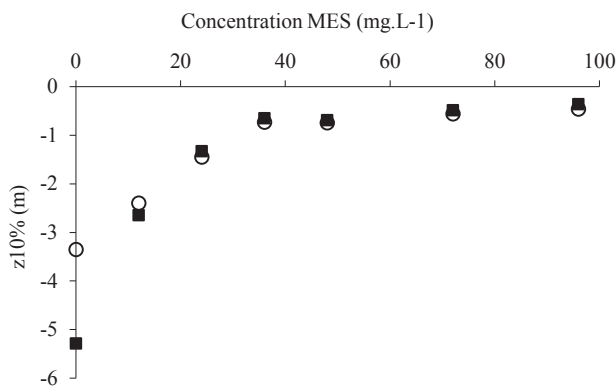


Figure 41 : Evolution des $z_{10\%}$ estimées dans un réacteur ($z=1 \text{ m}$) en présence de différentes concentrations en MES pour les rayons UVA (carré noir) et UVB (rond blanc.)

Tableau 21 : Composition physico-chimique de l'eau du bassin étudié au cours de la campagne de mars et de juillet 2015.

Paramètres	MES	HCO ₃ ⁻	DCO filtrée	COT	COD	SUVA (à 254 nm)	SUVA (à 280 nm)	Cl ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻	Azote Kjeldhal (NKJ)	P-PO ₄ ³⁻	Chlorophylle A	pH
Unités	[TSS] = mg/L	[HCO ₃ ⁻] = mg/L	[O ₂] = mg/L	[C] = mg/L	[C] = mg/L	[] = L/cm/g C	[] = L/cm/g C	[Cl ⁻] = mg/L	[N] = mg/L	[N] = mg/L	[N] = mg/L	[N] = mg/L	[P] = mg/L	[Chla] = µg/L	
LQ	2,0	30	20	0,20	0,20			1,0	0,02	0,02	0,45	1,0	0,03		
Juillet	3,3	375	<LQ	8,5	7,35	3,01	2,42	225	1,07	0,11	2,75	2,5	0,45	70,2	7,5
Mars	3,0	350	<LQ	8,7	7,90	1,72	1,46	168	2,50	0,12	8,05	2,8	<LQ	34,2	7,9

Paramètres	MES	HCO ₃ ⁻	DCO filtrée	COT	COD	SUVA (à 254 nm)	SUVA (à 280 nm)	Cl ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻	Azote Kjeldhal (NKJ)	P-PO ₄ ³⁻	Chlorophylle A	pH
Unités	[TSS] = mg/L	[HCO ₃ ⁻] = mg/L	[O ₂] = mg/L	[C] = mg/L	[C] = mg/L	[] = L/cm/g C	[] = L/cm/g C	[Cl ⁻] = mg/L	[N] = mg/L	[N] = mg/L	[N] = mg/L	[N] = mg/L	[P] = mg/L	[Chla] = µg/L	
LQ	2,0	30	20	0,2	0,2			1,0	0,02	0,02	0,45	1,0	0,03		
Ballon (Instant initial)	3	350	<LQ	8,7	7,9	1,72	1,46	168	2,50	0,12	8,05	2,8	<LQ	34,2	7,5
Ballon (72h exposition)	2,6	345	<LQ	7,7	6,4	2,46	2,04	170	2,35	0,13	8,05	3,5	<LQ	35,4	7,7
Ballon (168h exposition)	2,5	330	<LQ	8,1	6,9	2,50	2,02	164	1,85	0,11	7,70	2,8	<LQ	35,7	7,9

Tableau 22 : Composition physico-chimique de l'eau des ballons en quartz de 500 mL au cours de la campagne de mars 2015

2.2. Performances de photodégradation des micropolluants au sein d'un bassin de ZRV : approche expérimentale et numérique

La synthèse bibliographique présentée précédemment (Cf. chapitre 1, partie 1.2.2.) a mis en avant le peu d'études cinétiques réalisées en conditions réelles à partir d'eaux usées traitées, alors que la composition physico-chimique des eaux influence de façon notable les valeurs de temps de demi-vie de photodégradation des micropolluants. De plus, ces études cinétiques ont le plus souvent été réalisées dans des conditions d'exposition très éloignées des conditions naturelles (i.e., une seule longueur d'onde utilisée, intensité toujours élevée, pas de variation au cours du temps). Nous avons donc proposé une stratégie expérimentale pour évaluer les performances de photodégradation des micropolluants étudiés en conditions réelles, afin de déterminer le rôle de ce processus en traitement complémentaire de type bassin.

Nous avons réalisé un suivi cinétique à l'aide de photoréacteurs immergés à différentes profondeurs dans un bassin d'eau usée traitée (-10, -30 et -50 cm). Deux expérimentations ont été réalisées, en hiver (09-16 mars 2015) et en été (06-21 juillet 2015). Cette stratégie a été mise en place dans le but de répondre aux objectifs suivants :

- définir l'influence de la hauteur d'eau d'un bassin sur les performances de photodégradation ;
- déterminer les caractéristiques cinétiques de photodégradation (directe et « directe + indirecte ») pour une sélection de micropolluants au cours de deux périodes de l'année (hiver et été) pour évaluer l'influence de la saison ;
- confronter les résultats obtenus expérimentalement à des prévisions effectuées à partir d'un modèle simulant les processus de photodégradation, et évaluer la capacité du modèle à prédire les processus dans l'environnement.

Des constantes cinétiques ont été déterminées en été et en hiver aux différentes profondeurs pour 23 micropolluants ; ces résultats sont présentés dans l'article scientifique en anglais présenté ci-après

Mathon, B., Coquery, M., Miège, C., Vandycke, A., Choubert, J.-M. (in prep). Effects of depth water and seasonality on the photodegradation of micropollutants in sewage polishing treatment: experimental and numerical approach. Soumission prévue à Water Research.

Les résultats obtenus pour les 26 autres micropolluants analysés ont été écartés à cause de difficultés analytiques rencontrées sur une des séries d'échantillons (été, hiver, ou pour la profondeur de 10 cm). Ces résultats sont présentés séparément, dans la partie 3.2.3.2. Parmi ces 26 micropolluants, il y a 5 micropolluants dont aucun résultat n'a été exploitable (toujours < LQ) : ciprofloxacine, fluoxétine, mécoprop, nordiazépam et norfluoxétine.

Parmi les conclusions remarquables, nous avons mis en évidence une diminution importante des vitesses de photodégradation entre 10 cm et 30 cm de profondeur du bassin, correspondant à une forte atténuation des rayons UV. D'un point de vue opérationnel, en l'absence d'homogénéisation mécanique du bassin, la profondeur de bassin de 1 mètre semble excessive, puisqu'elle limite les performances d'élimination des micropolluants par photodégradation. En effet, l'épaisseur d'eau comprise entre -30 et -100 cm représente un volume non influencé par la photodégradation, contribuant à maintenir des concentrations importantes en sortie de bassin pour certains micropolluants.

Nous avons également mesuré une diminution significative de la photodégradation directe en hiver par rapport à l'été, due à une intensité lumineuse moins importante en hiver ; contrairement à la photolyse directe + indirecte pour laquelle aucune différence significative n'a été observée entre l'été et l'hiver. Sur le bassin étudié, la diminution de l'intensité lumineuse en hiver est compensée par une concentration en nitrates plus élevée qui favorise la formation des radicaux hydroxyles et augmente la part de dégradation de la voie indirecte.

A partir des données expérimentales, nous avons déterminé les temps de demi-vies de photodégradation directe + indirecte afin de classer les micropolluants en 3 groupes (rapide, intermédiaire et lent) selon leur photodégradabilité (Cf. chapitre 1, partie 1.2.2.). D'un point de vue opérationnel, les cinétiques de photodégradation des micropolluants peuvent être similaires tout au long de l'année à conditions que la concentration en nitrates soit suffisante ($> 6 \text{ mgN.L}^{-1}$) aux périodes de l'année où l'intensité et la durée d'ensoleillement sont limitées. Les expériences n'ont pas pu mettre en avant d'influence de la part des nitrites car la concentration était très faible et similaire lors des deux campagnes.

Ensuite, nous avons développé un modèle à partir d'équations issues de la littérature afin de simuler les processus de photodégradation dans les eaux traitées d'un bassin exposé à la lumière solaire. Les concentrations en micropolluants simulées ont été comparées aux concentrations mesurées en photoréacteurs in situ : le modèle apparaît être fiable pour prédire la photodégradation directe et indirecte. Toutefois, le modèle a tendance à surestimer la photodégradation indirecte et, en particulier, la part de photodégradation associée aux radicaux hydroxyles. C'est pourquoi des calages ont été testés afin d'appréhender au mieux la consommation des radicaux hydroxyles par les espèces chimiques présentes dans le bassin de la ZRV. L'ensemble de la méthodologie employée pour mettre en place ce modèle est décrite en annexe 12.

Afin d'améliorer le modèle, nous proposons d'orienter les futurs travaux vers une meilleure prédiction de la consommation en radicaux hydroxyles à partir de la composition chimique de l'effluent. Les perspectives de ce travail consistent à modéliser la photodégradation des micropolluants à l'échelle du

bassin vraie grandeur. Enfin, des investigations sur les molécules générées lors de la photodégradation permettraient également d'améliorer le modèle élaboré.

Effects of water depth and seasonality on the photodegradation of micropollutants in sewage polishing treatment: an experimental and numerical approach

Mathon, B., Coquery, M., Miège, C., Vandycke, A., Choubert, J.-M.*

Irstea, UR MALY, 5 rue de la Doua - BP 32108, 69616 Villeurbanne, France

*Corresponding author, jean-marc.choubert@irstea.fr

Abstract: We have demonstrated a significant increase in half-life of between 10 cm and 30 cm deep basin, corresponding to a high attenuation of UV rays. From an operational point of view, in the absence of mechanical homogenization of the basin, depth of 1 meter basin seems excessive, since it limits the removal performance of micropollutants by photodegradation. Indeed, the water depth of between 30 and 100 cm represents a volume not influenced by photodegradation, helping to maintain high concentrations of basin outlet for some micropollutants.

We measured a significant increase of the half-life of direct photodegradation in winter than in the summer due to a lower light intensity in winter; unlike the direct + indirect photodegradation for which no significant differences were observed between summer and winter. On the basin studied, the decrease in light intensity in winter is compensated by a higher nitrate concentration which promotes the formation of hydroxyl radicals and increases the share of degradation of the indirect route.

From the experimental data, we determined the half-life of indirect + direct photodegradation to classify micropollutants into 3 groups (fast, medium and slow) according to their photodegradability. From an operational perspective, the kinetics of photodegradation of micropollutants can be similar throughout the year provided that the nitrate concentration is sufficient ($> 6 \text{ mgN.L}^{-1}$) periods of the year when the intensity and duration of sunshine is limited. The experiments have not been able to highlight the influence from nitrites because the concentration was similar in the two campaigns.

Next, we developed a model from equation from the literature to simulate the photodegradation process in the treated water of a pool exposed to sunlight. The concentrations of simulated micropollutants were compared to concentrations measured in situ photoreactors: the model appears to be reliable to predict the direct and indirect photodegradation. However, the model tends to overestimate indirect photodegradation and, in particular, from photodegradation associated with hydroxyl radicals. Therefore calibrations were tested in order to better understand the consumption of hydroxyl radicals by the chemical species in the basin of the ZRV.

Keywords: Modelling, direct photodegradation, indirect photodegradation, wastewater

2.2.1 Introduction

Wastewater treatment plants (WWTPs) partially eliminate micropollutants present in domestic and industrial discharges. But they usually still release significant concentrations of several micropollutants due to their poor biodegradation in secondary treatments, their low sorption onto sludge and/or their high levels in raw influents. Pesticides and Pharmaceuticals active compounds (PhACs) are of particular concern, since many of these substances are poorly biodegradable and hydrophilic. For instance, several of these substances persist in secondary wastewater effluents at concentrations in the range of $0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$ up to $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, such as some pesticides (e.g. diuron, glyphosate) and various PhACs (e.g. sulfamethoxazol, roxithromycin, carbamazepine, propranolol, atenolol, sotalol, paracetamol, ketoprofen, diclofenac, ibuprofen, carbamazepine) (Ternes et al., 2004; Miège et al., 2009; Gabet-Giraud et al., 2010; Martin Ruel et al., 2010; Falas et al., 2012).

Many advanced processes have been designed in recent years, but, for economic reasons, very few are viably adaptable to WWTPs below 50,000 population equivalents (PE), meaning that alternative solutions still need to be developed. Alternatively, soil-based constructed wetlands are built at the outlet of WWTPs and are in strong development in the world, especially in France. Photodegradation by sunlight is expected to be one of the major degradation process in such systems (Schuehmacher et al., 2013; Zhang et al., 2014). A review has shown that many pharmaceuticals could be directly oxidized by absorption of UV-B contained in sunlight in lab scale and real scale (Fatta-Kassinos et al., 2011). Additionally, the presence of photosensitizers (e.g., nitrate, dissolved organic matter) generates reactive transients (e.g. radicals OH^{\bullet} and $\text{CO}_3^{\bullet-}$ and the triple states $^3\text{CDOM}^*$) that oxidize organic compounds (eg, nitrobenzene) (Zepp, 1988). Phototransformation mechanisms depend on the structure of the molecule (i.e., absorption spectrum and quantum yield) and on environmental conditions (Boule et al., 2005). The physico-chemical composition of the water strongly influences the efficiency of the direct and indirect photolysis, particularly in secondary WWTP effluents, by disrupting the light penetration in the water column or by supporting the production of reactive transient species (Hoigné, 1990; Vione et al., 2010). In fact, natural waters and wastewaters contain many species consuming hydroxyl radicals (carbonates, bromides, nitrites, MOD, etc.) (Zafiriou et al., 1984). It has been observed, in laboratory conditions, that some micropollutants are degraded more rapidly in natural water than in pure water (Yang et al., 2014). Thus, a change in the physico-chemical quality of the will modify the rates constants of direct and indirect photochemical processes and, therefore, the elimination of micropollutants. Although some rate constants for the photodegradation of micropollutants have been extensively reported (Mathon et al., 2016), there are very few studies in the literature dealing with photodegradation in secondary treated effluents, in full-scale conditions.

The DOM is composed of many chromophore groups, it can absorb sunlight and becomes in excited triplet states that act as strong oxidants according to their structures (Canonica et al., 2008; Zheng et al., 2012.). $\text{OH}\cdot$ radicals can be generated from the DOM but the greatest amount of $\text{OH}\cdot$ radicals comes from photolysis reactions of nitrate ions NO_3^- (Hermann, 2007). The reaction of the carbonate ions (CO_3^{2-}) and bicarbonates (HCO_3^-) with hydroxyl radicals results in the formation of carbonate radical ($\text{CO}_3^{\cdot-}$). This radical reacts more slowly than the hydroxyl radical on the aromatic organic molecules, but is more selective (Huang and Mabury, 2000). Moreover $\text{CO}_3^{\cdot-}$ concentrations in surface water were estimated much higher than the concentrations of $\text{OH}\cdot$ under identical conditions (Sulzberger et al., 1997). Thus oxidation of compounds by $\text{CO}_3^{\cdot-}$ may be more important than the oxidation by $\text{OH}\cdot$ to certain compounds.

Determining the role of direct and indirect photodegradation of micropollutants in secondary effluents is therefore a key issue to design soil-based constructed wetlands or other UV-tertiary treatment processes. In this aim, we developed an original experimental procedure to assess the influence of water depth and season on natural photodegradation, and measure the kinetic rates for a selection of micropollutants frequently encountered in secondary effluents. Then, we implemented and calibrated a model, using our experimental data, to predict the photodegradation of selected micropollutants present in secondary effluents.

2.2.2. Materials and methods

2.2.2.1. Selection of the micropollutants

We selected a list of 23 micropollutants based on the following criteria:

- the micropollutants for which quantification frequency was higher than 70% in secondary effluents (Miège et al., 2009; Martin Ruel et al., 2010; ECHIBIOTEB project, 2015) These micropollutants can be considered as refractory to secondary treatment because they are poorly biodegradable and poorly adsorbable; or they are still present in the effluent because the input concentrations of WWTP are high.
- we considered the potential ecotoxicological impact of these micropollutants;
- the micropollutants could be analyzed in our laboratory by a current method available with liquid chromatography with tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) and with limit of quantification sufficiently low compared to the concentration ranges encountered in secondary effluents. The selection was made in order to use the observations put forward in this paper and compare them with future works.

Finally, 18 PhACs and 5 pesticides were selected as detailed in Table 23. They cover a large range of physical and chemical properties (i.e. molecular weight, solubility, pKa, log Kow) and are characterized by various functional groups and chemical bonds (Table 23). They also have a low range of wavelengths for maximum light absorbance (λ_{max}), from 228 nm for sotalol up to 289 nm for propranolol, and a wide range of quantum yield (Φ), from $2 \cdot 10^{-6}$ for carbamazepine up to 0.18 for diclofenac (Carlos et al., 2012; Poiger et al., 2001).

Table 23 : Physical and chemical properties of the 23 targeted micropollutants.

Micropollutant	Molecular weight (g.mol ⁻¹)	Chemical formula	Family	Amax (nm)	Log Kow	Water solubility (25°C) (mg.L ⁻¹)	pKa
Clarithromycin	747.95	C38H69NO13	Antibiotics	285	3.16	0.33	8.99
Clindamycin	424.98	C18H33ClN2O5S	Antibiotics	-	2.16	30.6	-
Erythromycin	733.93	C37H67NO13	Antibiotics	285	3.06	2.0.10 ³	8.88
Metronidazole	171.15	C6H9N3O3	Antibiotics	-	-0.02	9.5.10 ³	2.38
Sulfamethoxazole	253.29	C10H11N3O3S	Antibiotics	-	0.89	610	-
Trimethoprim	290.32	C14H18N4O3	Antibiotics	-	0.91	400	6.6
Cyclophosphamide	261.09	C7H15Cl2N2O2P	Anticancer	-	0.63	1-5.10 ⁴	-
Carbamazepine	236.26	C15H12N2O	Anti-depressants	285	2.45	17.7	-
Diazepam	284.74	C16H13ClN2O	Anti-depressants	285	2.82	50	3.4
Diclofenac	296.15	C14H11Cl2NO2	Anti-inflammatories	276	4.51	2.37	4.15
Ketoprofen	254.28	C16H14O3	Anti-inflammatories	-	3.12	51	4.45
Theophylline	180.16	C7H8N4O2	Anti-inflammatories	-	-0.02	7.36.10 ³	8.81
Acetubutolol	336.42	C18H28N2O4	Beta blockers	320	1.71	259	9.4
Atenolol	266.34	C14H22N2O3	Beta blockers	274	0.16	1.33.10 ⁴	9.6
Metoprolol	267.36	C15H25NO3	Beta blockers	274	1.88	1.69.10 ⁴	-
Propranolol	259.34	C16H21NO2	Beta blockers	289	3.48	61.7	9.42
Sotalol	272.36	C12H20N2O3S	Beta blockers	228	0.24	5.51.10 ³	-
Fenofibric acid	318.75	C17H15ClO4	Metabolites	-	4	9	-
Atrazine	215.68	C8H14ClN5	Pesticides	-	2.61	34.7	-
Dimethoate	229.26	C5H12NO3PS2	Pesticides	-	0.78	2.5.10 ⁴	-
Diuron	233.09	C9H10Cl2N2O	Pesticides	250	2.68	49	13.55
Isoproturon	206.28	C12H18N2O	Pesticides	245	2.87	70	-
Simazine	201.66	C7H12ClN5	Pesticides	265	2.18	6.2	1.62

*- Indicates no information available

2.2.2.2. *Experimental procedures*

The proposed experimental strategy was designed to achieve a kinetic monitoring of micropollutants using photoreactors immersed at different water depths during 7 and 15 days. A summary diagram of the experimental design is given in Figure 42.

Quartz flasks (500 mL) were used as photoreactors to limit the attenuation of ultraviolet rays. They were immersed in a basin of soil-based constructed wetlands of 3575 m² and 1 m depth receiving secondary effluent released by an activated sludge plant removing nitrogen and phosphorus. The site is located in Marguerittes (France) at the geographical coordinates 43.85 ° N, 4.45 ° E. Two contrasted exposure periods were investigated: March 9 - 16, 2015 (maximum light intensity of 930 W.m⁻²) and July 6 - 21, 2015 (maximum light intensity of 1125 W.m⁻² in summer).

Before use, the photoreactors were washed with an alkaline detergent, and then rinsed with deionized water. Then, the quartz flasks were rinsed several times either with demineralized water or with secondary effluent according to their use during the experimentation in soil-based constructed wetlands.

The photoreactors were filled with two types of water: demineralized water to study the direct phototransformation (alone) or wastewater collected in the basin of soil-based constructed wetlands to study the fate of micropollutants induced by direct and indirect photodegradation. Wastewater was collected using a peristaltic pump (Masterflex, 2 L/min) and transferred in a 34 L glass container; then, 500 mL were distributed into each photoreactor.

At the onset of the experiment, each photoreactor was spiked with a solution containing a micropollutants cocktail solvent-free to achieve individual concentrations of 10 µg.L⁻¹. After the spiking, 2 photoreactors are taken to determine the initial concentration of micropollutants (demineralized + soil-based constructed wetlands water). Pairs of photoreactors (demineralized water and soil-based constructed wetlands wastewater) were placed on 5 wood frames and immersed at three water depths (10, 30 and 50 cm). Control photoreactors covered with aluminum foil were also immersed at 10 cm depth in order to verify the absence of variation in concentrations due to other processes (eg. hydrolysis, biodegradation, adsorption), and that the observed degradation of micropollutants in photoreactors was due to photodegradation only. One wood frame was removed after each given exposure time at 47, 71, 213, 238 and 358 h. Thus, a total of 32 flasks was immersed for each experiment, 2 control flasks (demineralized + water of soil-based constructed wetlands), 15 flasks of wastewater and 15 flasks of demineralized water.

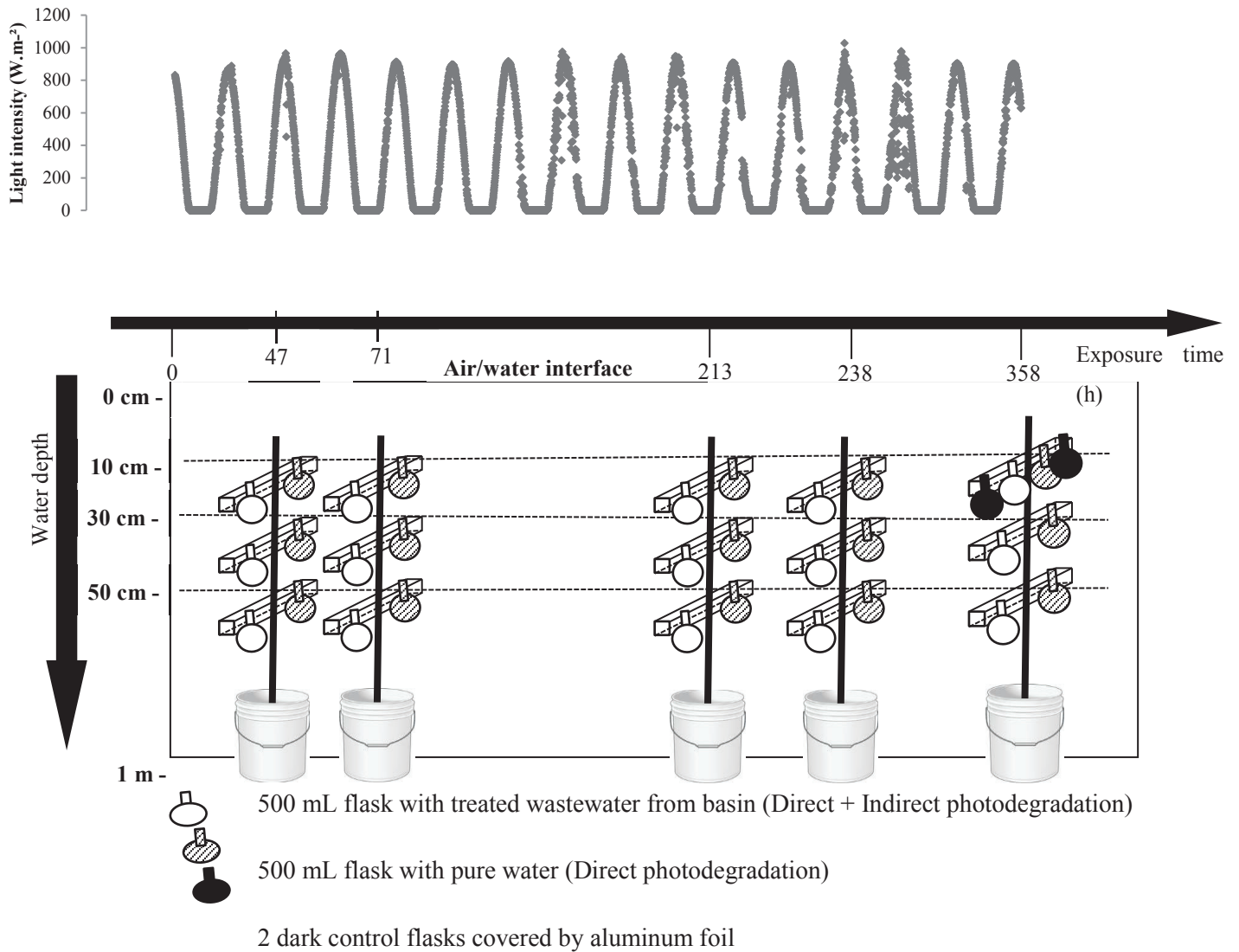


Figure 42 : Experimental strategy to study the photodegradation of organic micropollutants in secondary effluents under natural conditions (July campaign 2015). Above the graph is represented the monitoring of light intensity carried out by the pyranometer during the summer campaign.

Then, the content of each photoreactor was transferred into amber glass bottles to avoid any penetration of UV rays. The bottles were placed at 4°C and carried to the laboratory within 12 h. When removing photoreactors, a spot sample was collected in the basin to measure physico-chemical parameters: total suspended solids (TSS), HCO_3^- , chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC), specific ultraviolet absorbance at 254 nm (SUVA_{254}), Cl^- , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , Kjeldhal nitrogen (TKN), PO_4^{3-} , chlorophyll A, pH, temperature. The physico-chemical composition of the water in photoreactors is presented in Table 24.

Table 24 : Physico-chemical composition of water used in photoreactors for winter and summer campaigns

Parameters	Total Suspended solids (TSS)	HCO ₃ ⁻	COD filtered	TOC	DOC	SUVA (at 254 nm)	SUVA (at 280 nm)	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Kjeldhal nitrogen (TKN)	PO ₄ ³⁻	Chlorophyll A	pH
Units	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mgC/L	mgC/L	L/cm ² /g C	L/cm ² /g C	mg/L	mgN/L	mgN/L	mgN/L	mgN/L	mgP/L	µg/L	-
LQ	2	30	20	0.20	0.20			1.0	0.02	0.02	0.45	1.0	0.03		
Summer (07/21/16)	3	375	<LQ	8.45	7.35	3.01	2.42	225	1.07	0.11	2.8	2.5	0.45	70.1	7.46
Winter (03/16/16)	3	350	<LQ	8.65	7.90	1.72	1.46	168	2.50	0.12	8.0	2.8	<LQ	34.2	7.96
Method	NF EN 872	NF EN ISO 9963-1	NF T 90-101	NF EN 1484	NF EN 1484			EN ISO 10304-1	NF EN ISO 14911	EN ISO 10304-1	EN ISO 10304-1	NF EN 25663	ISO 10304-1	method by colorimetry	

The determination of the actual light intensity was carried out using two devices every day during both campaigns. An automated pyranometer provided the overall intensity per unit area ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) of the radiation (300-2800 nm) reaching the water surface. Its automated operation allowed accessing the variation of incident light every 5 minutes during all the exposure time, indicating the changing weather conditions during our experiments. Besides, a spectroradiometer provided the light intensity (photons flux per unit area) per wavelength in the range 280-500 nm. . The measurement was performed just above and below the water surface. The spectroradiometer was immersed manually, tilted by about 45° to receive the photon flux optimally, at different time of the day (10:00 am, 11:00 am, 12:00 am, 1:00 pm, 3:00 pm and 4:00 pm) and at various depths (every 5 cm down to 75 cm depth).

2.2.2.3. Analytical methods

The analysis of the 23 micropollutants was performed by liquid chromatography coupled with API 4000 –AB Sciex tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The separation was performed on an ACQUITY UPLC HSS-T3 column (C18, 100×2.1 mm, $1.7 \mu\text{m}$) after direct injection of an aliquot of $50 \mu\text{L}$ of each sample at a flow rate of $0.3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The raw data acquired were processed quantitatively for micropollutants using TargetLynx for MassLynx 4.1 software (Waters Corp., Milford, USA). This validated analytical technique gave robust micropollutant concentrations, with low limits of quantification ($0.1\text{--}0.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).

1.3. Calculation of kinetic parameters

The kinetic rate constants (k) were calculated from the experimental micropollutant concentrations according to the pseudo-first order equation 52, then the half-life ($t_{1/2}$) are calculated from the kinetic rate constants according to equation 9:

$$[MP]_t = [MP]_0 \cdot e^{-(k \cdot t) \cdot f} \quad (52)$$

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right) \quad (9)$$

where $[MP]_t$ is the micropollutant concentration measured in the dissolved phase at instant t , $[MP]_0$ is the initial micropollutant concentration, k is the kinetic rate constant, f is a constant that characterizes the day/night cycle (equal to 0 for night ; and equal to 1 between 7:00 and 6:00 p.m. in summer and between 8:00 and 5:00 p.m. for winter), and $t_{1/2}$ is the half-life of the micropollutant exposed to photodegradation in our experimental conditions.

When the concentration of a micropollutant was below the limit of quantification after the first sampling ($t= 47 \text{ h}$), we determined a minimal estimate of k by taking the value of the limit of quantification to be

equal to the final concentration. Also, if the variation between initial and final concentration are greater than 20 % for a given micropollutant in the dark control samples, we took into account this degradation in samples exposed to sunlight by subtracting the micropollutant mass eliminated in the control photoreactor.

2.2.2.4. *Statistical analyses*

The calculated half-life data for the 23 micropollutants for winter and summer and for the three water depths did not follow a normal distribution. So the software R was used to establish paired non-parametric Wilcoxon test. These tests allowed measuring the probability (p) that the evolution of half-life with season and water depth occurred by chance using an alpha value of 0.05. We have also used the Kolmogorov-Smirnov (KS) test to compare our experimental data and numerical data generated by the model. This KS-test is a non-parametric test that measures the probability that a chosen univariate dataset is drawn from the same parent population as a continuous model (the one-sample KS-test).

2.2.2.5. *Modeling the phototransformation of micropollutants*

We designed a model to calculate the half-life and the removal efficiency of micropollutants eliminated by direct and indirect photodegradation according to the physico-chemical composition of the wastewater effluent and the photon flux at the surface of the basin (Figure 43). No model about photodegradation of micropollutants in wastewater has been found in the literature. In this aim, we combined several equations previously published in the context of surface water which appears to be the closest of wastewater. (Zep and Cline, 1977; Vione et al., 2009a; Vione et al., 2009b; Deneer et al., 2010; Minella et al., 2011; Sur et al., 2012; De Laurentiis et al., 2013; Jasper and Sedlak, 2013; Minella et al., 2013; Fabbri et al., 2015). In brief, we used the spectral photon flux density of sunlight measured (at the surface and at different depths of the basin). First, the removal rate by direct photolysis (R_{dir}) was determined given the quantum yield (Φ) and the molar extinction coefficient (ϵ). The physico-chemical composition of water was used as an entry to the model to estimate the steady-state concentrations of OH^\bullet , $CO_3^{\bullet-}$ and ${}^3CDOM^*$, and the kinetic rate constants of micropollutants with these species (R_{OH^\bullet} , $R_{CO_3^{\bullet-}}$ and $R_{{}^3CDOM^*}$) were calculated using second order reaction rate constants with OH^\bullet , $CO_3^{\bullet-}$ and ${}^3CDOM^*$ for indirect photolysis (k_{OH^\bullet} , k_{p,CO_3} and $k_{p,CDOM}$ respectively; Table 26). Finally, the total kinetic rate (R_{tot}) was calculated by adding up the kinetic rates of the 4 individual reactions (Cf. Figure 43). All the equations of the model are given in Annexe 12.

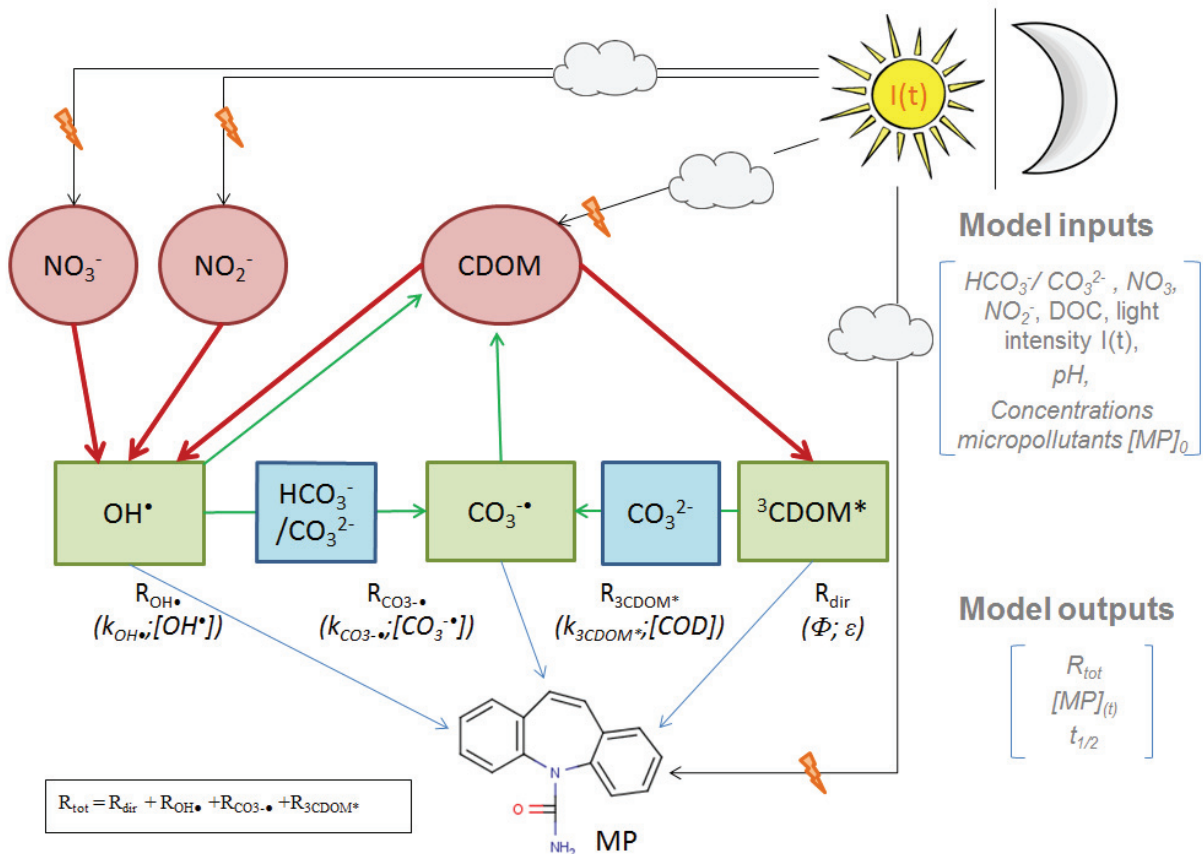


Figure 43 : Schematic representation describing the modeling of the elimination of a micropollutant by direct and indirect photodegradation. The orange lightning is the direct action of UV. Red arrows represent the formation of species causing indirect photolysis, green arrows represent the uptake of these species by chemical compounds in wastewater, and blue arrows represent the direct reaction of these species with the micropollutant. R_{dir} , removal rate by direct photolysis; R_{OH^\bullet} , removal rate by hydroxyl radicals; $R_{\text{CO}_3^{\bullet-}}$, removal rate by carbonates radicals; R_{CDOM^*} : removal rate by triplet excited states of CDOM.

The light intensity entered in the model took into account the day/night cycle (11 h and 9 h of daylight in summer/winter respectively) and also the cloudy weather periods using the monitoring carried out continuously with the pyranometer during both experiments.

To define light intensity as an entry to the model, the first step was to consider the day / night cycle. We considered that when light intensity was below 10% of the maximum intensity observed during the day, no photodegradation could take place (Figure 42). In the end, a sunny day in the winter campaign began at 8 am and ended at 5 pm (9 h of sunshine); and a sunny day during the summer campaign began at 7 am and ended at 6 pm (11 h of sunshine). The light intensity was measured with a spectroradiometer at a depth of 10 cm. As manual measurements could not be carried out every hour, we included a coefficient to estimate the light intensity for the missing hours. This coefficient was determined from pyranometer monitoring which provided the light intensity every 5 minutes. So we selected a

measurement carried out at noon and at a depth of 10 cm with the spectroradiometer. Then we estimated all the measurement at 10 cm for the missing hours with the variations observed with pyranometer.

2.2.3. Results and discussion

2.2.3.1. Comparison of photodegradation half-life ($t_{1/2}$) in summer and winter

We calculated the half-life for the 23 micropollutants exposed in photoreactors in the basin in summer and winter (**Table 25**). We studied only the half-life measured at 10 cm because that is the depth considered to be effective for photodegradation

On the whole for all studied micropollutants, direct photodegradation in winter was significantly ($\alpha < 0.05$; p-value=0.00473 in Wilcoxon test) less effective compared to direct photodegradation in summer (2.5 times lower in average). This can be explained by differences in incident light intensity observed during the two seasons as maximum measured intensity in winter was 930 W.m⁻² against 1125 W.m⁻² in summer.

However, there was no significant difference ($\alpha < 0.05$; p-value=0.1578 in Wilcoxon test) for the direct + indirect photodegradation between the two seasons. In fact, nitrate concentration was high in winter (8 mg-N.L⁻¹ in winter against 2.8 mg-N.L⁻¹ in summer, Table 24), which promoted the formation of hydroxyl radicals. The greater presence of hydroxyl radicals increased indirect photodegradation and offset the lower light intensity observed in winter. A previous study showed that a 10-fold increase of nitrate concentrations resulted in a decrease of the half-life of diuron by a factor of 5 (Shankar *et al.*, 2008). Similar observations were reported in the literature for propranolol with a half-life of 144 h in winter and only 24 h in summer (Andreozzi *et al.*, 2003).

To evaluate the efficiency of photodegradation on the elimination of the targeted micropollutants we proposed a classification based on the half-life times obtained by direct + indirect photodegradation (Mathon *et al.*, 2016). Three groups were established: the 1st group "fast-photodegradable" for micropollutants with a half-life of less than 1 sunny day, the 2nd group "medium-photodegradable" when half-life time is between 1 sunny day and one residence time of the basin (7 days of sunshine in our case); and the 3rd group "slow-photodegradable" when the half-life is greater than the residence time of the basin. This classification was used to evaluate the behavior of the 23 micropollutants studied during the summer and winter campaigns (Table 25).

For both summer and winter campaigns, 4 micropollutants were classified as "fast-photodegradable" (ketoprofen, fenofibric acid, metronidazole, diclofenac), 4 micropollutants were classified as "medium-photodegradable" (sulfamethoxazole, acebutolol, isotroturon, theophylline) and 6 micropollutants were classified as "slow-photodegradable" (diuron, cyclophosphamide, diazepam, simazine, atrazine and

dimethoate). But classification differed slightly depending on the campaign for 9 micropollutants, with more effective photodegradation in summer for 7 compounds that are mostly degraded by the direct pathway: propranolol which shifted from “medium-photodegradable” to “fast-photodegradable”; and erythromycin, clindamycin, sotalol, metoprolol, atenolol and clarithromycin which shifted from "slow-photodegradable" to "medium-photodegradable". In contrast, for trimethoprim and carbamazepine, we observed a decrease in photodegradation during the summer campaign from the "medium-photodegradable" to "slow-photodegradable" group. For these molecules, indirect photodegradation was predominant in winter because there was a greater amount of nitrates than in summer.

Among these 23 micropollutants, 9 were previously classified in the literature. The classification was the same during the winter campaign for 6 micropollutants: diclofenac, propranolol, diuron, simazine, metoprolol, atenolol. For isoproturon and diazepam, the classification performed in this study underestimated the efficiency of photodegradation referenced in the literature; it is the opposite for carbamazepine. For the summer campaign, only 4 micropollutants have a similar classification to that of literature: diclofenac, carbamazepine, diuron and simazine. But for isoproturon and diazepam, the classification performed in this study underestimated the efficiency of photodegradation referenced in the literature; it is the opposite for propranolol, sotalol and metoprolol.

This observation has shown that it is difficult to conclude on overall efficiency of photodegradation of a micropollutant available all the year; it will necessarily depend on exposure conditions (light intensity, presence of nitrates, etc...).

In order to confirm the predominant photodegradation pathways observed experimentally for each micropollutant, we applied an adapted model that enabled to simulate photodegradation of micropollutants as a function of incident light and wastewater quality.

Table 25 : Classification of the 23 micropollutants according to their experimental half-lives (t_{1/2}) after “direct” and “indirect + direct” photodegradation at 10 cm during the winter and summer campaigns and comparison with literature data (laboratory) (Mathon et al., 2016).

Micropollutant	Winter				Summer			
	Direct (Half-life in h)	Indirect + direct (Half-life in h)	Classification for this study	Previous classification (Mathon et al., 2016)	Direct (Half-life in h)	Indirect + direct (Half-life in h)	Classification for this study	Previous classification (Mathon et al., 2016)
Ketoprofen	0.7	0.7	++	na	1.4	1.5	++	na
Fenofibric acid	0.7	1.0	++	na	2.5	3.1	++	na
Metronidazole	4.8	6.0	++	na	2.8	3.2	++	na
Diclofenac	4.3	3.4	++	++	2.8	3.3	++	++
Propranolol	90.0	32.4	+	+	25.1	7.4	++	+
Sulfamethoxazole	31.7	37.3	+	na	15.6	45.1	+	na
Acebutolol	123	62.4	+	na	73.7	23.8	+	na
Isoproturon	277	41.3	+	++	105	47.2	+	++
Theophylline	154	57.8	+	na	126	66.0	+	na
Trimethoprim	135	61.9	+	na	84.5	87.7	-	na
Carbamazepine	115	47.5	+	-	95.0	80.6	-	-
Erythromycin	19.7	102	-	na	37.7	31.9	+	na
Dituron	495	93.7	-	-	120	105	-	-
Cyclophosphamide	112	110	-	na	83.5	88.9	-	na
Diazepam	433	151	-	+	116	142	-	+
Clindamycin	182	158	-	na	88.9	31.9	+	na
Simazine	117	173	-	-	131	224	-	-
Sotalol	30.0	80.7	-	na	85.6	32.4	+	na
Metoprolol	245	239	-	-	84.5	20.9	+	-
Atenolol	22.1	277	-	-	92.4	57.8	+	-
Atrazine	289	385	-	na	151	330	-	na
Dimethoate	990	495	-	na	95.0	187	-	na
Clarithromycin	105	94.7	-	na	73.7	36.7	+	na

(++) half-life less than 1 sunny days (< 9 h for winter and 11 h for summer); (+) half-life between 1 and 7 sunny days (9 h – 63 h for winter and 11 h – 77 h for summer); (-) half-life greater than 7 sunny days (> 63 h for winter and 77 h for summer); na: no information available.

2.2.3.2. *Influence of water depth on half-life*

The measurements of photon flux performed above and below the water surface of the basin with the spectroradiometer showed sunlight attenuation with depth. UV-B (280-315 nm) and UV-A (315-400 nm) were strongly attenuated, with 90% of attenuation after respectively an average of 22 cm and 23 cm water depth in summer and an average of 31 and 29 cm in winter. In comparison, the attenuation of visible radiation (400-500 nm) was less important, with 90% attenuation beyond an average of 41 cm water depth in summer and an average of 62 cm in winter. Previous works have suggested that suspended solids (Linden and Darby, 1998), DOM (Vasseur et al., 2003) and phytoplankton (Laurion et al., 2000), contributed mainly to this attenuation.

The attenuation of UV-B and UV-A is very important in the first 20 centimeters, so we can ask if photodegradation of micropollutants is possible with greater depths? As an illustration, we show three examples with different photodegradability: Diclofenac which was classified as “fast-photodegradable”, propranolol as “medium-photodegradable” and diuron as “slow-photodegradable” (Mathon et al., 2016).

Figure 44 shows the different $\ln(MP_t/MP_0)$ used in equation 52 and obtained for 3 micropollutants at 10, 30 and 50 cm during the winter campaign. For diclofenac, $\ln(MP_t/MP_0)$ varied between 0 and -6.9 for 10 cm depth and between 0 and -0.9 for 30 and 50 cm. For propranolol, $\ln(MP_t/MP_0)$ varied between 0 and -1.54 for 10 cm depth, between 0 and -0.35 for 30 cm and between 0 and 0.14 for 50 cm. For diuron, $\ln(MP_t/MP_0)$ varied between 0 and -0.48 for 10 cm depth, between 0 and -0.23 for 30 cm and between 0 and 0.20 for 50 cm.

The same observation was made for all micropollutant in the 3 groups (Cf. annexe 13 et 14), the maximum elimination of micropollutant was observed at 10 cm depth and a lower elimination was observed at 30 cm and 50 cm.

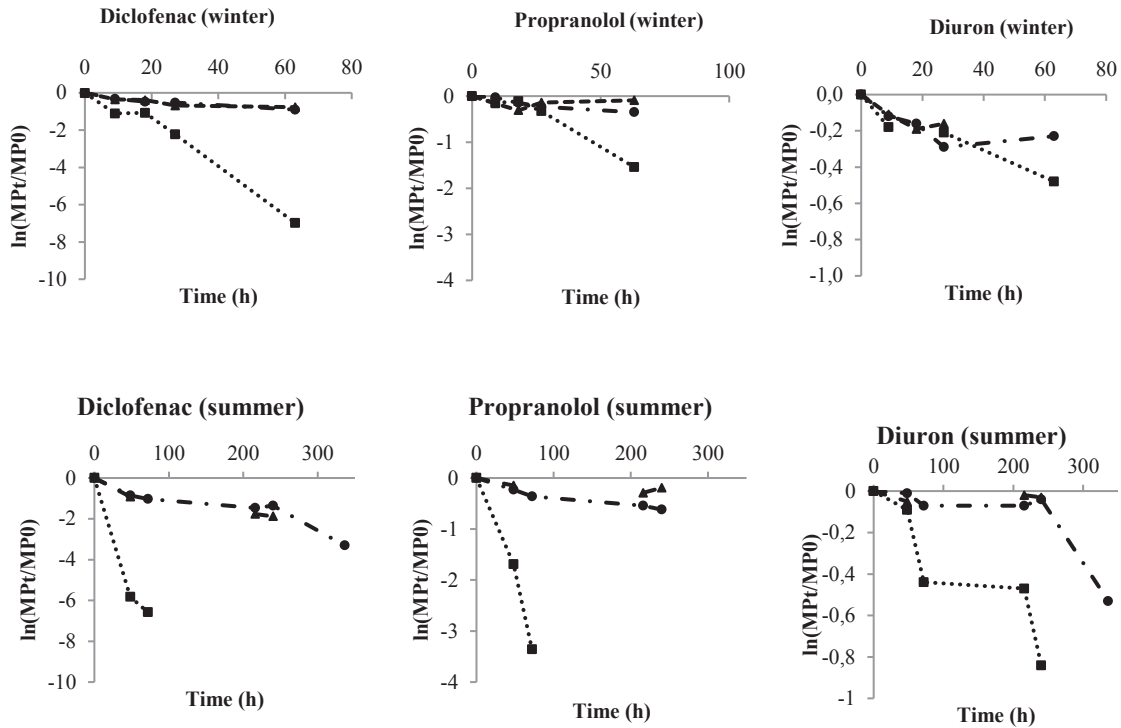


Figure 44 : Direct + Indirect photodegradation kinetics of diclofenac (fast-photodegradable), propranolol (medium-photodegradable) and diuron (slow-photodegradable) observed in a basin of soil-based constructed wetlands at depth of 10 (■), 30 (●), and 50 cm (▲) during the winter and summer campaign.

During the winter campaign, an average increase of the half-life for direct photodegradation of 30% between 10 and 30 cm depth was observed for the 23 studied micropollutants (18% was calculated for direct + indirect photodegradation). It was difficult to conclude if these increases were really significant because p-values of Wilcoxon tests are really close to 0.05 ($\alpha < 0.05$; p-value=0.08 for direct and p-value=0.04 for direct + indirect). For the summer campaign the increase of half-life was significant ($\alpha < 0.05$; p-value= $4.8 \cdot 10^{-7}$ for direct and p-value= $5.7 \cdot 10^{-5}$ for direct + indirect) with 57% for direct photodegradation and 69% for direct + indirect photodegradation. These results highlight a higher photodegradation rate at 10 cm compared to 30 cm. More concretely, for the 3 micropollutants selected, half-life of diclofenac was 80% more important at 30 cm than at 10 cm for direct photolysis and 86% greater for direct photolysis + indirect. For propranolol, half-life was more important at 30 cm with 45% direct photodegradation and 71% for the direct + indirect photodegradation. Finally for diuron, half-life was more important at 30 cm with 71% for direct photodegradation and 35% for direct + indirect photodegradation.

For the 23 studied micropollutants, an average increase the half-life for direct photodegradation of 1% between 30 and 50 cm depth was observed in winter, there was no significant difference ($\alpha < 0.05$; p-value=0.84). In contrast, there is significant difference with an increase of 24% for half-life for direct +

indirect photodegradation during the winter campaign ($\alpha < 0,05$; $p\text{-value} = 6,0 \cdot 10^{-5}$). For the summer campaign this increase is not significant for direct photodegradation ($\alpha < 0,05$; $p\text{-value} = 0,22$) but significant with an increase of 19% for direct + indirect photodegradation ($\alpha < 0,05$; $p\text{-value} = 8,5 \cdot 10^{-3}$). The results showed a trend of increase of half-life for direct + indirect photodegradation of around 20% between 30 and 50 cm regardless of the season. The results are very close, which is explained by the low attenuation of the photon flux (about 10%) between 30 and 50 cm. However it is interesting to observe that even in the presence of only 0.5% in summer and 2% in winter of the incident photon flux, photodegradation mechanisms occurs.

The comparison of the efficiency of the photodegradation at 30 cm and at 50 cm showed that the half-life of diclofenac was 17% less important than 50 cm with the direct photodegradation and it is the same with the direct + indirect photodegradation. For propranolol, half-life is more important to 50 cm by 40% with the direct photodegradation and 48% with the direct + indirect photodegradation. Finally for diuron, photodegradation is more effective at 50 cm with a decrease of 37% with the direct photodegradation and a decrease of 51% with the direct + indirect photodegradation.

We determined the attenuation of the incident photon flux at these depths, at 10 cm the attenuation was 70 % in summer and 60 % in winter, at 30 cm it was 97 % in summer and 90 % in winter and at 50 cm it was 99.5 % in summer and 98 % in winter. Greater attenuation was observed in the summer due to a greater concentration in chlorophyll A which is a parameter which decreases the penetration of sunlight into water (Laurion et al., 2000). However, with only 3% in summer and 10 % in winter of incident photon flux remaining, photodegradation is still possible. The decrease in efficiency of the photodegradation between 10 and 30 cm depth is two to three times higher in the summer than in winter. We focus on the kinetic rates of photodegradation observed at 10 cm when the photon flow is the most important.

2.2.3.3. Modelling the photodegradation of micropollutants

The aim of this part was to assess the relevance of the model presented in 2.2.2.5. by comparing prediction results to experimental data measured during the summer and winter campaigns at a depth of 10 cm in soil-based constructed wetlands. This model also aimed at determining the contribution of each photodegradation pathways (direct photolysis, and indirect via OH^\cdot , $\text{CO}_3^{\cdot-}$ and $^3\text{CDOM}^*$) for the 23 micropollutants studied.

The model also required a set of parameters for each micropollutant (L' ne). These parameters were extracted from literature or estimated and are presented in Table 26.

To characterize the direct photodegradation of a micropollutant the quantum yield $\Phi_{(280-500nm)}$ is required. However, quantum yields have not been determined for many organic micropollutants at the desired wavelength range (Challis et al., 2014). We found a quantum yields in the literature for only 12/23 micropollutants (Table 26). We estimated missing information on Φ by fitting the model predictions to our experimental data determined in direct photoreactors.

To characterize the indirect photodegradation of micropollutants, it was necessary to collect kinetic rate constants for reactions with OH^\cdot , $\text{CO}_3^{\cdot-}$ and $^3\text{CDOM}^*$. For the reaction with OH^\cdot , we collected the second-order kinetic rate constants (k_{OH}) in the literature for all micropollutants. For reaction with $\text{CO}_3^{\cdot-}$ the information found in the literature are fewer than with OH^\cdot . We have compiled 13/23 of the second-order kinetic rate constants ($k_{\text{p,CO}_3}$). For missing data we set a value of $1.0 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. This value is one order of magnitude lower than all values found for other micropollutants (between $1.3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $3.9 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Finally, for the reaction with $^3\text{CDOM}^*$, information in the literature is scarce because it is difficult to study this complex reaction. Thus, we have compiled only 3/23 kinetic reaction constants of the second order ($k_{\text{p,CDOM}}$) in the literature. The three constants were of the order of magnitude, about $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, so we decided to complete the missing data by this value of $1.0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Table 26 : Set of parameters for the photodegradation model, including that characterize reactions with compounds responsible for indirect photodegradation ($k_{\text{p,OH}}$, $k_{\text{p,CO}_3}$, $k_{\text{p,CDOM}}$) and quantum yields that characterize direct photodegradation kinetic rate. Data in gray were determined with our experimental data (on photoreactor with deionized water) by estimation with the model.

Micropollutant	k_{OH} ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{p,CO}_3}$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{p,CDOM}}$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Quantum yield (Φ)
Clarithromycin	5.0.10 ⁹ (a)	1.0. 10 ⁷	1.0. 10 ⁹	5.0.10 ⁻⁴
Clindamycin	12.10 ⁹ (b)	1.0. 10 ⁷	1.0. 10 ⁹	3.0.10 ⁻⁴
Erythromycin	5.0.10 ⁹ (a)	8.0.10 ⁷ (m)	1.0. 10 ⁹	4.0.10 ⁻⁴ (o)
Metronidazole	2.7.10 ⁹ (c)	1.0. 10 ⁷ (n)	1.0. 10 ⁹	4.2.10 ⁻⁵
Sulfamethoxazole	5.5.10 ⁹ (d)	1.2.10 ⁸ (m)	1.0. 10 ⁹	4.3.10 ⁻³ (p)
Trimethoprime	6.9.10 ⁹ (e)	1.3.10 ⁷ (m)	1.0. 10 ⁹	1.2.10 ⁻³ (q)
Cyclophosphamide	2.0.10 ⁹ (f)	1.3.10 ⁶ (m)	1.0. 10 ⁹	4.0.10 ⁻⁴
Carbamazepine	8.8.10 ⁹ (g)	2.3.10 ⁶ (m)	1.0. 10 ⁹	3.1.10 ⁻⁴ (r)
Diazepam	7.2.10 ⁹ (d)	1.0. 10 ⁷	1.0. 10 ⁹	4.3.10 ⁻⁶ (r)
Diclofenac	7.5.10 ⁹ (h)	7.8.10 ⁷ (m)	1.0. 10 ⁹	1.3.10 ⁻³ (s)
ketoprofen	4.5.10 ⁹ (b)	3.9.10 ⁸ (m)	1.0. 10 ⁹	1.0.10 ⁻³ (t)
Theophylline	3.1.10 ⁹ (b)	1.0. 10 ⁷	1.0. 10 ⁹	8.0.10 ⁻⁶
Acebutolol	4.6.10 ⁹ (i)	1.0. 10 ⁷	1.0. 10 ⁹	6.0.10 ⁻⁷
Atenolol	8.0.10 ⁹ (h)	5.2.10 ⁶ (m)	1.0. 10 ⁹	3.6.10 ⁻² (s)
Metoprolol	7.3.10 ⁹ (i)	1.0. 10 ⁷	1.0. 10 ⁹	2.0.10 ⁻²
Propranolol	1.0.10 ¹⁰ (i)	2.5.10 ⁸ (m)	1.0. 10 ⁹	2.2.10 ⁻⁵
Sotalol	1.0.10 ¹¹ (a)	2.2.10 ⁸ (m)	1.0. 10 ⁹	5.0.10 ⁻³
Fenofibric acid	4.5.10 ⁹ (b)	1.0. 10 ⁷	1.0. 10 ⁹	2.0.10 ⁻⁴ (t)
Atrazine	3.0.10 ⁹ (j)	1.3.10 ⁷ (n)	1.2.10 ⁹	1.0.10 ⁻⁴ (u)
Dimethoate	5.2.10 ⁹ (b)	1.0. 10 ⁷	1.0. 10 ⁹	5.0.10 ⁻⁵
Diuron	6.6.10 ⁹ (k)	8.3.10 ⁶ (n)	7.8.10 ⁹	1.7.10 ⁻⁴
Isoproturon	7.9.10 ⁹ (k)	3.0.10 ⁷ (n)	9.6.10 ⁹	2.0.10 ⁻³ (v)
Simazine	2.1.10 ⁹ (l)	1.0. 10 ⁷ (n)	1.0. 10 ⁹	6.2.10 ⁻² (l)

(a) Lee et al., 2013 ; (b) Mathon et al. 2016c ; (c) Shemer et al., 2006 ; (d) Huber et al., 2003 ; (e) Dodd et al., 2006 ; (f) Garcia-Ac et al., 2010; (g) Gerrity et al., 2012 ; (h) Hollender et al., 2009; (i) Benner et al., 2008 ; (j) Acero et al., 2000 ; (k) Benitez et al., 2007 ; (l) Beltran et al., 2000 ; (m) Wols et al., 2014 ; (n) Canonica et al., 2005 ; (o) Batchu et al., 2014 ; (p) Andreozziet al., 2003 ; (q) Ken & linden, 2013 ; (r) Calisto et al., 2011a; (s) Salgado et al., 2013 ; (t) Marguery et al., 1998 ; (u) McMurray et al., 2006; (v) Galichet et al., 2002

First, we simulated the evolution of the concentration of 23 micropollutants every hour during the winter and summer campaign. Then we confronted these model data with our experimental data. The results obtained for 6 micropollutants are shown in *Figure 45* (all the simulations are available in annexe 15 et 16). Regarding diclofenac, classified as "fast-photodegradable", the model predicted a rapid degradation in the first hour of sun exposure. The experimental results obtained was confirmed that the photodegradation was very fast but the first point of measurement of the kinetics (after exposure of 48h) does not allow confirming the rate of photodegradation predicted by the model. However, it seems that the model predictions for the winter campaign overestimated the "direct" and "indirect + direct" photodegradation observed experimentally.

For theophylline and acebutolol, classified as "medium-photodegradable", the model prediction for direct photodegradation in winter and summer appeared to be concordant with experimental data. However, direct + indirect photodegradation predicted by the model was greater than that observed experimentally (*Figure 45*, purple line).

Regarding diuron, clindamycin and atenolol, classified as "slow-photodegradable", the simulation of direct photodegradation was concordant with the experimental data for winter and summer campaigns. However, the simulation of direct + indirect photodegradation was overestimated compared with experimental data for both seasons (*Figure 45*, purple line). One hypothesis is that we have underestimated the amount of scavenger of reactive transients responsible for indirect photodegradation in secondary effluent. The influence of the presence of vegetation cover during the summer campaign is excluded because the direct photodegradation was not influenced.

To improve predictions for direct + indirect photodegradation, we decided to calibrate the amount of hydroxyl radicals scavenged in the secondary effluent. A same coefficient was given for all the modeling of 23 micropollutants, the scavengers of hydroxyl radicals increased by a factor of 20. . The new simulations seem to improve the reliability of model predictions for indirect photodegradation (see the blue line for calibrated "direct + indirect" simulated photodegradation on the *Figure 45*).

To validate if our model was effective to simulate the direct and direct + indirect photodegradation of the 23 micropollutants selected, we performed two methods.

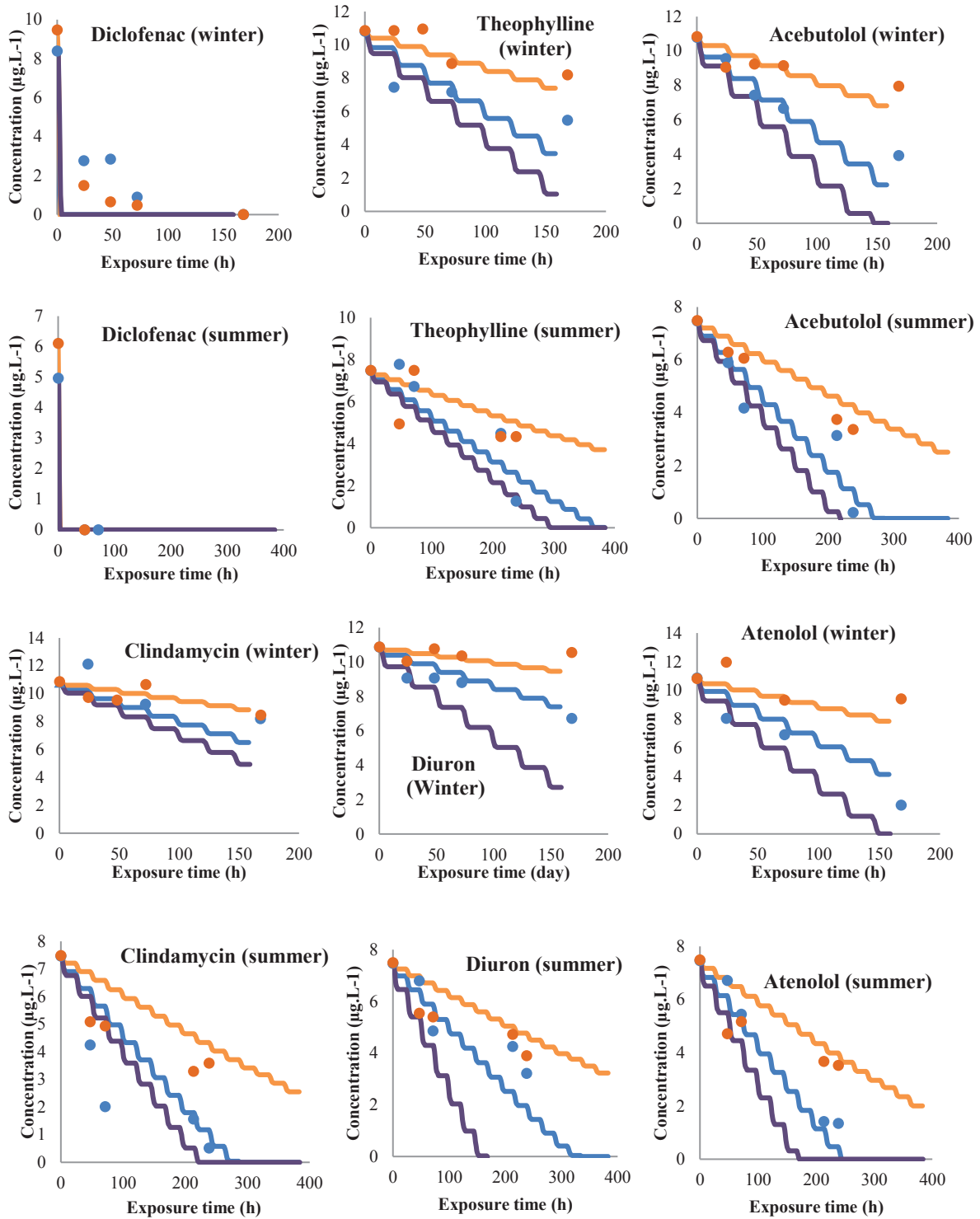


Figure 45 : Comparison between simulated values (continuous line) of direct photodegradation (orange) and direct + indirect before calibration (purple) and after calibration (blue) and the measured values (round) during the summer and winter campaigns for diclofenac (fast-photodegradable), theophylline and acebutolol (medium-photodegradable), diuron, clindamycin and atenolol (slow-photodegradable).

The first method consisted in calculating the residuals [(experimental value - simulated value) / simulated value] that indicate the magnitude of errors between simulated and experimental half-life data. For direct photodegradation in winter, relative residuals were between -65% and + 140% for the 23 micropollutants with an average of 19%, except for diclofenac with 378%. However, this result was obtained for a small half-life (0.9 h and 4.3 h for respectively simulated and experimental). For direct photodegradation in summer, relative residuals were between + 87% and -87% with an average of 9%. Such low amplitude of variation of residuals suggests that the model is efficient to predict the direct photodegradation of micropollutants. In contrast, simulation of direct + indirect photodegradation seemed to be less effective as the variation of residuals were greater. Indeed, the magnitude of residuals varied from -70% to + 728% with an average of 42%, for the winter campaign and -80% to + 265% with an average of 18% for the summer campaign. Overall, the calibrated model seemed reliable for most micropollutants but there are some cases where the variation is high (metoprolol, sotalol, simazine).

For the second method, we performed nonparametric KS-test to estimate if the differences between the simulated half-life and experimental measured half-life were significantly different. For direct photodegradation during winter and summer, the half-life obtained by simulation for the 23 micropollutants were not significantly different from experimental half-life measured ($\alpha < 0.05$; p-value (winter) = 0.9897 and p-value (summer) = 0.2372 in KS-test). We can therefore conclude that the model developed is effective for modeling the direct photolysis mechanisms.

Moreover, the half-life for direct + indirect photodegradation obtained by simulation were not significantly different with experimental half-life measured for the summer data ($\alpha < 0.05$; p-value = 0.6487 in KS-test). For the winter data, the simulated half-life were not significantly different with experimental half-life ($\alpha < 0.05$; p-value = 0.6487 in KS-test). Hence, the model appears to be effective in modeling the global photodegradation (direct + indirect) during the summer season when direct photodegradation predominates. In contrast, in winter when indirect photodegradation is more important, the model predictions were less efficient with the set of parameters ($k_{OH\cdot}$, $k_{CO_3^{\cdot-}}$, $k_{^3CDOM^*}$), although the calibration performed greatly improved predictions (Figure 45).

Then, we estimated the contribution of photodegradation assigned to each process in the elimination of the 23 micropollutants in soil-based constructed wetlands after 7 days of experiment for direct and indirect photolysis ($OH\cdot$, $CO_3^{\cdot-}$ and $^3CDOM^*$) (Figure 46). We highlight the predominance of direct photodegradation during the winter and summer campaign for all micropollutants. For the winter campaign, the part attributed to indirect photolysis was increased for the 23 micropollutants. The increase in the contribution assigned to indirect photodegradation was attributed to a greater part of elimination by hydroxyl radicals which can be explained by the greater nitrate concentrations measured in winter.

Also, the proportion of degradation attributed to $^3\text{CDOM}^*$ was higher in summer than in winter. The results can be explained by the physicochemical parameters of the effluent and particularly with the $\text{SUVA}_{(254\text{ nm})}$ that increased from 1.72 in winter to 3.01 in summer, and $\text{SUVA}_{(280\text{ nm})}$ increased from 1.46 in winter to 2.42 in summer. So in summer the effluent had a greater aromaticity, so DOM had a stronger capacity to absorb UV rays which promotes its transition to the triplet excited state. However, the proportion of degradation attributed to CO_3^{2-} was negligible for all the 23 micropollutants.

For micropollutants belonging to the “fast-photodegradable” group (Cf. Table 25), the degradation pathway was essentially by direct photolysis (99%), except propranolol in summer (93%). Propranolol seems to be somewhat less efficient than the other “fast-photodegradable” molecules to direct photolysis that’s why it was classified in the “medium-photodegradable” group in winter.

The simulation has shown that direct photolysis was the major degradation process for micropollutants classified as “medium-photodegradable” in summer with between 88% and 99% of total elimination. The remaining elimination was achieved between the hydroxyl radicals (between 0.5% and 8%) and $^3\text{CDOM}^*$ (between 0.5% and 10%). For the "medium-photodegradable" group in winter, direct photolysis was the predominant process for carbamazepine, isoproturon, metoprolol, theophylline, trimethoprim, sulfamethoxazole and acebutolol (between 44% and 98%). But the proportion of removal by indirect photolysis was higher than in winter, due to the part of $^3\text{CDOM}^*$ (between 0.5% and 16%) and especially due to hydroxyl radicals (between 1% and 41%).

Direct photolysis was also the predominant process in summer for the group “slow photodegradable with 81% to 96% of total removal. The rest of the removal was provided between the hydroxyl radicals (between 0.2% and 2%) and $^3\text{CDOM}^*$ (between 3% and 17%). In winter, direct photolysis was still the predominant process for clarithromycin, erythromycin, simazine, diuron, diazepam, clindamycin, metoprolol, atenolol, atrazine, dimethoate and cyclophosphamide (between 61% and 92%). Only for sotalol, the elimination by hydroxyl radicals was predominant (with 61%) with a lower contribution of direct photolysis (38%).

In view of these observations it appeared that the micropollutants degrading most rapidly in soil-based constructed wetlands were most susceptible to direct photolysis. Physico-chemical conditions of the effluent strongly influenced the micropollutant that has a large part of elimination by indirect photodegradation. This was the case with sotalol which is highly sensitive to degradation by hydroxyl radicals, it changes for the group “medium-photodegradable” in the summer to “slow-photodegradable” in winter when indirect photodegradation is more important. The kinetics is slower because the presence of many species reacting with hydroxyl radicals decreases the effectiveness of the photodegradation of sotalol. The model thus appears as an effective tool for identifying micropollutants most degraded by

direct or indirect photolysis. This tool can be used by an operator to identify the parameters to be optimized to remove targeted micropollutant.

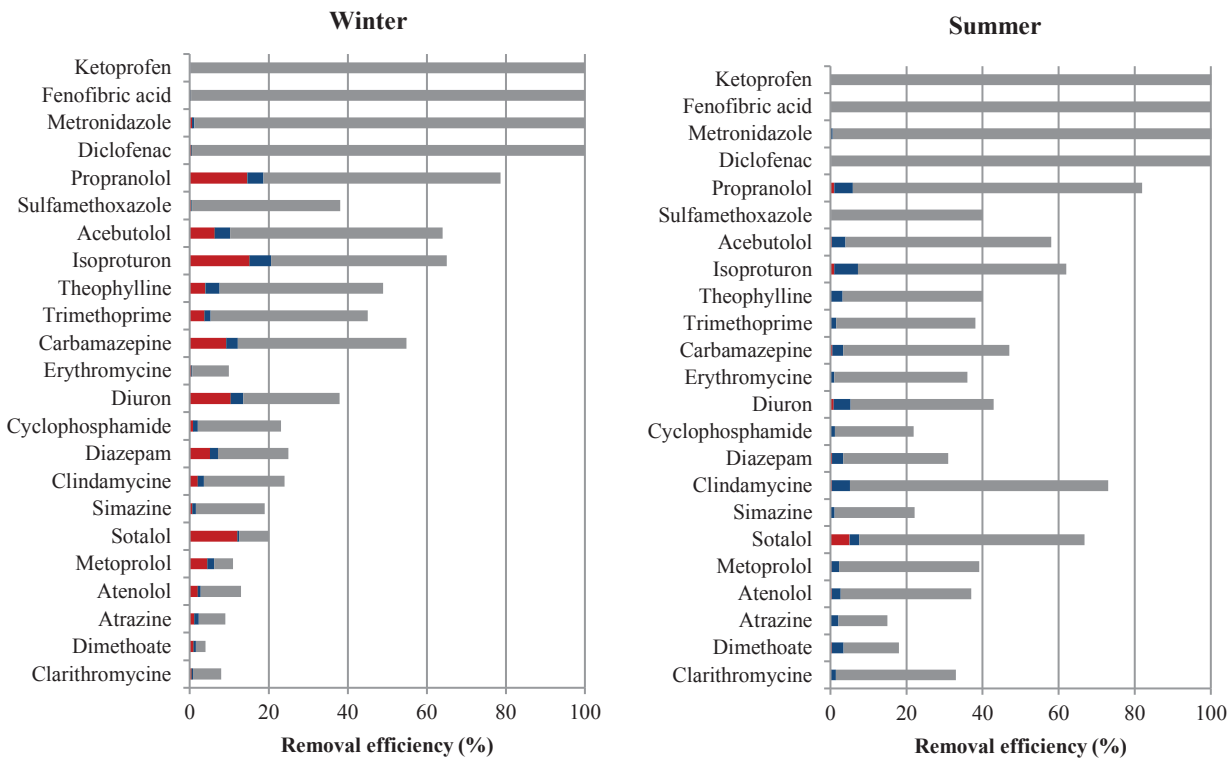


Figure 46 : Percent contributions of direct photolysis (gray), and indirect (OH^* (red), $\text{CO}_3^{*\cdot}$ (green) and $^3\text{CDOM}^*$ (blue) respectively) to the removal efficiency of the 23 micropollutants studied after 7 days in winter and summer. Stacked bars plotted based on values calculated from simulation of the model.

2.2.4. Conclusions

Photodegradation by sunlight of 23 micropollutants was investigated in soil-based constructed wetlands, in winter and in summer at different water depths. A significant decrease in photodegradation kinetics measured between 10 cm and 30 cm are observed corresponding to the important attenuation of UV rays in the first 10 cm. We also found significant decreases of direct photodegradation in winter compared in summer. On the other hand, no significant difference was observed for direct + indirect photodegradation.

We classified micropollutants into 3 groups (fast, medium and slow photodegradable) according to their photodegradability (indirect + direct). Our model was effective to predict direct photodegradation in summer and winter for 21 micropollutants, except for trimethoprim and diclofenac in winter. The light intensity was higher in summer than in winter but the nitrate concentration was higher in winter which

facilitated the formation of hydroxyl radicals and thus increased indirect photodegradation in winter. However this model overestimated the indirect photodegradation and in particular the part attributed to hydroxyl radicals for all micropollutants. Thus, we calibrated the amount of hydroxyl radicals scavenged by the effluent and the model appears reliable to simulate the indirect photodegradation after calibration. The model also assessed the proportions of photodegradation assigned to each elimination pathway (direct photolysis, OH^\bullet , $\text{CO}_3^{\bullet-}$ and $^3\text{CDOM}^*$). In summer, direct photodegradation was the predominant process for all micropollutants. While, in winter, direct photodegradation was still the predominant process but the part of indirect photodegradation was greater, particularly the elimination by OH^\bullet . In order to improve this model, we will apply the model of the soil-based constructed wetlands scale, to assess the reliability of the model to predict the concentration of micropollutants in the effluent of basins.

2.3. Suivis cinétiques des témoins et des autres micropolluants

Dans cette partie nous présentons les résultats des témoins qui ont été mis en place lors des campagnes expérimentales décrite dans la partie 2.2. De plus nous étudions les résultats de photodégradation des autres micropolluants non abordés dans l'article car non disponibles pour l'ensemble des campagnes. Enfin la dernière partie présentent les résultats des produits de dégradation issus de la méthodologie présentée dans le chapitre 2, partie 5.3.2.

2.3.2. Témoins

Dans cette partie, nous détaillons les résultats obtenus à partir de l'exposition des ballons témoins (recouvert de papier d'aluminium) qui ont été placés à 10 cm de profondeur. L'objectif était de déterminer s'il y avait un processus de dégradation des micropolluants autre que la photodégradation dans les ballons en quartz. Nous présentons les variations de concentration observées pour l'ensemble des micropolluants lors de la campagne de juillet après 14 jours d'exposition (Tableau 27).

Tableau 27: Variation de concentration (en %) observée dans les ballons témoins (remplis d'eau pure ou d'eau de bassin ; recouvert de papier d'aluminium) après 14 jours d'exposition en juillet dans le bassin de la ZRV à 10 cm de profondeur. Les variations en rouges dépassent le seuil de 30 % fixé.

Micropolluant	Variation concentration (%)		Micropolluant	Variation concentration (%)		Micropolluant	Variation concentration (%)	
	Eau pure	Eau bassin		Eau pure	Eau bassin		Eau pure	Eau bassin
Acébutolol	0	- 8	Diazépam	19	- 1	Métronidazole	3	6
Acétylsulfaméthoxazole	- 25	0	3,4-Dichloroaniline	0	0	Naproxène	- 19	- 26
Acide fénofibrique	17	27	Diclofénac	2	- 16	Nordiazépam	0	0
Alprazolam	-	-	Diméthoate	- 15	- 7	Norfloxacine	- 41	- 37
Amitriptyline	-	-	Diuron	23	3	Norfluoxétine	-	-
Aténolol	0	- 21	Erythromycine	0	- 13	Ofloxacine	- 4	- 7
Atrazine	0	- 21	Fénofibrate	0	- 49	Oxazépam	-	-
Azithromycine	0	2	Fluoxétine	-	-	Paracétamol	- 72	- 97
Bézafibrate	- 28	- 10	Furosémide	-	-	Pirimicarbe	- 7	- 10
Carbamazépine	- 14	1	Gemfibrozil	-	-	Propranolol	3	3
Carbamazépine-EP	- 10	- 51	Imidaclopride	- 26	- 4	Salbutamol	0	4
Ciprofloxacine	-	-	Isoproturon	- 21	- 1	Simazine	- 6	- 17
Clarithromycine	- 21	- 8	Kétoprofène	- 5	- 23	Sotalol	0	- 2
Clindamycine	- 9	- 8	Mécoprop	-	-	Sulfaméthoxazole	- 1	- 20
Cyclophosphamide	- 19	- 21	Métoprolol	13	- 2	Théophylline	- 25	- 33
DEA	0	3	Metformine	- 9	- 21	Triméthoprim	- 4	- 6
DIA	11	18						

Compte tenu des incertitudes analytiques et des incertitudes liées à la quantité de micropolluants ajoutée initialement dans chaque ballon, nous avons choisi une valeur seuil de variation de 30%. Ainsi, si la variation de concentration d'un micropolluant observée dans les ballons est supérieure à 30%, nous avons considéré qu'il existait un autre processus de dégradation non négligeable durant les études cinétiques de photodégradation. Les résultats n'ont pas été exploitables pour 5 micropolluants (alprazolam, amitriptyline, furosémide, gemfibrozil et oxazépam), en plus des 4 micropolluants qui ne présentaient aucun résultat valable pour l'étude cinétique de photodégradation (ciprofloxacine, fluoxetine, mécoprop et norfluoxetine). Cette valeur seuil est dépassée uniquement dans 7 cas de figure pour 5 micropolluants ; et dans ces cas-là, cette dégradation a été déduite lors du calcul de la constante cinétique de photodégradation. La carbamazépine-EP (produit de dégradation de la carbamazépine) et le fénofibrate ont des concentrations qui ont diminué d'environ 50% dans le ballon contenant de l'eau de bassin. Il semblerait donc que ces micropolluants soient sensibles à la biodégradation ou alors à l'adsorption. En revanche l'hydrolyse, ou la thermolyse ont été écartées car la variation est négligeable dans le ballon contenant de l'eau pure. Pour la norfloxacine, une diminution similaire de la concentration d'environ 40% est observée à la fois dans le ballon avec de l'eau pure et dans le ballon avec de l'eau de bassin. La dégradation étant la même dans les deux ballons, le processus de dégradation impliqué doit être l'hydrolyse ou la thermolyse. En ce qui concerne le paracétamol, la concentration diminue de 72% en eau pure et de 97% en eau de bassin. Ce micropolluant est donc particulièrement sensible aux autres processus de dégradation, notamment l'hydrolyse ou la thermolyse due à la forte diminution en eau pure, mais également à la biodégradation ou adsorption car la diminution de la concentration est encore plus importante en eau de bassin. Enfin, le dernier micropolluant impacté est la théophylline avec 33 % de diminution de la concentration en eau de bassin. La diminution observée est très proche de celle observée en eau pure et du seuil fixé (30%). Cette dégradation a tout de même été prise en compte en soustrayant le pourcentage dépassant la valeur seuil dans le calcul de la constante cinétique de photodégradation indirecte.

2.3.3. Photodégradation des autres micropolluants (non présentés dans l'article)

Dans cette partie nous présentons les temps de demi-vie calculés pour l'ensemble des 21 micropolluants pour lesquels des difficultés analytiques ont été rencontrées sur une des séries d'échantillons (été, hiver, ou pour la profondeur de 10 cm), non discutés dans la partie 2.2. (Tableau 28).

Parmi ces 21 autres micropolluants, il y a 5 produits de dégradation (acétylsulfmethoxazole, carbamazépine-EP, déséthylatrazine, désysopropylatrazine, 3,4-dichloroaniline) qui ont été dopés initialement lors de la première campagne en hiver afin d'évaluer leur capacité à se photodégrader. Comme précédemment, nous avons classés ces micropolluants selon leur temps de demi-vie obtenu (rapide si $t_{1/2} < 1$ jour d'ensoleillement, moyenne si $1 \text{ jour} < t_{1/2} < 7$ jours d'ensoleillement, lente si $t_{1/2} > 7$

jours d'ensoleillement). Ainsi, lors de la campagne d'hiver, 2/21 micropolluants ont été classés avec une photodégradabilité moyenne (ofloxacin et 3,4-dichloroaniline), 7/21 micropolluants ont été classés avec une photodégradabilité lente (acétylsulfaméthoxazole, carbamazépine-EP, déséthylatrazine, désisopropylatrazine, alprazolam, amitriptyline et oxazépam) et aucun avec une photodégradabilité rapide. Pour les 12 micropolluants restants, aucune classification n'a été possible dans l'eau du bassin car les résultats analytiques n'étaient pas exploitables. En revanche, parmi ces 12 micropolluants, il y en a 6 (bézafibrate, furosémide, gemfibrozil, imidaclopride, paracétamol et primicarbe) pour lesquels l'analyse dans l'eau déminéralisée a été possible afin de déterminer un $t_{1/2}$ direct. Cette information permet de proposer une classification probable. Le bézafibrate et le paracétamol pourraient être classés comme lentement photodégradables ; le gemfibrozil, l'imidaclopride et le primicarbe pourraient être classés comme moyennement photodégradables et enfin le furosémide pourrait être classé comme rapidement photodégradable. Il reste donc 6 micropolluants (azithromycine, fénofibrate, metformine, naproxène, norfloxacin et salbutamol) pour lesquels aucun $t_{1/2}$ (direct ou direct + indirect) n'a pu être déterminé.

Lors de la campagne d'été, 10/21 micropolluants n'ont pas pu être classés, aucun $t_{1/2}$ (direct ou direct + indirect) n'a pu être déterminé. Parmi ces dix micropolluants, il y a les 5 produits de dégradation précédemment cités, ainsi que l'alprazolam, l'amitriptyline, le furosémide, le gemfibrozil et l'oxazépam (dont la photodégradabilité avait déjà été évaluée lors de la campagne de mars).

En ce qui concerne les autres micropolluants, 1/21 a été classé comme lentement photodégradable (metformine), 6/21 ont été classés comme moyennement photodégradables (ofloxacin, azithromycine, bézafibrate, imidaclopride, paracétamol et salbutamol) et 4/21 ont été classés comme facilement photodégradables (fénofibrate, naproxène, norfloxacin et primicarbe).

Tableau 28 : Bilan des temps de demi-vie des 21 micropolluants obtenus par photodégradation directe et indirecte lors de la campagne de mars (hiver) et de juillet (été) et classification selon leurs temps de demi-vie (rapide en bleu, moyenne en vert et lente en orange).

Micropolluant	Hiver		Eté	
	t _{1/2} directe (h)	t _{1/2} directe +indirecte (h)	t _{1/2} directe (h)	t _{1/2} directe +indirecte (h)
Ofloxacine	-	15,0	19,8	23,0
Acétylsulfaméthoxazole	133,3	113,6	-	-
Alprazolam	-	135,9	-	-
Amitriptylline	-	85,6	-	-
Azithromycine	-	-	223,6	69,3
Bézafibrate	92,4	-	161,2	56,8
Carbamazépine-EP	150,7	95,0	-	-
3,4-dichloroaniline	-	30,4	-	-
Déséthylatrazine	-	990,2	-	-
Désysopropylatrazine	-	533,2	-	-
Fénofibrate	-	-	6,2	6,2
Furosémide	0,9	-	-	-
Gemfibrozil	57,8	-	-	-
Imidaclopride	19,1	-	6,1	21,1
Metformine	-	-	495,1	770,2
Naproxène	-	-	10,8	10,6
Norfloxacine	-	-	6,3	1,8
Oxazépam	-	72,2	-	-
Paracétamol	130,8	-	119,5	14,7
Pirimicarbe	14,4	-	4,2	6,2
Salbutamol	-	-	108,3	41,8

*- = Pas d'Information

2.3.4. Produits de dégradation

2.3.4.1. Analyse quantitative ciblée

Dans cette partie, nous avons étudié pour 5 produits de dégradation : l'acétylsulfaméthoxazole dont la molécule mère est le sulfaméthoxazole, la carbamazépine-EP dont la molécule mère est la carbamazépine, le déséthylatrazine (DEA) et le désysopropylatrazine (DIA) dont la molécule mère est l'atrazine, le 3,4-dichloroaniline (DCA) dont la molécule mère est le diuron.

Si l'on s'intéresse à la classification des molécules mères et des produits de dégradation :

- L'atrazine possède la même classification que ses produits de dégradation, tous se photodégradant difficilement. La photodégradation ne semble donc pas être une voie d'élimination efficace pour ces micropolluants.
- En ce qui concerne le sulfaméthoxazole et la carbamazépine qui ont été classés comme moyennement photodégradables, leurs produits de dégradation (acétylsulfaméthoxazole et carbamazépine-EP) se sont avérés plus difficilement photodégradables. La photodégradation peut apparaître comme une solution pour l'élimination de la carbamazépine et du sulfaméthoxazole, mais en revanche elle conduit à la formation de produits de dégradation plus persistants à cette voie d'élimination.
- Enfin, pour le dernier cas, le diuron a été classé comme difficilement photodégradable ; or son produit de dégradation, le 3,4-dichloroniline, s'avère être plus facilement photodégradable. Même si la photodégradation n'apparaît pas très efficace pour éliminer le diuron, elle génère un produit de dégradation qui est plus sensible à ce processus.

Nous avons ensuite évalué si ces produits de dégradation pouvaient être considérés comme majoritaires. Pour cela nous avons suivi l'évolution des concentrations des molécules mères et des produits de dégradations associés au cours de la campagne d'été (Figure 47).

Les évolutions des concentrations des deux produits de dégradation de l'atrazine, le DEA et le DIA, sont relativement similaires. Ainsi, la photodégradation directe seule ou directe + indirecte conduit à la même évolution de concentration, à savoir une augmentation jusqu'au 10^{ème} jour d'exposition (augmentation de concentration proche de 400 ng.L⁻¹ pour DEA et DIA), puis une diminution est observée au 14^{ème} jour d'exposition (baisse de concentration proche de 200 ng.L⁻¹ pour DEA et DIA). Nous avons ensuite calculé le pourcentage de la masse de molécule mère qui se transformait au maximum pour former le produit de dégradation. Ainsi l'atrazine se transforme à 36 % en DEA et 37 % en DIA par photodégradation directe + indirecte, et à 16 % en DEA et 14 % en DIA par photodégradation directe. Ces pourcentages sont élevés (>10%), nous pouvons donc considérer que ces deux composés sont les produits majeurs de photodégradation de l'atrazine. De plus, l'atrazine se transforme en par la voie directe, mais Le pourcentage de formation de la DEA et DIA plus élevé avec la voie directe + indirecte qu'avec la voie directe seule, indique qu'ils se forment à la fois par voie directe et indirecte.

En ce qui concerne l'acétylsulfaméthoxazole, la concentration maximum mesurée au cours de la campagne d'été est relativement faible : jusqu'à 80 ng.L⁻¹ par photodégradation directe + indirecte, et jusqu'à 8 ng.L⁻¹ par photodégradation directe seule. Ainsi, il apparaît que le sulfaméthoxazole se transforme à 6 % en acétylsulfaméthoxazole par voie directe + indirecte. En revanche, sa formation par la voie directe seule est négligeable, avec seulement 0,1 % formé. Il semblerait que ce produit se forme

par voie indirecte, et il n'apparaît pas comme un produit majeur de photodégradation du sulfaméthoxazole.

La concentration en carbamazépine-EP mesurée au cours de la campagne d'été augmente jusqu'au 3^{ème} jour d'exposition (de 179 ng.L⁻¹ par voie directe + indirecte et de 279 ng.L⁻¹ par voie directe) pour ensuite diminuer jusqu'au 14^{ème} jour. La molécule mère de carbamazépine se transforme donc à 6 % en carbamazépine-EP par voie directe + indirecte et à 7 % par voie directe. Ces pourcentages étant très proches, il semblerait que la carbamazépine-EP soit formé principalement par voie directe et qu'elle ne soit pas un produit de dégradation majeur.

Pour ce qui est du DCA, la hausse de concentration mesurée au cours de la campagne d'été est de 100 ng.L⁻¹, après 2 jours d'exposition avec photodégradation directe + indirecte, puis la concentration diminue jusqu'à être inférieure à la limite de quantification. Cette observation indique que le DCA est sensible à la photodégradation directe + indirecte, avec 11 % de DCA formé en 2 jours. En revanche, le DCA n'a jamais été quantifié en présence de photodégradation directe seule. Le DCA, formé par voie indirecte, est donc un produit de dégradation majeur du diuron.

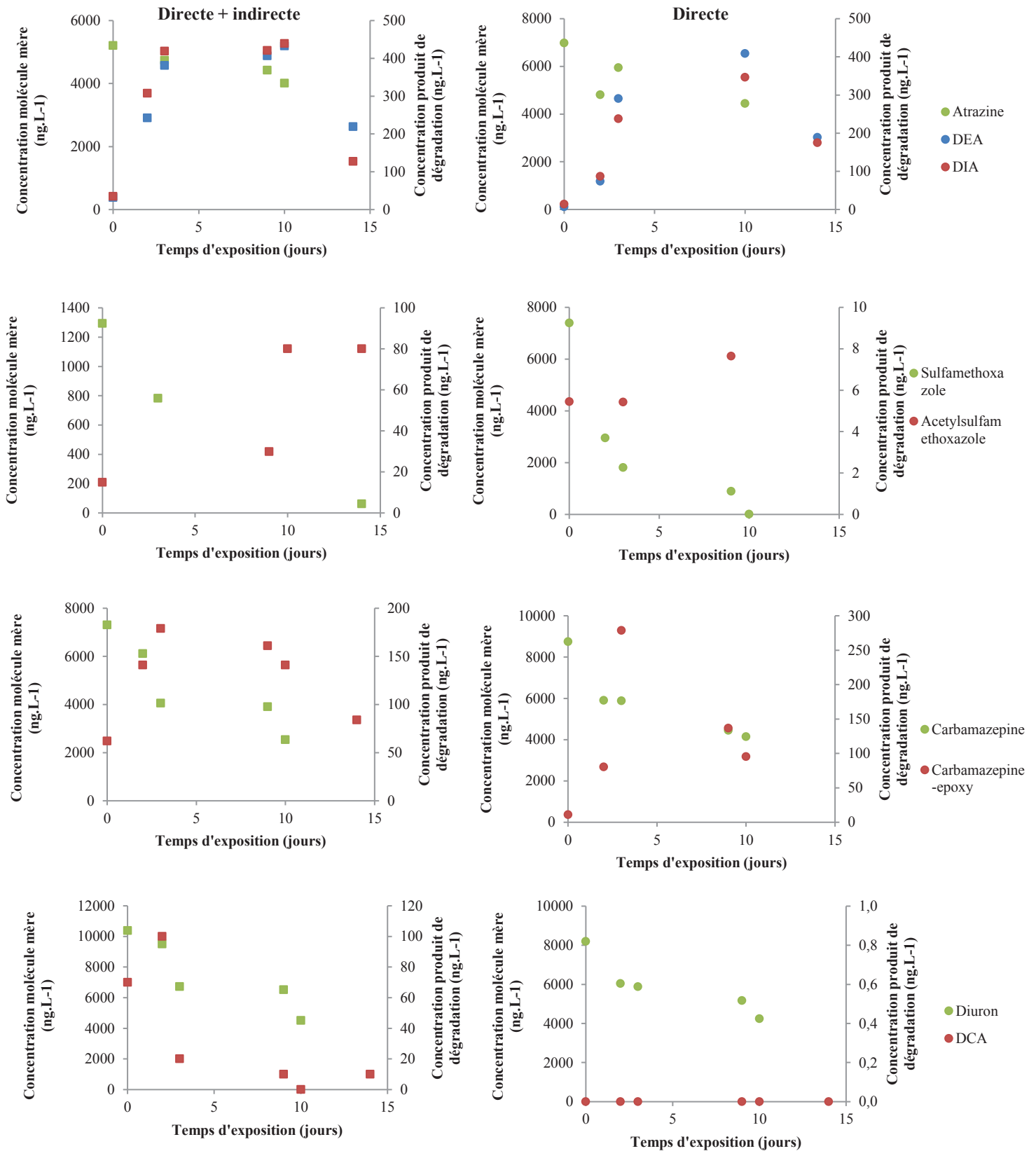


Figure 47 : Evolution de la concentration des molécules mères (vert) et des produits de dégradation associés (rouge et bleu) soumis à la photodégradation directe + indirecte (graphiques de gauche) et à la photodégradation directe (graphiques de droite) lors de la campagne d'été dans le bassin de la ZRV.

2.3.4.2. Analyse qualitative non-ciblée

Nous avons testé l'approche qualitative, décrite dans la chapitre matériel et méthode, afin de rechercher la présence de composés référencés dans une base de données, créée au cours de cette thèse (possibles produits de dégradation identifiés dans la littérature). Le traitement des données étant long et complexe, nous avons sélectionné 6 échantillons prélevés lors de la campagne de juillet dans le premier bassin de Marguerittes. Une première série de 3 échantillons permet d'identifier les produits de dégradation formés par photodégradation directe : un échantillon d'eau pure dopée en micropolluants parents ; un 2^{ème} échantillon identique au premier exposé pendant 8 jours à 10 cm dans le bassin de la ZRV de Marguerittes ; le 3^{ème} échantillon, identique au deuxième, mais à l'abri de la lumière. La deuxième série de 3 échantillons est similaire, mais avec de l'eau de ZRV, pour tester la photodégradation directe + indirecte. Les produits de dégradation identifiés sont présentés pour le diuron (DIU), le métoprolol (MET), le diclofénac (DIC), le propranolol (PRO) et le diazepam (DIA) dans le Tableau 29. Ces produits de dégradation sont représentés par leur signature électronique « Simplified molecular input Line Entry Specification » (SMILES). Le SMILES est un langage symbolique qui décrit la structure des molécules chimiques et qui peut être importé dans la majorité des éditeurs de structures moléculaires afin de constituer des bases de données informatiques.

Si l'on s'intéresse à la photodégradation directe : après 8 jours d'exposition à la lumière, 14 produits de dégradation ont été clairement identifiés, 3 pour le diuron, 6 pour le diazepam, 4 pour le métoprolol et 1 pour le diclofénac (Tableau 29).

Si l'on s'intéresse à la photodégradation directe + indirecte : après 8 jours d'exposition à la lumière, 7 produits de photodégradation ont été identifiés : 1 pour le diuron, 1 pour le diazepam et 5 pour le métoprolol. Parmi ces 7 produits de photodégradation (cf. Tableau 29), nous pouvons identifier ceux se formant par photolyse directe : DIU3, MET 5, MET7, MET8 et MET9. Les 2 autres produits de dégradation se sont formés par photolyse indirecte : DIA7 et MET12.

Cette approche a permis de mettre en avant la formation de 16 produits de photodégradation au cours de la campagne expérimentale de juillet. C'est une approche qui permet d'identifier les produits de dégradation des molécules mères, sans disposer des solutions étalons, afin d'étudier leurs comportements dans le milieu d'étude (capacité à se dégrader, toxicité, etc...). Cette approche présente encore quelques lacunes. En effet, seuls les produits de dégradation dont le degré de certitude était assez important pour confirmer l'identification ont été présentés. Ainsi il est plus difficile d'obtenir un haut degré de certitude pour les échantillons d'effluents avec une matrice complexe. Les temps de rétention lors du traitement analytique ne correspondent pas toujours aux prévisions, il y a des dédoublements de pic ou alors la sensibilité n'est pas bonne. De plus l'identification des produits de dégradation se limite aux molécules dont l'existence est suspectée (par étude préalable de la littérature) et qui ont été

référéncées dans la base de données. Une approche non-ciblée satisfaisante dépend donc du travail préalable fastidieux de recherche bibliographique des produits de dégradation puis de compilation dans la base de données, base qui doit être mise à jour régulièrement.

Tableau 29 : Produits de dégradation identifiés avec la méthode « suspected-target screening » lors de la campagne d'été pour les ballons contenant de l'eau pure (voie directe) et de l'eau de ZRV (voie directe + indirecte) exposés à l'obscurité pendant 8 jours et exposés dans le bassin de la ZRV à l'instant initial de la campagne et après 8 jours d'exposition. Les produits de dégradation sont représentés par leur abréviation ainsi que leur signature électronique « SMILES ». Les produits de photodégradation sont en gras.

	Instant initial	Témoin obscurité	Après 8 jours d'exposition
	DIU1 <chem>CN(C)C(=O)Nc1ccccc1</chem>	DIU1 <chem>CN(C)C(=O)Nc1ccccc1</chem>	DIU2 <chem>[H]N(C(=O)NC)c1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>
	MET1 <chem>CC(C)NCC(O)CO</chem>	MET6 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(CO)cc1</chem>	DIU3 <chem>CN(C)C(=O)Nc1ccc(Cl)c(O)c1</chem>
	MET2 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(cc1)C(C)O</chem>	DIC1 <chem>[H]n1c2ccccc2c2cccc(CC(O)=O)c12</chem>	DIU4 <chem>[H]N(C(=O)N(C)C)c1ccc(O)c(Cl)c1</chem>
	MET3 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(CCO)cc1</chem>	DIC3 <chem>[H]n1c2c(C)cccc2c2cccc(Cl)c12</chem>	DIA1 <chem>CNc1ccc(Cl)cc1C(=O)c1ccccc1</chem>
	MET4 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(CC=O)cc1</chem>		DIA2 <chem>CN1C2C=CC=CC2C(=O)c2cc(Cl)ccc12</chem>
	DIC1 <chem>[H]n1c2ccccc2c2cccc(CC(O)=O)c12</chem>		DIA3 <chem>Nc1ccc(Cl)cc1C(=O)c1ccccc1</chem>
Voie directe	PRO1 <chem>CC(C)NCC(O)COC1=CC=C\C(C\O)C1C=C</chem>		DIA4 <chem>Clc1ccc2NC3C=CC=CC3C(=O)c2c1</chem>
	PRO2 <chem>Oc1cccc2ccccc12</chem>		DIA5 <chem>Clc1ccc2[nH]cc(-c3ccccc3)c2c1</chem>
			DIA6 <chem>OC1Nc2ccc(Cl)cc2C1c1ccccc1</chem>
			MET5 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(C=O)cc1</chem>
			MET6 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(CO)cc1</chem>
			MET4 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(CC=O)cc1</chem>
			MET7 <chem>COCC(O)c1ccc(OCC(O)CNC(C)C)cc1</chem>
			MET8 <chem>COCCc1ccc(OCC(O)CNC(C)C)cc1O</chem>
			MET9 <chem>COCCc1ccc(OCC(O)CNC(C)C)cc1O</chem>
			DIC2 <chem>Clc1ccccc1Nc1ccccc1C=O</chem>
	DIU1 <chem>CN(C)C(=O)Nc1ccccc1</chem>	DIA1 <chem>CNc1ccc(Cl)cc1C(=O)c1ccccc1</chem>	DIU3 <chem>CN(C)C(=O)Nc1ccc(Cl)c(O)c1</chem>
	DIU2 <chem>[H]N(C(=O)NC)c1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>		DIU3 <chem>CN1C2C=CC=CC2C(=O)c2cc(Cl)ccc12</chem>
	MET10 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(CC=O)cc1</chem>	DIA2 <chem>2</chem>	DIA7 <chem>CN1c2ccccc2CCc2cc(Cl)ccc12</chem>
Voie directe + indirecte	MET11 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(cc1)C(C)=O</chem>	DIA6 <chem>OC1Nc2ccc(Cl)cc2C1c1ccccc1</chem>	MET12 <chem>COCCc1ccc(OCC(O)CN)cc1</chem>
	MET2 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(cc1)C(C)O</chem>	MET10 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(CC=O)cc1</chem>	MET1 <chem>CC(C)NCC(O)CO</chem>
	MET3 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(CCO)cc1</chem>	MET11 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(cc1)C(C)=O</chem>	MET5 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(C=O)cc1</chem>
	MET4 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(CC=O)cc1</chem>	MET2 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(cc1)C(C)O</chem>	MET6 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(CO)cc1</chem>
	DIC4 <chem>Nc1c(Cl)cccc1Cl</chem>	MET3 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(CCO)cc1</chem>	MET2 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(cc1)C(C)O</chem>
	DIC5 <chem>Oc1c(Cl)cccc1Cl</chem>		MET3 <chem>CC(C)NCC(O)COc1ccc(CCO)cc1</chem>
	PRO1 <chem>CC(C)NCC(O)COC1=CC=C\C(C\O)C1C=C</chem>		MET7 <chem>COCC(O)c1ccc(OCC(O)CNC(C)C)cc1</chem>
	PRO2 <chem>Oc1cccc2ccccc12</chem>		MET8 <chem>COCCc1ccc(OCC(O)CNC(C)C)cc1O</chem>
			MET9 <chem>COCCc1ccc(OCC(O)CNC(C)C)cc1O</chem>

3. Photodégradation directe en conditions contrôlées : transposabilité avec données in situ et relation avec structure moléculaire

L'étude des performances de photodégradation de 23 micropolluants à l'échelle du bassin de la ZRV a mis en avant que la photodégradation directe était la voie de dégradation majeure dans ce contexte. Suite à cette observation nous avons mis en place un suivi cinétique à l'aide de photoréacteurs placés sous un rayonnement simulant le rayonnement solaire mais avec une intensité constante au cours du temps. L'objectif de cette étude était de conclure si les comportements observés in situ étaient identiques en conditions de laboratoire et s'il était possible d'expliquer ces comportements à partir des structures chimiques d'un panel de micropolluants plus important.

Des constantes cinétiques et leurs temps de demi-vie associés ont été déterminés pour une sélection de 36 micropolluants. Une méthode basée sur des analyses statistiques a été utilisée afin d'évaluer l'influence des liaisons covalentes présentes dans les micropolluants sur les $t_{1/2}$ mesurés. Ces résultats sont présentés dans l'article scientifique en français présenté ci-après

Mathon, B., Ferreol, M., Coquery, M., Brzokewicz, T., Choubert, J.-M, Miège, C. (2016). Assessment of direct photodegradation kinetics of 36 emerging micropollutants in lab-scale. Soumission prévue fin 2016.

Les résultats de cette étude ont permis de classer les 36 micropolluants en 3 groupes (rapide, intermédiaire et lent) selon leur photodégradation directe. Ainsi 7 micropolluants ont été classés dans le groupe rapide avec des $t_{1/2}$ compris entre 0,05 h et 0,79 h; 24 micropolluants dans le groupe intermédiaire avec des $t_{1/2}$ compris entre 5,3 h et 49,7 h; et 5 micropolluants classés dans le groupe lent avec des $t_{1/2}$ compris entre 56 h et 118 h.

Ensuite la transposabilité des $t_{1/2}$ acquis en laboratoire avec ceux obtenus in situ dans le bassin de la ZRV de Marguerittes a été testée. Ainsi les $t_{1/2}$ obtenus sur site en été ont été en moyenne 8,2 fois supérieurs aux $t_{1/2}$ obtenus en laboratoire. Ces différences se sont accentuées en hiver avec des $t_{1/2}$ terrain en moyenne 14,2 fois supérieurs à ceux obtenus en laboratoire. Les variations d'intensité lumineuse au cours de la journée perturbaient fortement cette comparaison, c'est pourquoi des facteurs de correction ont été mis en place afin de corriger les données terrain par rapport à l'intensité lumineuse en laboratoire. Au final, l'utilisation de facteurs correctifs basés sur l'intensité lumineuse améliore la correspondance entre les données laboratoire et celles in-situ en particulier pour les groupes rapide et intermédiaire. Les $t_{1/2}$ (terrain corrigé) ont été en moyenne 1,4 fois inférieurs aux $t_{1/2}$ (laboratoire) en été et 2,3 fois inférieurs en hiver.

Enfin une méthodologie innovante basée sur l'utilisation de tests statistiques a permis de mettre en avant l'influence de 9 fonctions chimiques ayant une influence positive ou négative sur les $t_{1/2}$ mesurés en laboratoire et in situ.

Photodégradation directe de 36 micropolluants organiques sous rayonnement solaire simulé : transposabilité avec données in-situ et influence de la structure moléculaire

Mathon, B., Ferreol, M., Coquery, M., Brzokewicz, T., Choubert, J.-M., Miège, C.

3.1. Introduction

Au cours des 20 dernières années, de nombreuses études ont démontré la présence des micropolluants dans plusieurs compartiments environnementaux. Ainsi en sortie de STEU, nombreux micropolluants sont encore présents dans les eaux traitées, tels que des pesticides, des composés pharmaceutiques, des hormones, des plastifiants, des produits de contrastes, des produits corporels, etc. (Miège et al., 2009, Verlicchi et al., 2012, Luo et al., 2014). Ces micropolluants sont quantifiés à des concentrations de l'ordre du ng.L^{-1} pour des hormones (eg. estrone) et de l'ordre du ng.L^{-1} pour des composés pharmaceutiques (eg. diclofénac, ibuprofène, aténolol, carbamazépine, etc.) et des pesticides (eg. diuron, diazinon, etc. ; Miège et al., 2009, Verlicchi et al., 2012, Luo et al., 2014). Ces eaux traitées sont ensuite rejetées dans le milieu naturel et certaines études ont quantifié fréquemment des composés pharmaceutiques et pesticides (ibuprofène, diclofénac, carbamazépine, diuron, etc. Luo et al., 2014 ; Gonzalez-Rey et al., 2015). De plus il a été démontré que ces micropolluants peuvent s'avérer toxique à des niveaux de concentrations environnementales en produisant un large éventail de réponses pour des organismes non-ciblés (Fent et al., 2006 ; Brodin et al., 2013 ; Pal et al., 2006).

La législation européenne actuelle, notamment la directive cadre sur l'eau, ou DCE (2000/60/EC), n'impose pas de limite de rejet sur les concentrations en micropolluants dans les effluents liquide des stations de traitement des eaux usées (STEU). Cependant la DCE et la réglementation française indiquent que les rejets des substances prioritaires/prioritaires dangereuses et substances sur liste de vigilance doivent être réduits voire stoppés (directive 2008/105/CE, 201-3/39/EC et 2015/495/EC).

C'est dans le but de répondre à ces objectifs de réduction que de nombreuses études se sont attachées à identifier les procédés efficaces pour éliminer ces micropolluants dans les stations d'épuration des eaux usées. De récentes synthèses bibliographiques ont démontré que les produits pharmaceutiques et les pesticides peuvent être éliminés par photodégradation naturelle en traitement complémentaire au traitement secondaire, dans le contexte d'un bassin (Burrows et al., 2002 ; Fatta-Kassinos et al., 2011 ; Challis et al., 2014 ; Mathon et al., 2016b). Les mécanismes de photodégradation se décomposent en deux voies. La première voie d'élimination est l'absorption des rayons UV par le micropolluant, appelée photolyse directe. La seconde voie d'élimination est appelée photolyse indirecte et est possible en présence de photosensibilisateurs (nitrates, nitrites, MOD, etc...) qui favorisent la génération d'espèce

réactives (radicaux OH^\bullet et $\text{CO}_3^{\bullet-}$ et l'état triplet excité³MOD*) entraînant la dégradation des micropolluants (Zepp, 1987).

Actuellement, la majorité des études de photodégradation des micropolluants sont effectuées en conditions contrôlées de laboratoire et le rayonnement utilisé s'éloigne du rayonnement solaire (lumière monochromatique, intensité trop importante, etc...) (Mathon et al., 2016b). C'est pour cela que Challis et al., 2014 ont donné des recommandations pour améliorer les expériences de photodégradation des micropolluants en milieu aquatique avec notamment la nécessité de se rapprocher le plus possible des conditions naturelles pour ce qui concerne la source lumineuse (intensité et gamme de longueur d'onde), le pH et l'absence de solvant organique dans les solutions de dopage.

La photodégradabilité d'un micropolluant est en général caractérisée par une constante cinétique (k) ou un temps de demi-vie ($t_{1/2}$). Les mécanismes de photodégradation directe sont influencés par les conditions environnementales et la nature du micropolluant. Concernant les conditions d'exposition, notamment l'intensité lumineuse, sont peu renseignées dans la littérature ; c'est pourquoi les $t_{1/2}$ déterminés pour un même micropolluant sont très variables et difficilement comparables (Challis et al., 2014). Une précédente étude s'est attachée à évaluer la photodégradabilité d'une sélection de 23 micropolluants dans le contexte d'un bassin d'une zone de rejets végétalisée de type bassin (Marguerittes, France ; Mathon et al., 2016a). Les résultats ont démontré que la photodégradation directe était la voie d'élimination prédominante dans ce contexte, c'est pourquoi cette étude a été complétée par une étude de photodégradation directe en conditions contrôlées de laboratoire. Cette étude a été réalisée afin d'interpréter les résultats in situ et s'intéresser à l'influence de la structure chimique avec un plus large panel de micropolluants.

Concernant la nature des micropolluants, la plupart des études sur la photodégradation directe étant réalisées en mono-substance et dans des conditions non comparables (Mathon et al., 2016b) ; il est donc difficile, à partir d'une étude bibliographique, de relier la structure chimique d'un micropolluant et sa photodégradabilité. Enfin, de nombreuses publications concernent l'étude de QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships), dans le but de prédire les comportements de micropolluants organiques comme la dissolution, volatilisation, biodégradation, adsorption, etc...) à partir de leurs structures (Mamy et al., 2015). Actuellement, les QSAR sur la photodégradation ne se limitent qu'à la prévision des réactions selon les transitions énergétiques (E_{LUMO} , E_{HOMO}).

Dans ce papier, nous présentons l'étude en laboratoire en conditions contrôlées de la photodégradation directe de 36 micropolluants aux propriétés physico-chimiques contrastées (masse molaire, rendement quantique, $\log K_{ow}$, etc.). L'objectif est d'évaluer les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et les constantes cinétiques de photodégradation directe (k) dans des conditions contrôlées de luminosité proche du rayonnement

solaire. Ces résultats sont discutés au regard de la photodégradation directe pour ces mêmes micropolluants étudiés in situ dans Mathon et al., 2016a. Ceci dans l'objectif d'évaluer s'il est possible de comparer des $t_{1/2}$ mesurés en conditions contrôlées avec des $t_{1/2}$ mesurés en conditions réelles. Enfin une méthode d'analyse statistique est utilisée afin d'expliquer les $t_{1/2}$ déterminés à partir de la structure chimique des micropolluants.

3.2. Matériels et méthodes

3.2.1. Sélection des micropolluants étudiés

La sélection des micropolluants s'est portée sur des micropolluants susceptibles d'être des indicateurs de pollution urbaine, notamment sur des composés pharmaceutiques, des pesticides et certains des produits de dégradation de ces composés. Plusieurs études se sont intéressées à la présence des micropolluants dans les effluents secondaires (Miège et al., 2009 ; Martin Ruel et al., 2010 ; AMPERES, ARMISTIQ, ECHIBIOTEB) et notre sélection a été faite selon plusieurs critères :

- Nous avons sélectionnés des micropolluants issus d'une méthode analytique disponible dans le laboratoire IRSTEA LAMA. Ces micropolluants doivent être analysables par chromatographie liquide couplée à de la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) et dont les limites de quantification (LQ) sont suffisamment basses pour observer les gammes de concentration rencontrées dans les effluents secondaires.
- Ces micropolluants ont une fréquence de quantification dans les effluents secondaires supérieure à 70 % dans les études précédemment citées. Ces micropolluants peuvent être considérés comme réfractaires aux traitements secondaires car faiblement biodégradable ou adsorbable ou alors toujours présent car les concentrations initiales en entrée de station sont importantes.
- Ces micropolluants doivent avoir un potentiel impact écotoxicologique de par leur toxicité ou leur aptitude à se bioaccumuler.
- Ces micropolluants peuvent être dosés dans les eaux. Cette sélection est basée sur les log de Kow qui sont compris entre 0 et 5.

Au final 36 micropolluants ont été choisis et sont détaillés dans le Tableau 30. Ces micropolluants regroupent plusieurs familles de composés : 5 bêtabloquants, 3 métabolites, 6 anti-inflammatoires, 7 pesticides, 5 anti-dépresseurs, 8 antibiotiques, 1 anti-cancéreux et 1 bronchodilatateur. Ces micropolluants recouvrent une large gamme de propriétés physico-chimiques (ex : poids moléculaires, solubilité, pKa, log Kow, rendement quantique, etc...).

Tableau 30 : Liste des 36 micropolluants sélectionnés et leurs principales caractéristiques physicochimiques.

Micropolluants	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Formule chimique	Famille	Rendement quantitatif Φ	Log Kow	Solubilité dans l'eau (25°C ; mg.L ⁻¹)	pKa	Limite de quantification (ng.L ⁻¹)
Acébutolol	336,43	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₄	Bétabloquants	6,0.10 ⁻⁷	1,71	259	9,4	0,2
Acétylsulfaméthoxazole	295,07	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₄ S	Métabolites	P.I.	1,21	1216	P.I.	0,2
Acide fenofibrrique	318,75	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₄	Métabolites	2,0.10 ⁻⁴	4	9	P.I.	1
Alprazolam	308,77	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₄	Anti-inflammatoires	3,4.10 ⁻⁶	2,12	40	P.I.	0,2
Amitriptyline	277,40	C ₂₀ H ₂₃ N	Anti-inflammatoires	3,0.10 ⁻³	4,92	10	9,4	1
Aténolol	266,34	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	Bétabloquants	3,6.10 ⁻²	0,16	1,33.10 ⁴	9,6	0,2
Atrazine	215,68	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	Pesticides	1,0.10 ⁻⁴	2,61	35	P.I.	0,1
Azithromycine	748,98	C ₃₈ H ₇₂ N ₂ O ₁₂	Antibiotiques	P.I.	2,44	<1000	9,57	5263
Carbamazépine	236,27	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	Anti-dépresseurs	3,1.10 ⁻⁴	2,45	18	P.I.	0,2
Clarithromycine	747,95	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃	Antibiotiques	5,0.10 ⁻⁴	3,16	0,33	8,99	1
Clindamycine	424,98	C ₁₈ H ₃₃ ClN ₂ O ₅ S	Antibiotiques	3,0.10 ⁻⁴	2,16	31	P.I.	0,4
Cyclophosphamide	261,09	C ₇ H ₁₅ Cl ₂ N ₂ O ₂ P	Anticancéreux	4,0.10 ⁻⁴	0,63	1-5.10 ⁴	P.I.	0,2
Diazépam	284,74	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₂ N ₂ O	Anti-dépresseurs	4,3.10 ⁻⁶	2,82	50	3,4	0,2
Diclofénac	296,15	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₂	Anti-inflammatoires	1,3.10 ⁻³	4,51	2	4,15	0,4
Diméthoate	229,26	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	Pesticides	5,0.10 ⁻⁵	0,78	2,5.10 ⁴	P.I.	0,2
Diuron	233,09	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	Pesticides	1,7.10 ⁻⁴	2,68	49	13,55	0,1
Erythromycine	733,93	C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃	Antibiotiques	4,0.10 ⁻⁴	3,06	2000	8,88	1
Fluoxétine	309,33	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO	Anti-dépresseurs	P.I.	4,5	5.10 ⁴	P.I.	4
Imidaclopride	255,66	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	Pesticides	8,6.10 ⁻⁴	0,57	610	P.I.	0,4
Isoproturon	206,28	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	Pesticides	2,0.10 ⁻³	2,87	70	P.I.	0,1
Kétoproféne	254,28	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	Anti-inflammatoires	1,0.10 ⁻³	3,12	51	4,45	0,2
Métoprolol	267,36	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	Bétabloquants	2,0.10 ⁻²	1,88	1,69.10 ⁴	P.I.	0,1
Métronidazole	171,15	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃	Antibiotiques	4,2.10 ⁻⁵	-0,02	9500	2,38	0,4
Nordiazépam	270,71	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O	Anti-dépresseurs	1,7.10 ⁻⁶	2,93	9	P.I.	0,1
Norflouxétine	295,3	C ₁₆ H ₁₆ F ₃ NO	Métabolites	P.I.	3,8	9,15	P.I.	1
Ofloxacine	361,37	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄	Antibiotiques	3,0.10 ⁻³	-0,39	2,8.10 ⁴	P.I.	2
Oxazépam	286,71	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₂	Anti-dépresseurs	8,8.10 ⁻⁶	2,24	179	P.I.	0,2
Paracétamol	151,16	C ₈ H ₉ NO ₂	Anti-inflammatoires	4,6.10 ⁻²	0,46	1,4.10 ⁴	9,38	1
Primicarbe	238,29	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	Pesticides	P.I.	1,4	970	P.I.	0,2
Propranolol	259,34	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	Bétabloquants	2,2.10 ⁻⁵	3,48	62	9,42	0,1
Salbutamol	239,31	C ₁₃ H ₂₁ NO ₃	Bronchodilatateur	6,0.10 ⁻²	0,64	1,4.10 ⁴	10,3	0,4
Simazine	201,66	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	Pesticides	6,2.10 ⁻²	2,18	6	1,62	0,1
Sotalol	272,36	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	Bétabloquants	5,0.10 ⁻³	0,24	5510	P.I.	0,4
Sulfaméthoxazole	253,28	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	Antibiotiques	3,0.10 ⁻⁴	0,89	610	P.I.	0,2
Théophylline	180,16	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	Anti-inflammatoires	8,0.10 ⁻⁶	-0,02	7360	8,81	1
Triméthoprim	290,32	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	Antibiotiques	3,0.10 ⁻⁵	0,91	400	6,6	0,2

3.2.2. Descriptif expérimental

Afin de pouvoir toujours comparer les résultats obtenus dans cette expérience avec ceux obtenus à l'échelle de la ZRV, nous avons choisi de travailler avec une lampe simulant au maximum le rayonnement lumineux. Nous avons ainsi sélectionné un suntest Atlas® comme source d'irradiation de notre milieu réactionnel. Cet appareil est constitué d'une chambre d'essai avec une surface irradiée de 560 cm² par une lampe à Arc Xénon (puissance de 1500 Watts) avec une dose d'éclairement constante de 765 W.m⁻² dans un domaine de longueur d'onde compris entre 300 et 800 nm. Ces caractéristiques permettent de simuler au mieux le rayonnement solaire. De plus l'appareil est équipé d'un plateau réfrigérant refroidi par un cryostat à circulation limitant au maximum une montée en température de la chambre d'essai. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique placé sous le plateau réfrigérant.

Le milieu réactionnel est constitué de 500 mL d'eau ultrapure MilliQ LC-Pak injecté dans un ballon en quartz. Une solution de dopage contenant les 36 micropolluants étudiés est ajoutée dans le ballon en quartz afin d'avoir une concentration de 10 µg.L⁻¹ pour chaque micropolluant dans le milieu réactionnel. En parallèle de l'expérience, 5 mL de la solution du milieu réactionnel ont été prélevés mais non exposés à la lumière au cours de l'expérience. Ce prélèvement sert de témoin afin de s'assurer de l'absence de dégradation d'un autre processus au cours de l'expérience (hydrolyse par exemple). Dans chacune des solutions (témoins + milieu réactionnel), un mélange de 22 traceurs deutérés à des concentrations respectives de 20 µg.L⁻¹ est ajouté. Annexe 10

Le milieu réactionnel a donc été placé dans la chambre d'essai et le suntest est mis en marche durant 173 heures, la salle étant mise dans une totale obscurité au cours de l'expérience. Un volume de 25 mL a été prélevé après 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 8, 24, 36, 53, 77, 149 et 173 heures d'exposition dans le suntest. Le volume du ballon n'étant pas suffisant pour permettre l'ensemble des prélèvements, l'expérience a été répétée trois fois afin de recouvrir toutes les durées d'exposition.

L'analyse de l'ensemble des micropolluants a été réalisée par chromatographie en phase liquide couplée au spectromètre de masse (UPLC-MS/MS). La séparation chromatographique a été assurée par une colonne BEH C18 de Waters (2.1x 100 mm x 1.7 µm) avec une température de four de 30°C. Des échantillons de 10µL sont ensuite injectés dans le système UPLC utilisant de l'eau avec 0.1% d'acide formique (éluant A) et de l'acétonitrile avec 0.1% d'acide formique (éluant B) avec le gradient suivant : 95% de A et 5% de B durant les 4 premières minutes, puis diminution de la part de l'éluant A jusqu'à 80 % et augmentation de B jusqu'à 20% pendant 2 minutes, ensuite 70% de A et 30% de B durant 5 minutes, puis 60% de A et 40% de B durant les 7 minutes suivantes, ensuite B est augmenté jusqu'à 100% pendant 8 minutes et enfin durant la dernière minute est appliquée 95% de A et 5% de B. Le débit de la phase

mobile est gardé constant au cours de l'analyse et est fixé à 0.5 mL.min⁻¹. Le spectromètre de masse en tandem (API 4000 – AB sciex).

La quantification des composés est obtenue par étalonnage interne réalisée à partir d'une droite de calibration de type quadratique contenant les composés et leurs molécules deutérées associées.

Par ailleurs, le pH et la température du milieu réactionnel ont été contrôlés lors de chaque prélèvement. Le contrôle du pH permet de s'assurer du respect des conditions rencontrées dans un environnement naturel (pH de l'eau = 7). Le contrôle de la température permet d'écarter l'hypothèse de la thermodégradation des composés dans le milieu réactionnel. Le suivi de température a mis en avant une température relativement élevée (proche de 40°C), afin d'étudier si cette température pouvait entraîner la dégradation des composés une expérience a été mise en place. Cette expérience suit rigoureusement le même protocole que pour l'expérience en suntest, à la différence que le milieu réactionnel n'est plus exposé au suntest mais dans une étuve à 40 °C.

3.2.3. Analyses des données

3.2.3.1. Détermination des constantes cinétiques

Plusieurs études ont démontré que les réactions photochimiques contribuent aux transformations de pesticides et de substances pharmaceutiques dans les compartiments d'eau libre exposés au rayonnement solaire (Burrows et al., 2002 ; Fatta-Kassinos et al., 2011). Ces transformations se font par une réaction chimique appelée photolyse, dans laquelle un composé chimique est décomposé par la lumière. La vitesse de disparition par ces transformations s'exprime généralement à l'aide d'une cinétique d'ordre 1 (équation 8) pour laquelle un temps de demi-vie est défini par l'équation 9.

$$-\frac{d[\text{MP}]}{dt} = k \cdot [\text{MP}] \quad (\text{Eq. 8})$$

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln } 2}{k} \quad (\text{Eq. 9})$$

où : [MP] est la concentration pour un micropolluant, k est la constante cinétique de photolyse directe, et t_{1/2} est le temps de demi-vie du micropolluant. Le temps de demi-vie est la durée nécessaire pour que la concentration soit réduite de moitié.

Pour déterminer cette constante cinétique k il est nécessaire de tracer le graphique ln ([MP]/[MP]₀) = f(t). Le coefficient directeur de la régression linéaire des points ainsi tracés correspond à cette constante k (Figure 35). Les micropolluants étudiés se sont dégradés avec des cinétiques différentes pour atteindre une valeur de concentration finale après 173 h d'exposition ou alors pour atteindre une valeur de concentration inférieure à la LQ avant durée d'exposition maximale. Ainsi le nombre de mesure de la concentration qui constitue les points de la régression linéaire permettant de déterminer la constante k est très variable selon le micropolluant (Tableau 31). Certains micropolluants étaient entièrement dégradés

dès le premier prélèvement après 30 min d'exposition (propranolol, kétoprofène et acide fénofibrique). La détermination de k a donc été réalisée uniquement avec la concentration initiale et la concentration finale assimilée à la LQ, or le micropolluant a pu atteindre cette valeur de concentration bien avant les 30 minutes. La constante k déterminée constitue donc une valeur approchée minimale.

3.2.3.2. *Analyses statistiques pour étudier la relation entre nature et photodégradabilité des micropolluants*

Pour les analyses statistiques réalisées dans cette étude, le logiciel R (R core team, 2015) a été utilisé. Afin de hiérarchiser les micropolluants en différentes catégories selon leurs groupements fonctionnels et liaisons covalentes, la méthode de classification hiérarchique ascendante selon le critère de Ward a été mise en œuvre. La méthode de Ward consiste à faire des classes de micropolluants, de façon à ce que l'augmentation de l'inertie interclasse soit maximum (Legendre & Legendre, 2012). Les distances entre les micropolluants sont calculées à partir de leurs effectifs respectifs en groupements fonctionnels sur base de la dissimilarité de Bray-Curtis (Legendre & Legendre, 2012). Ensuite, une Analyse Factorielle des Correspondances (AFC) (Braak, 1986 ; Jongman et al., 1995) est réalisée sur les mêmes données afin de projeter dans un même espace à dimensions réduites les micropolluants classés en catégorie et leurs groupements fonctionnels constitutifs. Cela permet alors de regrouper certains micropolluants et aussi de mettre en évidence leurs groupements fonctionnels caractéristiques. La distribution des valeurs propres de l'AFC permet de retenir un espace à trois dimensions comme étant porteur d'une proportion significative de la variabilité totale des données.

Ensuite, les $t_{1/2}$ « laboratoire » et « terrain » des micropolluants composant chacun des groupes établis par les 2 analyses précédentes, ont été étudiés afin de conclure sur des différences significatives de $t_{1/2}$ entre ces groupes. Pour cela, des tests de Kruskal-Wallis ont été effectués afin de valider un effet typologique sur les $t_{1/2}$ puis ces tests ont été complétés par des tests de Dunn afin d'identifier les différences de $t_{1/2}$ par paire de groupe (Dinno, 2016).

Puis, nous avons considéré l'ensemble des groupements fonctionnels et des paramètres Log Kow, masse molaire et rendement quantique comme possible variables explicatives des $t_{1/2}$. Et, pour identifier celles les plus significativement corrélées aux $t_{1/2}$ « laboratoire » et « terrain », nous avons utilisé le modèle de régression linéaire multiple :

$$y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} + e_i \quad (\text{Eq. 47})$$

Où k est le nombre de variables explicatives et i un des individus de la population observée, β_0 représente la constante, β_1 à β_k représentent les coefficients associés respectivement aux k variables explicatives x_1 à x_k , y_i la variable à prédire et e_i représente l'erreur (Gaussienne) associée au modèle.

Enfin, nous avons appliqué la méthode dite "stepwise" (Venables et Ripley, 2002) pour sélectionner les variables les plus influentes sur les $t_{1/2}$, parmi, la masse molaire, le log Φ , le log Kow et chaque groupement fonctionnel pondéré avec son énergie de dissociation (Cf. Tableau 20, chapitre Matériels et méthodes). Un groupement fonctionnel dont l'énergie de dissociation est élevée nécessite un plus grand apport d'énergie (ici apporté par absorption des rayons UV) pour être rompue, et donc sera moins sensible à la photodégradation.

3.2.3.3. Comparaison des $t_{1/2}$ en laboratoire avec ceux obtenus in situ : correction des différences d'intensités lumineuses

Dans cette partie nous nous intéressons à la transposabilité des $t_{1/2}$, acquis en laboratoire avec ceux obtenus lors des campagnes dans le bassin de la ZRV de Marguerittes (Hérault, France), résultats présentés dans Mathon et al. 2016a. Pour mémoire, l'expérimentation sur le terrain a été réalisée dans des ballons immergés à différentes profondeurs et contenant de l'eau pure dopée en micropolluants (à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$). Nous avons reporté dans le Tableau 32 les $t_{1/2}$ obtenus à 10 cm de profondeur. Pour comparer les $t_{1/2}$ mesurés en laboratoire avec ceux mesurés in situ, nous avons normalisé l'intensité lumineuse mesurée sur le terrain par rapport à celle contrôlée en laboratoire, en évaluant des facteurs de correction, pour chaque heure d'exposition sur le terrain. Ces facteurs prennent en compte 1/ l'intensité lumineuse (300-400 nm) de la lampe du suntest (84 W.m^{-2}) utilisée au laboratoire, qui est l'intensité de référence, et 2/ l'intensité lumineuse à 10 cm de profondeur dans le bassin de la ZRV, évaluée par plusieurs mesures ponctuelles avec un spectroradiomètre (obtention d'une intensité lumineuse précise par longueur d'onde sur la gamme UV de 290 à 550 à nm) et corrigée par une mesure en continu avec un pyranomètre (obtention d'une intensité lumineuse moyenne, moins précise, sur la gamme de 300 à 1100 nm).

Pour exemple, nous mesurons 14 W.m^{-2} (290-550 nm) avec le spectroradiomètre pendant la campagne d'été, le premier jour à 12h ; au même moment, nous mesurons 831 W.m^{-2} (300-1100nm) avec le pyranomètre. Puis, la variation temporelle de l'intensité lumineuse est évaluée avec le pyranomètre en continu (toutes les 2 minutes) pendant toute la campagne de terrain, afin d'extrapoler une variation temporelle avec le spectroradiomètre. Au final, pour les mesures de terrain, nous obtenons une intensité lumineuse sur la gamme UV de 290 à 550 à nm, et heure par heure. Pour chaque période d'1h d'exposition sur le terrain, nous pouvons recalculer combien cela représente en équivalent d'heure d'exposition à la lampe du suntest (condition laboratoire). Dans le Tableau 32, sont répertoriées les $t_{1/2}$ obtenus en laboratoire à comparer aux $t_{1/2}$ obtenus sur le terrain, normalisés par rapport aux conditions de luminosité en laboratoire (lampe suntest à 84 W.m^{-2}).

3.3. Résultats et discussion

3.3.1. Caractéristiques du rayonnement utilisé

Les expériences menées ont été réalisées dans des conditions les plus proches possible du rayonnement. Nous avons comparé le spectre lumineux d'émission de la lampe utilisée à différents spectres lumineux solaires mesuré à midi en été où l'intensité est proche du maximale (Figure 48). Ainsi l'intensité lumineuse de notre expérimentation est en moyenne 1,4 fois supérieure à l'intensité mesurée à Miami (référence donnée par le constructeur) et 3,1 fois supérieure à celle mesurée lors de notre étude complémentaire in situ, sur la ZRV de Marguerittes (Hérault France). Dans la discussion sur les résultats, nous avons considéré une durée de luminosité moyenne journalière de 11 h en été et 9 h en hiver.

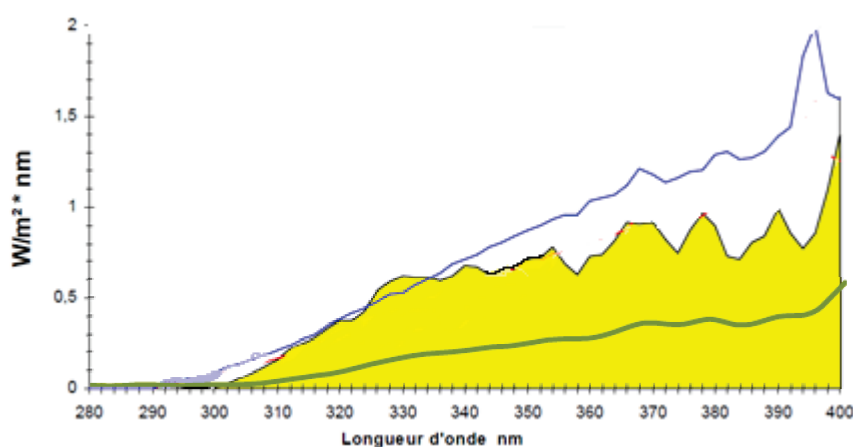


Figure 48: Comparaison des spectres de longueurs d'ondes compris entre 280 et 400 nm et l'intensité lumineuse correspondante à chaque longueur d'onde pour le suntest utilisé dans l'étude (bleu), le spectre solaire mesuré à Miami (USA) à midi en été et donné par le constructeur (jaune) et le spectre solaire mesuré à Marguerittes (France) à midi en été lors d'une expérience in-situ décrite dans Mathon et al., 2016a.

3.3.2. Détermination des constantes cinétiques de photodégradation directe

3.3.2.1. Contrôle de la dégradation par hydrolyse, thermolyse et des pertes par adsorption

Afin de s'assurer que la totalité de la diminution de concentration des micropolluants était seulement due à leur photodégradation, nous avons aussi évalué leur dégradation par hydrolyse, thermolyse ainsi que les pertes par adsorption. Pour cela, nous avons réalisé les mêmes expérimentations que celles décrites en 2.2, mais à l'obscurité, et, pour l'évaluation de la thermolyse, dans une étuve à 40°C. Nous avons considéré qu'une variation de la concentration initiale inférieure à 20 % équivalait à une dégradation ou perte négligeable. Au final, la dégradation mesurée par hydrolyse, thermolyse et les pertes par adsorption sont effectivement négligeables (< à 10 %).

3.3.2.2. Etude cinétique en laboratoire de la photodégradation des micropolluants

Nous avons vérifié expérimentalement que la photodégradation des 36 micropolluants dans l'eau pure suivait une cinétique du premier ordre (équation 8). Les prélèvements effectués à différents temps d'exposition permettent de tracer l'évolution de la concentration des micropolluants au cours du temps. Nous présentons 6 exemples de courbes dans la Figure 49, qui représentent les trois principaux comportements observés. Une première catégorie de micropolluants illustrée avec le diclofénac et le sulfaméthoxazole sont dégradés rapidement, avec une diminution de 90% de la concentration initiale en moins de 200 minutes, soit 3,3 heures. Parmi les 36 micropolluants étudiés, 7 micropolluants suivent ce comportement, comme reporté dans le Tableau 31. La deuxième catégorie de micropolluants représentée par le diuron et la sotalol sont dégradés de manière intermédiaire, avec une diminution de 90 % de la concentration initiale en environ 4000 minutes soit 67 heures. C'est aussi le cas de 24 micropolluants parmi les 36, identifiés dans le Tableau 31. Enfin la troisième catégorie de micropolluants, représentée par l'atrazine et l'azithromycine, est dégradée lentement avec une diminution de 90% de la concentration initiale en moins de 10 000 minutes, soit 167 heures. C'est aussi le cas de 5 micropolluants identifiés dans le Tableau 31.

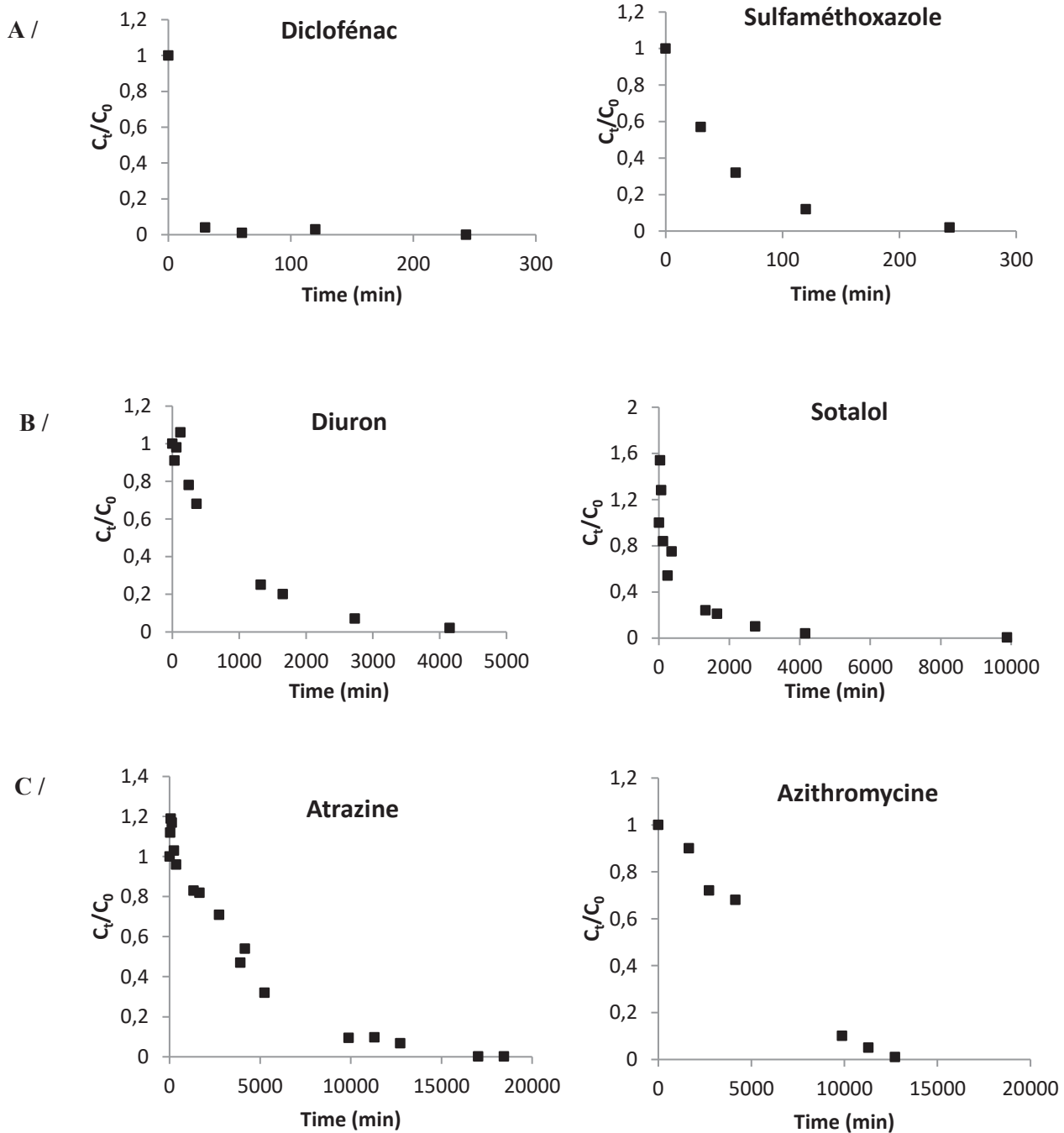


Figure 49 : Evolution de la concentration de 6 micropolluants (diclofénac, sulfaméthoxazole, diuron, sotalol, atrazine et azithromycine) au cours du temps soumis à l'exposition dans un suntest (lampe de puissance 760 W.m^{-2} avec émission $> 280 \text{ nm}$; $[MP]_0 = 10 \mu\text{g.L}^{-1}$) dans un réacteur contenant de l'eau pure. A/ Photodégradation rapide, B/ Photodégradation moyenne et C/ Photodégradation lente

A partir de ces courbes cinétiques, nous avons déterminé les constantes cinétiques et temps de demi-vie de chaque micropolluant, comme explicité dans la partie 3.2.3.1. Ces résultats sont reportés dans le Tableau 31.

Dans une récente revue bibliographique, nous avons proposé une classification selon la capacité des micropolluants à se photodégrader par la voie directe (Mathon et al., 2016b). Cette classification se définit de la manière suivante : un premier groupe, constitué de micropolluants rapidement photodégradables, avec un $t_{1/2}$ inférieur à 8h ; un deuxième groupe de micropolluants moyennement photodégradables avec un $t_{1/2}$ compris entre 8h et 168h ; et enfin un troisième groupe de micropolluants lentement photodégradables avec un $t_{1/2}$ supérieur à 168h. Ces groupes ont été définis à partir d'une exposition solaire d'une journée en France ; or l'irradiation du suntest est en moyenne 2,6 fois plus importante que cela. Pour que cette classification soit cohérente avec notre étude en laboratoire, nous avons donc recalculé les $t_{1/2}$ seuils pour ces 3 groupes: les micropolluants photodégradés rapidement ont désormais un $t_{1/2} < 3,1h$, ceux dégradés moyennement vite ont un $t_{1/2}$ compris entre 3,1h et 65h, et ceux dégradés lentement ont un $t_{1/2}$ supérieur à 65h. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Bilan des constantes cinétiques k déterminées lors de l'expérience dans un réacteur contenant de l'eau pure placée dans un suntest ainsi que les $t_{1/2}$ associés (lampe de puissance $760 W.m^{-2}$ avec émission $> 280 nm$; $[MP]_0 = 10 \mu g.L^{-1}$). Le nombre de données permettant de calculer la constante cinétique k est donné ainsi que la classification du micropolluant associée (groupe rapide ($t_{1/2} < 3,1h$), intermédiaire ($3,1h < t_{1/2} < 65h$) et lent ($t_{1/2} > 65h$)).

Micropolluant	k (h^{-1})	$t_{(1/2)}$ labo (h)	nombre de données pour déterminer k	Cinétique de photodégradation directe
Acide fénofibrique	13,863	0,05	2	Rapide
Kétoprofène	6,931	0,1	2	Rapide
Métronidazole	2,567	0,27	4	Rapide
Diclofénac*	1,873	0,37	5	Rapide
Pirimicarbe	1,238	0,56	5	Rapide
Sulfaméthoxazole	1,019	0,68	5	Rapide
Imidaclopride	0,877	0,79	6	Rapide
Triméthoprime	0,131	5,28	6	Intermédiaire
Paracétamol	0,112	5,78	4	Intermédiaire
Propranolol*	0,102	6,8	2	Intermédiaire
Carbamazépine**	0,066	10,5	10	Intermédiaire
Erythromycine	0,066	10,5	9	Intermédiaire
Oxazépan	0,061	11,4	11	Intermédiaire
Diuron**	0,058	11,87	10	Intermédiaire
Clarithromycine	0,050	14	10	Intermédiaire
Isoproturon**	0,043	15,95	12	Intermédiaire
Acébutolol	0,040	17,2	7	Intermédiaire
Sotalol**	0,036	19,1	11	Intermédiaire
Clindamycine	0,034	20,6	10	Intermédiaire
Ofloxacine	0,033	20,9	5	Intermédiaire
Métoprolol**	0,032	21,98	4	Intermédiaire
Diméthoate	0,030	23,3	9	Intermédiaire
Amitriptyline	0,029	23,7	3	Intermédiaire
Salbutamol	0,028	24,5	10	Intermédiaire
Acétylsulfaméthoxazole	0,023	30,6	10	Intermédiaire
Théophylline	0,023	30,6	11	Intermédiaire
Alprazolam	0,020	34,2	12	Intermédiaire
Fluoxétine	0,015	43,4	4	Intermédiaire
Cyclophosphamide	0,016	43,9	7	Intermédiaire
Nordiazépan	0,015	46,4	10	Intermédiaire
Simazine**	0,014	49,73	18	Intermédiaire
Atrazine	0,013	56,37	17	Lente
Aténolol*	0,012	58,6	4	Lente
Diazépan**	0,009	77	10	Lente
Norfluoxétine	0,007	94,7	4	Lente
Azithromycine	0,006	118	7	Lente

- * : Même classification entre données issues de la littérature et données de cette expérience
- ** : Classification différente entre données issues de la littérature et données de cette expérience

D'après le Tableau 31, nous avons identifié 7 micropolluants classés dans le groupe rapide avec des $t_{1/2}$ compris entre 0,05h pour l'acide fénofibrique et 0,79h pour l'imidaclopride ; 24 micropolluants dans le groupe intermédiaire avec des $t_{1/2}$ compris entre 5,3h pour la triméthoprimine et 49,7h pour la simazine ; et 5 micropolluants classés dans le groupe lent avec des $t_{1/2}$ compris entre 56 h pour l'atrazine et 118h pour l'azithromycine.

Les courbes $\ln([MP]/[MP]_0) = f(t)$ (Figure 35) ne comportent pas le même nombre de points, avec moins de points pour les micropolluants rapidement dégradés (et donc très vite $<LQ$) ou pour ceux induisant des difficultés analytiques. C'est pourquoi l'ensemble des constantes cinétiques k déterminées ne présente pas la même fiabilité. Les constantes cinétique k jugées fiables sont celles dont le graphique contient au minimum 5 points (Tableau 31). Pour les autres constantes, la valeur indiquée constitue une première estimation avec une incertitude plus élevée. Ainsi, nous obtenons des constantes cinétiques fiables pour 4 micropolluants du groupe rapide 19 micropolluants du groupe intermédiaire et 3 micropolluants du groupe lent.

Nous avons comparé nos résultats avec ceux issu de la synthèse bibliographique de Mathon et al., 2016b. Dans ces deux études, 11 micropolluants sont communs ; ils sont identifiés dans le Tableau 31: les micropolluants pour lesquels on obtient le même classement dans la revue bibliographique et dans l'étude en laboratoire sont identifiés par * ; ceux pour lesquels le classement change sont identifiés par **. Au final, nous confirmons notre classement pour 3 micropolluants (diclofénac, propranolol, aténolol), qui sont bien renseignés dans la littérature ($n > 30$). Par contre, nous avons 7 micropolluants avec un classement non confirmé : simazine, isoproturon, sotalol, diazépam, diuron, carbamazépine et métoprolol. Pour les 5 premiers, il existe très peu de données dans la littérature ($n < 8$), et la classification proposée dans la synthèse bibliographique n'est donc pas très robuste. Pour les 2 derniers micropolluants, il existe beaucoup plus de données dans la littérature ($n > 14$) mais nous observons qu'elles sont assez dispersées ($t_{1/2}$ compris entre 17 et 12 600 heures pour la carbamazépine), ce qui pose question sur la comparabilité des $t_{1/2}$ issues de plusieurs publications différentes. Enfin, notons qu'aucune valeur de $t_{1/2}$ n'était disponible pour l'érythromycine avant cette présente étude en laboratoire.

3.3.3. Comparaison des temps de demi-vie évalués en laboratoire et in situ

L'étude des ratios $t_{1/2}(\text{terrain})/t_{1/2}(\text{laboratoire})$ met en évidence des différences importantes pour chaque micropolluant en fonction des conditions d'obtention, avec :

- Des $t_{1/2}$ obtenus sur site en été, en moyenne 8,2 fois supérieurs aux $t_{1/2}$ obtenus en laboratoire (ratio de 0,9 pour l'ofloxaciné à 50 pour l'acide fénofibrrique).
- Les différences observées sont encore plus fortes si l'on considère les campagnes en hiver avec des $t_{1/2}$ sur le terrain en moyenne 14,2 fois supérieures à celles obtenues en laboratoire (ratios de 0,4 pour l'aténolol à 47 pour le sulfaméthoxazole).

Ces différences de $t_{1/2}$ pour un même micropolluant s'expliquent en grande partie par des différences d'intensité lumineuse entre hiver et été, et terrain et laboratoire. Pour la suite, nous avons appliqué des facteurs de correction proportionnels à l'intensité lumineuse appliquée, pour permettre la comparaison des $t_{1/2}$ obtenus en laboratoire avec ceux obtenus sur le terrain. Ces facteurs de correction prennent en compte 1/ l'intensité lumineuse de référence (300-400 nm) de la lampe du suntest (84 W.m⁻²) utilisée au laboratoire, et 2/ l'intensité lumineuse à 10 cm de profondeur dans le bassin de la ZRV, évaluée par plusieurs mesures ponctuelles avec un spectroradiomètre, et corrigée par une mesure en continu avec un pyranomètre (pour prendre en compte la variation au cours du temps de cette intensité lumineuse in situ), cf. 3.1.

Les $t_{1/2}$ obtenus in situ (terrain) et corrigés selon la méthode décrite dans la partie 3.2.3.3 sont comparés avec les $t_{1/2}$ mesurés en laboratoire pour les micropolluants en commun (Tableau 32). Les ratios $t_{1/2}$ (terrain corrigé)/ $t_{1/2}$ (laboratoire) pour des mesures en été varient de 0,11 pour l'ofloxaciné à 2,3 pour l'acide fénofibrrique, avec des $t_{1/2}$ (terrain corrigé) en moyenne 1,4 fois inférieurs aux $t_{1/2}$ (laboratoire). En hiver, ces ratios varient de 0,01 pour l'acide fénofibrrique à 2 pour le métronidazole, avec des $t_{1/2}$ (terrain) en moyenne 2,3 fois inférieurs aux $t_{1/2}$ (laboratoire). Au final, l'utilisation de facteurs correctifs basés sur l'intensité lumineuse améliore la correspondance entre les données laboratoire et celles in-situ en particulier pour les groupes « rapide » et « intermédiaire ». Pour de futures études, in situ ou en laboratoire, la caractérisation la plus fine possible du rayonnement est essentielle pour permettre la comparaison des $t_{1/2}$ avec d'autres jeux de données. Cependant les différences restent non négligeables et cette approche nécessite d'être encore améliorée avant de pouvoir aboutir à une méthode fiable permettant de comparer les temps de demi-vie obtenus par photodégradation directe pour un micropolluant avec des conditions opératoires différentes. Il y a plusieurs perspectives d'amélioration à cette approche. Ainsi les facteurs de correction ont été calculés à partir du suivi réalisé avec le pyranomètre qui donne uniquement une intensité lumineuse globale sur la gamme de longueur d'onde 300-2800 nm. Or les variations des intensités peuvent être différentes pour chaque longueur d'ondes et notamment sur la gamme 300-400 nm qui est la plus efficace pour la photodégradation naturel des micropolluants. Il faudrait donc effectuer un suivi précis de l'intensité lumineuse sur cette gamme de longueur d'onde pour pouvoir déterminer des facteurs de correction servant à comparer les études de photodégradation directe.

Tableau 32 : Bilan des temps de demi-vie par photodégradation directe des 36 micropolluants obtenus en laboratoire et dans un bassin de ZRV (terrain en mars et juillet 2015). Les temps de demi-vie calculés à partir de l'approche détaillée dans la partie 2.3.3 sont également donnés à partir de la campagne d'été et d'hiver. Les micropolluants sont classés selon leurs temps de demi-vie croissants (groupe rapide en bleu, moyen en vert et lent en orange). P.I. = Pas d'information disponible.

Micropolluant	$t_{(1/2)}$ (h)				
	laboratoire	Été		Hiver	
		Terrain	Terrain corrigé	Terrain	Terrain corrigé
Acide fénofibrique	0,1	2,5	0,23	0,7	0,08
Kétoprofène	0,1	1,4	0,06	0,7	0,04
Métronidazole	0,3	2,8	0,18	4,8	0,08
Diclofénac	0,4	3,3	0,28	4,3	0,09
Pirimicarbe	0,6	4,2	0,39	14,4	0,37
Sulfaméthoxazole	0,7	15,6	1,4	31,7	0,77
Imidaclopride	0,8	6,1	0,51	19,1	0,53
Triméthoprime	5,3	84,5	9,3	135,9	4,5
Paracétamol	5,8	119,5	12,8	130,8	4,3
Propranolol	6,8	25,1	3,1	90,0	1,6
Carbamazépine	10,5	95	10,6	115,5	3,3
Erythromycine	10,5	37,7	4,2	19,7	0,56
Oxazéпам	11,4	P.I.	P.I.	P.I.	P.I.
Diuron	11,9	119,5	13,4	495,1	16,7
Clarithromycine	14,0	73,7	8,4	105,0	2,8
Isoproturon	16,0	105	11,4	277,3	9,7
Acébutolol	17,2	73,7	8,1	123,8	5,0
Sotalol	19,1	85,6	9,4	30,0	1,5
Clindamycine	20,6	88,9	17,7	182,4	4,0
Ofloxacin	20,9	19,8	2,3	P.I.	P.I.
Métoprolol	22,0	84,5	9,4	245,7	4,6
Diméthoate	23,3	95	12,7	990,2	45,7
Amitriptyline	23,7	P.I.	P.I.	P.I.	P.I.
Salbutamol	24,5	108,3	11,9	P.I.	P.I.
Acétyl-	30,6	P.I.	P.I.	133,3	3,8
Théophylline	30,6	126	14,0	154,0	6,5
Alprazolam	34,2	P.I.	P.I.	P.I.	P.I.
Fluoxétine	43,4	P.I.	P.I.	P.I.	P.I.
Cyclophosphamide	43,9	83,5	9,8	111,8	2,9
Nordiazepam	46,4	P.I.	P.I.	P.I.	P.I.
Simazine	49,7	130,8	16,21	117,5	2,7
Atrazine	56,4	150,7	17,4	288,8	5,5
Aténolol	58,6	92,4	10,4	22,1	0,77
Diazepam	77,0	115,5	12,5	433,2	9,0
Norfluoxétine	94,7	P.I.	P.I.	P.I.	P.I.
Azithromycine	118,0	223,6	24,9	P.I.	P.I.

3.3.4. Etude de la relation entre nature des micropolluants et leur photodégradabilité

Dans cette partie, nous avons testé statistiquement s'il existait un lien entre les $t_{1/2}$ de photodégradation directe (obtenus en laboratoire et sur le terrain) et des paramètres physico-chimiques des micropolluants (groupements fonctionnels, masse molaire $\log K_{ow}$ et Φ). Cinq micropolluants ne sont pas traités ici car

aucune valeur de rendement quantique n'était disponible dans la littérature : acethylsulfaméthoxazole, azithromycine, fluoxétine, norfluoxétine et pirimicarbe.

3.3.4.1. Classification des micropolluants en fonction de leurs groupements fonctionnels : obtention de 7 groupes distincts

La première étape a consisté à classer les micropolluants selon leurs groupements fonctionnels, en testant la classification hiérarchique ascendante selon le critère de Ward. Les résultats de cette classification sont présentés Figure 50.

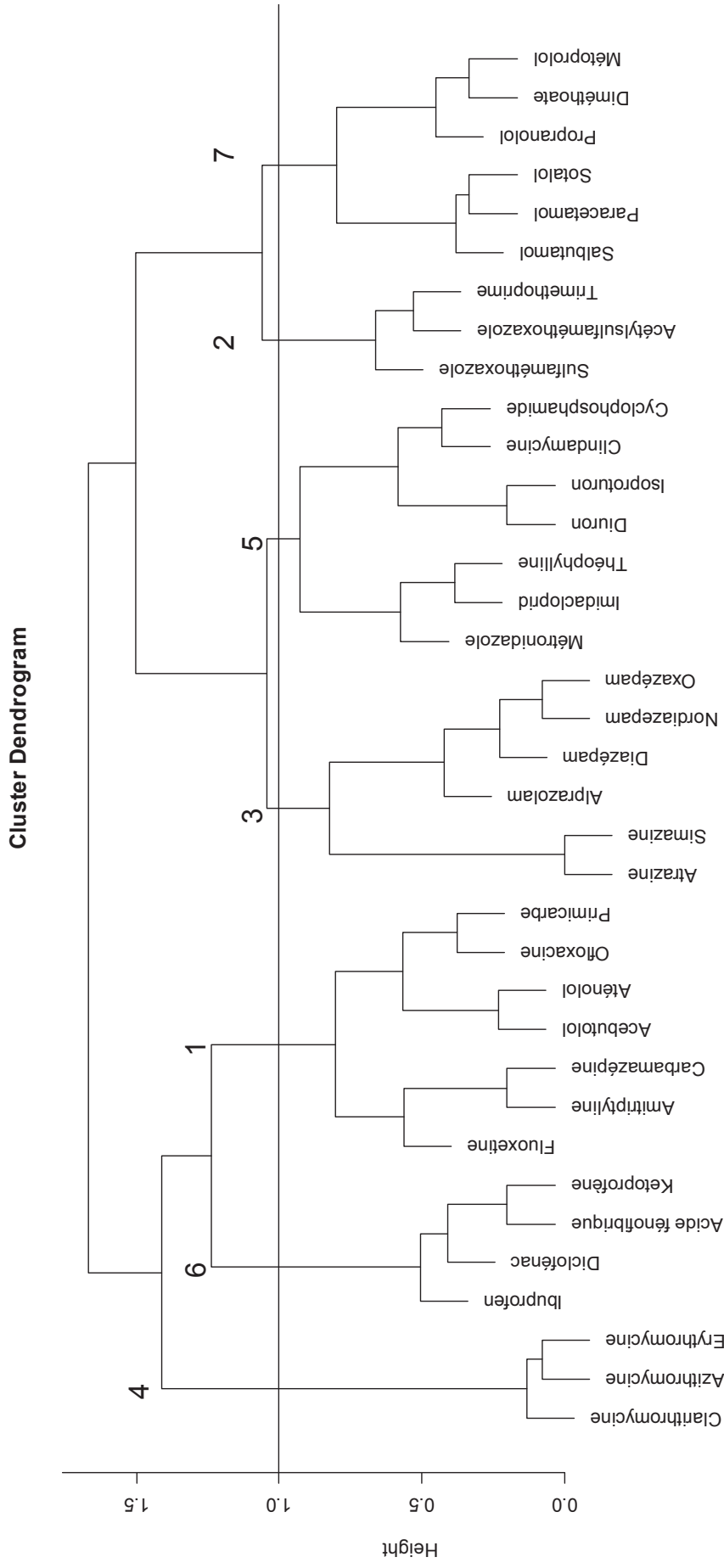


Figure 50 : Classification des micropolluants en 7 groupes selon les distances de Bray-Curtis sur l'inventaire des groupements fonctionnels avec les critères d'agrégation de Ward.

Ainsi, on obtient une typologie en sept groupes de micropolluants formés selon une structure d'arbre plutôt dichotomique (avec séparation des groupes 2 à 2). Les groupes 1, 6 et 4 se distinguent assez fortement des autres. Seule la distinction du groupe 4 avec la paire de groupes 1 et 6 n'est pas dichotomique, suggérant un léger effet gradient. Le groupe 4 est ainsi constitué de 3 micropolluants avec les masses molaires les plus élevées. Les 4 micropolluants du groupe 6 possèdent tous une fonction acide carboxylique. Les groupements fonctionnels caractéristiques de chacun de ces 7 groupes sont présentés et discutés dans la partie suivante.

3.3.4.2. Les groupements fonctionnels caractéristiques des 7 groupes de micropolluants

La distribution des valeurs propres de l'AFC a permis de retenir un espace à trois dimensions comme étant porteur d'une proportion significative de la variabilité totale des données. On obtient donc les projections simultanées des scores des micropolluants et de ceux leurs effectifs en groupements fonctionnels (Figure 51).

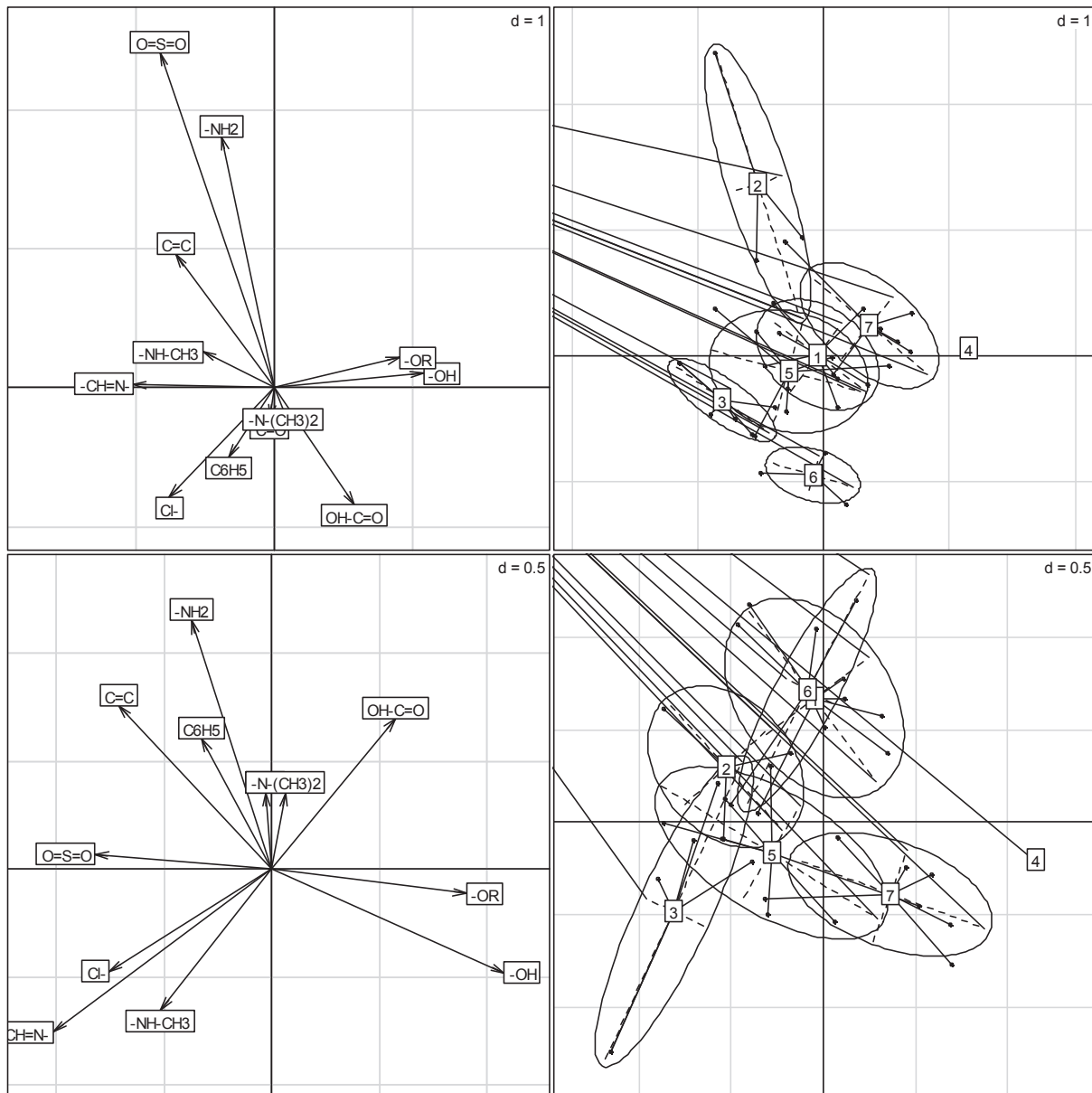


Figure 51 : AFC permettant de projeter la relation entre les 7 groupes de micropolluants et leurs groupements fonctionnels constitutifs dans un espace en trois dimensions représentés par deux plans consécutifs (1ère et 2ème dimension (graphiques du haut) puis 1ère et 3ème dimension (graphiques du bas)).

Il est possible de distinguer les sept groupes mentionnés en 3.3.4.1. sur cet espace covalent, le groupe 5 restant assez central (donc ne présentant pas de signe distinctif significatif sur la base de sa composition en groupements fonctionnels). Au contraire, le groupe 4 se distingue très clairement et sans grande variabilité entre ses micropolluants (les points étant très rapprochés dans l'espace covalent de l'AFC). Cette distinction est due au fait que ce groupe est composé de micropolluants à hautes masses molaires avec de nombreuses fonctions chimiques. L'orientation des scores des groupements fonctionnels permet de résumer au mieux ce qui caractérise les 7 groupes de micropolluants. Ainsi, le groupe 1 est caractérisé par une fonction amine secondaire suivi d'un isopropyl ($R-NH-CH-(CH_3)-CH_3$). Le groupe 2 est

caractérisé par la présence des liaisons sulfone ($O=S=O$) et amine primaire ($R-NH_2$). Le groupe 3 est caractérisé par la présence des liaisons chlorure ($-Cl$) et imine ($R-CH=N-R$). Le groupe 4 et 7 sont caractérisés par une forte présence de liaisons alcool ($R-OH$) et éther-oxyde ($R-O-R$). Le groupe 6 est caractérisé par la liaison acide carboxylique ($OH-C=O$). Enfin le groupe 5 est assez central, il est difficile de faire ressortir des liaisons spécifiques.

3.3.4.3. Caractérisation des temps de demi-vie pour les 7 groupes de micropolluants

Avant d'utiliser les données de $t_{1/2}$ « laboratoire » ou « terrain », il a fallu s'assurer qu'elles suivaient une loi Normale. Le test de Shapiro-Wilk a été utilisé pour évaluer la correspondance de la distribution des $t_{1/2}$ (moins de cinquante valeurs observées) avec celle de la loi Normale (Shapiro and Wilk, 1965). Or, il s'est avéré que les distributions des $t_{1/2}$ présentent des allures plus proches de la loi Normale quand elles ont été transformées en logarithme décimal (p-values augmentées de $5.3 \cdot 10^{-5}$ à $1.3 \cdot 10^{-4}$ pour les $t_{1/2}$ « laboratoire » et de $4.471 \cdot 10^{-7}$ à 0.00709 pour les $t_{1/2}$ « terrain »). La représentation des $\log t_{1/2}$ pour les 7 groupes, en distinguant les $t_{1/2}$ laboratoire des $t_{1/2}$ terrain, permet d'identifier les groupes les plus sensibles à la photodégradation (Figure 52).

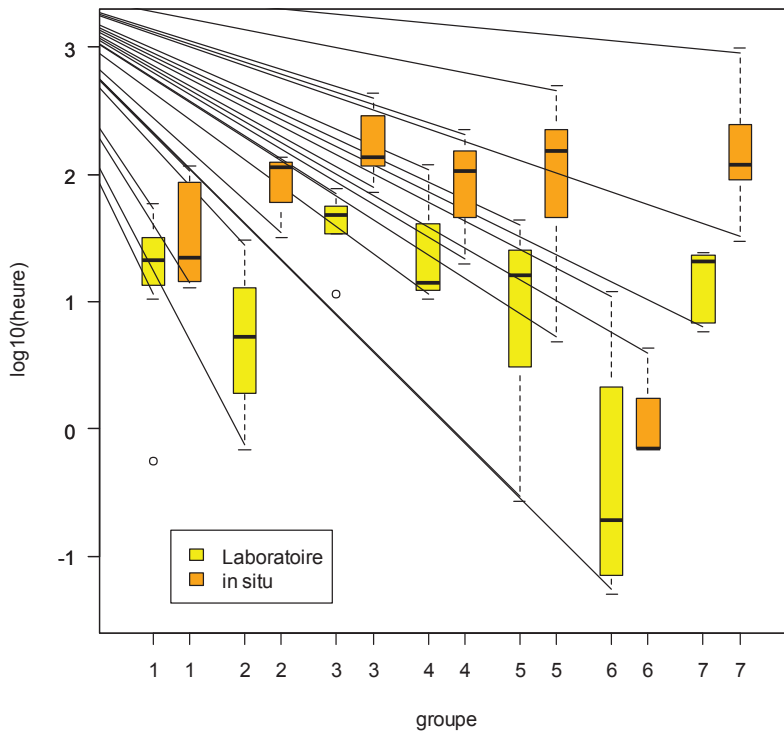


Figure 52 : Représentation en boîtes à moustache des données de $t_{1/2}$ « laboratoire » (jaune) et « terrain » (orange) pour les 7 groupes de micropolluants.

Ici, on ne s'intéresse pas à la comparaison des données laboratoire et terrain, déjà abordée dans la partie 3.3. Afin d'identifier si les différences des $t_{1/2}$ entre chaque groupe de micropolluants sont significatives (p -value < 0,05), des tests de Kruskal-Wallis ont été complétés par des tests de Dunn (Dinno, 2016). L'annexe 17 a synthétisé la comparaison des $t_{1/2}$ des 7 groupes. Ainsi, le groupe 6 se démarque fortement, avec des $t_{1/2}$ significativement plus bas que ceux des groupes 1, 3, 4, 5, et 7 pour les données « laboratoire » et ceux des groupes 2, 3, 4, 5 et 7 pour les données « terrains ». Le groupe 3 est caractérisé par des $t_{1/2}$ significativement plus élevés que ceux des groupes 2, 5, 6 et 7 pour les données « laboratoire » et ceux des groupes 1 et 6 pour les données « terrain ». Enfin, les $t_{1/2}$ du groupe 7 sont significativement plus importants que ceux du groupe 1. Si on s'intéresse aux $t_{1/2}$ obtenus par rapport aux groupements fonctionnels : le groupe 6, avec les $t_{1/2}$ les plus faibles, est caractérisé par une fonction acide carboxylique ; alors que le groupe 3 est caractérisé par les fonctions chlorure et imine et le groupe 7 est caractérisé par les fonctions alcool et éther-oxyde, et présentent les $t_{1/2}$ les plus élevés. Par conséquent, la fonction acide carboxylique apparaît comme la plus sensible à la photodégradation, alors que les fonctions chlorure, imine, alcool et éther-sont les plus réfractaires à la photodégradation.

3.3.4.4. Détermination des variables explicatives des $t_{1/2}$

Afin de mettre en évidence les variables explicatives les plus significativement liées aux temps de demi-vie, nous utilisons le modèle de régression linéaire multiple. Au final, 21 variables explicatives ont été utilisées pour un total de 31 micropolluants. En appliquant les deux procédures itératives sur les $t_{1/2}$ obtenus en laboratoire et in situ, plusieurs variables ont été retenues comme les plus influentes, les résultats sont présentés en annexe 18 et 19.

Ainsi, le modèle de régression linéaire multiple met en évidence dix variables qui caractérisent significativement les $t_{1/2}$ laboratoire et terrain (p -value < 0,05): la masse molaire, le $\log \Phi$ et 8 liaisons covalentes (OH-C=O, =NO-OH et C=N-O-, -O-R, -Cl, -O-P=O, -CH=N- et -C=C-). Le signe et la valeur du coefficient attribué à chaque paramètre permet d'identifier l'influence sur le $t_{1/2}$ (- pour une diminution de $t_{1/2}$ et + pour une augmentation de $t_{1/2}$). Deux fonctions ont été déterminées comme influentes avec les deux jeux de données (OH-C=O et C=N-O-). Une nouvelle fois, la fonction acide carboxylique induit des $t_{1/2}$ faibles dans les deux cas confirmant la sensibilité de la fonction au rayonnement UV (Hammami, 2008). La fonction C=N-O- est présente seulement dans le micropolluant sulfaméthoxazole et contribue à la diminution du $t_{1/2}$ laboratoire mais à l'augmentation du $t_{1/2}$ terrain. La fonction =NO-OH est présente dans l'imidaclopride et le métronidazole du groupe 5 et contribue à une diminution du $t_{1/2}$ laboratoire. Les fonctions -O-R et -CH=N- caractéristique du groupe 3, contribuent respectivement à l'augmentation et à la diminution des $t_{1/2}$ terrain. La fonction -Cl contribue à l'augmentation des $t_{1/2}$ terrain ; et est caractéristique du groupe 7. Deux nouvelles fonctions ont été spécifiquement mises en évidence avec ce modèle et contribuent à la diminution des $t_{1/2}$ terrain (-O-P=O

et $-C=C-$). Ces résultats sont en accord avec les énergies de dissociation reportées dans le Tableau 20 et confortent la méthodologie mise en place en combinant la sensibilité des liaisons covalentes avec leur énergie de dissociation. Cette méthode a permis d'identifier les groupements fonctionnels les plus influents.

Concernant la masse molaire, elle est évaluée comme faiblement influente avec une augmentation des $t_{1/2}$ laboratoire seulement pour les micropolluants avec les plus hautes masses molaires. Enfin, le rendement quantique est significativement influent avec une augmentation des $t_{1/2}$ terrain pour des valeurs de rendements quantiques croissants.

Au final, les modèles testés retiennent trop de variables explicatives, cela indique probablement qu'ils sont saturés. A ce stade, il n'est pas possible de proposer un modèle numérique fiable à partir de ces variables. Nous avons envisagé d'autres méthodes de modélisations : modèle linéaires généralisés, non linéaires, arbres de décision, méthodes Bayésiennes, etc. Mais l'absence de dispersion suffisamment uniforme des résultats le long des gradients possibles entre les variables (pour les méthodes avec modèle linéaire généralisé et non linéaire) ou le nombre de micropolluants (pour les méthodes à arbres de décision ou les méthodes Bayésiennes) laissent penser que les résultats ne seront pas plus pertinents.

3.4. Conclusion

Cette étude a permis d'évaluer la photodégradation directe d'une sélection de 36 micropolluants organiques en conditions contrôlées de laboratoire. Ces micropolluants ont été classés en 3 groupes selon leur $t_{1/2}$: 7 micropolluants dans le groupe rapidement photodégradés, 24 micropolluants dans le groupe intermédiaire et 5 micropolluants dans le groupe lentement photodégradés. Ensuite, nous avons comparé des $t_{1/2}$ déterminés en conditions contrôlées de laboratoire avec des $t_{1/2}$ déterminés in situ (terrain). L'utilisation de facteurs correctifs basés sur un suivi précis de l'intensité lumineuse est apparue comme essentielle pour permettre cette comparaison. Enfin, nous avons testé statistiquement les relations entre la structure chimique des micropolluants et leurs $t_{1/2}$. Cela nous a permis regrouper les micropolluants en 7 groupes, selon leurs structures chimiques. La faible dispersion des $t_{1/2}$ mesurés n'a pas permis de déterminer une relation mathématique entre les $t_{1/2}$ et les variables testées. Cependant, nous avons mis en évidence l'influence favorable ou défavorable à la photodégradation de 9 groupements fonctionnels. Pour de futures études, in situ ou en laboratoire, la caractérisation la plus fine possible du rayonnement est essentielle pour permettre la comparaison des $t_{1/2}$ avec d'autres jeux de données. De plus, il serait intéressant d'appliquer la méthode statistique sur un plus grand nombre de micropolluants, avec des sous-groupes plus représentatifs de groupements fonctionnels spécifiques.

4. Conclusion partielle et perspectives

L'étude de l'élimination d'un cocktail de 23 micropolluants dopé dans une eau traitée de sortie de traitement biologique dans des photoréacteurs immergés dans le bassin d'une ZRV a permis de déterminer les temps de demi-vie par photodégradation directe et directe plus indirecte. Ces temps de demi-vie ont été calculés à trois profondeurs d'immersion (10, 30 et 50 cm) en été et en fin d'hiver.

Un suivi précis de l'intensité lumineuse au cours des campagnes expérimentales combiné à l'exposition des micropolluants à trois profondeurs a permis de mettre en avant que la photodégradation était la plus efficace dans les vingt premiers centimètres du bassin. Le suivi des paramètres physico-chimiques du bassin de la ZRV lors des deux campagnes a permis de mettre en avant que la photodégradation indirecte était plus importante en hiver de par la plus grande concentration en nitrates. En revanche l'intensité lumineuse plus importante en été a semblé favoriser les mécanismes de photodégradation directe. Cependant la présence d'une plus grande quantité de phytoplancton combiné à une matière organique plus aromatique augmente l'atténuation de la lumière en été. Ces deux constats ont permis d'expliquer que certains micropolluants ne présentaient pas de différences significatives de photodégradation globale en été et en hiver.

Une classification en trois groupes de 23 micropolluants a été mise en place selon leur réactivité à la photodégradation globale (directe + indirecte) en été et en hiver. Ainsi quatre micropolluants ont été classés dans le groupe rapide ($t_{1/2} < 1$ jours d'ensoleillement) lors des deux saisons : kétoprofène, acide fénofibrique, métronidazole et diclofénac. Quatre micropolluants ont été classés dans le groupe intermédiaire lors des deux saisons ($1 \text{ jours} < t_{1/2} < 7$ jours d'ensoleillement) : sulfaméthoxazole, acébutolol, isoproturon, théophylline. Six micropolluants ont été classés dans le groupe lent ($t_{1/2} > 7$ jours d'ensoleillement) : diuron, cyclophosphamide, diazepam, simazine, atrazine et diméthoate. En revanche il y a 7 micropolluants qui ont changé du groupe intermédiaire en hiver au groupe rapide en été : propranolol, érythromycine, clindamycine, sotalol, métoprolol, aténolol et clarythromycine. Au contraire, deux micropolluants ont changé du groupe intermédiaire en hiver au groupe lent en été. En plus de ces 23 micropolluants, il y a 15 autres micropolluants qui ont présentés des résultats partiels et dont une classification a pu être proposée mais présente des incertitudes plus importantes. Ainsi, 4 micropolluants ont été classés dans le groupe rapide (fénofibrate, naproxène, norfloxacine et pirimicarbe), 7 micropolluants ont été classés dans le groupe intermédiaire (azithromycine, bézafibrate, imidaclopride, paracétamol, salbutamol, ofloxacine et 3,4-dichloroaniline), 8 micropolluants ont été

classés dans le groupe lent (acétylsulfaméthoxazole, metformine carbamazépine-EP, déséthylatrazine, désysopropylatrazine, alprazolam, amitriptyline et oxazépam).

Un modèle numérique a été mis en place à partir d'équations issues de la littérature afin de simuler les mécanismes de photodégradation directe et indirecte à partir des paramètres cinétiques k_{OH} , k_{p,CO_3} , $k_{p,CDOM}$ et Φ . Lorsque les données k_{p,CO_3} , $k_{p,CDOM}$ étaient manquantes une valeur intermédiaire a été déterminée à partir des informations trouvées dans la littérature. Pour le paramètre Φ , 11 valeurs ont été calées avec le modèle ce qui constitue une nouvelle information jamais encore référencée dans la littérature. A partir du modèle initial, la photodégradation directe des 23 micropolluants a été efficacement simulée. En revanche la photodégradation indirecte a été largement surestimée, et notamment la part attribuée aux radicaux hydroxyles. Le piégeage des radicaux hydroxyles est intégré dans le modèle mais l'équation a été mise en place pour des eaux de surface. Nous avons donc calé l'équation de piégeage des radicaux hydroxyles intégré dans le modèle. Le modèle ainsi calé a fortement amélioré les simulations de l'élimination des micropolluants par photodégradation indirecte. Le modèle a permis d'estimer la répartition de la photodégradation des micropolluants par la voie directe et indirecte. Il s'est avéré que la photodégradation directe est le processus majeur d'élimination des micropolluants au sein du bassin de la ZRV.

Des stratégies d'analyse ciblée et non ciblée ont permis d'obtenir des informations innovantes sur les produits de dégradation des micropolluants étudiés. Ainsi l'analyse ciblée a montré que le DEA et DIA ont été des produits de photodégradation majeurs de l'atrazine et ont été formés par les mécanismes de photodégradation directe et indirecte. L'acétylsulfaméthoxazole et la carbamazépine-EP se sont formées par les mécanismes de photodégradation directe de, respectivement, le sulfaméthoxazole et la carbamazépine mais n'ont pas été des produits de dégradation majeurs. Enfin le DCA a été un produit de dégradation majeur du diuron et a été formé par les mécanismes de photodégradation indirecte. Ensuite l'approche innovante d'analyse non ciblée a permis de mettre en avant la formation de 16 produits de photodégradation au cours de la campagne expérimentale de juillet et d'attribuer leur formation aux mécanismes de photodégradation directe ou indirecte.

En complément à l'étude in situ dans le bassin de la ZRV, un suivi cinétique de la photodégradation directe d'une sélection de 36 micropolluants a été réalisé sous une exposition à un rayonnement solaire simulé. La transposabilité des $t_{1/2}$ de photodégradation directe acquis en laboratoire est apparue fiable avec la mise en place de facteurs de correction basés sur le suivi précis de l'intensité lumineuse réalisé. Les $t_{1/2}$ (terrain corrigé) ont été en moyenne 1,4 fois inférieurs aux $t_{1/2}$ (laboratoire) en été et 2,3 fois inférieurs en hiver.

Une méthodologie innovante basée sur l'utilisation de tests statistiques a permis de mettre en avant des liaisons covalentes ayant un impact sur les $t_{1/2}$ de photodégradation directe obtenus en laboratoire et in situ. Ainsi à partir de cette méthode les fonctions OH-C=O, =NO-OH, -CH=N-, -O-P=O et -C=C- ont été jugées comme sensible à la photodégradation directe. Alors que les fonctions -O-R, -Cl, -OH, ont été jugées comme réfractaires à la photodégradation directe. En revanche l'impact de la fonction C=N-O- a été contradictoire entre les données laboratoire et terrain.

*Chapitre 4 : Oxydation
chimique à l'ozone des
micropolluants*

1. Introduction

La synthèse bibliographique présentée au chapitre 1 a mis en avant le nombre limité de données disponibles dans la littérature concernant les constantes cinétiques d’oxydation pour 17 micropolluants. De plus, la détermination de ces constantes cinétiques est la plus souvent réalisée dans des conditions expérimentales contrôlées (eau pure, mono-substance, etc.), qui ne reflète pas bien les conditions rencontrées en assainissement. Dans ce travail, nous avons donc mis en place une stratégie expérimentale visant à déterminer les performances d’ozonation des micropolluants en conditions réelles, ceci afin de conclure sur l’efficacité d’élimination, ainsi que sur les pistes possibles d’optimisation de ce processus. Les résultats obtenus suite à cette étude ont donné lieu à la rédaction d’un article dont la soumission est prévue dans la revue *Water Research*. Le développement du modèle présenté dans cette partie a été engagé au cours d’un stage de fin Master réalisé par Zhen Liu (diplômé de l’institut AgroParisTech, en 2016). Ce modèle a été développé pour prédire l’élimination des micropolluants dans les procédés d’ozonation. Sa fiabilité a été testée afin de conclure sur son utilisation comme outil de prédiction adaptable au traitement complémentaire.

2. Etude expérimentale de l’ozonation de 47 micropolluants et modélisation mathématique associée

Nous présentons dans cette partie l’exploitation des résultats des expériences d’oxydation à l’ozone des micropolluants obtenus lors de la campagne batch 2 sous la forme d’un article scientifique en anglais présenté ci-après.

Mathon, B., Coquery, M., Liu, Z., Guillon, A., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.-M. (in prep). Ozonation of 47 micropollutants in the context of tertiary treatment: kinetics rates constants and model prediction. Soumission prévue à Water Research.

L’objectif de ces expériences était de déterminer l’efficacité de l’oxydation à l’ozone pour une sélection de 47 micropolluants. L’étude consiste en l’estimation non seulement des rendements d’élimination de chaque substance, mais également des constantes cinétique k_{O_3} et $k_{OH\bullet}$ dans un réacteur batch. Cette démarche permet d’identifier la voie de d’élimination majoritaire (directe ou indirecte) pour l’ensemble des micropolluants. L’utilisation d’un cocktail de substances à des niveaux de concentrations en accord avec les niveaux rencontrés en sortie de STEU est une originalité de ce travail. Ces conditions expérimentales ne sont en effet peu employées dans les études de la littérature (Cf. étude en cocktail, concentration faible, eaux usées prélevées sur site). Ensuite, un modèle numérique a été mis en place à partir des expériences en batch afin de prédire l’élimination des micropolluants. Ce modèle a été adapté

à l'échelle du traitement complémentaire d'ozonation et sa fiabilité a été testée en comparant des prédictions avec des bilans entrée/sortie réalisés sur le procédé d'ozonation de la STEU étudiée.

Parmi les conclusions remarquables de cet article nous avons classé les 47 micropolluants en 3 groupes selon leur réactivité avec l'ozone. Ainsi 14 micropolluants ont été classés dans le groupe low-oxidizable avec des constantes cinétiques k_{O_3} comprises entre 1,50 et $4,47 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{OH\bullet}$ comprises entre $9,95 \times 10^8$ et $6,23 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Le groupe medium-oxidizable regroupe 20 micropolluants avec des constantes cinétiques k_{O_3} comprises entre $1,31 \times 10^3$ et $4,92 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{OH\bullet}$ comprises entre $1,04 \times 10^9$ et $3,97 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Enfin les 13 derniers micropolluants ont été classés dans le groupe high-oxidizable avec des constantes cinétiques k_{O_3} comprises entre $9,44 \times 10^4$ et $8,18 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{OH\bullet}$ comprises entre $3,67 \times 10^9$ and $2,45 \times 10^{11} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Nous avons identifié la voie d'élimination majeure des 47 micropolluants. Les groupes low et medium-oxidizable ont été majoritairement éliminé par la voie indirecte avec respectivement en moyenne 96 and 84 % de contribution. Le groupe high-oxidizable est majoritairement éliminé par la voie directe avec en moyenne 98% de contribution. Nous avons essayé d'expliquer cette classification en 3 groupes à partir des structures chimiques des micropolluants. Ainsi nous avons observé que certaines fonctions chimiques étaient réfractaires à l'oxydation à l'ozone (ex, acide carboxylique) ou au contraire très sensibles (ex, ether-oxyde). L'élimination des micropolluants prédite avec fiabilité à partir du modèle numérique. Ce modèle combine la simulation du transfert de l'ozone et l'élimination des micropolluants par la voie directe et indirecte dans un traitement complémentaire par ozonation.

L'article présente les résultats pour 47 substances (Table 33). Pour certaines substances (Cf. chapitre 2, Tableau 17), des problèmes analytiques ont été rencontrés. Des données complémentaires à celles présentées dans l'article et une discussion sont ensuite proposées dans les parties 3, 4 et 5. Des études préliminaires ont été menées pour s'assurer du bon déroulé de ces expériences et les résultats sont présentés en annexe 20.

Ozonation of 47 micropollutants in the context of tertiary treatment: kinetic rate constants and model prediction

B. Mathon¹, M. Coquery¹, Z. Liu¹, Y. Penru², A. Guillon², M. Esperanza², C. Miège¹, J.-M. Choubert¹

¹Irstea, UR MALY, centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, BP 32108, 69616 Villeurbanne Cedex, France.

²CIRSEE - Suez Environnement, 38 rue du Président-Wilson, 78230 Le Pecq, France

*Corresponding author. Tel.: +33(0)-472-208-904 ; E-mail address: {jean-marc.choubert@irstea.fr}

Highlights

Original approach combining experiments in batch and full-scale with model simulations

Direct and indirect kinetic rate constants of 47 micropollutants were determined

Major degradation pathways was determined for each micropollutant

A modelling tool was proposed and calibrated in batch reactor and full-scale plant

Keywords: Ozone oxidation, hydroxyl radicals, simulation, wastewater

ABSTRACT

The kinetic rate constants between micropollutants and ozone, or with hydroxyl radicals was determined for 47 micropollutants contained in secondary treated effluent. Micropollutants have been classified into three groups according to their reactivity with ozone. So 14 micropollutants were classified in low-oxidizable group with kinetic rate constants k_{O_3} between 1.50 and $4.47 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ and $k_{OH\bullet}$ between 9.95×10^8 and $6.23 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. The medium-oxidizable group consists of 20 micropollutants with kinetic rate constants k_{O_3} between 1.31×10^3 and $4.92 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ and $k_{OH\bullet}$ between 1.04×10^9 and $3.97 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. And finally the last 13 micropollutants were classified in the high-oxidizable group with kinetic rate constants k_{O_3} between 9.44×10^4 and $8.18 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ and $k_{OH\bullet}$ between 3.67×10^9 and $2.45 \times 10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. We have identified the major degradation pathways for 47 micropollutants. Low and medium-oxidizable groups are largely eliminated by the indirect pathway with respectively average of 96 and 84 %. High-oxidizable group is largely eliminated by the direct pathway with an average of 98 %. We tried to explain the classification from the chemical structure of the studied micropollutants. Thus we observed that the micropollutants had chemical functions that were refractory to ozone oxidation (eg, carboxylic acid) or very sensitive (eg, ether-oxide). The elimination of ozone-

refractory micropollutants was well predicted by a numerical model developed. This model simulates the transfer of ozone and the degradation of selected micropollutant in an ozonation process.

2.1. Introduction

Conventional wastewater treatment plants (WWTPs) partially eliminate micropollutants present in domestic and industrial discharges (Choubert *et al.*, 2011). However, several micropollutants are still present in the effluents of WWTPs at concentrations close to 0.1 µg/L for some pesticides (e.g. diuron) and pharmaceuticals (e.g., carbamazepine, sotalol, diclofenac), and even more than 1 µg/L for other micropollutants, including aminomethylphosphonic acid (AMPA), ibuprofen and gemfibrozil (Martin Ruel *et al.*, 2010; Heberer 2002).

The potential hazard of these micropollutants requires developing polishing treatment technologies that will remove micropollutants and anticipate any future regulatory changes. An effective route for the degradation of these micropollutants is the use of one or more oxidants such as UV radiation, ozone and hydrogen peroxide (Meunier *et al.*, 2006). This study focuses on the role of oxidation by ozone in the elimination of micropollutants in polishing treatment. Ozone is a specific, efficient oxidant for the purification of drinking waters and some industrial wastewaters (Huber *et al.*, 2005; Snyder *et al.*, 2006). The ozone oxidation mechanisms are split into two main pathways: the direct pathway by reaction of micropollutant with the ozone molecule (O_3) and the indirect pathway by radical reaction, the most important part is attributed to hydroxyl radical (OH^\bullet) (Sonntag & Von gunten, 2012). Margot *et al.* (2011) have shown that most micropollutants studied in a pilot study of a WWTP, were eliminated more than 80% for an average ozone dose of 5.5 mg $O_3 \cdot L^{-1}$ approximately 0.9 g $O_3 \cdot gCOD^{-1}$. These ozone doses cause only partial oxidation of these substances in water, which can become biologically active byproducts and even in some cases more toxic than the parent compound (Hammes *et al.*, 2006). These degradation products are found to be generally easily biodegradable (Hollender *et al.*, 2009). That is why the process of ozonation is usually complemented by a biological filtration to remove the degradation products.

The kinetic rate constants of micropollutants difference the ones that are more resistant than others to ozonation and it is strongly dependent to the chemical structure of micropollutant. Lee *et al.*, (2013) have classified 16 micropollutants removed from different WWTP effluents by ozonation according to their direct kinetic rates constants (k_{O_3}) in 3 groups. Thus they are classified diclofenac and carbamazepine in a fast kinetics group with ozone; in contrast atrazine has been classified as a slow kinetics group. Many authors are interested in the determination of these rate constants k_{O_3} but also the rate constant of reaction with hydroxyl radicals (k_{OH^\bullet}) (Beltran *et al.*, 2000 ; Hollender *et al.*, 2009 ; Gerrity *et al.*, 2012 ; Tootchi *et al.*, 2013 ; Altmann *et al.*, 2014). However the amount of micropollutants is very important and the kinetic rate constants (k_{O_3} and k_{OH^\bullet}) are not available in the literature for some

of refractory micropollutants found in secondary effluents. This is the case for clindamycin and imidacloprid which are in the watch list of EU Decision 2015/495, so it seems necessary to obtain information on these micropollutants.

One of the key issue of ozonation in the field of WWTP is the compromise to find between the removal of organic micropollutants and the uptake by many other species present in a WWTP effluent that react with ozone or with hydroxyl radicals. Indeed some inorganic compounds like bromide (Br^-), nitrites (NO_2^-), and Iodide (I^-) have k_{O_3} values respectively equal to 1.6×10^2 ; 3.7×10^5 ; 8.2×10^5 ; $1.2 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Gottschalk et al., 2009). Other species have consumers of hydroxyl radicals and provide inhibitory effects (carbonate ions (CO_3^{2-}), bicarbonates (HCO_3^-), hydrogen phosphates (HPO_4^{2-}) but also humic acids in the dissolved organic matter (DOM)) (Gottschalk et al., 2009). To optimize the ozonation process, including expected and unwanted processes according to wastewater characteristics and operating conditions is a key issue. To this aim, mathematical have been developed and applied to drinking water applications and in some cases to wastewater application. They use kinetic rate constants k_{O_3} and $k_{\text{OH}\cdot}$ and exposure to ozone and hydroxyl radicals to predict the elimination of micropollutant (Benitez et al., 2007; Lee et al., 2013; Mandel et al., 2014).

The aim of this study is to determine the driving forces of recalcitrant micropollutants under ozonation to optimize the removal of this process. The first step focuses on the experimental determination of kinetic rate constants for the reaction between each one of a selection of 47 micropollutants with ozone and OH radicals in a secondary treated effluent. The predominant degradation pathway (direct or indirect) for each micropollutant in the context of this secondary treated effluent is identified. Then, a mathematical model predicting the oxidation of micropollutants in the ozone process is presented and tested.

2.2. Materiels and methods

2.2.1. Selection of the micropollutants studied and analytical techniques used

Previous studies have followed the presence of numerous micropollutants in secondary effluents (Miège et al., 2009; Martin Ruel et al., 2010; ECHIBIOTEB project, 2015) and our selection of micropollutants was based on several points:

- We selected the micropollutants that could be analyzed in our laboratory by a current method available with liquid chromatography with tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) and with limit of quantification (LoQ) sufficiently low compared to the concentration ranges encountered in secondary effluents. The selection was made in order to use the observations put forward in this paper and compare them with future works.

- We selected those for which quantification frequency was higher than 70% in the studies previously mentioned. These micropollutants can be considered as refractory to secondary treatment because they are poorly biodegradable and poorly adsorbable.

- Finally, we focus on the potential ecotoxicological impact of these micropollutants.

Finally 47 micropollutants were selected as detailed in Table 33: 7 antibiotics, 2 anti-depressants, 5 anti-inflammatory drugs, 5 beta-blockers, 7 pesticides, 15 hormones, 3 hypolipemiant, 1 anti-cancer, 1 bronchodilator and 1 anti-diabetic. They cover a large range of physical and chemical properties (i.e. molecular weight, solubility, log K_{ow}) and are characterized by various functional groups and chemical bonds (Table 33).

The analysis of 32 micropollutants (all except hormones) was performed on a Waters ACQUITY H-Class UPLC system coupled to a Xevo G2-S high resolution mass spectrometer, using quadrupole-time-of-flight (Q-TOF) technology. The separation was performed on an ACQUITY UPLC HSS-T3 column (C18, 100 × 2.1 mm, 1.7 μm) after direct injection of an aliquot of 50 μL of each sample at a flow rate of 0.3 mL.min⁻¹. The raw data acquired were processed quantitatively for parent compounds using TargetLynx for MassLynx 4.1 software (Waters Corp., Milford, USA). The analysis of 15 hormones was performed on a UPLC system coupled to a high resolution mass spectrometer (Orbitrap, ThermoFisher). The separation was performed on BEH column (C18, 100 × 2.1 mm, 1.7 μm). These validated analytical techniques give robust micropollutant concentrations, obtained with low limits of quantification (0.02–10 ng.L⁻¹).

Table 33 : Physical and chemical properties and the analytical method used with the limit of quantification (LoQ) associated for the 47 micropollutants studied.

Micropollutant	Chemical formula	Family	Molecular weight (g.mol ⁻¹)	Log Kow	Solubility in water (25°C ; mg.L ⁻¹)	Analytical method	LoQ (ng.L ⁻¹)
Acebutolol	C18H28N2O4	Betablockers	336.43	1.71	259	UPLC/Q-TOF MS	0.1
Androsterone	C19H30O2	Hormones	290.44	3.69	32	LC-HRMS(-MS)	0.2
Androstenedione	C19H26O2	Hormones	286.41	2.75	66	LC-HRMS(-MS)	0.2
Atenolol	C14H22N2O3	Betablockers	266.34	0.16	1.33x10 ⁴	UPLC/Q-TOF MS	0.4
Atrazine	C8H14ClN5	Pesticides	215.68	2.61	35	UPLC/Q-TOF MS	0.1
Bezafibrate	C19H20ClNO4	Hypolipemians	361.82	4.25	2	UPLC/Q-TOF MS	0.02
Carbamazepine	C15H12N2O	Anti-depressants	236.27	2.45	18	UPLC/Q-TOF MS	0.2
Clarithromycin	C38H69NO13	Antibiotics	747.95	3.16	0.33	UPLC/Q-TOF MS	0.2
Clindamycin	C18H33ClN2O5S	Antibiotics	424.98	2.16	31	UPLC/Q-TOF MS	0.2
Cortisone	C21H28O5	Hormones	360.44	1.47	297	LC-HRMS(-MS)	0.2
Cortisol	C21H30O5	Hormones	362.46	1.61	220	LC-HRMS(-MS)	0.2
Cyclophosphamide	C7H15Cl2N2O2P	Anti-cancer	261.09	0.63	1.5x10 ⁴	UPLC/Q-TOF MS	0.4
Dexamethasone	C22H29FO5	Hormones	392.46	1.83	75	LC-HRMS(-MS)	0.2
Diazepam	C16H13ClN2O	Anti-depressants	284.74	2.82	50	UPLC/Q-TOF MS	0.2
Diclofenac	C14H11Cl2NO2	Anti-inflammatories	296.15	4.51	2	UPLC/Q-TOF MS	0.1
Dimethoate	C5H12NO3PS2	Pesticides	229.26	0.78	2.5x10 ⁴	UPLC/Q-TOF MS	0.1
Diuron	C9H10Cl2N2O	Pesticides	233.09	2.68	49	UPLC/Q-TOF MS	0.2
Epitestosterone	C19H28O2	Hormones	288.42	3.32	67	LC-HRMS(-MS)	0.2
Erythromycin	C37H67NO13	Antibiotics	733.93	3.06	2.0. 10 ³	UPLC/Q-TOF MS	0.2
Estrone	C18H22O2	Hormones	270.37	3.13	147	LC-HRMS(-MS)	0.2
17α Estradiol	C18H24O2	Hormones	272.38	4.01	82	LC-HRMS(-MS)	0.2
17β Estradiol	C18H24O2	Hormones	272.38	4.01	82	LC-HRMS(-MS)	0.2
17 α Ethynyl	C20H24O2	Hormones	296.4	3.67	116	LC-HRMS(-MS)	0.2
Estriol	C18H24O3	Hormones	288.38	2.45	441	LC-HRMS(-MS)	0.2
Fenofibric acid	C17H15ClO4	Hypolipemians	318.75	4	9	UPLC/Q-TOF MS	0.02
Gemfibrozil	C15H22O3	Hypolipemians	250.33	4.77	<1.0x.10 ³	UPLC/Q-TOF MS	0.02
Imidaclopride	C9H10ClN5O2	Pesticides	255.66	0.57	610	UPLC/Q-TOF MS	0.2
Isoproturon	C12H18N2O	Pesticides	206.28	2.87	70	UPLC/Q-TOF MS	0.2
Ketoprofene	C16H14O3	Anti-inflammatories	254.28	3.12	51	UPLC/Q-TOF MS	0.2
Levonorgestrel	C21H28O5	Hormones	312.45	3.48	36	LC-HRMS(-MS)	0.2
Metformin	C14H11N	Anti-diabetics	129.16	-1.4	1.10 ⁶	UPLC/Q-TOF MS	0.2
Metoprolol	C15H25NO3	Betablockers	267.36	1.88	1.69x10 ⁴	UPLC/Q-TOF MS	0.1
Metronidazole	C6H9N3O3	Antibiotics	171.15	-0.02	9.5x10 ³	UPLC/Q-TOF MS	0.1
Naproxene	C14H14O3	Anti-inflammatories	230.26	3.18	16	UPLC/Q-TOF MS	0.1
Nordiazepam	C15H11ClN2O	Anti-depressants	270.71	2.93	9	UPLC/Q-TOF MS	0.1
Norethisterone	C20H26O2	Hormones	298.42	2.97	118	LC-HRMS(-MS)	0.2
Norfloxacin	C16H18FN3O3	Antibiotics	319.33	-1.03	1.78x10 ⁵	UPLC/Q-TOF MS	10
Ofloxacin	C18H20FN3O4	Antibiotics	361.37	-0.39	2.8x10 ⁴	UPLC/Q-TOF MS	1
Paracetamol	C8H9NO2	Anti-inflammatories	151.16	0.46	1.4x10 ⁴	UPLC/Q-TOF MS	1
Pirimicarbe	C11H18N4O2	Pesticides	238.29	1.4	970	UPLC/Q-TOF MS	0.4
Progesterone	C21H30O2	Hormones	314.46	3.87	5	LC-HRMS(-MS)	0.2
Propranolol	C16H21NO2	Betablockers	259.34	3.48	62	UPLC/Q-TOF MS	0.1
Salbutamol	C13H21NO3	Bronchodilatators	239.31	0.64	1.4x10 ⁴	UPLC/Q-TOF MS	0.2
Simazine	C7H12ClN5	Pesticides	201.66	2.18	6	UPLC/Q-TOF MS	0.2
Sotalol	C12H20N2O3S	Betablockers	272.36	0.24	5.5x10 ³	UPLC/Q-TOF MS	0.4
Sulfamethoxazole	C10H11N3O3S	Antibiotics	253.28	0.89	610	UPLC/Q-TOF MS	0.1
Testosterone	C19H28O2	Hormones	288.42	3.32	68	LC-HRMS(-MS)	0.2
Theophylline	C7H8N4O2	Anti-inflammatories	180.16	-0.02	7.4x10 ³	UPLC/Q-TOF MS	0.4
Trimethoprime	C14H18N4O3	Antibiotics	290.32	0.91	400	UPLC/Q-TOF MS	0.04

2.2.2. Presentation of WWTP with ozonation stage

The WWTP ‘Les Bouillides’ is located in Sophia Antipolis in the south of France (43°37’5.892”N; 4°3’44.47”E) which has a nominal capacity of 26,000 population-equivalents (average daily volume of 7000 m³/day). Water treatment process consists of a pretreatment, a primary physicochemical lamellar settling, 4 cells of aerated biofilters to remove carbon (Biofor C) and 4 cells of aerated biofilters to remove ammonium nitrogen (Biofor N). The WWTP is equipped with a tertiary step of oxidation treatment with ozone consisting of an ozone air generator (Ozonia CFV-10), a contactor (7 m high, 74 m³ volume with ozone gas injected in countercurrent of the effluent) and ceramic diffusers. Ozone in excess was thermally destructed to avoid its rejection to the atmosphere. In addition 2 cells of denitrifying biofilters (Biofor) with methanol injection are installed to remove nitrates (Penru et al., 2015). In this study, the ozone stage was operated at 1.6 and 0.5 gO₃.gCOD⁻¹.

We sampled the effluent of the secondary stage of ‘Les Bouillides’ WWTP, and the effluent of the ozonation process (3 campaigns), using 3h—flow proportional composite samples Collected with a Masterflex peristaltic pump equipped with Teflon sampling pipes in a glass container (V = 34 L). We measured the following parameters (*Table 34*): the specific ultraviolet absorbance at 254 nm (SUVA₂₅₄), dissolved organic carbon (DOC), nitrite concentration (NO₂⁻), bromide concentration (Br⁻), the alkalinity in HCO₃⁻ and total suspended solids (TSS).

Table 34 : Operational conditions of the batch reactor and the ozonation process

	Unit	LoQ	1 st campaign	2 nd campaign	3 rd campaign	Batch
Ozone dose transferred	gO ₃ .gCOD ⁻¹	-	1.6	1.6	0.5	1.6
Q_{water}	m ³ /h	-	341	274	299	-
Retention time	min	-	11	14	13	15
Temperature	°C	-	15	16	16	17
pH	-	-	7.5	7.3	7.8	7.2
SUVA₂₅₄	L.m ⁻¹ .mgC ⁻¹	-	2.1	1.9	1.6	2.4
DOC	mg.L ⁻¹	0.1	4.7	4.8	9.4	8.3
NO₂⁻	mgN.L ⁻¹	0.06	0.06	0.06	0.7	0.18
Br⁻	mg.L ⁻¹	0.02	0.06	0.12	0.11	0.1
HCO₃⁻	mg.L ⁻¹	30	185	140	185	290
MES	mg.L ⁻¹	2	3.3	3.3	9.3	4.0

2.2.3. Batch experiment

A first experiment was carried out to determine the rate constants for the direct reactions between ozone and each one of the 47 micropollutants studied. It was performed at 21 °C in the presence of tert-butanol (0.1 mol.L⁻¹) as OH radical scavenger (Stahelin *et al.*, 1985). A second experiment was carried out to determine the second order rate constants for direct reactions of the micropollutants with OH radicals. It was performed at 21 °C with the reference compound 4-chlorobenzoic acid (*p*-CBA) for which the

rate constant with OH radicals is known (Buxton *et al.*, 1988) was used to calculate the ratio R_{ct} defined as the ratio between mass of OH radicals generated and O_3 exposures (see 2.4).

A glass container of 34 L was used for batch experiments. The liquid was fully mixed and ozone was applied with ceramic diffusers connected to an ozone generator (Mimaud Equipements, 60 L.h⁻¹) applying a specific ozone dose of 1.6 g O_3 .g DOC⁻¹ in 15 minutes. The reactor was filled with 30 L of secondary effluent, then spiked with a solution containing a mixture of the 47 micropollutants, each at a concentration of 10 µg/L.

Sampling was performed at 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 10; 12 and 15 minutes, and then analyzed, to obtain degradation kinetic.

We measured the O_3 gas concentration in the headspace of batch reactor using an ozone analyzer (BMT 964 ozone analyzer) based on UV detection, and supplied by a peristaltic pump KNF 99300 (1 L.min⁻¹). The dissolved ozone was determined by a probe Orbisphere 410 (Hach Lange).

2.2.4. Data treatment

The kinetic rate constants (k_{O_3} and k_{OH}) were calculated for each micropollutant according to the competition kinetics model described in the literature (Yao and Haag, 1991; Benitez *et al.*, 2007). Equations 53 and 54 were plotted versus time with results of the first and the second experiments. We used the 3 following references covering the largest range of reactivity with ozone, and that have reactivity toward ozone in the same order of magnitude: simazine ($k_{O_3}=8,7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ and $k_{OH\bullet}=2,1\cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, Beltran *et al.*, 2000), metoprolol ($k_{O_3}=2,0\cdot 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ and $k_{OH\bullet}=7,3\cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, Benner *et al.*, 2008) and carbamazepine ($k_{O_3}=3,0\cdot 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ and $k_{OH\bullet}=9,0\cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, Gerrity *et al.*, 2012).

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{O_3,MP} = \frac{\ln\left(\frac{[MP]_0}{[MP]_t}\right)}{\ln\left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t}\right)} \cdot k_{O_3,Ref} \quad (53) \\ k_{OH\bullet,MP} = \left(\frac{\ln\left(\frac{[MP]_0}{[MP]_t}\right)}{\ln\left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t}\right)} \cdot (R_{CT} \cdot k_{OH\bullet,Ref} + k_{O_3,Ref}) - k_{O_3,MP} \right) / R_{CT} \quad (54) \end{array} \right.$$

$$\text{with } R_{CT} = \frac{\int [OH\bullet] dt}{\int [O_3] dt} \quad (29)$$

The ratio R_{ct} defined as the ratio between OH radicals and O_3 exposures (Eq. 29) was calculated with the 2nd batch experiment using p-CBA. In our experiments the R_{ct} was 9.1×10^{-7} .

As no method yet exists for the measurement of OH radical concentrations, we followed the experimental approach proposed by Elovitz and von Gunten (1999) consisting in measuring the decay of an ozone-resistant reference compound which reacts rapidly with OH radicals ($k_{OH^\bullet} = 5 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, Buxton *et al.*, 1988) and has a low reactivity toward ozone ($k_{O_3} = 0.15 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, Yao and Haag, 1991).

The contribution factors of the direct oxidation by ozone (f_{O_3}) and the indirect oxidation by radical (f_{OH^\bullet}) to the elimination of each organic micropollutant was calculated as proposed by equations 30 and 31 (Rosal *et al.*, 2010):

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{OH^\bullet} = \frac{k_{OH^\bullet} \cdot R_{ct}}{k_{OH^\bullet} \cdot R_{ct} + k_{O_3}} \quad (30) \\ f_{O_3} = 1 - f_{OH^\bullet} \quad (31) \end{array} \right.$$

2.2.5. Simulating the ozonation of micropollutants

The model developed is used to predict and to simulate the oxidation of pollutants (organic micropollutants, nitrite, bromide, etc ...) present in the effluent of an oxidation process where ozone and hydroxyl radicals are oxidizing species (*Figure 53*).

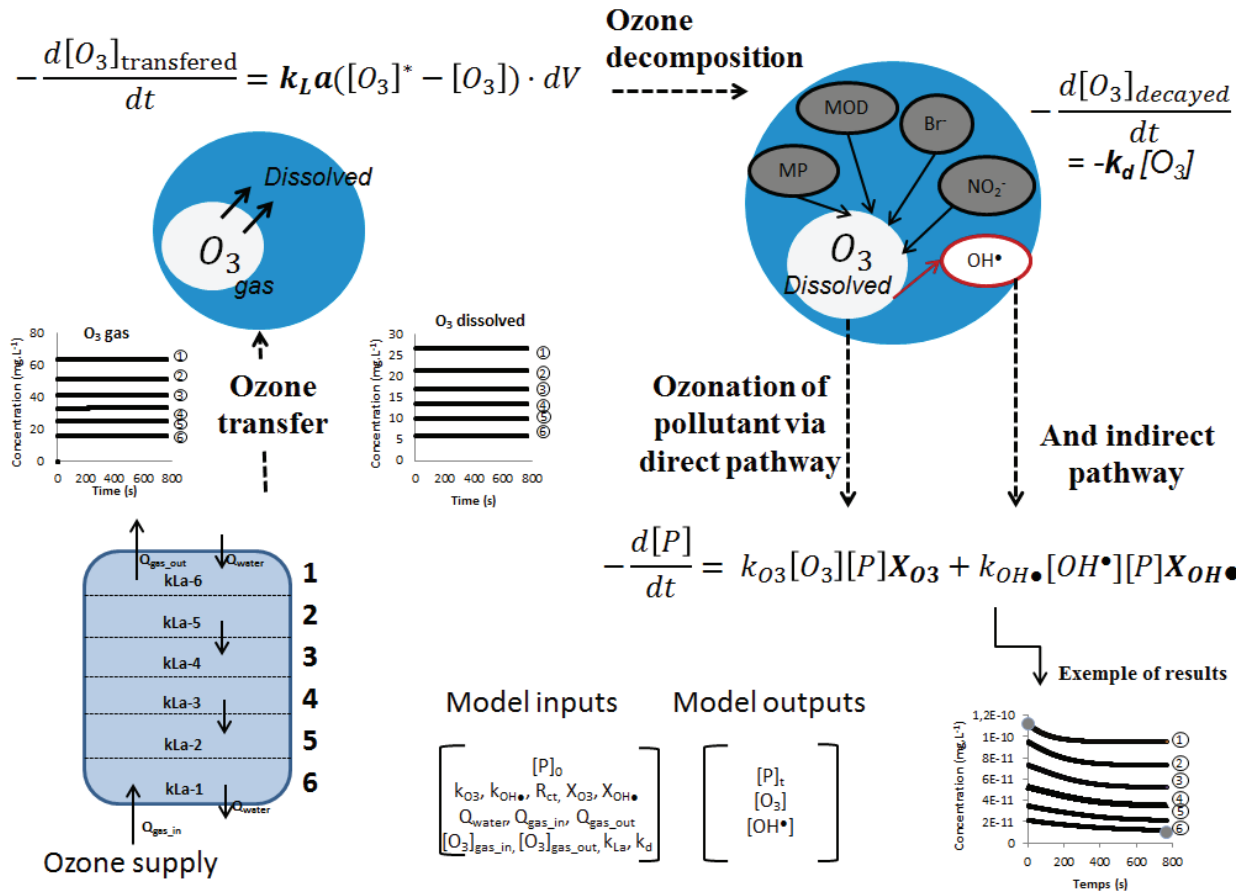


Figure 53 : Schematic representation describing the modeling of the elimination of pollutant (micropollutants, nitrites and bromides) by direct and indirect ozonation. $[P]$ = Concentrations pollutants (micropollutants, NO₂⁻, Br⁻) in the dissolved phase of the influent at the initial time (0) and t. Q_{water} = is the feed flow by the effluent of the reactor (L.s⁻¹). k_{O_3} and $k_{OH\bullet}$ = the kinetic rate constants between the micropollutant and ozone and OH radicals (L.mol⁻¹.s⁻¹) and R_{ct} the ratio defined by the equation 29. $[O_3]$ and $[OH\bullet]$ = the concentration of ozone dissolved and OH radicals in water (mg.L⁻¹). $[O_3]_{gas_in}$, Q_{gas_in} , and $[O_3]_{gas_out}$, Q_{gas_out} = Concentrations and flows of the gas at the input and output of the reactor. X_{O_3} and $X_{OH\bullet}$ = the coefficients of distribution of ozone and hydroxyl radicals with the pollutant.

As ozone gas is injected in countercurrent of the liquid effluent in the contactor, we modeled the ozone contactor as a plug flow reactor assimilated to a cascade of 6 fully mixed reactors. We modulated k_{La} from the reactor 1 to the reactor 6 due to the change of the water pressure, and the loss of ozone in the gas phase.

Predicting ozone at the output of the reactor was achieved with a transfer/diffusion equation from the gas to the liquid phase, and, a decomposition of ozone in liquid phase. Transfer equation uses the two films theory from Lewis and Whitman considering a laminar layer on each side of the phase separation surface in which the transfer occurs by diffusion. As ozone is not very soluble in water (i.e. the resistance of the gas phase is negligible), the concentration gradient in the liquid phase controls the ozone transfer process. Decomposition of ozone in liquid phase was modelled with a pseudo-first-order equation

(Gujer, 2008). Ozone concentrations in the outlet of reactors were calculated from mass balance equations for gas and liquid phases as shown in Equations 55.

$$[O_3]_{gas_out} \times Q_{gas} = [O_3]_{gas_in} \times Q_{gas} - k_L a \times ([O_3]^* - [O_3]) \times V \quad (55)$$

$k_L a$: volumetric mass transfer coefficient (s^{-1}); $[O_3]^*$: the saturated concentration in the interface ($mg.L^{-1}$); $[O_3]$: the concentration of ozone in the liquid phase ($mg.L^{-1}$); and V : liquid volume (L). $[O_3]^*$ was estimated with the empirical formula proposed by Bin, 2006 which best fits the measured ozone concentrations in our study $[O_3]^* = \frac{[O_3]_{gas_in}}{1.59e^{0.0437 \times T}}$. Concentration and flow of the gas at the input and output of the reactor were called $[O_3]_{gas_in}$, Q_{gas_in} , and $[O_3]_{gas_out}$, Q_{gas_out} .

$$\frac{([O_3]_t - [O_3]_{t-1}) \times V}{\Delta t} = k_L a \times ([O_3]^* - [O_3]_{t-1}) \times V - k_d \times [O_3]_{t-1} \times V \quad (56)$$

With: $[O_3]$, the concentration of ozone dissolved in water ($mg.L^{-1}$) at time t and $t-1$. $[O_3]^*$ the saturated concentration in the interface ($mg.L^{-1}$) determined by the empirical equation (Bin, 2006). The time step Δt is equal to 1s. $[O_3]_{gas_out}$ and $[O_3]_{gas_in}$ are concentrations of ozone gas in and out of the reactor. Q_{gas} is the flow rate of the ozone gas. $k_L a$ (s^{-1}) is the volumetric mass transfer coefficient and k_d is the first order kinetic rate constant for ozone decomposition (s^{-1}).

On the full-scale contactor, the mass balance on dissolved ozone available was performed according equation 57:

$$\frac{\Delta Mass\ O_3\ dissolved}{\Delta t} = \frac{([O_3]_t^i - [O_3]_{t-1}^i) \times V}{\Delta t} = k_L a \times ([O_3]^* - [O_3]_{t-1}^i) \times V + [O_3]_t^{i+1} \times Q_{water} - k_d \times [O_3]_{t-1}^i \times V - [O_3]_{t-1}^i \times Q_{water} \quad (57)$$

With: $[O_3]$, the concentration of ozone dissolved in water ($mg.L^{-1}$) at the time t and $t-1$ for the reactor i and the following reactor $i+1$. $[O_3]^*$ is the saturated concentration in the interface ($mg.L^{-1}$) determined by the empirical equation (Bin, 2006). The time step Δt is equal to 1s. V is the reactor volume (L). Q_{water} is the feed flow by the effluent of the reactor ($L.s^{-1}$). $k_L a$ (s^{-1}) volumetric mass transfer coefficient and k_d the first order kinetic rate constant for ozone decomposition (s^{-1}).

The monitoring of ozone concentrations ($[O_3]_{gas_in}$, $[O_3]_{gas_out}$ and $[O_3]_{dissolved}$ (see section 2.5) were used to estimate $k_L a$ and k_d parameters for the batch reactor and ozone contactor. $k_L a$ and k_d of respectively $2.23.10^{-3} s^{-1}$ et $1.19.10^{-3} s^{-1}$ were used to numerically reproduce the temporal evolution the ozone concentrations in dissolved and gas phases in the batch reactor. For full-scale contactor of this study, the following $k_L a$ values were calibrated of each layer: $k_{La1}=0,0092 s^{-1}$; $k_{La2}=0,0082 s^{-1}$; $k_{La3}=0,0072 s^{-1}$; $k_{La4}=0,0062 s^{-1}$; $k_{La5}=0,0052 s^{-1}$; $k_{La6}=0,0042 s^{-1}$. Decomposition parameter k_d was chosen similar to one used in batch as it is the same effluent.

Simulation of the pollutant concentrations in the liquid phase (P) of each chemical species (nitrites, bromides micropollutants) were calculated according to decomposition Equation 58. We considered second order kinetic rate constants (k_{O_3} and k_{OH^\bullet} , respectively) to calculate the oxidation rates of direct pathway (O_3) and indirect pathway (OH^\bullet). As we work with a mixture of micropollutants (and not with one pollutant reacting with ozone), ozone and hydroxyl radicals can react with many pollutants. Consequently, we incorporated two distribution coefficients to regulate the use of ozone, noted X_{O_3} and X_{OH^\bullet} , defining the availability of each species with ozone and with hydroxyl radicals reacting with each pollutant equation 58. The simulated ozone mass is then divided between the different chemical species that may be oxidized by ozone.

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{O_3} \cdot [O_3] \cdot X_{O_3} \cdot [P] + k_{OH^\bullet} \cdot R_{ct} \cdot [O_3] \cdot X_{OH^\bullet} \cdot [P] = (k_{O_3} \cdot X_{O_3} + k_{OH^\bullet} \cdot X_{OH^\bullet} \cdot R_{ct}) \times [O_3] \times [P] \quad (58)$$

With: $[O_3]$ the concentration of ozone dissolved in water (mol.L^{-1}). $[P]$ is the concentration of micropollutant (mol.L^{-1}). k_{O_3} and k_{OH^\bullet} the kinetic rate constants between the micropollutant and ozone and OH radicals ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) and R_{ct} the ratio defined by the equation 29. X_{O_3} and X_{OH^\bullet} are the coefficients of distribution of ozone and hydroxyl radicals with the pollutant.

The pollutant concentrations in gas phase were neglected considering the very low Henry coefficient value for micropollutants. The elimination of micropollutants in the contactor could then be predicted from the simulated effluent concentration.

Thus in each reactor removal of pollutants expressed as mass balance determined by the equation 59.

$$\frac{\Delta Mass}{\Delta t} = \frac{([P]_t^i - [P]_{t-1}^i) \times V}{\Delta t} = [P]_{t-1}^i \times V + Q_{water} \times [P]_t^{i+1} - Q_{water} \times [P]_t^i - k_{O_3} \times [O_3]_{t-1}^i \times [P]_t^i \times X_{O_3} \times V - k_{OH^\bullet} \times [OH^\bullet]_{t-1}^i \times [P]_t^i \times X_{OH^\bullet} \times V \quad (59)$$

With: $[O_3]$, the concentration of ozone dissolved in water (mg.L^{-1}) at the time t-1 for the reactor i. $[OH^\bullet]$, the concentration of hydroxyl radicals in water (mg.L^{-1}) at the time t-1 for the reactor i. $[O_3]^*$ is the saturated concentration in the interface (mg.L^{-1}). The time step Δt is equal to 1s. V is the volume of the reactor (L). Q_{water} is the feed flow by the effluent of the reactor (L.s^{-1}). $[P]$, the concentration of pollutant in water (mg.L^{-1}) at the time t and t-1 for the reactor i and the following reactor i+1. k_{O_3} and k_{OH^\bullet} the kinetic rate constant between the micropollutant and ozone and OH radicals ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). X_{O_3} and X_{OH^\bullet} are the coefficients of distribution of ozone and hydroxyl radicals with the pollutant.

2.3. Results and discussion

2.3.1. Kinetic rate constants k_{O_3} et $k_{OH\cdot}$

The kinetic rate constants k_{O_3} and $k_{OH\cdot}$ of each micropollutant were calculated for 47 micropollutants as shown in Table 35. The results for references micropollutants (see section 2.4) are first presented in detail in *Figure 54*: simazine for the group “low-oxidizable” ($k_{O_3} > 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), metoprolol for the group “medium-oxidizable” ($10^3 < k_{O_3} < 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) and carbamazepine for the group “high-oxidizable” ($k_{O_3} < 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). All results are presented in Annexe 21.

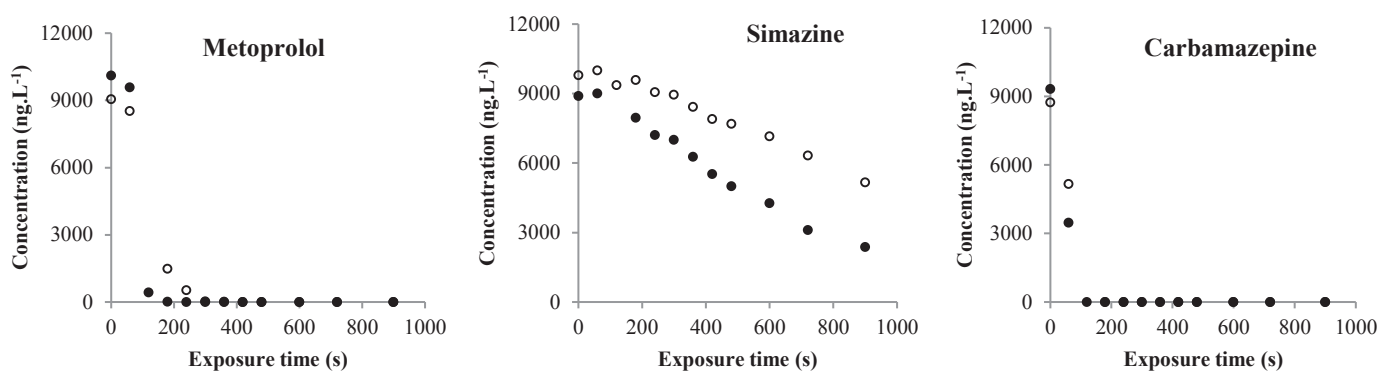


Figure 54 : Evolution over time of the concentration of carbamazepine (high-oxidizable), metoprolol (medium-oxidizable), simazine (low-oxidizable) in batch reactors in the presence of direct ozonation (white circles) and the direct + indirect (black circles).

The first observation was the decrease in the concentration of simazine 2.2 times faster in the presence of the direct and indirect pathway compared to only the direct pathway. This observation is found for all micropollutants in low-oxidizable group with a decrease in the concentration 2.8 times faster on average in the presence of the direct plus indirect pathway. Micropollutants in low-oxidizable group are more sensitive to elimination by the indirect pathway than direct pathway. The second observation is that the decrease in the concentration of carbamazepine and metoprolol was similar in the presence of the direct plus indirect pathway and only direct pathway (1.1 times greater with direct plus indirect for metoprolol and 1.2 times for carbamazepine). A similar observation is once more extrapolated to the whole of high and low-oxidizable group. Thus the decrease in concentration in the presence of the direct plus indirect pathway was 1.3 times faster than the only direct pathway for medium-oxidizable group. For high-oxidizable group, the concentration decrease was 1.1 times faster in the presence of the direct plus indirect pathway. These variations were very low, so there was little difference between the degradation by direct and direct plus indirect pathway which indicates that these micropollutants are eliminated by the direct pathway.

As shown in Table 35, kinetic rate parameters were obtained for 47 micropollutants, whereas literature proposes values for 24 of them. Among these 24, there are 20 micropollutants that are classified as low and medium-oxidizable groups, or the optimization of ozonation processes made by the elimination of the most recalcitrant compounds. Finally, 14 micropollutants (ketoprofen, diazepam, fenofibric acid, cyclophosphamide, atrazine, simazine, imidacloprid, metformin, diuron, androsterone, dimethoate, dexamethasone, metronidazole and bezafibrate) were classified in the group low-oxidizable with kinetic constants k_{O_3} between 1.50 and $4.47 \cdot 10^2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ and $k_{OH\bullet}$ between $9.95 \cdot 10^8$ and $6.23 \cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 20 micropollutants (progesterone, erythromycin, cortisol, clarithromycin, isoproturon, androstenedione, cortisone, epitestosterone, testosterone, acebutolol, metoprolol, levonorgestrel, estriol, theophylline, norethisterone, pirimicarb, ofloxacin, atenolol, naproxen and gemfibrozil) were classified in the group medium-oxidizable with kinetic rate constants k_{O_3} between $1.31 \cdot 10^3$ and $4.92 \cdot 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ and $k_{OH\bullet}$ between $1.04 \cdot 10^9$ and $4.97 \cdot 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 13 micropollutants (paracetamol which has been classified in this group because k_{O_3} is very close to the limit of $10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, sulfamethoxazole, propranolol, salbutamol, sotalol, trimethoprim, carbamazepine, clindamycin, diclofenac, 17β estradiol, estrone, 17α ethynyl estradiol et 17α estradiol) were classified in the group high-oxidizable with kinetic rate constants k_{O_3} between $9.44 \cdot 10^4$ and $8.18 \cdot 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ and $k_{OH\bullet}$ between $2.77 \cdot 10^9$ and $4.26 \cdot 10^{11} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

The kinetic rate constants k_{O_3} and $k_{OH\bullet}$ determined with our experiments are compared with the kinetic rate constants in the literature following a literature search using search engines Scopus and Web of Science. The keywords used were "ozonation" plus the name of the selected micropollutant. In the end, no kinetic rate constant k_{O_3} found for 23 micropollutants and no kinetic rate constants $k_{OH\bullet}$ found for 26 micropollutants (Table 35).

Table 35 : Kinetic rate constants between the micropollutant and ozone (k_{O_3}) and $OH\bullet$ radicals (k_{OH}) for the 3 groups low-oxidizable, medium-oxidizable and high-oxidizable and for nitrite ions, bromide and bicarbonates. The contribution of direct and indirect pathways to the degradation of micropollutants (f_{O_3} , $f_{OH\bullet}$ as defined section 2.4). The range of removal efficiencies R observed during the three campaigns. - = no information available.

Micropollutant Low-oxidizable ($k_{O_3} < 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	$k_{O_3} (\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$		$k_{OH} (\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$		Contribution each pathway		Removal efficiency R (%)
	Literature	Experimental	Literature	Experimental	Direct (f_{O_3})	Indirect ($f_{OH\bullet}$)	
Ketoprofen	-	1.50	-	4.52x10 ⁹	0%	100%	71-100
Diazepam	0.75	2.67	7.20x10 ⁹	3.89x10 ⁹	0%	100%	29
Fenofibric acid	-	2.70	-	4.46x10 ⁹	0%	100%	73-99
Cyclophosphamide	3.30	3.54	2.00x10 ⁹	1.81x10 ⁹	0%	100%	-
Atrazine	6.00	5.80	3.00x10 ⁹	1.62x10 ⁹	0%	100%	-
Simazine (reference)	8.70	8.70	2.10x10 ⁹	2.10x10 ⁹	0%	100%	-
Imidacloprid	-	11.2	-	2.66x10 ⁹	0%	100%	20-91
Metformin	-	11.6	-	9.95x10 ⁸	1%	99%	-
Diuron	16.3	28.2	6.60x10 ⁹	6.23x10 ⁹	0%	100%	68-98
Androsterone	-	74.2	-	4.28x10 ⁹	16%	84%	-
Dimethoate	-	94.6	-	5.20x10 ⁹	2%	98%	-
Dexamethasone	-	1.96x10 ²	-	1.37x10 ⁹	14%	86%	-
Metronidazole	-	3.06x10 ²	-	2.67x10 ⁹	11%	89%	51-100
Bezafibrate	4.24x10 ³	4.47x10 ²	7.40x10 ⁹	3.63x10 ⁹	12%	88%	-
Hydrogenocarbonate	1.0	-	8.5x10 ⁶	-	11%	89%	16
Bromide	1.6x10 ²	-	8.0x10 ⁵	-	99%	1%	30
Micropollutant Medium-oxidizable ($10^3 < k_{O_3} < 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	$k_{O_3} (\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$		$k_{OH} (\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$		Contribution each pathway		Removal efficiency R (%)
	Literature	Experimental	Literature	Experimental	Direct (f_{O_3})	Indirect ($f_{OH\bullet}$)	
Progesterone	6.01x10 ²	1.31x10 ³	-	8.58x10 ⁹	14%	86%	-
Erythromycin	7.90x10 ⁴	1.44x10 ³	5.00x10 ⁹	4.62x10 ⁹	23%	77%	-
Cortisol	-	1.58x10 ³	-	1.04x10 ⁹	14%	86%	34
Clarithromycin	4.00x10 ⁴	1.58x10 ³	5.00x10 ⁹	3.68x10 ⁹	27%	73%	94-98
Isoproturon	2.13x10 ³	1.71x10 ³	7.90x10 ⁹	6.38x10 ⁹	22%	78%	-
Androstenedione	-	1.71x10 ³	-	2.28x10 ⁹	14%	86%	27-89
Cortisone	-	1.78x10 ³	-	2.37x10 ⁹	15%	85%	99-100
Epitestosterone	-	1.80x10 ³	-	2.85x10 ⁹	14%	86%	91
Testosterone	-	1.81x10 ³	-	3.70x10 ⁹	14%	86%	-
Acebutolol	1.90x10 ³	1.89x10 ³	4.60x10 ⁹	9.38x10 ⁹	19%	81%	65
Metoprolol (reference)	2.00x10 ³	2.00x10 ³	7.30x10 ⁹	7.30x10 ⁹	23%	77%	59-99
Levonorgestrel	1.43x10 ³	2.01x10 ³	-	4.78x10 ⁹	14%	86%	-
Estriol	-	2.04x10 ³	-	3.16x10 ⁹	17%	83%	-
Theophylline	-	2.21x10 ³	-	4.11x10 ¹⁰	7%	93%	96-100
Norethisterone	2.22x10 ³	2.22x10 ³	-	5.00x10 ⁹	14%	86%	-
Pirimicarb	-	2.37x10 ³	-	3.70x10 ¹⁰	8%	92%	-
Ofloxacin	-	2.61x10 ³	-	4.97x10 ¹⁰	7%	93%	80-92
Atenolol	1.70x10 ³	3.11x10 ³	8.00x10 ⁹	4.95x10 ⁹	40%	60%	61-100
Naproxen	-	4.42x10 ³	-	2.49x10 ¹⁰	19%	81%	-
Gemfibrozil	-	4.92x10 ³	-	5.79x10 ⁹	50%	50%	-
Nitrite	3.7x10 ³	-	2.0x10 ⁴	-	99%	1%	100

Micropollutant High-oxidizable ($k_{O_3} > 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$)	$k_{O_3} (\text{L.mol}^{-1}.s^{-1})$		$k_{OH} (\text{L.mol}^{-1}.s^{-1})$		Contribution each pathway		Removal efficiency R (%)
	Literature	Experimental	Literature	Experimental	Direct (f_{O_3})	Indirect (f_{OH})	
Paracetamol	-	9.44×10^4	-	2.77×10^9	31%	3%	-
Sulfamethoxazole	2.50×10^6	1.10×10^5	5.50×10^9	3.22×10^9	36%	3%	97-99
Propranolol	1.00×10^5	1.53×10^5	1.00×10^{10}	4.49×10^9	50%	3%	96-99
Salbutamol	-	1.88×10^5	-	5.51×10^9	62%	3%	79-89
Sotalol	1.90×10^4	2.57×10^5	1.00×10^{11}	7.55×10^9	84%	3%	100
Trimethoprim	2.70×10^6	2.74×10^5	6.90×10^9	8.03×10^9	89%	3%	95-99
Carbamazepine (reference)	3.00×10^5	3.00×10^5	8.80×10^9	8.80×10^9	97%	3%	100
Clindamycin	-	3.05×10^5	-	8.94×10^9	99%	3%	80-92
Diclofenac	6.80×10^5	5.26×10^5	7.50×10^9	4.26×10^{11}	58%	42%	99-100
17 β Estradiol	2.21×10^6	2.21×10^6	1.41×10^{10}	5.77×10^9	99%	1%	88
Estrone	1.50×10^5	2.30×10^6	1.10×10^9	5.80×10^9	99%	1%	93-96
17 α Ethynyl Estradiol	7.00×10^9	2.30×10^6	9.80×10^9	6.01×10^9	99%	1%	87
17 α Estradiol	-	8.18×10^6	-	5.66×10^9	100%	0%	-

For micropollutants whose value was available in the literature, we studied the ratio of literature values compared to the experimental values to assess the good correspondence of the data (ratio between 0.1 and 10). Thus, for the low-oxidizable group, the experimental kinetic rate constants k_{O_3} for the 6 micropollutants are consistent with literature values with a ratio between 0.3 for diazepam to 9.5 for bezafibrate with an average of 2.2. The experimental kinetic rate constants k_{OH} for the 6 micropollutants are consistent with literature values with a ratio between 1.1 for diuron and 2.0 for bezafibrate with an average of 1.5. For medium-oxidizable group, the experimental kinetic rate constants k_{O_3} for the 9 micropollutants are consistent for 7 micropollutants with literature values with a ratio between 0.5 for progesterone and 1.3 for isoproturon with an average of 0.8. The experimental values are not consistent with the literature for erythromycin (ratio of 55) and clarithromycin (ratio of 25). The experimental kinetic rate constants k_{OH} for the 6 micropollutants are consistent with literature values with a ratio between 0.5 for acebutolol to 1.5 for atenolol with an average of 1.1. Finally for high-oxidizable group, the experimental kinetic rate constants k_{O_3} for the 9 micropollutants are consistent micropollutants to micropollutants 5 with literature values with a ratio between 0.6 and 9.8 propranolol trimethoprim with an average of 2.8. The experimental values are not consistent with the literature for sulfamethoxazole, sotalol, estrone and 17 α ethinyl estradiol with ratios of respectively 22, 0.07, 0.06 and 3043. The experimental kinetic rate constants k_{OH} for the 9 micropollutants are consistent with literature values for 7 micropollutants with a ratio between 0.2 for estrone to 2.4 for 17 β estradiol with an average of 1.4. The experimental values are not consistent with the literature for diclofenac and sotalol with ratios of respectively 0.01 and 13.2). The method of determination for k_{O_3} and k_{OH} by kinetic competition seems effective for micropollutants in low and medium-oxidizable groups. In contrast to the high-oxidizable group, the choice of a single reference molecule for this group may not be the most advantageous. It would probably choose a reference molecule for each different order of magnitude of the kinetic constant k_{O_3} (10^4 , 10^5 and $10^6 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$).

The contribution of direct and indirect pathway in the elimination of each studied micropollutant is presented in Table 35 to clarify the most effective mechanism in the elimination.

Micropollutants of low-oxidizable group, are mostly eliminated by the indirect pathway (oxidation by OH^\bullet) with f_{OH^\bullet} between 100% (ketoprofen, diazepam, fenofibric acid, cyclophosphamide, atrazine, simazine, imidacloprid and diuron) and 84% (androsterone) with an average of 96%. The direct oxidation with ozone is not the most favorable pathway to eliminate this group. From an operational point of view, the elimination of this group requires the favorisation of the generation of hydroxyl radicals and the limitation of the presence of scavengers of these radicals. If we look at the chemical structure micropollutants present in this group we can see that dimethoate and cyclophosphamide have a phosphorus atom. This atom is present with a function derived from phosphate function ($\text{P-O, O, R}^1, \text{R}^2$) whose reactivity with ozone is low and intermediate with hydroxyl radicals ($k_{\text{OH}^\bullet} < 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). There is also the presence of micropollutants with derivatives of N-C-N bonds in the group. This is the case for functions triazine ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$) for atrazine and simazine and guanidine ($\text{R}^1\text{-N-C(=N-R}^2\text{)-N-R}^3$) for imidacloprid, metformin and metronidazole which seem to be resistant to oxidation to ozone. Another chemical function present in 3 micropollutants classified in the low-oxidizable group (fenofibric acid, bezafibrate and ketoprofen) is the carboxylic acid. This functional group is known to be inert to ozone oxidation (Baig and Mouchet, 2010).

For the micropollutants in medium-oxidizable group, they are also mostly eliminated by the indirect pathway with f_{OH^\bullet} between 73 % (clarithromycin) and 93 % (theophylline and ofloxacin) with an average of 84%. However for atenolol and gemfibrozil, the part attributed to the indirect pathway is more balanced compared to the direct pathway with respectively f_{OH^\bullet} equal to 60 and 50 %. The proportion attributed to ozone oxidation is more important for this group, this pathway may be sufficient to promote the elimination of this group for quite high ozone doses. The function carboxylic acid refractory to the oxidation with ozone is found in 2 micropollutants of the medium group (naproxen and gemfibrozil). This low reactivity is compensated by the presence of an ether-oxide group ($\text{R}^1\text{-O-R}^2$) in these two micropollutants which promotes the mechanisms of oxidation by ozone (Criegee mechanism), hence the presence in the in medium-oxidizable group of micropollutants.

Finally for the micropollutants high-oxidizable group, they are mainly eliminated by the direct pathway with f_{OH^\bullet} between 1 % (17α estradiol, estradiol 17β , 17α ethynyl estradiol and estrone) and 3% (paracetamol, sulfamethoxazole, propranolol, salbutamol, sotalol, trimethoprim, carbamazepine and clindamycin) with an average of 2 %. However for diclofenac, the part attributed to the indirect pathway is more balanced compared to the direct pathway with respectively f_{OH^\bullet} equal to 58 %. This time the radical is not favored. The direct oxidation with ozone is the most effective pathway to eliminate this group. The high reactivity of micropollutant with ozone is explained by the presence of the ether-oxide

function for 4 micropollutants present in the high-oxidizable group (clindamycin, propranolol, trimethoprim and sulfamethoxazole). Thus the low reactivity of the guanidine function that is present in the chemical structure of trimethoprim is compensated by the high reactivity of the ether-oxide function presents 3 times in this micropollutant. Regarding the family of hormones, 4 micropollutants of this family listed in the high-oxidizable group (17β estradiol, estrone, 17α ethinyl estradiol, 17α estradiol) have an alcohol on an aromatic ring. Or phenol group is very sensitive to oxidation by ozone ($k = 1.4 \cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) which explains their classification in the high-oxidizable group (Gottschalk et al., 2009). Other hormones are classified in the medium-oxidizable group (androstenedione, cortisone, epitestosterone, norethisterone, progesterone, cortisol, testosterone, levonorgestrel) and the low-oxidizable group (dexamethasone) because these molecules have no aromatic ring substituted with alcohol, this function is replaced by a ketone which reduces the reactivity with ozone and hydroxyl radicals (Mertz and Waters, 1949). In the family of hormones there is still androsterone that is classified as low-oxidizable and has this alcohol function has but the cycle is not aromatic which greatly reduces its reactivity. The latest case is estriol classified as medium that has the aromatic ring substituted with an alcohol, the only possible explanation is the presence of two alcohol functions in trans on a cyclopentane would reduce the total reactivity of the micropollutant.

2.3.2. Modeling the removal of micropollutants in the batch experiment

As the concentrations of ozone in liquid and gas phases (results not shown), the kinetic rate constants (k_{O_3} and $k_{\text{OH}\cdot}$) of each micropollutant were used to simulate the elimination of micropollutants over time using in the batch reactors. Table 36 presents the results of distribution coefficients (X_{O_3} and $X_{\text{OH}\cdot}$) for the 47 micropollutants, and Figure 55 illustrates the case of the 3 reference micropollutants (carbamazepine, metoprolol, simazine).

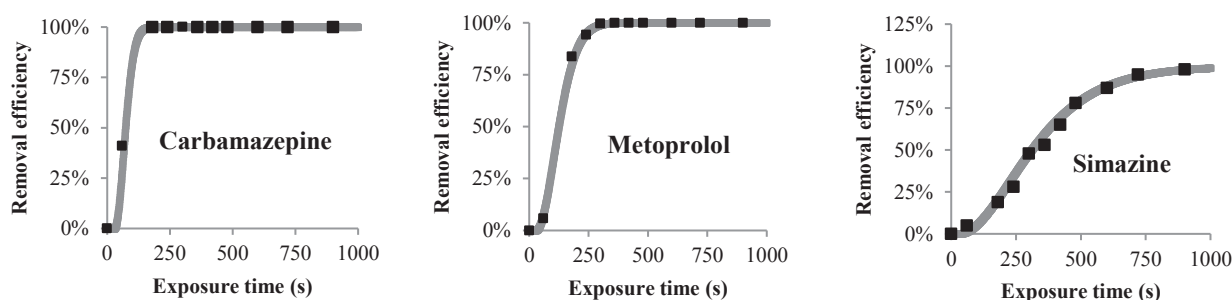


Figure 55: Comparison of the evolution of the measured and the simulated removal efficiency according to exposure time for 3 micropollutants carbamazepine, metoprolol and simazine (Parameters presented in Table 35).

The calibration gave the following values for the distribution coefficients X_{O_3} and $X_{OH\bullet}$ (define the proportion of ozone and hydroxyl radicals available that specifically react with a micropollutant): for carbamazepine $X_{O_3} = 0.50\%$ and $X_{OH\bullet} = 0.01\%$; for metoprolol $X_{O_3} = 0.10\%$ et $X_{OH\bullet} = 2.00\%$; for simazine $X_{O_3} = 0.01\%$ et $X_{OH\bullet} = 0.40\%$. Concretely these coefficients estimated that these three micropollutants consume 0.61% of the total amount of ozone transferred and 5.41% of the total amount of hydroxyl radicals formed. These coefficients were calibrated for all the studied micropollutants and are presented in table 36. When the amount of ozone or hydroxyl radicals consumed by micropollutant was negligible we arbitrarily indicated value of 0.01% even though the amount actually consumed may be lower. Micropollutants of low-oxidizable group have a similar distribution with a coefficient $X_{OH\bullet}$ most important between 0.4 and 2.0% with an average of 0.7% than the coefficient X_{O_3} between 0.01 and 0.10% with an average of 0.04%. Micropollutants of low-oxidizable group had a coefficient $X_{OH\bullet}$ most important between 0.4 and 4.0% with an average of 2.1% than the coefficient X_{O_3} between 0.01 and 1.5% with an average of 0.4%. Finally, the micropollutants of high-oxidizable group have a coefficient X_{O_3} between 0.1 and 0.8% with an average of 0.32% than the coefficient $X_{OH\bullet}$ between 0.01 and 0.60% with an average of 0.23%. The distribution coefficients determined confirm the observations made from the contribution factors f_{O_3} and $f_{OH\bullet}$. Thus the micropollutants of low-oxidizable group are very sensitive to ozone reaction which results in low consumption of the total amount of ozone, the removal of these micropollutants is provided by the radical. Micropollutants in the medium-oxidizable group are the largest consumers of hydroxyl radicals but also ozone. The elimination of micropollutants in this group seems to be assured by the two pathways. Finally, the micropollutants of high-oxidizable group consume as much ozone as medium-oxidizable group however their reactivity with ozone is more important which is enough to make most of the elimination of micropollutants. This is why the consumption of hydroxyl radicals of high-oxidizable group is the lowest.

Table 36 : Distribution coefficients X_{O_3} and $X_{OH\bullet}$ calibrated from batch experiments for low-oxidizable micropollutants (left), medium-oxidizable (middle) and high-oxidizable (right).

Micropollutants Low-oxidizable ($k_{O_3} < 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	Distribution coefficient X_{O_3} (%)	Distribution coefficient $X_{OH\bullet}$ (%)
Ketoprofen	0.01	0.55
Diazepam	0.01	0.50
Fenofibric acid	0.01	0.50
Cyclophosphamide	0.01	0.50
Atrazine	0.10	0.50
Simazine	0.01	0.40
Imidacloprid	0.01	0.50
Metformin	0.01	0.50
Diuron	0.01	0.55
Androsterone	0.10	2.00
Dimethoate	0.01	0.55
Dexamethasone	0.10	1.00
Metronidazole	0.01	0.80
Bezafibrate	0.10	1.20
Bromide	3.00	0.01
Hydrogenocarbonate	0.10	11.0
Total	3.60	21.15

Micropollutants Medium-oxidizable ($10^3 < k_{O_3} < 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	Distribution coefficient X_{O_3} (%)	Distribution coefficient $X_{OH\bullet}$ (%)
Progesterone	0.10	1.50
Erythromycin	1.00	4.00
Cortisol	0.20	2.00
Clarithromycin	1.00	4.00
Isoproturon	0.10	3.00
Androstenedione	0.20	1.40
Cortisone	1.00	1.50
Epitestosterone	0.20	1.00
Testosterone	0.30	1.60
Acebutolol	0.01	2.00
Metoprolol	0.10	2.00
Levonorgestrel	0.25	1.30
Estriol	0.10	2.50
Theophylline	0.60	0.40
Norethisterone	0.20	1.20
Pirimicarb	0.01	1.50
Ofloxacin	0.01	1.50
Atenolol	1.50	2.00
Naproxen	1.00	4.50
Gemfibrozil	0.50	3.50
Nitrite	5.00	0.01
Total	13.38	42.5

Micropollutants High-oxidizable ($k_{O_3} > 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	Distribution coefficient X_{O_3} (%)	Distribution coefficient $X_{OH\bullet}$ (%)
Paracetamol	0.10	0.50
Sulfamethoxazole	0.10	0.40
Propranolol	0.10	0.30
Salbutamol	0.50	0.60
Sotalol	0.60	0.50
Trimethoprim	0.60	0.40
Carbamazépine	0.50	0.01
Clindamycin	0.80	0.01
Diclofenac	0.20	0.25
17 β Estradiol	0.20	0.01
Estrone	0.15	0.01
17 α Ethinyl Estradiol	0.15	0.01
17 α Estradiol	0.10	0.01
Total	4.10	3.01

Thus the studied micropollutants consume a total of 14% of the ozone transferred and 60% of the hydroxyl radicals formed. We wanted to assign the last percentages to the remaining species that may be the most consumer of ozone and hydroxyl radicals: nitrite ions, bromides, bicarbonates and the DOM. The model was used to calibrate the distribution coefficients X_{O_3} and $X_{OH\bullet}$ in order to find the removal efficiencies observed in the batch reactor. The kinetic rate constants k_{O_3} and $k_{OH\bullet}$ used in the model are from Beltran, 2005, only the constant k_{O_3} is very low with bicarbonates ions so it has been arbitrarily defined as equal to $1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. The results are shown in Table 35. So among these three ions, bicarbonates consume 11% of hydroxyl radicals formed only 0.1% of ozone. In contrast for nitrites and bromides, they consume very few hydroxyl radicals with a minimum percentage of 0.01% but they consume respectively 5.0 and 3.0% of the total ozone transferred. It is difficult to determine kinetic rate constants k_{O_3} and $k_{OH\bullet}$ generalizable to all DOM of an effluent, which is why we decided not to assign coefficients X_{O_3} and $X_{OH\bullet}$ specific to the DOM of the effluent. Finally distribution of the ozone

consumption is: 14% is consumed by all the micropollutants, 5% nitrite, 3% bromides, 6% to generate hydroxyl radicals, it remains 72% including the DOM but also other chemical species that have not been taken into account (other organic micropollutants, metals, etc ...). The distribution of hydroxyl radicals is as follows: 60% is consumed by all the micropollutants, 11% bicarbonates, 0.02% by nitrites and bromides, it remains 28.98% consumed by DOM but also other chemical species that have not been taken into account (other organic micropollutants, metals, etc ...).

2.3.3. Application of the model to the full-scale ozonation stage

Table 37 presents the values of the parameters used, and the removal efficiencies predicted and measured on the ozonation contactor process. We focused in 4 micropollutants in low-oxidizable group: imidacloprid, fenofibric acid, metronidazole and ketoprofen, for which we get measured a concentrations sufficiently high ($> 40 \text{ ng.L}^{-1}$) to have sufficiently reliable quantification to calculate the elimination efficiency after residence time in the contactor.

Table 37 : Calibrated distribution coefficient X_{O_3} and $X_{OH\bullet}$ in the simulations, and simulated vs. measured removal efficiencies and concentrations for 4 micropollutants (imidacloprid, fenofibric acid, metronidazole and ketoprofen) of the low-oxidizable group.

Micropollutant	$X_{OH\bullet}$ *		R (%)		Effluent concentration (ng.L^{-1})	
			Experiment	Simulation	Experiment	Simulation
Imidacloprid	0.5		91.5	100	2.4	0
Fenofibric acid	0.5	1 st campaign	99.3	100	1.1	0
Metronidazole	0.8		99.6	100	0.9	0
ketoprofen	0.55		99.5	100	1.0	0
Imidacloprid	0.13	1 st campaign	91.5	89.0	2.4	3.2
		2 nd campaign		99.3	4.5	1.5
		3 rd campaign	98.2	26.8	47	52.5
Metronidazole	0.22	1 st campaign	99.6	99.7	0.9	7.2
		2 nd campaign	94.9	94.5	19.3	20.8
		3 rd campaign	49.4	42.3	111	127
Fenofibric acid	0.14	1 st campaign	99.3	99.3	1.1	11.9
		2 nd campaign	94.3	96.5	11.6	7.2
		3 rd campaign	75.1	78.1	68.7	60.4
Ketoprofen	0.14	1 st campaign	99.5	99.7	1.0	6.3
		2 nd campaign	94.9	95.0	13.5	10.9
		3 rd campaign	80.4	86.3	41.2	27.9

* with $X_{O_3} = 0.01\%$

For the first simulation, we kept the distribution coefficients X_{O_3} and $X_{OH\bullet}$ calibrated from the batch experiments to determine if these coefficients are used at the scale of process. The experimental data come from the first campaign in which conditions are presented in Section 2.3. The dose of ozone applied in batch and in ozonation process was very close with $1.6 \text{ gO}_3.\text{gCOD}^{-1}$. Simulation for the 4

micropollutants illustrated *Table 37* (1st line) have shown an excessive removal by oxidation compare to that observed in the ozonation process. Indeed, the experimental removal efficiency was obtained from the 3rd reactor, while a correct simulation should achieve this performance at the output of the 6th reactor. The distribution coefficients X_{O_3} and $X_{OH\bullet}$ calibrated from the batch are too important to be transposed at the scale of process. This is explained by the large difference in concentration of the 4 micropollutants between batch scale (near 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$) and scale of the process (near 0.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$). The greatest amount of micropollutant necessitates high consumption of ozone and hydroxyl radicals and therefore too important distribution coefficients for the concentrations observed in the ozonation process.

Following this observation, we determined if the distribution coefficients could be used to model the output concentrations in the process of the Sophia Antipolis WWTP in different conditions. For this, we calibrated X_{O_3} and $X_{OH\bullet}$ for the 4 micropollutants to match the simulated and experimental output concentrations of the ozonation process (*Table 37*, 1st values of each micropollutant). Then the value of X_{O_3} and $X_{OH\bullet}$ calibrated with the 1st campaign were used to simulate the output concentration of the ozonation process for the 2nd campaign. Simulation results are presented (*Table 37*, 2nd values of each micropollutant). The simulated and experimental concentrations were found to be similar. The coefficients X_{O_3} et $X_{OH\bullet}$ calibrated thus appear effective to model the elimination of these 4 micropollutants when the ozone dose is the same (1.6 $\text{gO}_3.\text{gCOD}^{-1}$) and for the initial concentrations of the 4 micropollutants close, with a ratio of output concentrations between the 1st and 2nd campaign equal to 1.3 for imidacloprid, 0.82 for fenofibric acid, 0.95 for ketoprofen and 0.63 for metronidazole.

Then we identified if the simulations of output concentrations for process with X_{O_3} and $X_{OH\bullet}$ calibrated during the 1st campaign were still effective when applied ozone dose was changed. For this, experimental results of the 3rd campaign were used when the applied ozone dose was 0.52 $\text{gO}_3.\text{gCOD}^{-1}$. The initial concentrations of the 4 micropollutants were close, with a ratio of concentrations between the 1st and 3rd campaign equal to 0.4 for imidacloprid, 0.62 for fenofibric acid, 0.99 for ketoprofen and 1.08 for metronidazole. Simulation results are presented in *Table 37*, 3rd values of each micropollutant. Simulations of the output concentrations for process have proven effective with variations as compared to experimental concentrations below 30%. The ratio of experimental concentrations compared to simulated concentrations was equal to 1.12 for imidacloprid, 0.88 for fenofibric acid, 0.70 for ketoprofen and 1.14 for metronidazole. The coefficients X_{O_3} and $X_{OH\bullet}$ calibrated with the first campaign appear effective to simulate the removal of the 4 micropollutants in the ozonation process of the Sophia Antipolis WWTP when the variation of the initial concentrations of 4 micropollutants is less than 40%.

The change of the ozone dose does not reduce the effectiveness of the simulation with variations between the simulated and experimental concentrations below 30%.

2.4. Conclusion

This study presents an original experimental approach combining experiments in batch and full-scale with simulation performed with a numerical model. The kinetic rate constants between micropollutants and ozone or with hydroxyl radicals were determined for 47 micropollutants contained in secondary treated effluent. For 23 Micropollutants these values are new information that had not been found in the literature. Micropollutants have been classified into three groups according to their reactivity with ozone. So 14 micropollutants were classified in low-oxidizable group, 20 micropollutants in the medium-oxidizable group and 13 micropollutants the high-oxidizable group.

The predominant degradation pathway has been determined for all of the micropollutants of these 3 groups. Thus it appears that for low and medium-oxidizable groups that is the indirect pathway that contributes to the greater part of the elimination of micropollutants. In contrast for the high-oxidizable group, it is the direct pathway that mostly contributes to the elimination of micropollutants. These information help to identify the optimization pathways for ozonation processes to remove targeted micropollutant, increasing ozone dose for high-oxidizable or combining ozone with H₂O₂ or UV for low and medium-oxidizable.

A model was developed to simulate the transfer of ozone and behavior of selected micropollutant in an ozonation process used for tertiary treatment of wastewater treatment plant. The model set up is specific to the WWTP studied, however the methodology presented is quite adaptable to another WWTP to use this model to predict the effectiveness of treatment of an ozonation process. Model predictions were compared with experimental measurements of the oxidation process removal efficiencies. Finally the model set up seems to be effective to predict the output concentrations of micropollutants in the process of Sophia Antipolis WWTP for ozone doses ranging from 0.5 à 1.6 gO₃.gCOD⁻¹. This model is reliable provided that no significant pollution of a micropollutants strongly increasing its input concentration of process.

Factors to analyze and evaluate in further work would include the choice of the ozone dose to be applied to eliminate the greatest amount of micropollutants in order to reach reasonable operation cost.

3. Compléments sur la modélisation de l’ozonation et discussion

3.1. Choix du modèle mathématique de réacteur ouvert pour la modélisation du contacteur d’ozone

Le modèle d’oxydation a préalablement été développé et testé sur le réacteur fermé comme le présente la partie 2 et l’Annexe 22 (présentation des résultats K_d et $K_{L,a}$).

Pour le transposer le modèle d’oxydation développé pour le réacteur fermé (pilote) vers un réacteur ouvert alimenté en continu (ozonation vraie grandeur de Sophia-Antipolis), nous avons dû choisir un modèle hydraulique. Pour le choisir, nous avons envisagé différents modèles simulant la concentration en ozone en sortie de contacteur, et l’avons comparé à la concentration mesurée en ozone en sortie du contacteur. Cette réflexion a été indispensable car aucune mesure de l’ozone dissous au sein du contacteur de la station de n’était disponible, et, cette concentration devait être correctement simulée avant de simuler l’évolution des concentrations en micropolluants.

Dans cette partie nous nous présentons les différents modèles envisagés pour adapter le modèle au contacteur d’ozone, sur la base de la concentration en ozone dissous.

3.1.1. Modèle 1 – Réacteur parfaitement mélangé

Suite à un traçage, nous avons en premier lieu considéré le contacteur d’ozone comme un réacteur parfaitement mélangé (i.e. concentration liquide homogène). Ainsi dans ce modèle les concentrations des polluants et de l’ozone dissous sont identiques dans tout le réacteur. Le coefficient de transfert $k_{L,a}$ a été considéré comme homogène dans le réacteur, et égale à $2,55 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (calcul à partir de l’équation 57 en utilisant les valeurs de $[O_3]_{\text{gasout}}$ et $[O_3]_{\text{gasin}}$ mesurées en entrée et en sortie du contacteur d’ozone). Les débits de gaz et l’effluent en entrée et en sortie sont considérés comme égaux. L’effluent étudié étant très similaire à celui utilisé pour la création du modèle à l’échelle batch, la valeur de k_d a été prise égale à celle déterminé en batch ($=1.19 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). La modélisation de l’évolution de la concentration en ozone gazeux a été faite selon l’équation 57. L’équation 59 a ensuite été utilisée pour simuler l’évolution de la concentration en ozone dissous au cours du temps. Enfin l’élimination des polluants dans ce réacteur est déterminée à partir du bilan massique présenté dans l’équation 60 :

$$\frac{\Delta \text{Masse}}{\Delta t} = \frac{([P]_t - [P]_{t-1}) \times V}{\Delta t} = -k_{O_3} \times [P]_t \times [O_3]_{t-1} \cdot X_{O_3} \times V - k_{OH^\bullet} \times [P]_{t-1} \times [OH^\bullet]_{t-1} \cdot X_{OH^\bullet} \times V$$

(Eq. 60)

Avec : $[O_3]$, la concentration de l’ozone dissous dans l’eau ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) au temps t-1. $[OH^\bullet]$, la concentration en radicaux hydroxyles dans l’eau ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) au temps t-1. Le pas de temps Δt est égal à 1s. V est le

volume du réacteur (L). $[P_3]$, la concentration du polluant dans l’eau (mg.L^{-1}) au temps t et $t-1$. k_{O_3} et $k_{OH\bullet}$ les constantes cinétiques de réaction entre le micropolluant et l’ozone ou les radicaux hydroxyles ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). X_{O_3} et $X_{OH\bullet}$ sont les coefficients de distribution de l’ozone et des radicaux hydroxyles avec le polluant.

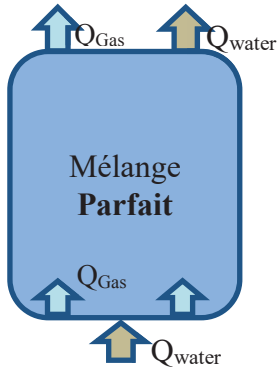


Figure 56 : Représentation mathématique du contacteur d’ozone par le modèle 1 (Réacteur parfaitement mélangé)

Les concentrations en ozone en phase gazeuse et liquide en sortie de l’ozonation (valeurs simulées par le modèle 1 et valeurs mesurées) sont présentées Figure 56. La concentration simulée ($6,5 \text{ mg.L}^{-1}$) est assez proche de la valeur mesurée ($6,4 \text{ mg.L}^{-1}$). Au contraire, la concentration simulée en ozone dissous est estimée à environ 4 mg.L^{-1} , alors que la valeur mesurée était proche de 0. Le modèle 1 ne semble donc pas adapté pour prédire la concentration en ozone dissoute en sortie du contacteur d’ozone. Cette très forte différence a pour conséquence de surestimer les vitesses d’oxydation des micropolluants, et on en tire un paramétrage biaisé. En conséquence, nous avons donc proposé deux autres modèles.

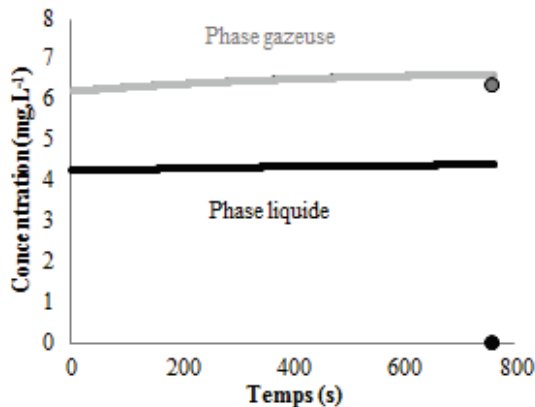


Figure 57 : Concentration en ozone simulée par le modèle 1 en sortie du contacteur de la station de Sophia-Antipolis : phase gazeuse (trait continu gris) et phase liquide (trait continu noir). Point gris pour la concentration en ozone gazeux mesurée en sortie du contacteur. Point noir pour la concentration en phase liquide.

3.1.2. Modèle 2 – Réacteurs en Cascade

Le modèle 2 (présenté dans l’article du paragraphe 2) consiste à modéliser le contacteur d’ozone comme un réacteur à flux piston assimilé à 6 réacteurs en cascade. Ce modèle permet de prendre en compte un gradient de concentrations d’ozone au sein du contacteur de Sophia-Antipolis, tout en prédisant de

faibles concentrations en ozone en sortie de contacteur. A partir de ce modèle, nous estimons que l’ozone gazeux est transféré à 90 % en ozone dissous. Les 10 % restants ne sont pas transférés et sortent de la tour d’ozonation pour être envoyé à un destructeur d’ozone. Le modèle estime la concentration en ozone dissous dans chaque réacteur et cette concentration est considérée comme homogène au sein d’un même réacteur. Ainsi nous pouvons estimer que 42 % de l’ozone gazeux est transféré entre le 1^{er} et 2nd réacteur sous forme dissoute pour obtenir $[O_3]_{\text{dissous}}=24 \text{ mg.L}^{-1}$, ensuite 18 % sont transférés entre le 2^{ème} et 3^{ème} réacteur pour obtenir $[O_3]_{\text{dissous}}=14 \text{ mg.L}^{-1}$, puis 15 % entre le 3^{ème} et 4^{ème} réacteur pour obtenir $[O_3]_{\text{dissous}}=8 \text{ mg.L}^{-1}$, 8 % entre le 4^{ème} et 5^{ème} réacteur pour obtenir $[O_3]_{\text{dissous}}=3 \text{ mg.L}^{-1}$ et enfin 7 % entre le 5^{ème} et 6^{ème} réacteur pour obtenir $[O_3]_{\text{dissous}}=1 \text{ mg.L}^{-1}$.

Au final nous avons décidé de sélectionné ce modèle, il se rapproche le plus possible des conditions réelles en attendant d’avoir optimisé le débit de recirculation présenté avec le 3^{ème} modèle.

Dans une 3^e étape, nous avons considéré des réacteurs en cascade avec recirculation pour nous rapprocher encore plus des conditions réelles rencontrées dans le réacteur (modèle 3).

3.1.3. Modèle 3 – Réacteurs en Cascade avec Recirculation

Le modèle 3 consiste à modéliser le contacteur d’ozone comme 6 réacteurs en cascade, avec des échanges de matières entre chaque réacteur tout au long du contacteur d’ozone. Ces échanges sont caractérisés par un retour de l’effluent avec un certain débit (Q_R) entre chaque réacteur (Gujer, 2008). Plusieurs hypothèses ont été émises pour concevoir ce modèle (Figure 58).

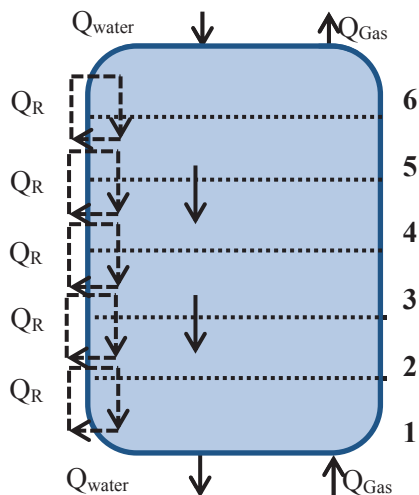


Figure 58 : Représentation mathématique du contacteur d’ozone par le modèle 3 (Réacteurs en Cascade avec Recirculation)

Les concentrations des polluants et de l'ozone dissous sont identiques dans un même réacteur. Le coefficient de transfert $k_L a$ diminue du réacteur 1 à 6. Les débits de gaz et l'effluent en entrée et en sortie sont considérés comme égaux. Les débits de recirculation Q_R ont été considéré égaux entre tous les réacteurs et une valeur de 20 L.s^{-1} a été arbitrairement prise. L'effluent étudié étant très similaire à celui utilisé pour la création du modèle à l'échelle batch, la valeur de k_d a été prise égale à celle déterminé en batch. La modélisation de l'évolution de la concentration en ozone gazeux a été réalisée selon des bilans massiques différents pour le réacteur 1, pour les réacteurs 2 à 5 et pour le réacteur 6. Ainsi pour le réacteur 1 le bilan massique (équation 61) est composé d'un apport de matière par le transfert de l'ozone gazeux ($k_L a \times ([O_3]^* - [O_3]_{t-1}^i) \times V$) et par l'alimentation du réacteur 2 avec un débit Q_{water} mais également par la recirculation avec Q_R intégré dans ce modèle ($[O_3]_t^{i+1} \times (Q_{\text{water}} + Q_R)$), mais aussi d'une perte de matière par la consommation de l'ozone représentée par k_d ($k_d \times [O_3]_{t-1}^i \times V$) et par la sortie du contacteur d'ozone avec un débit Q_{water} mais également une recirculation dans le réacteur 2 avec un débit Q_R ($[O_3]_{t-1}^i \times (Q_{\text{water}} + Q_R)$).

$$\frac{\Delta \text{Mass } O_3 \text{ dissolved}}{\Delta t} = \frac{([O_3]_t^i - [O_3]_{t-1}^i) \times V}{\Delta t} = k_L a \times ([O_3]^* - [O_3]_{t-1}^i) \times V + [O_3]_t^{i+1} \times (Q_{\text{water}} + Q_R) - [O_3]_{t-1}^i \times (Q_{\text{water}} + Q_R) - k_d \times [O_3]_{t-1}^i \times V \quad (\text{Eq. 61})$$

Pour les réacteurs 2 à 5 le bilan massique (équation 62) est sensiblement le même sauf qu'il y a un apport de matière en plus par la recirculation de l'effluent contenu dans le réacteur précédent $i-1$ ($[O_3]_t^{i-1} \times Q_R$).

$$\frac{\Delta \text{Mass } O_3 \text{ dissolved}}{\Delta t} = \frac{([O_3]_t^i - [O_3]_{t-1}^i) \times V}{\Delta t} = k_L a \times ([O_3]^* - [O_3]_{t-1}^i) \times V + [O_3]_t^{i+1} \times (Q_{\text{water}} + Q_R) + [O_3]_t^{i-1} \times Q_R - [O_3]_{t-1}^i \times (Q_{\text{water}} + Q_R) - k_d \times [O_3]_{t-1}^i \times V \quad (\text{Eq. 62})$$

Enfin pour le dernier réacteur 6, le bilan massique (équation 63) est sensiblement le même sauf que cette fois-ci il n'y a pas d'apport de masse par recirculation du réacteur $i+1$.

$$\frac{\Delta \text{Mass } O_3 \text{ dissolved}}{\Delta t} = \frac{([O_3]_t^i - [O_3]_{t-1}^i) \times V}{\Delta t} = k_L a \times ([O_3]^* - [O_3]_{t-1}^i) \times V + [O_3]_t^{i+1} \times Q_{\text{water}} + [O_3]_t^{i-1} \times Q_R - [O_3]_{t-1}^i \times (Q_{\text{water}} + Q_R) - k_d \times [O_3]_{t-1}^i \times V \quad (\text{Eq. 63})$$

Ensuite l'élimination des polluants est simulée dans chaque réacteur de la même manière avec l'équation 64 et dépend de la concentration en ozone dissous dont le calcul a été décrit précédemment. Le bilan massique est donc effectué à partir de la masse présente dans le réacteur à l'instant $t-1$ ($[P]_{t-1}^i \times V$) avec un apport de matière provenant du réacteur précédent $i+1$ avec un débit Q_{water} ($Q_{\text{water}} \times [P]_t^{i+1}$) et une perte de matière due au passage dans le réacteur suivant ($Q_{\text{water}} \times [P]_t^i$) et l'élimination par oxydation à l'ozone ($k_{O_3} \times [O_3]_{t-1}^i \times [P]_t^i \times X_{O_3} \times V$) et aux radicaux hydroxyyles ($k_{OH^\bullet} \times [OH^\bullet]_{t-1}^i \times [P]_t^i \times X_{OH^\bullet} \times V$).

$$\frac{\Delta Mass}{\Delta t} = \frac{([P]_t^i - [P]_{t-1}^i) \times V}{\Delta t} = [P]_{t-1}^i \times V + Q_{water} \times [P]_t^{i+1} - Q_{water} \times [P]_t^i - k_{O_3} \times [O_3]_{t-1}^i \times [P]_t^i \times X_{O_3} \times V - k_{OH^{\ominus}} \times [OH^{\ominus}]_{t-1}^i \times [P]_t^i \times X_{OH^{\ominus}} \times V \quad (\text{Eq. 64})$$

A partir de ces équations, le modèle 3 a été utilisé pour simuler la concentration en ozone gazeux et dissous dans le contacteur d’ozone (Figure 59). Comme pour le modèle 3, la valeur de k_{La} a été calée à partir de l’équation 57 en utilisant les valeurs de $[O_3]_{\text{gasout}}$ et $[O_3]_{\text{gasin}}$ mesurées en entrée et en sortie du contacteur d’ozone. Les différentes valeurs de k_{La} attribuées à chaque réacteur en série sont : $k_{La1}=0,0092 \text{ s}^{-1}$; $k_{La2}=0,0082 \text{ s}^{-1}$; $k_{La3}=0,0072 \text{ s}^{-1}$; $k_{La4}=0,0062 \text{ s}^{-1}$; $k_{La5}=0,0052 \text{ s}^{-1}$; $k_{La6}=0,0042 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur a ensuite été utilisée dans l’équation 59 pour estimer la concentration en ozone dissous dans le contacteur (Figure 59).

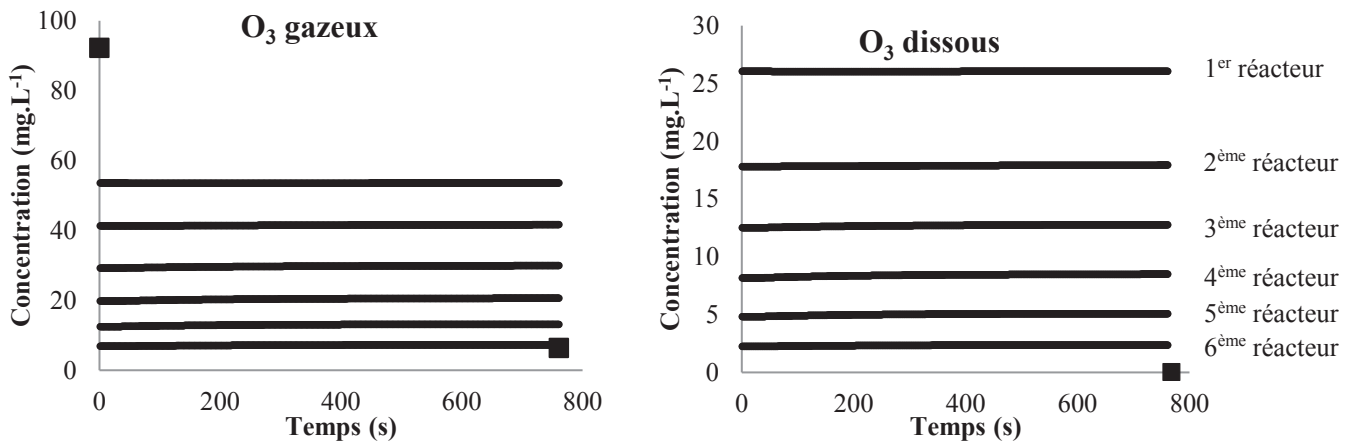


Figure 59 : Concentrations en ozone au sein du contacteur de la station de Sophia-Antipolis à l’aide du modèle 3, en phase gazeuse (à gauche) et en phase liquide (à droite). Trait continu pour les valeurs simulées dans les 6 réacteurs successifs, et point (■) pour les valeurs mesurées en sortie.

A partir du modèle 3, nous estimons que l’ozone gazeux est transféré à 93 % en ozone dissous. Les 7 % restants ne sont pas transférés et sortent de la tour d’ozonation pour être envoyé (destruction thermique). Nous estimons que 42 % de l’ozone gazeux est transféré dans le 1^{er} réacteur sous forme dissoute pour obtenir $[O_3]_{\text{dissous}}=26 \text{ mg.L}^{-1}$, ensuite 13 % sont transférés dans le 2^{ème} réacteur pour obtenir $[O_3]_{\text{dissous}}=18 \text{ mg.L}^{-1}$, puis 13 % dans le 3^{ème} réacteur pour obtenir $[O_3]_{\text{dissous}}=13 \text{ mg.L}^{-1}$, 10 % dans le 4^{ème} réacteur pour obtenir $[O_3]_{\text{dissous}}=8 \text{ mg.L}^{-1}$, 8 % dans le 5^{ème} réacteur pour obtenir $[O_3]_{\text{dissous}}=5 \text{ mg.L}^{-1}$ et enfin 7 % dans le 6^{ème} réacteur pour obtenir $[O_3]_{\text{dissous}}=2 \text{ mg.L}^{-1}$. L’ajout d’interactions entre les différents réacteurs a légèrement modifié la concentration $[O_3]_{\text{dissous}}$ avec en moyenne une concentration 1,5 fois plus importante que celle simulé avec le modèle 2.

3.1.4. Conséquence du choix du modèle sur la simulation des concentrations en micropolluants

Nous allons maintenant étudier l’influence du choix du modèle (2 ou 3) sur les prévisions de l’élimination des micropolluants. Pour cela nous avons sélectionné 4 micropolluants présentés dans l’article : imidaclopride, acide fénofibrique, métronidazole et kétoprofène. Nous avons ensuite calé les valeurs des coefficients de distribution X_{O_3} et $X_{OH\bullet}$ afin de faire correspondre les mesures expérimentales réalisées lors de la 1^{ère} campagne avec les valeurs simulées par le modèle 3. Ces résultats ont ensuite été comparés avec les coefficients de distributions déterminés avec le modèle 2 (Tableau 38).

Tableau 38 : Rendements d’oxydation de 4 micropolluants (imidaclopride, acide fénofibrique, métronidazole et kétoprofène), et coefficients de distribution X_{O_3} et $X_{OH\bullet}$ utilisés lors des simulations des modèles 2 et 3.

Micropolluant	R (%)	X_{O_3} (%)		$X_{OH\bullet}$ (%)	
		Modèle 2	Modèle 3	Modèle 2	Modèle 3
Imidaclopride	91,5	0,01	0,03	0,8	0,6
Acide	99,3	0,01	0,02	0,5	0,5
Métronidazole	99,6	0,01	0,02	0,8	0,5
Kétoprofène	99,5	0,01	0,01	0,55	0,45

Nous observons que l’intégration de recirculation entre les différentes couches a entraîné la modification des coefficients de distribution attribués. La concentration en ozone dissous a augmenté dans chaque réacteur avec le modèle 3 ce qui a pour conséquence une augmentation de l’élimination par la voie directe et donc de la consommation de l’ozone par les micropolluants. Il en résulte que les coefficients X_{O_3} sont plus élevés avec le modèle 3 par comparaison à ceux du modèle 2 : facteur 3 pour l’imidaclopride, facteur 2 pour l’acide fénofibrique, facteur 2 pour le métronidazole (sauf pour le kétoprofène). L’augmentation de l’élimination de la voie directe a pour conséquence de diminuer l’élimination par la voie indirecte. Ainsi les coefficients $X_{OH\bullet}$ sont plus faibles d’un facteur 1,3 pour l’imidaclopride, 1,6 pour le métronidazole, 1,2 pour le kétoprofène (valeur inchangée pour l’acide fénofibrique).

Au final les modifications apportées par le modèle 3 n’ont pas apporté une grande différence sur les simulations effectuées avec le modèle 2. C’est pourquoi nous avons choisi de conserver le modèle 2 pour présenter les travaux dans l’article. En revanche l’idée développée dans le modèle 3 semble se rapprocher un peu plus des conditions réelles rencontrées dans le contacteur d’ozone. Cependant il faudrait être capable de déterminer expérimentalement les débits de recirculation.

3.2. Quelle proposition d’optimisation peut-on envisager à partir des résultats du modèle ?

Dans cette partie nous avons modifié certaines conditions de fonctionnement de ± 30 et ± 50 % appliquées au modèle 2, ceci pour le débit de gaz (Q_{gaz}), pour la concentration en ozone gazeux en entrée du contacteur ($[O_3]_{\text{gasin}}$) et pour le débit de l’effluent (Q_{water}). Nous avons observé les modifications induites en sortie du contacteur d’ozone sur les variables suivantes : concentrations en ozone gazeux ($[O_3]_{\text{gasout}}$) et en ozone dissous ($[O_3]_{\text{dissous}}$), et concentration en imidaclopride. Ces simulations ont été effectuées dans le but de proposer des voies d’optimisation pour le procédé d’ozonation. Les résultats sont présentés dans le Tableau 39. Les modifications sont appréciées par rapport à la campagne 1

Tableau 39 : Résultats de simulation (concentration en ozone en sortie, concentration en imidaclopride en sorte du contacteur) obtenues avec le modèle 2 lors des changements des conditions de fonctionnement du procédé d’ozonation de ± 30 et ± 50 %.

	$[O_3]_{\text{Gazout}}$ (mg/L)	$[O_3]_{\text{Dissous}}$ (mg/L)	Concentration (mg/L)	Removal efficiency (%)
Situation de Référence ^a	6,5	1,2	$3.2.10^{-5}$	91,5
$Q_{\text{gas}}(+50\%)$	21 (+226%)	3,3 (+173%)	$2,3.10^{-5}$ (-28%)	93,9
$Q_{\text{gas}}(+30\%)$	15 (+136%)	2,5 (+108%)	$2,6.10^{-5}$ (-19%)	93,1
$Q_{\text{gas}}(-30\%)$	0,86 (-87%)	0,21 (-82%)	$4,5.10^{-5}$ (+40%)	88,0
$Q_{\text{gas}}(-50\%)$	0,15 (-98%)	0,06 (-95%)	$5,7.10^{-5}$ (+78%)	84,9
$[O_3]_{\text{gasin}}(+50\%)$	9,5 (+46%)	1,7 (+46%)	$2,3.10^{-5}$ (-28%)	93,9
$[O_3]_{\text{gasin}}(+30\%)$	8,3 (+28%)	1,5 (+28%)	$2,6.10^{-5}$ (-18%)	93,1
$[O_3]_{\text{gasin}}(-30\%)$	4,8 (-26%)	0,88 (-26%)	$4,0.10^{-5}$ (+26%)	89,4
$[O_3]_{\text{gasin}}(-50\%)$	3,6 (-44%)	0,67 (-44%)	$4,7.10^{-5}$ (+48%)	87,5
$Q_{\text{water}}(+50\%)$	3,3 (-49%)	0,50 (-58%)	$5,3.10^{-5}$ (+67%)	85,9
$Q_{\text{water}}(+30\%)$	4,4 (-33%)	0,70 (-41%)	$4,6.10^{-5}$ (+43%)	87,8
$Q_{\text{water}}(-30\%)$	10 (+53%)	2,1 (+72%)	$1,9.10^{-5}$ (-41%)	95,0
$Q_{\text{water}}(-50\%)$	13 (+102%)	3,0 (+150%)	$1,1.10^{-5}$ (-65%)	97,1

a : situation de référence obtenue avec $Q_{\text{gas}} = 6,2 \text{ L.s}^{-1}$; $[O_3]_{\text{gasin}} = 92,2 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q_{\text{water}} = 82,8 \text{ L.s}^{-1}$.

Notons que le temps de séjour hydraulique reste inchangé dans tous les scénarios (761 s).

Nous observons tout d’abord que la variation du débit Q_{gas} entraînerait des modifications importantes sur la concentration en ozone gazeux en sortie du contacteur $[O_3]_{\text{Gazout}}$ et sur l’ozone dissous $[O_3]_{\text{Dissous}}$. Ainsi lorsque le débit Q_{gas} est augmenté de 30 et 50 %, nous observons une augmentation de la

concentration $[O_3]_{\text{Gazout}}$ de respectivement 136 et 226 %. Cette observation démontre que la quantité d'ozone gazeux injecté est plus importante durant le temps de séjour hydraulique mais le transfert n'est pas optimal car la concentration en sortie reste élevée entraînant une perte importante d'ozone non consommée. En revanche, la plus grande quantité d'ozone gazeux injecté entraîne donc une plus grande formation d'ozone dissous ce qui a pour conséquence une meilleure élimination des micropolluants avec une concentration en sortie de l'imidaclopride qui diminue de respectivement 19 et 28 % pour atteindre des rendements d'élimination de 93,1 et 93,9 %. Cependant la concentration $[O_3]_{\text{Dissous}}$ en sortie de réacteur augmente de respectivement 108 et 173 %, cette plus forte concentration peut entraîner l'inconvénient d'injecter une quantité d'ozone dans le biofor situé en aval qui pourraient éliminer les bactéries responsables du traitement de ce procédé. En revanche lorsque Q_{gas} est diminué de 30 et 50 % les observations inverses sont faites avec une favorisation du transfert caractérisée par une concentration $[O_3]_{\text{Gazout}}$ moins importante avec une diminution de respectivement 87 et 98 %. La plus faible quantité d'ozone injecté implique une concentration $[O_3]_{\text{Dissous}}$ en sortie de procédé moins importante avec une diminution de respectivement 82 et 95 % qui n'entraînera pas de perturbation pour le traitement par biofor situé en aval. En revanche les performances d'élimination du micropolluant imidaclopride sont diminuées avec une concentration en sortie de procédé plus importante de respectivement 40 et 78 % pour atteindre des rendements d'élimination de 88,0 et 84,9 %.

Lorsque la concentration en ozone de l'air ozoné $[O_3]_{\text{gasin}}$ est augmentée de 30 et 50 %, nous observons que $[O_3]_{\text{Gazout}}$ et $[O_3]_{\text{Dissous}}$ augmenteraient respectivement de 28 et 46 %. La concentration $[O_3]_{\text{Dissous}}$ étant plus importante les performances d'élimination de l'imidaclopride augmenterait avec une baisse de la concentration en sortie du procédé de respectivement 18 et 28 % pour atteindre des rendements d'élimination de 93,1 et 93,9 %.. La concentration $[O_3]_{\text{gasin}}$ a ensuite été diminuée de 30 et 50 % ce qui a entraîné le même pourcentage de diminution pour $[O_3]_{\text{Gazout}}$ et $[O_3]_{\text{Dissous}}$ avec respectivement 26 et 44 %. La concentration $[O_3]_{\text{Dissous}}$ étant diminuée les performances d'élimination de l'imidaclopride ont donc baissées avec une augmentation de la concentration en sortie du procédé de respectivement 26 et 48 % pour atteindre des rendements d'élimination de 89,4 et 87,5 %.

Si le débit d'effluent injecté dans le procédé (Q_{water}) augmentait de 30 et 50%, alors la concentration en phase gazeuse en sortie ($[O_3]_{\text{Gazout}}$) augmenterait respectivement de 33 et 49 %, et la concentration en phase dissoute ($[O_3]_{\text{Dissous}}$) diminuerait de respectivement 41 et 58 %. Cette observation s'explique par la diminution du temps de contact de l'ozone gazeux avec l'effluent ce qui ne favorise pas le transfert. La diminution de la concentration $[O_3]_{\text{Dissous}}$ a défavorisé les performances d'élimination de l'imidaclopride d'où une augmentation de la concentration en sortie de procédé de respectivement 43 et 67% pour atteindre des rendements d'élimination de 87,8 et 85,9 %.. En revanche la diminution du débit Q_{water} de 95,0 et 97,1 % a augmenté les performances d'élimination de l'imidaclopride avec une

diminution de la concentration de respectivement de 41 et 65 % pour atteindre des rendements d'élimination de 89,4 et 87,5 %. En contrepartie la concentration $[O_3]_{\text{Dissous}}$ en sortie de réacteur a augmenté de respectivement 72 et 150 % ce qui peut perturber le traitement biologique en aval. De plus la concentration $[O_3]_{\text{Gazout}}$ a augmenté de respectivement 53 et 102% laissent supposer que cette concentration peut être optimisée dans ces conditions pour favoriser le transfert.

En conclusion, l'augmentation du débit Q_{gas} favorise l'élimination du micropolluant imidaclopride mais ce n'est pas assez avantageux car le bon fonctionnement du procédé de biofor situé en aval pourrait en être perturbé. La diminution de ce débit Q_{gas} diminue les performances d'élimination du micropolluant imidaclopride ce n'est pas l'objectif recherché. Ensuite l'augmentation de la concentration $[O_3]_{\text{gasin}}$ a augmenté légèrement les performances d'élimination de l'imidaclopride sans pour autant augmenter les concentrations en ozone dissous en sortie pour perturber le traitement en aval. Il resterait à déterminer si le surcoût entrainer pour augmenter la concentration $[O_3]_{\text{gasin}}$ est acceptable pour augmenter significativement les performances d'élimination d'un grand nombre de micropolluant. En revanche la diminution de la concentration $[O_3]_{\text{gasin}}$ diminue de manière non négligeable les performances d'élimination de l'imidaclopride ce qui n'est exclu cette piste d'optimisation. Enfin la dernière piste d'optimisation testée a démontré que l'augmentation de Q_{water} diminuait de manière non négligeable les performances d'élimination de l'imidaclopride. En revanche la diminution de Q_{water} a augmenté les performances d'élimination de l'imidaclopride en augmentant le temps de contact avec l'ozone. En revanche la concentration en ozone dissous en sortie du procédé a augmenté ce qui peut perturber le traitement biologique en aval.

Finalement la meilleure optimisation possible du procédé semble être une diminution de Q_{water} de 30 % qui est le meilleur compromis entre une bonne performance d'élimination de l'imidaclopride (concentration diminuée de 41%) et une augmentation de $[O_3]_{\text{Dissous}}$ raisonnable (72 %). Pour améliorer encore plus ce procédé il faudrait envisager d'évaluer les performances d'élimination des micropolluants en combinant la diminution de Q_{water} avec une diminution de $[O_3]_{\text{gasin}}$ afin de ne pas compromettre le traitement biologique en aval.

4. Différences et similitudes de résultats lors des 2 campagnes en réacteur fermé, et discussion

4.1. Composition physico-chimique de l'effluent

Une première expérience a été réalisée en janvier 2015, avec des prélèvements après 0, 3, 6, 10 et 15 minutes d'exposition à l'ozone. L'objectif de cette partie est de présenter l'influence des conditions

opérateurs sur les résultats, et en déduire quelques limites de l’approche expérimentale développée dans ce travail.

Un récapitulatif de la composition physico-chimique des effluents utilisés dans ce travail est présenté dans le Tableau 40.

Tableau 40 : Composition physico-chimique de l’effluent des campagnes de janvier (Batch 1) et juin 2015 (Batch 2)

	Unités	LQ	Batch 1	Batch 2
Température	°C	-	14	21
pH	-	-	6,7	7,2
SUVA ₂₅₄	L.m ⁻¹ .mgC ⁻¹	-	1,09	2,4
COD	mg.L ⁻¹	0,1	7,4	8,3
NO ₂ ⁻	mg NO ₂ N.L ⁻¹	0,06	<LQ	0,18
Br ⁻	mg.L ⁻¹	0,02	0,1	0,1
HCO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	30	110	290
MES	mg.L ⁻¹	2	3,3	4,0
R _{ct}	-	-	3,2.10 ⁻⁶	9,1.10 ⁻⁷
Dose d’ozone appliquée	gO ₃ .gCOD ⁻¹	-	1,6	1,6

Les deux effluents utilisés pour remplir les réacteurs batch présentent quelques différences pouvant influencer sur les mécanismes d’oxydation à l’ozone. Tout d’abord la température lors de la campagne de janvier était inférieure de 7°C à celle de la campagne de juin. Une température plus importante favorise les mécanismes de transfert de l’ozone (Hsu et al., 2002), la quantité d’ozone transférée était donc moins importante pour la campagne de janvier. En revanche apparaît que l’effluent de la campagne de janvier était moins chargé en MOD, en effet le COD est inférieur de 11 % et l’aromaticité de l’effluent est inférieure de 55 % par rapport à la campagne de juin. Même constat, pour les ions nitrites où la concentration en nitrites était inférieure à la LQ lors de la campagne de Janvier. En revanche la concentration en ions bromures est restée inchangé entre les deux campagnes. De même pour la concentration en MES qui est restée similaire avec une diminution de 17% pour la campagne de janvier. Ces constats indiquaient que les espèces les plus consommatrices de l’ozone dissous sont moins importantes lors de la campagne de janvier. La quantité d’ozone dissous était moins importante mais elle a pu être compensée par une plus faible quantité d’espèces consommatrices d’ozone. Le pH a diminué de 0,5 unité par rapport à la campagne de juin, la génération des radicaux hydroxyles passant par la réaction de l’ozone avec les ions hydroxyles, un pH moins important indique une génération de radicaux moins importante (Stahelin & Hoigné, 1982). En revanche, la concentration en ions hydrogénocarbonates, qui sont des inhibiteurs des radicaux hydroxyles, était 62 % moins importante que celle de janvier. Ainsi même si la génération de radicaux hydroxyles a semblé légèrement

défavorisée lors de la campagne de janvier, la concentration en piègeur de ces radicaux (HCO_3^-) était bien plus faible ce qui a rendu les radicaux hydroxyles formés plus facilement accessible pour réagir avec les micropolluants. Ce constat explique la valeur du R_{ct} de 72 % plus importante lors de la campagne de janvier qui indique une quantité de radicaux hydroxyles plus importante dans le réacteur batch.

Au final, la quantité d’ozone disponible pour réagir avec les micropolluants était proche dans les deux campagnes alors que la quantité de radicaux hydroxyles disponibles a été plus importante lors de la campagne de Janvier. La dégradation des micropolluants par la voie indirecte devrait être plus importante pour la campagne de janvier.

4.2. Comparaison des constantes cinétiques k_{O_3} et $k_{OH\cdot}$

Les constantes cinétiques des 47 micropolluants étudiés ont été calculées lors de la campagne de janvier (Batch 1) selon la méthode décrite dans la partie 2. Signalons que les constantes cinétiques n’ont pu être déterminées pour 10 micropolluants (sur les 47 étudiés) car les résultats de concentrations ne sont pas exploitables. Il s’agit de 3 micropolluants du groupe « low-oxidizable » (metformin, diméthoate et bezafibrate), 4 micropolluants du groupe « medium-oxidizable » (pirimicarb, ofloxacin, naproxène et gemfibrozil) et enfin 3 micropolluants du groupe « high-oxidizable » (paracetamol, salbutamol et clindamycine). Les constantes cinétiques pour les 37 autres micropolluants sont présentés Tableau 41.

Tableau 41 : Comparaison des constantes cinétiques de réaction des micropolluants avec l'ozone (k_{O_3}) et avec les radicaux hydroxyles (k_{OH}) déterminées lors de la campagne de janvier (batch 1) et de juin (batch 2) pour les groupes « low-oxidizable », « medium-oxidizable » et « high-oxidizable ». P.I. = Pas d'Information.

Micropolluant Low-oxidizable ($k_{O_3} < 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_{O_3} Batch 1 ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_{O_3} Batch 2 ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_{OH} Batch 1 ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_{OH} Batch 2 ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Ketoprofène	2,11	1,50	$2,36.10^9$	$4,52.10^9$
Diazépam	7,80	2,67	$6,32.10^9$	$3,89.10^9$
Acide Fénofibrique	11,77	2,70	$3,34.10^9$	$4,46.10^9$
Cyclophosphamide	5,85	3,54	$1,12.10^9$	$1,81.10^9$
Atrazine	5,71	5,80	$8,08.10^8$	$1,62.10^9$
Simazine	8,70	8,70	$2,10.10^9$	$2,10.10^9$
Imidaclopride	8,80	11,2	$3,46.10^9$	$2,66.10^9$
Metformine	P.I.	11,6	P.I.	$9,95.10^8$
Diuron	22,0	28,2	$1,06.10^9$	$6,23.10^9$
Androsténone	$1,83.10^2$	74,2	$6,19.10^9$	$4,28.10^9$
Diméthoate	P.I.	94,6	P.I.	$5,20.10^9$
Dexaméthasone	$1,97.10^2$	$1,96.10^2$	$8,05.10^8$	$1,37.10^9$
Métronidazole	$9,19.10^2$	$3,06.10^2$	$3,14.10^9$	$2,67.10^9$
Bézafrate	P.I.	$4,47.10^2$	P.I.	$3,63.10^9$
Micropolluant Medium-oxidizable ($10^3 < k_{O_3} < 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_{O_3} Batch 1 ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_{O_3} Batch 2 ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_{OH} Batch 1 ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_{OH} Batch 2 ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Progestérone	$4,86.10^3$	$1,31.10^3$	$2,81.10^9$	$8,58.10^9$
Erythromycine	$2,87.10^3$	$1,44.10^3$	$6,35.10^9$	$4,62.10^9$
Cortisol	$4,06.10^3$	$1,58.10^3$	$2,27.10^9$	$1,04.10^9$
Clarithromycine	$1,24.10^3$	$1,58.10^3$	$3,51.10^9$	$3,68.10^9$
Isoproturon	$2,03.10^3$	$1,71.10^3$	$7,37.10^9$	$6,38.10^9$
Androstènedione	$3,86.10^3$	$1,71.10^3$	$1,13.10^9$	$2,28.10^9$
Cortisone	$4,15.10^3$	$1,78.10^3$	$1,14.10^9$	$2,37.10^9$
Epitestostérone	$4,86.10^3$	$1,80.10^3$	$2,18.10^9$	$2,85.10^9$
Testostérone	$6,00.10^3$	$1,81.10^3$	$1,19.10^9$	$3,7.10^9$
Acébutolol	$1,85.10^3$	$1,89.10^3$	$6,44.10^9$	$9,38.10^9$
Métoprolol	$2,00.10^3$	$2,00.10^3$	$7,30.10^9$	$7,30.10^9$
Levonorgestrel	$6,92.10^3$	$2,01.10^3$	$1,35.10^9$	$4,78.10^9$
Estriol	$6,28.10^3$	$2,04.10^3$	$1,10.10^9$	$3,16.10^9$
Théophylline	$1,47.10^3$	$2,21.10^3$	$6,57.10^9$	$4,11.10^{10}$
Norethistérone	$8,03.10^3$	$2,22.10^3$	$1,49.10^9$	$5,00.10^9$
Pirimicarbe	P.I.	$2,37.10^3$	P.I.	$3,70.10^{10}$
Ofloxacine	P.I.	$2,61.10^3$	P.I.	$4,97.10^{10}$
Aténolol	$2,21.10^3$	$3,11.10^3$	$8,48.10^9$	$4,95.10^9$
Naproxène	P.I.	$4,42.10^3$	P.I.	$2,49.10^{10}$
Gemfibrozil	P.I.	$4,92.10^3$	P.I.	$5,79.10^9$
Micropolluant High-oxidizable ($k_{O_3} > 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_{O_3} Batch 1 ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_{O_3} Batch 2 ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_{OH} Batch 1 ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_{OH} Batch 2 ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Paracétamol	P.I.	$9,44.10^4$	P.I.	$2,77.10^9$
Sulfamethoxazole	$3,13.10^6$	$1,10.10^5$	$8,05.10^{11}$	$3,22.10^9$
Propranolol	$4,99.10^6$	$1,53.10^5$	$1,31.10^{12}$	$4,49.10^9$
Salbutamol	P.I.	$1,88.10^5$	P.I.	$5,51.10^9$
Sotalol	$3,36.10^6$	$2,57.10^5$	$8,85.10^{11}$	$7,55.10^9$
Triméthoprime	$4,87.10^6$	$2,74.10^5$	$1,23.10^{12}$	$8,03.10^9$
Carbamazépine	$3,00.10^5$	$3,00.10^5$	$8,80.10^9$	$8,80.10^9$
Clindamycine	P.I.	$3,05.10^5$	P.I.	$8,94.10^9$
Diclofénac	$4,31.10^6$	$5,26.10^5$	$1,11.10^{12}$	$4,26.10^{11}$
17 β Estradiol	$1,35.10^6$	$2,21.10^6$	$1,41.10^{10}$	$5,77.10^9$
Estrone	$1,35.10^6$	$2,30.10^6$	$1,47.10^{10}$	$5,80.10^9$
17 α Ethynyl Estradiol	$1,47.10^6$	$2,30.10^6$	$1,46.10^{10}$	$6,01.10^9$
17 α Estradiol	$1,26.10^6$	$8,18.10^6$	$1,38.10^{10}$	$5,66.10^9$

Nous avons d'abord attribué un groupe d'oxydation (high-/medium-/low-oxidizable). Ce classement est le même pour les campagnes de janvier et juin. Nous avons ensuite comparé les constantes cinétiques déterminées pour les 2 campagnes à l'exception des molécules de référence utilisées (carbamazépine, métoprolol et simazine). Nous avons considéré que les valeurs étaient voisines dès lors que le ratio des constantes cinétiques était compris entre 0,2 et 5. Cette gamme a été diminuée par rapport à celle utilisé pour comparer avec les données de la littérature car les constantes cinétiques ont été déterminées selon la même méthodologie et devrait donc être très similaires.

Ainsi, nous constatons que :

- pour le groupe low-oxidizable, les constantes k_{O_3} de Batch 1 des 10 micropolluants sont cohérentes avec les valeurs de Batch 2 avec un ratio compris entre 0,8 pour le diuron et 4,4 pour l'acide fénofibrique avec une moyenne de 1,9. Les constantes $k_{OH\cdot}$ de Batch 1 des 10 micropolluants sont cohérentes avec les valeurs de Batch 2 avec un ratio compris entre 0,2 pour le diuron et 1,6 pour le diazépam avec une moyenne de 0,9.
- Pour le groupe medium-oxidizable, les constantes k_{O_3} de Batch 1 des 15 micropolluants sont cohérentes avec les valeurs de Batch 2 avec un ratio compris entre 0,6 pour la théophylline et 3,7 pour la progestérone avec une moyenne de 2,1. Les constantes $k_{OH\cdot}$ de Batch 1 des 15 micropolluants sont cohérentes avec les valeurs de Batch 2 avec un ratio compris entre 0,2 pour la théophylline et 2,2 pour le cortisol avec une moyenne de 0,8.
- Pour le groupe high-oxidizable, les constantes k_{O_3} de Batch 1 des 9 micropolluants sont cohérentes pour seulement 4 micropolluants avec les valeurs de Batch 2 avec un ratio compris entre 0,2 pour la 17a estradiol et 0,6 pour la 17a éthyne estradiol avec une moyenne de 0,6. Les autres ratios comparés ne respectent pas la gamme fixée, ainsi les 5 micropolluants restant n'ont pas de ratio cohérent car compris entre 8,2 pour le diclofénac et 32,7 pour le propranolol avec une moyenne de 20. Les constantes $k_{OH\cdot}$ de Batch 1 des 9 micropolluants sont cohérentes pour 5 micropolluants avec les valeurs de Batch 2 avec un ratio compris entre 2,4 pour la 17a estradiol et 2,6 pour le diclofénac avec une moyenne de 2,5. Seuls les ratios du propranolol, de la triméthoprime, du sulfaméthoxazole et du sotalol ne sont pas cohérents avec des valeurs respectivement de 292, 153, 250 et 117.

Ces observations peuvent s'expliquer par les prélèvements effectués après un temps d'exposition prédéfini. Ainsi lors de la campagne Batch 1, seulement 5 points de prélèvements ont été effectués en 15 minutes d'expériences contre 12 points de prélèvement pour Batch 2. Le premier point de prélèvement de la campagne Batch 1 a été réalisé après 3 minutes d'exposition, or après cette durée la totalité des concentrations des micropolluants du groupe high-oxidizable ont été mesurées inférieures à la LQ. Afin d'estimer une constante cinétique, nous avons pris la valeur de la LQ comme concentration

au bout de 3 minutes, or cette concentration a très bien pu être atteinte avant les 3 minutes d'exposition. Ce problème n'a pas été rencontré avec les micropolluants des autres groupes car leur dégradation n'est pas complète après 3 minutes d'exposition. Suite à cela, des prélèvements ont été ajoutés avant 3 minutes d'exposition afin d'observer la dégradation des micropolluants du groupe high-oxidizable. C'est pour cela que des écarts plus importants ont été observés entre les constantes cinétiques de Batch 2 plus précises et celles de Batch 1 qu'une sont qu'une estimation. Pour les autres groupes la méthodologie employée est efficace pour estimer les constantes cinétiques k_{O_3} et k_{OH} à partir de micropolluants dopés dans un effluent avec une matrice complexe.

5. Produits de dégradation mesurés au cours des expériences en batch

Parmi les micropolluants étudiés, il y a 4 produits de dégradation : l'acétylsulfaméthoxazole (dont la molécule mère est le sulfaméthoxazole), la carbamazépine-EP (dont la molécule mère est la carbamazépine) et le déséthylatrazine (DEA) et le désysopropylatrazine (DIA) dont la molécule mère est l'atrazine. Seuls les produits de dégradation DEA et DIA ont des résultats pour les deux campagnes. Les résultats pour la carbamazépine-EP et l'acétylsulfaméthoxazole n'ont été exploitables que pour la première campagne (BACTH 1). Pour mémoire, nous rappelons que les concentrations en molécules avaient été augmentées par dopage à une concentration d'environ $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les résultats de concentrations en fonction de la durée d'exposition à l'ozone sont présentés dans la *Figure 60*.

Les produits de dégradation de l'atrazine (DEA et DIA) semblent réfractaires à l'ozone. Leurs concentrations augmentent au sein des Batch ou s'applique la voie directe seule et les voies directe + indirecte. Pour la campagne Batch 1, l'évolution de la concentration des deux produits de dégradation de l'atrazine, le DEA et le DIA est relativement similaire. Ainsi, la voie directe seule ou directe + indirecte conduit à l'augmentation de leurs concentrations au cours des 15 minutes d'expérimentation. Nous observons que les concentrations maximales atteintes sont plus importante en présence de la voie directe + indirecte avec des concentrations jusqu'à 2000 ng.L^{-1} pour DEA et DIA, par comparaison à la voie directe seule qui permet d'atteindre 700 ng.L^{-1} . Cette plus grande concentration obtenue en présence de la voie directe plus indirecte s'explique par une dégradation de la molécule mère d'atrazine plus importante. En ce qui concerne la campagne Batch 2, la concentration en DIA augmente plus que celle de DEA tout au long des 15 minutes d'expérimentation. Ainsi les concentrations maximales atteintes sont plus importante en présence de la voie directe + indirecte pour le DIA avec des concentrations proche de 2600 ng.L^{-1} contre seulement 2200 ng.L^{-1} pour DEA. Pour le DEA c'est l'inverse, avec une concentration maximale atteinte plus importantes en présence de la voie directe seule de 1600 ng.L^{-1} contre seulement 1300 ng.L^{-1} en présence de la voie directe plus indirecte. Nous avons ensuite calculé les taux de conversion des molécules mère en produits de dégradation donnés. Ainsi l'atrazine se transforme à 34 % en DEA et 39 % en DIA par la voie directe plus indirecte pour Batch 1 et 22 % en

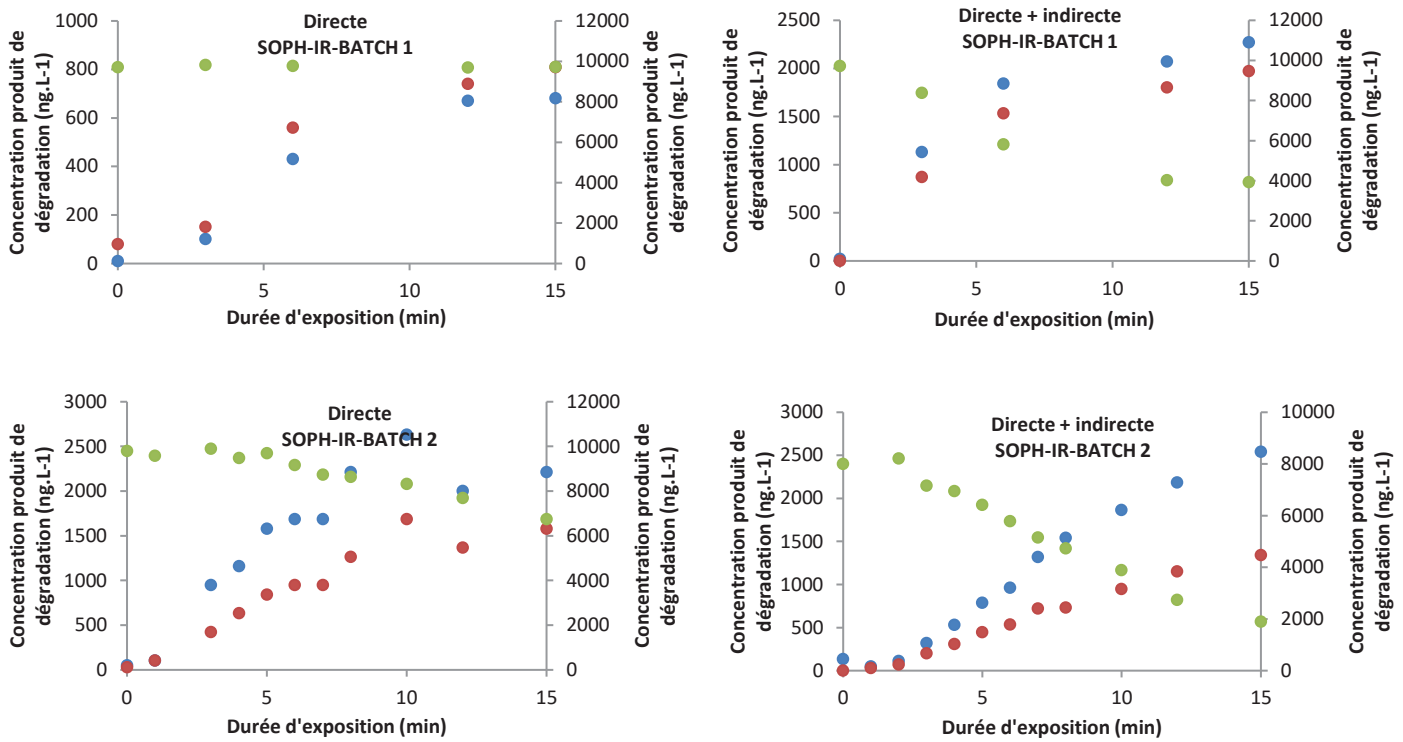
DEA et 41 % en DIA par la voie directe plus indirecte pour Batch 2. Ces pourcentages sont importants ce qui indique que ces deux composés sont les produits de dégradation majeurs (>10 %) de l’atrazine dans le processus d’ozonation. Le pourcentage de formation du produit de dégradation DIA est similaire dans les deux campagnes, en revanche il varie de plus de 10 % pour le DEA. Ainsi il y a moins de DEA formés lors de la campagne Batch 2, ceci peut s’expliquer la plus grande quantité de HCO_3^- qui entraîne un peu plus grand piégeage des radicaux hydroxyles. La formation de DEA semble donc principalement se faire par l’oxydation des radicaux hydroxyles.

Au contraire, le produit de dégradation de la sulfaméthoxazole (acétylsulfaméthoxazole) semble oxydé par l’ozone (non mesuré lors des prélèvements) même s’il est sans doute formé en présence d’ozone. Il semblerait qu’il soit également généré lors de l’étape de traitement secondaire par biodégradation de la sulfaméthoxazole. Ainsi, la concentration maximale (atteinte à l’instant initial avec des valeurs très proche de 60 ng.L^{-1}) décroît au cours du temps pour atteindre une valeur inférieure à la LQ au bout de $t=12 \text{ min}$.

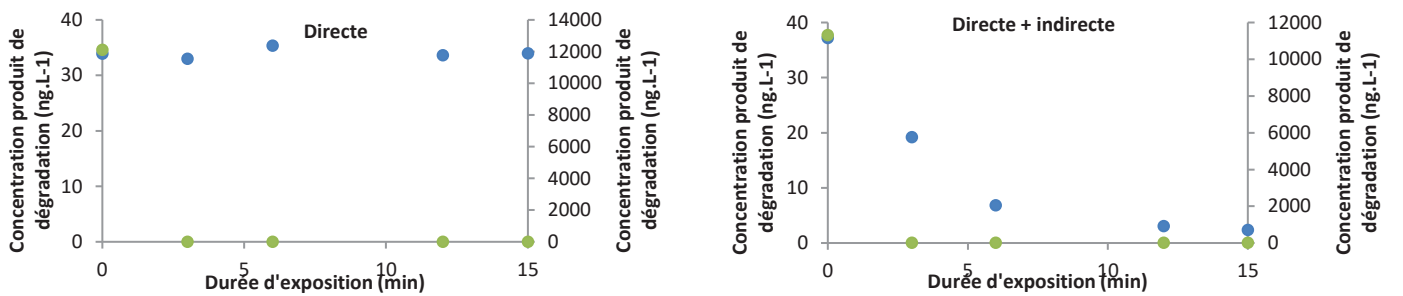
Concernant la carbamazépine-EP, les comportements observés sont différents en présence de la voie directe seule, ou en présence des deux voies directe plus indirecte. Tout d’abord aucune variation de la concentration n’a été observée en présence de la voie directe seule (concentration initiale égale à 34 ng.L^{-1}). Ceci démontre que la molécule carbamazépine-EP est réfractaire à l’oxydation à l’ozone et que la carbamazépine ne se transforme pas en carbamazépine-EP en présence d’ozone seule. En revanche en présence de la voie directe plus indirecte, la concentration initiale de carbamazépine-EP (37 ng.L^{-1}) décroît jusqu’à être inférieure à la LQ après 6 minutes d’expérimentation. Ce produit de dégradation est donc sensible à l’oxydation par les radicaux hydroxyles. En revanche il est difficile de conclure sur la possible transformation de la carbamazépine en carbamazépine-EP par la voie radicalaire car la quantité formée peut être entièrement dégradée trop rapidement pour être perçue lors de nos prélèvements.

Afin de conclure sur la quantité de produits de dégradation générée par oxydation à l’ozone, il aurait été intéressant d’appliquer la méthodologie d’analyse non ciblée sur des échantillons de Batch 1 et batch 2. L’exploitation des données n’a malheureusement pas pu être réalisée dans le cadre de la thèse.

Atrazine et ses produits de dégradation DEA et DIA :



Sulfaméthoxazole et son produit de dégradation Acétylsulfaméthoxazole



Carbamazépine et son produit de dégradation la carbamazépine-EP

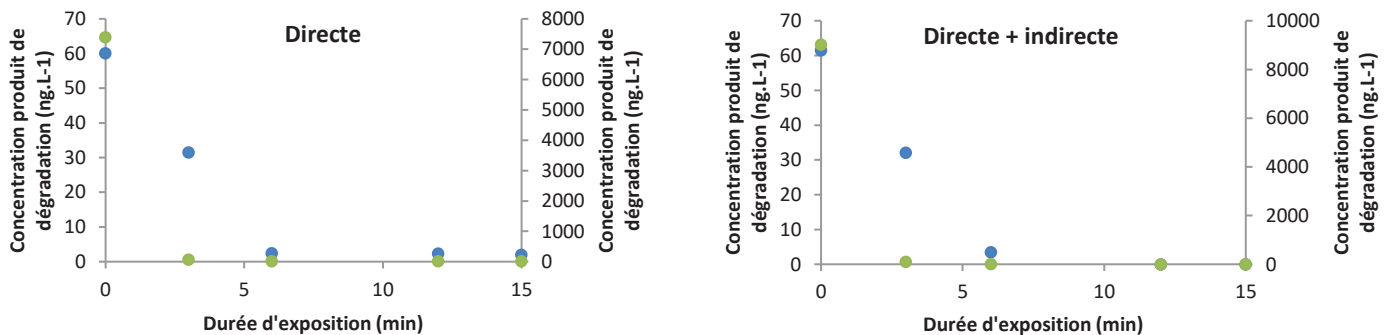


Figure 60 : Evolution de la concentration des molécules mères (vert) et des produits de dégradation associés (rouge et bleu) soumis à l'oxydation à l'ozone par la voie directe (graphiques de gauche) et directe + indirecte (graphiques de droite) lors des campagnes expérimentales Batch 1 et 2 dans les réacteurs fermés.

6. Conclusion partielle

L'étude de l'élimination d'un cocktail de micropolluants dopé dans une eau de sortie de traitement secondaire en réacteur fermé (batch) a permis de déterminer les constantes cinétiques d'oxydation à l'ozone par voie directe (k_{O_3}) et par voie indirecte (k_{OH}). Nous avons ainsi renseigné de nouvelles valeurs qui n'étaient pas présentes dans la littérature pour 23 k_{O_3} et 26 k_{OH} . Ensuite nous avons mis en place une classification des micropolluants selon leur réactivité avec l'ozone (k_{O_3}). Ainsi 14 micropolluants ont été classés dans le groupe lent : kétoprofène, diazépam, acide fénofibrique, cyclophosphamide, atrazine, simazine, imidaclopride, metformine, diuron, androstérone, diméthoate, dexaméthasone, métronidazole et bézafibrate. Le groupe intermédiaire regroupe 20 micropolluants : progestérone, érythromycine, cortisol, clarithromycine, isoproturon, androstènedione, cortisone, épitestostérone, testostérone, acébutolol, métoprolol, levonorgestrel, estriol, théophylline, norethistérone, pirimicarbe, ofloxacine, aténolol, naproxène et gemfibrozil. Enfin les 13 derniers micropolluants ont été classés dans le groupe rapide : paracétamol, sulfaméthoxazole, propranolol, salbutamol, sotalol, triméthoprime, carbamazépine, clindamycine, diclofénac, 17β estradiol, estrone, 17α ethynyl estradiol et 17α estradiol. Ces expériences en batch ont également permis d'estimer la voie d'élimination majoritaire pour l'ensemble des micropolluants de chaque groupe dans le contexte d'une eau usée de sortie de traitement secondaire. Ainsi, les groupes lent et intermédiaire ont été majoritairement éliminés par la voie indirecte. Le groupe rapide est majoritairement éliminé par la voie directe.

L'étude des structures chimiques des micropolluants de chaque groupe créé a permis de mettre en avant les fonctions chimiques les plus sensibles et les plus réfractaires à l'oxydation à l'ozone. Ainsi les fonctions les plus réfractaires à l'ozone sont les fonctions dérivées du phosphate ($P-O, O, R^1, R^2$), les fonctions dérivées des liaisons N-C-N comme l'exemple de la fonction triazine ($C_3H_3N_3$) ou guanidine ($R^1-N-C(=N-R^2)-N-R^3$), les fonctions cétones et les fonctions acide carboxylique. En revanche les fonctions les plus sensibles à l'ozone sont les fonctions éther-oxydes, phénols et les cycles aromatiques.

Nous avons mis en place un modèle en 3 étapes qui permet de simuler le transfert de l'ozone de la phase gazeuse en phase dissoute. Puis dans un second temps la décomposition de l'ozone est prise en compte afin d'estimer la concentration d'ozone réellement disponible pour réagir avec les micropolluants. Enfin la troisième étape permet de déterminer une concentration de micropolluants en sortie de traitement à partir des constantes cinétiques déterminées dans les réacteurs batch. Ce modèle a été créé à partir des expériences en batch et a été calé.

Ensuite le modèle développé en batch a été adapté pour être utilisable à l’échelle de la STEU. Trois propositions de modèle ont été testées pour au final choisir de modéliser le contacteur d’ozone comme un réacteur à flux piston assimilé à 6 réacteurs en cascade. Des prévisions effectuées avec le modèle pour une sélection de 4 micropolluants (imidaclopride, acide fénofibrique, métronidazole et kétoprofène) ont été confrontées à des bilans de concentrations entrée/sortie menés à l’échelle du contacteur d’ozone. Au final, le modèle a été jugé fiable pour prédire les concentrations des micropolluants en sortie du contacteur d’ozone. Le modèle mis en place est spécifique à la STEU étudiée, cependant la méthodologie originale employée peut être utilisée sur une autre STEU afin de développer un outil de prédiction de l’élimination des micropolluants au sein de cette STEU.

Conclusions et perspectives

L'objectif principal de ce travail de doctorat était d'améliorer la compréhension des processus de photodégradation et d'oxydation chimique d'une sélection de micropolluants réfractaires au traitement biologique, dans le but d'optimiser deux types de procédés : une tour d'ozonation et un bassin de zone de rejet végétalisée. Pour ce faire, nous avons mis en place une méthodologie basée sur des études expérimentales à deux échelles et deux modèles de prédiction de l'élimination des micropolluants en traitement tertiaire d'une part, par photodégradation et d'autre part par oxydation à l'ozone. Les expérimentations à l'échelle du pilote ont permis d'identifier les mécanismes majoritaires d'élimination des micropolluants. Les campagnes réalisées à l'échelle de le STEU ont permis d'évaluer le comportement des micropolluants dans un cas réel et surtout de définir les paramètres principaux influençant les processus d'élimination. Au total, 63 micropolluants aux propriétés physico-chimiques différentes ont été ciblés : 15 hormones, 33 composés pharmaceutiques, 8 pesticides et 7 métabolites.

Conclusions générales

Que connaissait-on initialement sur la capacité des micropolluants réfractaires au traitement biologique à se dégrader au contact de la lumière ou de l'ozone (données issues de la littérature) ?

Le travail bibliographique que nous avons réalisé a permis de mettre en avant des différences importantes sur l'efficacité de l'élimination entre les micropolluants pour chacun des deux procédés étudiés.

L'efficacité d'élimination des micropolluants par photodégradation est représentée par une constante cinétique globale du premier ordre (ou son temps de demi-vie associé) qui se décompose en une constante cinétique liée à la photodégradation directe et une constance cinétique liée à la photodégradation indirecte. Ces deux constantes cinétiques dépendent fortement des conditions expérimentales. La plus grande part des données disponibles dans la littérature a été générée en conditions contrôlées de laboratoire dans des eaux pures exposées à une lumière simulée. Ces conditions ne reflètent pas les conditions de fonctionnement appliquées en traitement tertiaire soumis au rayonnement naturel. L'amplitude des valeurs de temps de demi-vie ($t_{1/2}$) extraits de la littérature est très importante avec, à l'extrême, des variations entre 0,06 h et de plus de 12000 h pour la carbamazépine. Les espèces réactives responsables de la photodégradation indirecte (majoritairement $^3\text{MOD}^*$ et OH^* et dans une moindre mesure $\text{CO}_3^{\bullet-}$) sont particulièrement impactées par les paramètres physico-chimiques de l'effluent. L'un des principaux responsables de cette variabilité des $t_{1/2}$ est la matière organique qui impacte les mécanismes de photodégradation. En effet, selon la composition de la matière organique dissoute, un effet écran peut diminuer la photodégradation des micropolluants, mais peut également contribuer à l'élimination des micropolluants en générant des espèces réactives.

Grace à cette synthèse bibliographique, nous avons classé les micropolluants en 3 groupes selon leur temps de demi-vie obtenu par photodégradation directe ; nous avons utilisé les constantes de photodégradation directe car la grande majorité des données de la littérature concerne des $t_{1/2}$ déterminés en eau pure (Cf. Table 4). Les seuils qui délimitent ces 3 groupes ont été ciblés par rapport au temps de séjour moyen des bassins de ZRV (7 j) et à une journée d'ensoleillement (9 h en hiver et 11 h en été). Ainsi, un groupe de micropolluants avec une photodégradation lente a été défini lorsque le $t_{1/2}$ est supérieur à 7 jours ; un groupe rapide lorsqu'une seule journée (9 h en hiver et 11 h en été) suffisait à atteindre le $t_{1/2}$, et un groupe intermédiaire, lorsque le $t_{1/2}$ est atteint entre (9 h en hiver et 11 h en été) et 7 jours. Cependant, pour que cette classification soit réellement applicable à la photodégradation des micropolluants dans les traitements complémentaires, le $t_{1/2}$ utilisé devrait inclure la photodégradation directe et indirecte. Les données de la littérature, trop partielles en ce qui concerne la photodégradation dans des eaux usées traitées, ne permettent donc pas de réaliser efficacement cette classification en incluant la photodégradation indirecte.

L'efficacité de l'oxydation à l'ozone est caractérisée par des constantes cinétiques du second ordre, pour la voie directe (k_{O_3}) et indirecte ($k_{OH\bullet}$) qui dépendent uniquement de la structure chimique du micropolluant. Ces deux constantes sont relativement bien renseignées dans la littérature, avec environ un tiers des informations manquantes pour les 48 micropolluants étudiés (Cf. Tableau 9). Ces constantes sont en général issues d'une expérience réalisée en conditions contrôlées de laboratoire. Il existe peu de données pour un même micropolluant ; ainsi, en général, une unique valeur par micropolluant sert de référence. Contrairement à la photodégradation, le procédé d'ozonation est utilisé depuis longtemps en eau potable mais plus récemment en STEU depuis les années 1970 et il existe de nombreuses études en conditions réelles sur des eaux usées traitées. La plupart des études a déterminé un rendement d'élimination par l'intermédiaire d'un bilan des concentrations en micropolluants mesurées en entrée et en sortie de procédé.

Ces rendements d'élimination dépendent des conditions d'application de l'ozone. Afin de comprendre les rendements obtenus, il est nécessaire d'effectuer un bilan approfondi de la concentration en ozone, de la génération des radicaux hydroxyles et de la consommation de ces deux espèces chimiques. Or, peu d'études ont fait le lien entre les rendements obtenus et les mécanismes d'action de l'ozone. La réactivité d'un micropolluant avec l'ozone et $OH\bullet$ dépend de sa structure chimique. Plusieurs fonctions chimiques sont considérées comme facilement oxydables par l'ozone (alcools primaire et secondaire, cycle aromatique, éther-oxyde, etc.), ou au contraire réfractaires (acide carboxylique, phosphate, etc.).

Nous avons proposé une classification de la réactivité des micropolluants basée sur les valeurs de constantes cinétiques (k_{O_3}) selon 3 groupes : réactivité lente ($k_{O_3} < 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), intermédiaire ($10^3 < k_{O_3} < 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) et rapide ($k_{O_3} > 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Très peu d'études se sont intéressées à prédire

la réactivité d'un micropolluant uniquement à partir de sa structure chimique ; or, cela pourrait s'avérer utile pour évaluer l'efficacité de l'oxydation à l'ozone sur de nouvelles molécules. A l'heure actuelle, l'utilisation des k_{O_3} déterminées pour un nombre important de micropolluants permettent d'estimer l'efficacité d'un procédé d'ozonation pour éliminer les micropolluants. Néanmoins, il est nécessaire d'améliorer la compréhension des mécanismes mis en jeu dans l'ozonation et d'identifier la voie de dégradation majeure dans le but d'optimiser ce procédé.

Quelle est l'efficacité réelle de la photodégradation et de l'oxydation à l'ozone sur l'élimination des micropolluants étudiés ?

Une étude approfondie sur l'influence de la profondeur d'un bassin de ZRV sur l'efficacité de la photodégradation a permis de montrer que les rayons UV sont majoritairement atténués dans les 20 premiers centimètres. Ainsi à 30 cm et 50 cm de profondeur la photodégradation des micropolluants reste possible, mais elle est significativement plus faible qu'à 10 cm.

Les mécanismes mis en jeu dans l'élimination des micropolluants par photodégradation et oxydation à l'ozone sont tous les deux composés d'une voie directe (par action soit des UV, soit de l'ozone, avec la molécule organique) et d'une voie indirecte (par action d'intermédiaires chimiques avec notamment OH^\bullet comme espèce commune).

Nous avons démontré que la photodégradation directe est plus efficace en été. En revanche, il n'y a pas de différence significative entre l'été et l'hiver pour la photodégradation globale (directe + indirecte). Ce constat s'explique par une augmentation de la concentration en nitrate en hiver qui favorise la génération de radicaux hydroxyles et augmente donc la part de photodégradation indirecte.

La majorité des expériences de photodégradation se fait en conditions contrôlées. Afin d'évaluer l'efficacité de la photodégradation d'un micropolluant en traitement tertiaire, il est essentiel d'étudier la transposabilité des données en conditions contrôlées vers les conditions *in-situ*. Pour cela, chaque expérience doit conduire à une caractérisation de la lumière la plus précise possible. La détermination d'un spectre mesurant l'intensité lumineuse pour chaque longueur d'onde (290-400 nm) à 10 cm de profondeur dans un bassin, combinée à un suivi de l'intensité lumineuse globale arrivant sur le bassin, a permis de mettre en place des facteurs de correction de l'intensité lumineuse. Ces facteurs ont permis d'estimer des temps de demi-vie de photodégradation directe susceptibles d'être obtenus dans le bassin d'une ZRV à partir des suivis cinétiques de photodégradation réalisés en laboratoire. La comparaison des $t_{1/2}$ laboratoire avec les $t_{1/2}$ *in-situ* a démontré que la mise en place de ces facteurs est intéressante ; mais nécessiterait d'être améliorée avec non plus un suivi global de l'intensité lumineuse au cours du temps, mais avec un suivi plus fin, c'est à dire longueur d'onde par longueur d'onde. Cette méthode de transposition des $t_{1/2}$ est adaptée pour étudier la photodégradation directe, en revanche elle est

difficilement applicable pour la photodégradation indirecte car l'intensité lumineuse n'est plus le seul paramètre d'influence.

L'étude de l'élimination de 47 micropolluants en réacteur fermé a permis de déterminer 47 couples de constantes cinétiques d'oxydation à l'ozone par voie directe (k_{O_3}) et par voie indirecte (k_{OH}). Nous avons ainsi renseigné de nouvelles valeurs qui n'étaient pas présentes dans la littérature pour 23 k_{O_3} et 26 k_{OH} . Nous avons classé ces 47 micropolluants en 3 groupes (lent, intermédiaire et rapide) selon leur réactivité avec l'ozone (k_{O_3}). Nous avons démontré que l'élimination des micropolluants par oxydation à l'ozone est majoritairement assurée par la voie indirecte pour les groupes lent et intermédiaire et par la voie directe pour le groupe rapide.

L'ensemble des conclusions obtenues à partir des expériences réalisées au cours de cette thèse sont représentées dans le Tableau 42. Ce tableau a été conçu de façon pédagogique et permet de répondre à l'un des objectifs de la thèse en identifiant, pour chaque micropolluant, si le traitement complémentaire mis en place est efficace. Pour cela les micropolluants ont été classés selon 3 groupes pour chaque procédé (rapide, intermédiaire, lent). Il permet également d'identifier la voie de dégradation majeure (directe ou indirecte) du micropolluant. Les cases grises indiquent qu'aucune constante n'a été calculée car la quantification n'a pas été possible. A titre d'exemple, le diclofénac s'élimine facilement par oxydation à l'ozone et aussi par photodégradation (classification en « rapide » dans les deux cas). A contrario, la carbamazépine, la clindamycine, le sotalol ou la triméthoprime s'éliminent facilement par oxydation à l'ozone (classification en rapide), alors que la photodégradation s'avère peu efficace (classification en intermédiaire, voir lent). En revanche, pour l'acide fénofibrique, le kétoprofène ou le métronidazole, l'oxydation à l'ozone n'est pas très efficace (classification en lent), alors que la photodégradation est très efficace (classification en rapide). Enfin, l'atrazine, le cyclophosphamide, le diméthoate, le diuron ou la simazine sont mal éliminés par oxydation à l'ozone et par photodégradation. Il faudrait donc envisager l'utilisation d'autres procédés de traitement pour ces micropolluants comme, par exemple, les procédés d'oxydation avancés qui favorisent la génération de radicaux hydroxyles par H_2O_2 ou TiO_2 (Suty et al., 2004).

Tableau 42 : Récapitulatif des voies d'élimination majoritaires (✓) et de la classification des 63 micropolluants selon leur efficacité d'élimination face à la photodégradation et à l'oxydation à l'ozone en 3 groupes : dégradation rapide (++ ; $t_{1/2} < 1 \text{ j}$ ou $k_{O_3} > 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, intermédiaire (+ ; $1 \text{ j} < t_{1/2} < 7 \text{ j}$ ou $10^3 < k_{O_3} < 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et lente (- ; $t_{1/2} > 7 \text{ j}$ ou $k_{O_3} < 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). * liste de vigilance des polluants émergents (directive 2015/495/UE) ; ** liste des substances prioritaires (directive 2013/39/UE.)

Micropolluant	Photodégradation						Oxydation à l'ozone		
	Groupe	hiver		Groupe	été		Groupe	Voie	
		directe	indirecte		directe	indirecte		directe	indirecte
Azithromycine*	+				✓				
Clarithromycine*	-	✓		+	✓	✓	+	✓	✓
Clindamycine	-	✓		+	✓	✓	++	✓	
Erythromycine*	-	✓	✓	+	✓		+		✓
Métronidazole	++	✓		++	✓		-		✓
Norfloxacine	++		✓						
Ofloxacine	+			+	✓	✓	+		✓
Sulfaméthoxazole	+		✓	+	✓		++		✓
Triméthoprime	+	✓	✓	-	✓		++	✓	
Cyclophosphamide	-	✓		-	✓		-		✓
Carbamazépine	+	✓	✓	-	✓		++	✓	
Diazépam	-		✓	-	✓		-		✓
Fluoxétine									
Nordiazépam									
Oxazépam				++					
Metformin	-				✓		-		✓
Alprazolam				-					
Amitriptyline				-					
Diclofénac*	++	✓		++	✓		++	✓	✓
Kétoprofène	++	✓		++	✓		-		✓
Naproxène				++	✓		+		✓
Paracétamol				+		✓	++		✓
Théophylline	+		✓	+	✓	✓	+		✓
Acébutolol	+	✓	✓	+	✓	✓	+		✓
Aténolol	-		✓	+	✓		+	✓	✓
Métoprolol	-	✓		+		✓	+		✓
Propranolol	+		✓	++		✓	++	✓	✓
Sotalol	-		✓	+		✓	++	✓	✓
Salbutamol	+				✓		++	✓	✓
Furosémide									
17 α Ethynyl Estradiol*							++	✓	
17 α Estradiol							++	✓	
17 β Estradiol*							++	✓	
Androstènedione							+		✓
Androstérone							-		✓
Cortisol							+		✓
Cortisone							+		✓
Dexaméthasone							-		✓
Epitestostérone							+		✓
Estriol							+		✓
Estrone							++	✓	
Lévonorgestrel							+		✓
Norethisterone							+		✓
Progestérone							+		✓
Testostérone							+		✓
Bezafibrate	+					✓	-		✓
Fénofibrate	++	✓							
Gemfibrozil							+	✓	✓
3,4-Dichloroaniline				+					
Acétylsulfaméthoxazole		✓		-					
Acide fenofibrique	++	✓		++	✓		-		✓
Carbamazépine-EP		✓		-					
Déisopropylatrazine	-		✓	-					
Déséthylatrazine	-		✓	-					
Norfluoxétine									
Atrazine**	-	✓		-	✓		-		✓
Diméthoate	-	✓	✓	-	✓		-		✓
Diuron**	-		✓	-	✓		-		✓
Imidaclopride*	+				✓		-		✓
Isoproturon**	+		✓	+	✓	✓	+		✓
Mécoprop									
Pirimicarbe	++				✓		+		✓
Simazine**	-	✓		-	✓		-		✓

Peut-on prédire efficacement l'élimination des micropolluants par photodégradation et oxydation chimique en traitement tertiaire ?

Les travaux effectués au cours de cette thèse ont permis de développer des outils mathématiques simulant les voies directes et indirectes des mécanismes de photodégradation et d'oxydation à l'ozone des micropolluants (impliquant OH^{\bullet} pour les deux modèles et plus spécifiquement, $\text{CO}_3^{\bullet-}$ et $^3\text{CDOM}^*$ pour le modèle photodégradation). Dans le cas de la photodégradation, l'originalité du modèle développé a été d'intégrer l'intensité lumineuse locale (à -10 cm) et instantanée du spectre lumineux de 290 à 500 nm. Nous avons montré que la simulation de la photodégradation directe a permis de représenter les données expérimentales sous réserve de connaître le rendement quantique de chaque micropolluant. Cependant, le rendement quantique n'est pas toujours disponible dans la littérature sur la gamme de longueur d'onde (290-400 nm). La simulation des mécanismes de photodégradation indirecte a été réalisée à partir d'équation développées initialement dans le contexte d'eaux de surface, moins chargées en pollution organique que les eaux usées traitées. Nous avons donc introduit un facteur correctif sur l'équation 17 pour prendre en compte la plus grande quantité d'espèces chimiques responsables du piégeage des radicaux hydroxyles dans les eaux usées traitées. Ce modèle a permis d'assigner un pourcentage de dégradation pour 23 micropolluants par photodégradation directe et par photodégradation indirecte.

Le modèle d'oxydation à l'ozone que nous avons mis en œuvre a simulé le transfert de l'ozone gazeux vers la phase liquide et a intégré la consommation globale de l'ozone dissous afin de prédire l'élimination des micropolluants contenus dans l'eau usée traitée. L'originalité du modèle a consisté à prendre en compte un coefficient de distribution qui définit la proportion d'ozone consommée pour l'oxydation de chaque micropolluant. Au final, ce modèle a permis de prédire les concentrations en micropolluants en sortie du procédé d'ozonation pour des doses d'ozone comprises entre 0,5 et 1,6 $\text{gO}_3.\text{gCOD}^{-1}$ pour la station d'épuration étudiée. Ce modèle dépend de la composition physico-chimique de l'eau usée traitée et nécessiterait d'être éprouvé sur d'autres installations afin de valider la mise en place des coefficients de distribution au sein du modèle.

Peut-on déterminer le devenir des molécules mères au sein des traitements tertiaires ?

Cette question du devenir des molécules mères présentes dans les effluents secondaires s'avère essentielle afin d'estimer si la dégradation des micropolluants étudiés au cours des traitements tertiaires engendre la formation de produits de dégradation potentiellement plus persistant et ayant un impact écotoxicologique plus néfaste. Pour répondre à cette question, deux stratégies ont été testées aux cours de cette thèse.

La première stratégie a permis la quantification de 5 produits de dégradation ciblés issus de 4 molécules mère (diuron, carbamazépine, sulfaméthoxazole et atrazine), grâce aux standards de référence commercialisés. Plusieurs informations ont été obtenues, comme pour la campagne de photodégradation en hiver, où ces produits de dégradation avaient été dopés afin de déterminer les $t_{1/2}$. Ainsi, certains produits ont conservé le même classement de leur molécule mère, comme le DIA ou le DEA (pour l'atrazine); d'autres sont devenus plus persistants, comme l'acétylsulfaméthoxazole (pour le sulfaméthoxazole) et la carbamazépine-EP (pour la carbamazépine), ou au contraire plus dégradables comme le DCA (pour le diuron). En revanche, ces produits de dégradation n'ont pas été dopés lors de la campagne de photodégradation d'été afin de suivre leur formation. Ainsi, nous avons montré que le DEA, DIA et DCA sont des produits de dégradation majeurs qui se forment au sein d'un bassin de ZRV par photodégradation de l'atrazine et du diuron. La formation de DEA ou de carbamazépine-EP s'effectue principalement par élimination de la molécule mère selon la voie indirecte. Ainsi, les produits de dégradation à suivre lors du traitement tertiaire peuvent être ciblés selon la prédominance de la voie directe ou indirecte.

Une 2^e stratégie d'analyse qualitative non-ciblée a été mise en œuvre pour détecter les produits de dégradation du diuron, du métoprolol, du diclofénac, du propranolol et du diazépam. Ainsi, 14 produits de dégradation ont été identifiés comme formés par photodégradation directe et 2 autres produits supplémentaires formés par photodégradation indirecte. Cette méthodologie est très intéressante car elle permet d'identifier les produits de dégradation formés par le processus étudié et permet donc d'établir une liste de molécules candidates pour un suivi plus approfondi de leur impact écotoxicologique et de leur persistance dans les traitements tertiaires, en allant jusqu'à leur quantification. L'identification des produits de dégradation a été réalisée par comparaison avec une base de données qui a été développée au cours de ma thèse et qui regroupe l'ensemble des produits de dégradation identifiés pour une sélection restreinte de 11 micropolluants. Afin d'enrichir cette démarche, il est donc primordial de poursuivre la mise à jour de cette base de données à partir des expériences rapportées dans la littérature qui s'attachent à identifier la structure chimique des produits de dégradation.

Retombées opérationnelles

Dans cette partie nous proposons les principales conclusions issues de ces travaux de thèse permettant d'améliorer l'optimisation des procédés de traitement tertiaire pour éliminer efficacement les micropolluants.

Tout d'abord, le Tableau 42 présenté dans la partie précédente peut constituer une référence pour identifier les micropolluants bien éliminés dans un traitement tertiaire par photodégradation ou par

oxydation à l’ozone. De plus, il permet de définir la voie de dégradation prédominante pour un micropolluant, afin de cibler le mécanisme d’élimination à favoriser. Dans le but de respecter les exigences réglementaires, actuelles ou futures, il serait donc possible d’optimiser le procédé en modifiant les paramètres présentés dans le Tableau 43.

Tableau 43 : Bilan des paramètres favorisant ou au contraire inhibant les mécanismes d’élimination des micropolluants par voie directe ou indirecte dans les traitements tertiaires par photodégradation naturelle ou oxydation à l’ozone. Les paramètres sont hiérarchisés du plus influent au moins influent.

Processus	Photodégradation		Oxydation à l’ozone	
Voie	Directe	Indirecte	Directe	Indirecte
Inhibition	<ul style="list-style-type: none"> - Couvert végétal - Plante aquatique - MES (> 20 mg.L⁻¹) - MOD composée d’acide fulvique (> 10 mgC.L⁻¹) 	<ul style="list-style-type: none"> - HCO₃⁻ (pH > 7) - MOD composée d’acide humique (> 10 mgC.L⁻¹) 	<ul style="list-style-type: none"> - Dose d’ozone faible (<0,2 gO₃.gCOD⁻¹) - Nitrites - MOD - Bromure - Q_{water} élevé - Q_{gaz} faible 	<ul style="list-style-type: none"> - Dose d’ozone faible (<0,2 gO₃.gCOD⁻¹) - HCO₃⁻ (pH > 7) - MOD - pH acide (pH< 4) - Q_{water} élevé - Q_{gaz} faible
Intensification	<ul style="list-style-type: none"> - Saison (été), latitude (proche équateur) - Faible hauteur d’eau (10 cm) - Temps de séjour assez important (7-10 jours) - MOD composée d’acide humique 	<ul style="list-style-type: none"> - Nitrates (5-10 mgN-NO₃g.L⁻¹) - Nitrites (1 à 2 mgN-NO₂g.L⁻¹) - MOD composée d’acide fulvique - Saison (été), latitude (proche équateur) - Faible hauteur d’eau (10 cm) - Temps de séjour assez important (7-10 jours) 	<ul style="list-style-type: none"> - Dose d’ozone élevée (0,2 - 0,4 gO₃.gCOD⁻¹) - Q_{water} faible - Q_{gaz} élevé 	<ul style="list-style-type: none"> - Dose d’ozone élevée (0,2 - 0,4 gO₃.gCOD⁻¹) - pH basique (pH>10) - Q_{water} faible - Q_{gaz} élevé

Nos travaux ont apporté de nombreuses informations clés pour les gestionnaires de procédés utilisant la photodégradation (ex. ZRV bassin, lagune de finition). Les voies de photodégradation directe et indirecte sont intensifiées par une intensité lumineuse plus importante notamment dans les 10 premiers

centimètres. Nous en déduisons qu'il faudrait favoriser des bassins à faible hauteur d'eau où la photodégradation est la plus efficace (entre 10 et 20 centimètres). Cependant, il le temps de séjour doit être suffisant (entre 7 et 10 jours) pour éliminer un maximum de micropolluants en privilégiant, par exemple, l'utilisation de chemins méandreaux. Une faible hauteur d'eau combinée à une vitesse d'écoulement trop faible peut favoriser la formation de couvert végétal (ex : lentilles d'eau) qui empêche les mécanismes de photodégradation. Il faut donc prévoir une maintenance régulière pour éliminer ces végétaux. De plus, les traitements en amont doivent permettre une élimination des concentrations en MES ($< 20 \text{ mg.L}^{-1}$) et de la MOD ($< 10 \text{ mg C.L}^{-1}$) afin de limiter l'effet écran engendré par ces paramètres. Il est également possible de favoriser préférentiellement la photodégradation indirecte avec des concentrations en nitrates et/ou nitrites suffisamment importantes tout en respectant les normes de rejets ($5 \text{ à } 10 \text{ mgN-NO}_3/\text{L}$ et $1 \text{ à } 2 \text{ mgN-NO}_2/\text{L}$). Ainsi, il est possible de favoriser la photodégradation indirecte avec une concentration en nitrates légèrement plus élevée dans le rejet secondaire lors des périodes hivernales (p. ex. augmentation du temps d'aération pour un procédé à boues activées à l'amont). Lors des périodes estivales où la photodégradation directe est plus importante, la présence de nitrates ne semble pas nécessaire. L'objectif étant de toujours respecter les limites réglementaires imposées (à titre d'exemple, maximales de concentration moyenne annuelle d'azote global fixé à 10 ou 15 mg.L^{-1} selon l'arrêté du 21 juillet 2015). Enfin, il serait judicieux de limiter la concentration en HCO_3^- qui augmente la consommation des radicaux hydroxyles, en diminuant raisonnablement le pH (entre 6 et 7).

Cette thèse apporte également des informations pour les gestionnaires de procédé de traitement tertiaire par ozonation. Les résultats suggèrent qu'une dose d'ozone comprise entre $0,2$ et $0,4 \text{ gO}_3.\text{gCOD}^{-1}$ serait le meilleur compromis entre une bonne efficacité (élimination des micropolluants réfractaires $> 70 \%$) et des coûts d'exploitation faibles. Il est également possible d'augmenter le débit d'injection du gaz (Q_{gas}) pour favoriser l'élimination des micropolluants ; mais cela entraînerait une augmentation de la concentration en ozone dissous en sortie de procédé et perturberait le traitement biologique placé en aval. Des apports en effluents industriels dans les STEU peuvent modifier le pH des effluents. Ainsi des effluents avec un pH basique (> 8) favorisent la voie indirecte, alors que des pH acide (< 6) favorisent la voie directe. Les expériences menées ont démontré que les ions bromures consommaient 3% de l'ozone dissous et les ions nitrites 5% . Un pourcentage de consommation exact n'a pas pu être attribué à la MOD, mais nous avons déterminé qu'il est au maximum de 72% . Il est donc nécessaire de limiter la concentration de ces espèces lors du traitement pour favoriser la voie directe. La voie indirecte est favorisée pour des effluents faiblement concentrés en HCO_3^- et en MOD car ces paramètres consomment respectivement 11% et 29% des radicaux hydroxyles.

Pour conclure, nous proposons des micropolluants cibles dont le suivi de la concentration en sortie de traitement tertiaire permet d'évaluer l'efficacité de ce traitement. Le choix s'est basé en priorité sur des micropolluants dont l'analyse permet une quantification avec des LQ les plus faibles possibles. Puis, 3 micropolluants ont été choisis par procédé car ils sont difficilement dégradables dans ces traitements complémentaires (groupe lent). Ainsi, si une bonne élimination de ces composés est observée (rendement d'élimination > 70%), il est possible de conclure qu'une très grande majorité des autres micropolluants étudiés seront bien éliminés. Nous avons sélectionné les mêmes micropolluants issus de familles différentes (2 pesticides et un composé pharmaceutique) pour les deux procédés : le diazépam, la simazine et le diuron. De plus, nous avons choisi deux micropolluants qui sont très bien éliminés (groupe rapide) dans ces traitements complémentaires. L'objectif étant de s'assurer du bon fonctionnement du traitement en atteignant des rendements d'élimination > 90 % pour ces micropolluants. Nous avons sélectionné le diclofénac pour les deux procédés, la carbamazépine pour l'oxydation à l'ozone et le kétoprofène pour la photodégradation.

Perspectives de recherche

Tout d'abord, les deux modèles développés dans le cadre de cette thèse ont constitué une première approche. Le modèle de photodégradation a été testé dans un système de réacteur fermé, sans prendre en compte les apports de masses de micropolluants par l'effluent et les pertes en sortie de procédé. Il faudrait donc adapter ce modèle à l'échelle du bassin d'une ZRV et confronter les prévisions avec des bilans entrée sortie réalisés sur site. Actuellement, la consommation des radicaux hydroxyles est calée dans ce modèle ; il faudrait envisager de mettre en place une relation permettant d'estimer cette consommation à partir de la concentration en ions HCO_3^- et selon la caractérisation de la MOD. En effet, la caractérisation de la MOD semble être une voie intéressante pour améliorer la compréhension des mécanismes de photodégradation. Ainsi une MOD riche en acides fulviques favorise plus la photodégradation qu'une MOD riche en acides humiques (Calisto et al., 2011a). Enfin, l'évolution de la luminosité dans le modèle nécessite des mesures longueur d'onde par longueur d'onde avec le spectroradiomètre. Il serait très intéressant de mettre en place une relation permettant de calculer l'atténuation lumineuse à une profondeur donnée à partir d'une mesure de l'intensité globale avec le pyranomètre. Pour cela, une telle relation devrait tenir compte de la concentration en MES, en Chl A et de la caractérisation de la MOD.

Actuellement, la prédiction de la photodégradation directe est basée sur une connaissance des propriétés physico-chimiques de chaque micropolluant étudié, avec notamment le rendement quantique. Or, il serait intéressant de pouvoir prédire la photodégradabilité d'une nouvelle molécule sans pour autant passer par la détermination de ces paramètres. C'est pour cela que nous avons recherché une relation

entre les $t_{1/2}$ et la présence de certains groupements fonctionnels dans les micropolluants étudiés. Même si les résultats n'ont pas abouti à une relation numérique, la méthodologie employée a permis d'identifier quelques fonctions chimiques les plus sensibles (acide carboxylique pour la photodégradation et phénol pour l'ozone). Des expériences plus poussées pourront être mises en place afin d'établir une liste des groupements fonctionnels les plus sensibles ou les plus réfractaires à la photodégradation. Ainsi, par exemple, des expériences de dégradation de molécules similaires mais dont un groupement fonctionnel est différent pourront être menées pour identifier les fonctions liées à la photodégradabilité.

La méthodologie employée avec des analyses statistiques pour définir une relation entre les $t_{1/2}$ et la structure chimique des micropolluants pourrait également être menée avec l'élimination par oxydation à l'ozone. Ainsi, les groupements fonctionnels les plus sensibles et les plus réfractaires à l'oxydation à l'ozone pourront être identifiés. A partir de là, une relation empirique pourrait être mise en place afin d'évaluer une gamme de constante cinétique k_{O_3} potentielle pour une nouvelle molécule, uniquement à partir de sa structure chimique.

Le modèle de prédiction de l'oxydation à l'ozone que nous avons mis en œuvre intègre les processus de compétition cinétiques par l'intermédiaire des coefficients de distribution X_{O_3} et $X_{OH\bullet}$. Or, ces coefficients ont été calés à partir de nos expérimentations de terrain ; donc ils dépendent fortement des conditions de fonctionnement du procédé d'ozonation et de la composition physico-chimique de l'effluent. Il serait donc intéressant d'identifier une relation permettant de calculer ces coefficients à partir de la dose d'ozone appliquée et de la consommation d' O_3 et $OH\bullet$ par les bromures, les nitrites et la MOD. En ce qui concerne la matière organique, la détermination des cinétiques de réaction de l'ozone et des radicaux hydroxyles en fonction de la composition de cette MOD (acide fulviques, humiques, etc.) permettrait d'identifier les espèces les plus réactive de la MOD.

Enfin, le dernier point de perspective proposé dans cette thèse est la nécessité de poursuivre les études sur les produits de dégradation. Une méthodologie combinant la mise en place d'une base de données des produits de dégradation et des analyses non-ciblée, a été utilisée pour la première fois au sein d'Irstea lors de ces travaux de thèse. Ainsi, les résultats mis en avant par l'analyse non-ciblée ont permis d'identifier certains produits de dégradation qui se sont formés uniquement par voie directe ou indirecte. Cependant, il est nécessaire d'étendre cette base de données concentrée sur 11 micropolluants à la totalité des micropolluants étudiés. Pour cela, un important travail de recherche bibliographique sur des produits de dégradation identifiés dans la littérature est nécessaire. Une fois la base de données complétée au maximum, il sera possible d'identifier les produits de dégradation majoritairement formés lors de l'élimination des molécules mères dans un traitement tertiaire par photodégradation ou oxydation à l'ozone. Des efforts pourront être développés afin d'aller jusqu'à la quantification de ces produits de dégradation majeurs et au final s'intéresser à l'évaluation de leur toxicité. De plus, l'identification de

ces produits majeurs permettra d'identifier les fonctions chimiques les plus sensibles et ainsi d'obtenir des informations sur les mécanismes d'élimination des molécules mères. Ces informations pourront être intégrées aux tentatives de prédictions de la photodégradabilité ou de l'oxydabilité d'un nouveau composé à partir de sa structure chimique.

Références bibliographiques

- Acero, J. L., Stemmler, K., & Von Gunten, U. (2000). Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: a predictive tool for drinking water treatment. *Environmental science & technology*, 34 (4), 591-597.
- Aleboye, A., Moussa, Y., & Aleboye, H. (2005). The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74. *Dyes and Pigments*, 66 (2), 129-134.
- Altmann, J., Ruhl, A. S., Zietzschmann, F., & Jekel, M. (2014). Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 55, 185-193.
- Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G. & Pollio, A. (2002). Carbamazepine in water: Persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research* 36, 2869-2877.
- Andreozzi, R., Raffaele, M., & Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50 (10), 1319-1330.
- Arce, R., García, C., Oyola, R., Piñero, L., Nieves, I., & Cruz, N. (2003). Photophysical and photochemical properties of amitriptyline and nortriptyline hydrochloride: a 266 nm nanosecond laser flash and theoretical study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 154 (2), 245-257.
- Arts, M. T., Robarts, R. D., Kasai, F., Waiser, M. J., Tumber, V. P., Plante, A. J., Rai, H., & De Lange, H. J. (2000). The attenuation of ultraviolet radiation in high dissolved organic carbon waters of wetlands and lakes on the northern Great Plains. *Limnology and Oceanography* 45(2): 292-299.
- Ávila, C., Bayona, J. M., Martín, I., Salas, J. J., & García, J. (2014). Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse. *Ecological Engineering*.
- Baig, S., & Mouchet, P. (2010). Oxydation et réduction appliqués au traitement de l'eau. *Techniques de l'ingénieur*, 10.
- Baig, S., Besnault, S., (2013). Micropollutant control by ozonation in urban wastewaters: AOP performances and key considerations. *IWA Leading-Edge Technology*.
- Bartels, P. & von Tümpling Jr, (2007). W. Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters. *Science of the Total Environment* 374, 143-155.
- Batchu, S. R., Panditi, V. R., O'Shea, K. E., & Gardinali, P. R. (2014). Photodegradation of antibiotics under simulated solar radiation: Implications for their environmental fate. *Science of the Total Environment*, 470, 299-310.
- Beltrán, F. J., González, M., Rivas, F. J., & Alvarez, P. (1996). Aqueous UV radiation and UV/H₂O₂ oxidation of atrazine first degradation products: deethylatrazine and deisopropylatrazine. *Environmental toxicology and chemistry*, 15 (6), 868-872.

- Beltrán, F. J., García-Araya, J. F., Rivas, J., Álvarez, P. M., & Rodríguez, E. (2000a). Kinetics of simazine advanced oxidation in water. *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 35 (4), 439-454.
- Beltran , F.J. , Gonzalez , M.J. , Rivas , J. and Acedo , B. (2000b) Determination of kinetic parameters of ozone during oxidations of alachlor in water . *Water Environment Research* , 72 , 689 – 697.
- Beltran, J. (2005). *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. Lewis Publishers, 385p
- Bendz, D., Paxéus, N. A., Ginn, T. R. & Loge, F. J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials* 122, 195-204.
- Benitez, F. J., Real, F. J., Acero, J. L., & Garcia, C. (2007). Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions. *Water research*, 41 (18), 4073-4084.
- Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., & Roldán, G. (2009). Ozonation of pharmaceutical compounds: rate constants and elimination in various water matrices. *Chemosphere*, 77 (1), 53-59.
- Benner, J., Salhi, E., Ternes, T., & von Gunten, U. (2008). Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. *Water Research*, 42 (12), 3003-3012.
- Berho, C., Togola, A., Coureau, C., Ghestem, J. P., & Amalric, L. (2013). Applicability of polar organic compound integrative samplers for monitoring pesticides in groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (8), 5220-5228.
- Besnault S., Martin S., Baig S., Budzinski H., Le Menach K., Esperanza M., Noyon N., Gogot C., Miège C., Dherret L., Roussel-Galle A. & Coquery M. (2014), Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif. SUEZ-Irstea-ONEMA, 71 p., <http://armistiq.irstea.fr>
- Bielski, B. H., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., & Ross, A. B. (1985). Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14(4), 1041-1100.
- Biń, A. K. (2006). Ozone solubility in liquids. *Ozone: Science and Engineering*, 28 (2), 67-75.
- Blanksby S.J. & Ellison G.B. (2003). Bond Dissociation Energies of Organic Molecules. *Accounts of Chemical Research* 36, 255-263.
- Boreen, A. L., Arnold, W. A., & McNeill, K. (2003). Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: a review. *Aquatic Sciences*, 65(4), 320-341.
- Botta, F., Dulio, V., (2014). Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM. Rapport final INERIS-ONEMA, 139.

- Boule, P., Bahnemann, D.W., Robertson, P.J.K., (2005). Editors. Environmental Photochemistry Part II, Vol. 2.M. Berlin: Springer.
- Boutin C., Iwema A., Lagarrigue C. (2010). Point sur les zones de dissipation végétalisées : vers une protection supplémentaire du milieu récepteur de surface, 12p
- Brozinski, J. M., Lahti, M., Meierjohann, A., Oikari, A., & Kronberg, L. (2013) The anti-inflammatory drugs diclofenac, naproxen and ibuprofen are found in the bile of wild fish caught downstream of a wastewater treatment plant. *Environmental Science and Technology*. 47 (1): p. 342-348.
- Bruchet A., Hochereau C., Picard C., Decottignies V., Rodrigues J.M., Janex-Habibi M.L. (2005). Analysis of drugs and personal care products in French source and drinking waters: the analytical challenge and examples of application. *Water Science Technology*, 52 (8), 53-61.
- Burken, J. G., & Ma, X. (2006). Phytoremediation of volatile organic compounds. In *Phytoremediation Rhizoremediation* (pp. 199-216). Springer Netherlands.
- Burrows, H. D., Canle L, M., Santaballa, J. A. & Steenken, S. (2002). Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 67, 71-108.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B. (1988). Critical review of rate constants for oxidation of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (AOH/AO-) in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 515-886.
- Cai, M. J., & Lin, Y. P. (2016). Effects of effluent organic matter (EfOM) on the removal of emerging contaminants by ozonation. *Chemosphere*, 151, 332-338.
- Cailleux, A. (1974). Mesure simple de l'albédo en géographie. In *Annales de Géographie* (pp. 569-585). Armand Colin.
- Calisto, V., Domingues, M. R. M. & Esteves, V. I. (2011a). Photodegradation of psychiatric pharmaceuticals in aquatic environments - Kinetics and photodegradation products. *Water Research* 45, 6097-6106.
- Calisto V., Domingues M.R.M., Erny G.L., Esteves V.I. (2011b). Direct photodegradation of carbamazepine followed by micellar electrokinetic chromatography and mass spectrometry. *Water Research* 45:1095-1104.
- Canonica, S., Jans, U. R. S., Stemmler, K., & Hoigne, J. (1995). Transformation kinetics of phenols in water: photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones. *Environmental science & technology*, 29(7), 1822-1831.
- Canonica, S., Kohn, T., Mac, M., Real, F. J., Wirz, J., & von Gunten, U. (2005). Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds. *Environmental science & technology*, 39 (23), 9182-9188.

- Canonica, S., & Laubscher, H. U. (2008). Inhibitory effect of dissolved organic matter on triplet-induced oxidation of aquatic contaminants. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 7 (5), 547-551.
- Canonica, S. & Laubscher, H. U. (2008). Inhibitory effect of dissolved organic matter on triplet-induced oxidation of aquatic contaminants. *Photochemical and Photobiological Sciences* 7, 547-551.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M., Ternes, T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 38, 2918-2926.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M., Ternes, T. (2005). Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain. *Water Research* 52, 29-35.
- Carlos, L., Mártire, D. O., Gonzalez, M. C., Gomis, J., Bernabeu, A., Amat, A. M., & Arques, A. (2012). Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances. *Water research*, 46 (15), 4732-4740.
- Challis, J. K., Hanson, M. L., Friesen, K. J., & Wong, C. S. (2014). A critical assessment of the photodegradation of pharmaceuticals in aquatic environments: defining our current understanding and identifying knowledge gaps. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(4), 672-696.
- Chen Y., Hu C., Hu X., Qu J. (2009) Indirect photodegradation of amine drugs in aqueous solution under simulated sunlight. *Environmental Science and Technology* 43, 2760-2765.
- Chiron, S., Minero, C. & Vione, D. (2006). Photodegradation processes of the antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters. *Environmental Science and Technology* 40, 5977-5983.
- Chiron, S., Minero, C., & Vione, D. (2007). Photodegradation of xenobiotic compounds relevant to estuarine waters. *Annali di chimica*, 97 (3-4), 135-139.
- Choubert, J. M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miege, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C., Coquery, M. (2011). Removal of micropollutants by domestic conventional wastewater treatment plants and advanced tertiary process: Specific method and results of the Amperes project. *Évaluer les rendements des stations d'épuration Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées*, 44-62.
- Choubert, J. M., Pomiès, M., Budzinski, H., Esperanza, M., Le Menach, K., Noyon, N., Crétollier, C., Dherret, L., Miège, C., Coquery, M. (2015). Peut-on améliorer l'élimination des micropolluants des eaux usées en optimisant le procédé à boues activées? *Techniques Sciences Méthodes*, (3), 32-50.
- Chu W.K., Wong M.H., Zhang J. (2006) Accumulation, distribution and transformation of DDT and PCBs by *Phragmites australis* and *Oryza sativa* L.: I. Whole plant study. *Environmental Geochemistry and Health* 28, 159-168.

- Daniault N., Speich S. L'atmosphère: enveloppe gazeuse de notre planète [en ligne]. Disponible sur : http://stockage.univ-brest.fr/~daniault/UCL_Climat_C3-2.pdf. (consulté le 15/03/2014).
- Dantas, R. F., Canterino, M., Marotta, R., Sans, C., Esplugas, S., & Andreozzi, R. (2007). Bezafibrate removal by means of ozonation: primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment. *Water Research*, 41 (12), 2525-2532.
- De Laurentiis, E., Minella, M., Sarakha, M., Marrese, A., Minero, C., Mailhot, G., Brigante M., Vione, D. (2013a). Photochemical processes involving the UV absorber benzophenone-4 (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulphonic acid) in aqueous solution: reaction pathways and implications for surface waters. *Water research*, 47 (15), 5943-5953.
- De Laurentiis, E., Minella, M., Bodrato, M., Maurino, V., Minero, C., Vione, D., (2013b). Modelling the photochemical generation kinetics of 2- methyl-4-chlorophenol, an intermediate of the herbicide MCPA (2-Methyl-4-Chlorophenoxyacetic Acid) in surface waters. *Aquat. Ecosyst. Heal. Manag.* 16, 216–221. doi:10.1080/14634988.2013.788433
- De Laurentiis, E., Prasse, C., Ternes, T. A., Minella, M., Maurino, V., Minero, C., Sarakha, M., Brigante, M., & Vione, D. (2014). Assessing the photochemical transformation pathways of acetaminophen relevant to surface waters: Transformation kinetics, intermediates, and modelling. *Water research*, 53, 235-248.
- Dell'Arciprete, M. L., Santos-Juanes, L., Arques, A., Vercher, R. F., Amat, A. M., Furlong, J. P. & Gonzalez, M. C. (2010). Reactivity of neonicotinoid pesticides with singlet oxygen. *Catalysis Today*, 151(1), 137-142
- Deneer, J.W., Beltman, W.H.J., Adriaanse, P.I., (2010). Transformation reactions in TOXSWA (No. 2074), Alterra Report. Alterra wageningenur, Wageningen.
- Dinno, A. (2016). dunn.test: Dunn's Test of Multiple Comparisons Using Rank Sums. R package version 1.3.2. <http://CRAN.R-project.org/package=dunn.test> European Commission (2008).
- Directive 2000/60/CE (2000). Directive du Parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, *Journal officiel* noL327 du 22/12/2000, 1-73.
- Dodd, M. C., Buffle, M. O., & von Gunten, U. (2006). Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, 40 (6), 1969-1977.
- Dodson, L. G., Vogt, R. A., Marks, J., Reichardt, C., & Crespo-Hernández, C. E. (2011). Photophysical and photochemical properties of the pharmaceutical compound salbutamol in aqueous solutions. *Chemosphere*, 83 (11), 1513-1523.

- Donner, E., Kosjek, T., Qualmann, S., Kusk, K. O., Heath, E., Revitt, D. M., & Andersen, H. R. (2013). Ecotoxicity of carbamazepine and its UV photolysis transformation products. *Science of the Total Environment*, 443, 870-876.
- Drogui P., J.F. Blais and G. Mercier. (2007). Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patent Eng.*, 1, 257-272.
- Dureja P., Walia S., Sharma K.K. (1991). Photolysis of isoproturon in aqueous solution. *Toxicological and Environmental Chemistry* 34:65-71.
- ECHIBIOTEB project. Bienvenue sur le site du projet ECHIBIOTEB, [Online]. Available : echibioteb.irstea.fr [Accessed 04 december 2015] (2015).
- Elovitz, M.S., von Gunten, U., (1999). Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The Redox concept. *Ozone Sci. Eng.* 21, 239-260.
- Evgenidou E., Fytianos K. (2002) Photodegradation of triazine herbicides in aqueous solutions and natural waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50:6423-6427.
- EU (1998). Official Journal of the European Community, L330, Directive 98/83/EG.
- European Commission (2008). Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council (2008).
- European Commission (2013). Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy Text with EEA relevance (2013).
- European Commission (2015). Commission Implementing Decision (EU) 2015/495/EC of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council (notified under document C (2015)) 1756. 3 p.
- Eymery F., Choubert J.M., Lepot B., Gasperi J., Lachenal J., Coquery M. (2011). Guide technique: Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel. Première version. Irstea/Cemagref, 85 p.
- Falås, P., Andersen, H.R., Ledin, A., la Cour Jansen, J. (2012). Occurrence and reduction of pharmaceuticals in the water phase at Swedish wastewater treatment plants. *Water Science and Technology* 66, 783-791

- Fabbri, D., Minella, M., Maurino, V., Minero, C., Vione, D., (2015). Photochemical transformation of phenylurea herbicides in surface waters: A model assessment of persistence, and implications for the possible generation of hazardous intermediates. *Chemosphere* 119, 601–607.
- Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M. I. & Kümmerer, K. (2011) Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere* 85, 693-709.
- Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76(2), 122-159.
- Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts Jr, J. N. (1986). Atmospheric chemistry. Fundamentals and experimental techniques.
- Frank, R., & Klöpffer, W. (1988). Spectral solar photon irradiance in Central Europe and the adjacent North Sea. *Chemosphere*, 17 (5), 985-994.
- Frank, R., & Klöpffer, W. (1989). A convenient model and program for the assessment of abiotic degradation of chemicals in natural waters. *Ecotoxicology and environmental safety*, 17 (3), 323-332.
- E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental science and technology*, 36 (6), 1202-1211
- Gabet-Giraud, V., Miège, C., Choubert, J.M., Martin-Ruel, S.M. & Coquery, M. (2010). Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment* 408, 4257-4269
- Galichet, F., Mailhot, G., Bonnemoy, F., Bohatier, J., & Bolte, M. (2002). Iron (III) photo-induced degradation of isoproturon: correlation between degradation and toxicity. *Pest management science*, 58 (7), 707-712.
- Garcia-Ac, A., Broséus, R., Vincent, S., Barbeau, B., Prévost, M., & Sauvé, S. (2010). Oxidation kinetics of cyclophosphamide and methotrexate by ozone in drinking water. *Chemosphere*, 79 (11), 1056-1063.
- Gerrity, D., Gamage, S., Jones, D., Korshin, G. V., Lee, Y., Pisarenko, A., Trenholm, R.A., Von Gunten, U., Wert, E.C., & Snyder, S. A. (2012). Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation. *Water research*, 46 (19), 6257-6272.
- Gies, P., Roy, C., & Udelhofen, P. (2004). Solar and ultraviolet radiation. In *Prevention of Skin Cancer* (pp. 21-54). Springer Netherlands.
- Goguillon L. Vous avez dit « saison » ? [en ligne]. Disponible sur : http://www.louisg.net/E_saisons.htm . (consulté le 15/03/2014).
- Gottschalk, C., Libra, J. A., & Saupe, A. (2009). Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications.

- Gonzalez-Rey, M., Tapie, N., Le Menach, K., Dévier, M. H., Budzinski, H., & Bebianno, M. J. (2015). Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems. *Marine pollution bulletin*, 96 (1), 384-400.
- Guerard, J. J., Miller, P. L., Trouts, T. D., & Chin, Y. P. (2009). The role of fulvic acid composition in the photosensitized degradation of aquatic contaminants. *Aquatic Sciences*, 71(2), 160-169.
- Gujer, W. (2008). *Systems Analysis for Water Technology*. 464 p.
- Haag, W. R., & Hoigne, J. (1986). Singlet oxygen in surface waters. 3. Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters. *Environmental science & technology*, 20 (4), 341-348.
- Hammami, S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).
- Hammes, F., Salhi, E., Köster, O., Kaiser, H. P., Egli, T., & Von Gunten, U. (2006). Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water. *Water Research*, 40(12), 2275-2286.
- Hashimoto S., Bessho H., Hara A., Nakamura M., Iguchi T., Fujita K. (2000) Elevated serum vitellogenin levels and gonadal abnormalities in wild male flounder (*Pleuronectes yokohamae*) from Tokyo Bay, Japan. *Marine Environmental Research* 49,37-53.
- Heberer, T. (2002). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology* 266, 175-189.
- Herrmann, H. (2007). On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O⁻/OH, SO_x⁻ and Cl in aqueous solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(30), 3935-3964.
- Hey, G., Vega, S. R., Fick, J., Tysklind, M., Ledin, A., la Cour Jansen, J., & Andersen, H. R. (2014). Removal of pharmaceuticals in WWTP effluents by ozone and hydrogen peroxide. *Water SA*, 40(1), 165-174.
- Hickel B., (2000). La radiolyse de l'eau. *CLEFS CEA* 43, 23-25.
- Hignite C., Azarnoff D.L. (1977) Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences* 20, 337-341.
- Høiby L., Clauson-Kaas J., Wenzel H., Larsen HF., Jacobsen B.N., Dalgaard O. (2008). Sustainability assessment of advanced waste-water treatment technologies. *Water Sci Technol* 58(5):963-968.
- Hoigne, H. and Bader H., (1983). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I. Non-dissociating organic compounds and II. Dissociating organic compounds. *Water Research*. 17 (2): p. 185-194.

- Hoigné J., (1990). Formulation and calibration of environmental reaction kinetics: oxidations by aqueous photooxidants as an example. In: Stumm W, editor. Aquatic chemical kinetics. NY: Wiley. p. 43–70.
- Hollender, J., Zimmermann, S. G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C. S., Ort, C., Singer, H., Von Gunten, U., & Siegrist, H. (2009). Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. *Environmental science & technology*, 43 (20), 7862-7869.
- Horvath H. (1993) Atmospheric light absorption - A review. *Atmospheric Environment - Part A General Topics* 27 A:293-317.
- Hsu, Y. C., Chen, T. Y., Chen, J. H., & Lay, C. W. (2002). Ozone transfer into water in a gas-inducing reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(1), 120-127.
- Huang, J., & Mabury, S. A. (2000). A new method for measuring carbonate radical reactivity toward pesticides. *Environmental toxicology and chemistry*, 19(6), 1501-1507.
- Huber, M. M., Canonica, S., Park, G. Y., & Von Gunten, U. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology*, 37 (5), 1016-1024.
- Hübner, U., Keller, S., & Jekel, M. (2013). Evaluation of the prediction of trace organic compound removal during ozonation of secondary effluents using tracer substances and second order rate kinetics. *Water research*, 47 (17), 6467-6474.
- Huerta, B., Jakimska, A., Gros, M., Rodríguez-Mozaz, S., & Barceló, D. (2013). Analysis of multi-class pharmaceuticals in fish tissues by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1288, 63-72.
- Imfeld G., Braeckevelt M., Kusch P., Richnow H.H. (2009) Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. *Chemosphere* 74, 349-362.
- Ishii, S. K., & Boyer, T. H. (2012). Behavior of reoccurring PARAFAC components in fluorescent dissolved organic matter in natural and engineered systems: a critical review. *Environmental science & technology*, 46 (4), 2006-2017.
- Jasper, J.T., Sedlak, David L., (2013). Phototransformation of Wastewater-Derived Trace Organic Contaminants in Open-Water Unit Process Treatment Wetlands. *Environ. Sci. Technol.* 47, 10781–10790.
- Jelić, A., Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A., & Barceló, D. (2012). Occurrence and elimination of pharmaceuticals during conventional wastewater treatment. In *Emerging and priority pollutants in rivers* (pp. 1-23). Springer Berlin Heidelberg.
- Ji, Y., Zeng, C., Ferronato, C., Chovelon, J. M. & Yang, X. (2012). Nitrate-induced photodegradation of atenolol in aqueous solution: Kinetics, toxicity and degradation pathways. *Chemosphere* 88, 644-649.

- John Wiley & Sons. Gottschalk, C., Libra, J. A., & Saupe, A. (2009). *Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications*. John Wiley & Sons.
- Jones, O.A., Lester, J.N., Voulvoulis, N. (2005). Pharmaceuticals: A threat to drinking water? *Trends in Biotechnology* 23, 163-167
- Jongman, R.H.G., ter Braak, C.J.F., Van Tongeren, O.F.R. (Eds.), (1995). *Data Analysis in Community and Landscape Ecology*. Cambridge University, Melbourne. Kolpin,
- Kadlec, R. H., & Wallace, S. (2008). *Treatment wetlands*. CRC press.
- Kadlec, R. H. (2003). Effects of pollutant speciation in treatment wetlands design. *Ecological Engineering*, 20(1), 1-16.
- Keen, O. S., & Linden, K. G. (2013). Degradation of antibiotic activity during UV/H₂O₂ advanced oxidation and photolysis in wastewater effluent. *Environmental science & technology*, 47 (22), 13020-13030.
- Kimura K, Amy G, Drewes JE, Heberer T, Kim T, Watanabe Y. (2009) Rejection of organic micropollutants (disinfections by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *J Membr Sci*. 2003, 227:113–121.
- Kirk, J. T. O. (1994). "Optics of UVB radiation in natural waters." *Ergebnisse der Limnologie (Archiv für Hydrobiologie. Beihefte)* 43.1: 16.
- Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., de Alda, M. L., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., & Barceló, D. (2013). Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Science of the Total Environment*, 458, 466-476.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental science and technology*, 36 (6), 1202-1211
- Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E., & Schmidt, R. (2004). *Chemical actinometry (IUPAC technical report)*. *Pure and Applied Chemistry*, 76 (12), 2105-2146.
- Kunkel U., & Radke M. (2012). Fate of pharmaceuticals in rivers: Deriving a benchmark dataset at favorable attenuation conditions. *Water Research* 46:5551-5565. DOI: 10.1016/j.watres.2012.07.033.
- Lackey, L. W., Mines, R. O., & McCreanor, P. T. (2006). Ozonation of acid yellow 17 dye in a semi-batch bubble column. *Journal of hazardous materials*, 138 (2), 357-362.
- Lam, M. W., Tantuco, K. & Mabury, S. A. (2003). PhotoFate: A New Approach in Accounting for the Contribution of Indirect Photolysis of Pesticides and Pharmaceuticals in Surface Waters. *Environmental Science & Technology* 37, 899-907, doi:10.1021/es025902+.

- Lam, M. W., & Mabury, S. A. (2005). Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters. *Aquatic Sciences*, 67(2), 177-188.
- Langlais, B., Am Water Works Res, F., Reckhow, D. A., & Brink, D. R. (1991). *Ozone in water treatment: application and engineering*. CRC press.
- Lapen D.R., Topp E., Metcalfe C.D., Li H., Edwards M., Gottschall N., Bolton P., Curnoe W., Payne M., Beck A. (2008) Pharmaceutical and personal care products in tile drainage following land application of municipal biosolids. *Science of the Total Environment* 399, 50-65.
- Laurion I., Ventura M., Catalan J., Psenner R., Sommaruga R. (2000) Attenuation of ultraviolet radiation in mountain lakes: Factors controlling the among- and within-lake variability. *Limnology and Oceanography* 45:1274-1288.
- Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Bogeat, A. E., Salhi, E., Gamage, S., Trenholm, R.A., Wert, E.C., Snyder, S.A. & Von Gunten, U. (2013). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: use of kinetic and water specific information. *Environmental science & technology*, 47(11), 5872-5881.
- Lee, Y., Kovalova, L., McArdeell, C. S., & von Gunten, U. (2014). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. *Water research*, 64, 134-148.
- Legendre, P., & Legendre, L., (2012). *Numerical ecology*, 3rd English edition. Elsevier Science BV, Amsterdam.
- Lekkerkerker-Teunissen K., Benotti M.J., Snyder S.A., van Dijk H.C. (2012) Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment. *Separation and Purification Technology* 96:33-43.
- Lin, S.H. and Yeh, K.L., (1993). Looking to treat wastewater? Try ozone, *Chem. Eng.*, May, 112–116.
- Lin A.Y.C., Reinhard M. (2005) Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24:1303-1309.
- Linden K.G., & Darby J.L. (1998) Ultraviolet disinfection of marginal effluents: Determining ultraviolet absorbance and subsequent estimation of ultraviolet intensity. *Water Environment Research* 70:214-223.
- Lishman, L., Smyth, S. A., Sarafin, K., Kleywegt, S., Toito, J., Peart, T., & Seto, P. (2006). Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Science of the Total Environment*, 367(2), 544-558.
- Low, G. K., McEvoy, S. R., & Matthews, R. W. (1991). Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environmental science & technology*, 25(3), 460-467.

- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S. & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473, 619-641.
- Mabury, S. A. & Crosby, D. G. (1996). Pesticide reactivity toward hydroxyl and its relationship to field persistence. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44, 1920-1924.
- Madronich, S., & Flocke, S. (1999). The role of solar radiation in atmospheric chemistry. In *Environmental photochemistry*. Springer Berlin Heidelberg pp. 1-26.
- Mamy, L., Patureau, D., Barriuso, E., Bedos, C., Bessac, F., Louchart, X., Martin-Laurent, F., Miège, C. & Benoit, P. (2015). Prediction of the fate of organic compounds in the environment from their molecular properties: a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 45(12), 1277-1377.
- Mandel, P. (2007): Modelling of Micropollutant Removal by Ozonation and Chlorination in Potable Water Treatment. In: TECNEAU FP 6.
- Mandel, P. (2010). Modelling Ozonation Processes for Disinfection By-Product Control in Potable Water Treatment: From Laboratory to Industrial Units (Doctoral dissertation, Université Rennes 1).
- Mandel, P., Roche, P., & Wolbert, D. (2014). Large-Scale Experimental Validation of a Model for the Kinetics of Ozone and Hydroxyl Radicals with Natural Organic Matter. *Ozone: Science & Engineering*, 36(1), 73-85.
- Marce, M., Domenjoud, B., Esplugas, S., & Baig, S. (2016). Ozonation treatment of urban primary and biotreated wastewaters: Impacts and modeling. *Chemical Engineering Journal*, 283, 768-777.
- Margot, J., Magnet, A., Thonney, D., Chèvre, N., Alencastro, D., Felipe, L., & Rossi, L. (2011). Traitement des micropolluants dans les eaux usées-Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne) (No. EPFL-REPORT-163236). Ville de Lausanne.
- Marguery, M. C., Chouini-Lalanne, N., Ader, J. C., & Paillous, N. (1998). Comparison of the DNA damage photoinduced by fenofibrate and ketoprofen, two phototoxic drugs of parent structure. *Photochemistry and photobiology*, 68 (5), 679-684.
- Mariñas B. J., Liang S., Aieta E. M., (1993). Modeling Hydrodynamics and Ozone Residual Distribution in a Pilot-Scale Ozone Bubble-Diffuser Contactor. *Journal of the American Water Works Association*, Vol. 85, pp. 90-99.
- Márquez, G., Rodríguez, E. M., Beltrán, F. J., & Álvarez, P. M. (2013). Determination of rate constants for ozonation of ofloxacin in aqueous solution. *Ozone: Science & Engineering*, 35 (3), 186-195.

- Martin Ruel, S., Esperanza, M., Choubert, J.M., Valor, I., Budzinski, H., & Coquery, M. (2010). On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants. *Water Science and Technology* 62, 2970-2978
- Martin Ruel, S., Choubert, J.M., Esperanza, M., Miege, C., Madrigal, P. N., Budzinski, H., Le Menach, K., Lazarova, V. & Coquery, M. (2011). On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. *Water Science and Technology* 63 (11): 2486-2497.
- Mathon, B., Coquery, M., Miege, C., Vandycke, A., & Choubert, J. M. (2016a). Effects of depth water and seasonality on the photodegradation of micropollutants in sewage polishing treatment: experimental and numerical approach. In prep.
- Mathon, B., Choubert, J.-M., Miège, C., Coquery, M. (2016b). A review of the photodegradability and transformation products of 13 pharmaceuticals and pesticides relevant to sewage polishing treatment. *Science of the Total Environment* 551-552, 712-724.
- Mathon, B., Coquery, M., Liu, Z., Penru, Y., Guillon, A., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.-M. (2016c). Ozonation of 47 micropollutants in the context of tertiary treatment: kinetics rates constants and model prediction. In prep
- McMurray, T. A., Dunlop, P. S. M., & Byrne, J. A. (2006). The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182 (1), 43-51.
- Meite L., Szabo R., Mazellier P., De Laat J. (2010) Kinetics of phototransformation of emerging contaminants in aqueous solution. *Cinétique de phototransformation de polluants organiques émergents en solution aqueuse diluée* 23:31-39.
- Merz, J. H., & Waters, W. A. (1949). 511. The oxidation of aromatic compounds by means of the free hydroxyl radical. *Journal of the Chemical Society*, 2427-2433.
- Meunier, L., Canonica, S., von Gunten, U. (2006). Implications of sequential use of UV and ozone for drinking water quality. *Water Research.*, 1864-1876.
- Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C. S., Manaia, C. M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., & Fatta-Kassinos, D. (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review. *Water Research*, 47(3), 957-995.
- Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M. (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants—conception of a database and first results. *Environmental Pollution*, 157 (5), 1721-1726

- Minella, M., Rogora, M., Vione, D., Maurino, V., Minero, C., (2011). A model approach to assess the long-term trends of indirect photochemistry in lake water. The case of Lake Maggiore (NW Italy). *Sci. Total Environ.* 409, 3463–3471.
- Minella, M., De Laurentiis, E., Buhvestova, O., Haldna, M., Kangur, K., Maurino, V., Minero, C., Vione, D., (2013). Modelling lake-water photochemistry: Three-decade assessment of the steady-state concentration of photoreactive transients (OH, and 3CDOM*) in the surface water of polymictic Lake Peipsi (Estonia/Russia). *Chemosphere* 90, 2589–2596.
- Moan, J. (2001). 7 Visible Light and UV Radiation. *Radiation*, 69 p.
- Moore, M. M., & Chen, T. (2006). Mutagenicity of bromate: implications for cancer risk assessment. *Toxicology*, 221(2), 190-196.
- Morris, J.C. (1988). The aqueous solubility of ozone -A review, *Ozone News* 1: 14-16
- Morris, D. P., Zagarese, H., Williamson, C. E., Balseiro, E. G., Hargreaves, B. R., Modenutti, B., & Queimalinos, C. (1995). The attenuation of solar UV radiation in lakes and the role of dissolved organic carbon. *Limnology and Oceanography*, 40(8), 1381-1391.
- Munter, R., Preis, S., Kamenev, S., & Siirde, E. (1993). Methodology of ozone introduction into water and wastewater treatment. 149-165.
- Navarro, S., Vela, N., José Giménez, M. & Navarro, G. (2004). Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. *Science of the Total Environment* 329, 87-97.
- Orta de Velasquez, M. T., Servant, F., Martin, N., & Laplanche, A. (1994). Effet de la matrice de l'eau sur l'élimination des micropolluants organiques par ozonation. Partie 1. Consommation spécifique de l'ozone dans un réacteur. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 7 (2), 169-182.
- Pal, R., Chakrabarti, K., Chakraborty, A., & Chowdhury, A. (2006). Degradation and effects of pesticides on soil microbiological parameters-A review. *Int. J. Agric. Res*, 1, 240-258.
- Palmer, P. M., Wilson, L. R., O'Keefe, P., Sheridan, R., King, T., & Chen, C. Y. (2008). Sources of pharmaceutical pollution in the New York City Watershed. *Science of the total environment*, 394(1), 90-102.
- Panizza M. and G. Cerisola. (2004). Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5470-5475.
- Penru Y., Miège C., Roussel-Galle A., Dherret L., Guillon A., Esperanza M., Martin Ruel S., Coquery M., Choubert J.M. (2015). Optimisation of full-scale ozonation tertiary treatment for micropollutants removal. IWA World water congress and exhibition, 21-26 September 2014, Lisbon (Portugal), 6 p.

- Peuravuori J., Pihlaja K. (2009) Phototransformations of selected pharmaceuticals under low-energy UVA-vis and powerful UVB-UVA irradiations in aqueous solutions-the role of natural dissolved organic chromophoric material. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 394:1621-1636.
- Piram A., Salvador A., Verne C., Herbreteau B., Faure R. (2008) Photolysis of β -blockers in environmental waters. *Chemosphere* 73:1265-1271.
- Poiger, T., Buser, H.R., Müller, M.D. (2001). Photodegradation of the pharmaceutical drug diclofenac in a lake: Pathway, field measurements, and mathematical modeling. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20, 256-263.
- Popova, D., Anachkov, M., Rakovsky, S., Popov, T., Iliev, V., & Eliyas, A. (2013). decomposition of dimethoate and dichlorvos in aqueous solutions by ozonation. *oxidation communications*, 36 (2), 553-562.
- Prados-Joya, G., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., & Ferro-Garcia, M. (2011). Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation. *Water research*, 45 (1), 393-403.
- Qiu, Y. (1999). Kinetic and mass transfer studies of the reactions between dichlorophenols and ozone in liquid-liquid and gas-liquid systems.
- R Core Team (2015). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>.
- Rakness K.L. (2005). Ozone in drinking water treatment. American water works association, Denver.
- Rivas, F. J., Beltrán, F. J., & Encinas, A. (2012). Removal of emergent contaminants: integration of ozone and photocatalysis. *Journal of environmental management*, 100, 10-15.
- Real, F. J., Benitez, F. J., Acero, J. L., Roldan, G., & Casas, F. (2012). Elimination of the emerging contaminants amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate, and 2-phenoxyethanol in ultrapure water and secondary effluents by photolytic and radicalary pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(50), 16209-16215.
- Real, F. J., Benitez, J. F., Acero, J. L., & Casas, F. (2015). Comparison between chlorination and ozonation treatments for the elimination of the emerging contaminants amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate and 2-phenoxyethanol in surface waters and secondary effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90 (8), 1400-1407.
- Redlich, D., Shahin, N., Ekici, P., Friess, A., & Parlar, H. (2007). Kinetical study of the photoinduced degradation of imidacloprid in aquatic media. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 35 (5), 452-458.
- Rodríguez, A., Rosal, R., Perdigón-Melón, J. A., Mezcua, M., Agüera, A., Hernando, M. D., Leton P., Fernandez-Alba A.R. & García-Calvo, E. (2008). Ozone-based technologies in water and wastewater treatment.

- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. J., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, 44 (2), 578-588.
- Roth, John A., and Daniel E. Sullivan. (1983). "Kinetics of ozone decomposition in water.": 37-49.
- Rothmund, V., & Burgstaller, A. (1913). Velocity of Decomposition of Ozone in Aqueous Solution. *Monatsheft*, 34, 665-692.
- Roustan, M., Duguet, J., & Malevialle D., (1977). Mass balance analysis of ozone in conventionnal bubble contactors». *Ozone Sci. Eng*, 9 (3), 289.
- Salgado, R., Pereira, V. J., Carvalho, G., Soeiro, R., Gaffney, V., Almeida, C., Vale Cardoso, V., Ferreira, E., Benoliel, M.J., Ternes, T.A., Oehmen, A., Reis, M.A.M., Noronha, J.P. (2013). Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater. *Journal of hazardous materials*, 244, 516-527.
- Schuehmacher, J., Blin, E., Jordi, J., Paoletti, E. (2013). Zone Libellule© du SIVOM La Palus (34) : Evaluation des capacités épuratrices et étude de l'évolution de la biodiversité du site. Rapport d'étude sept. 2009 – sept. 2012, 273 p.
- Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M. & Imboden D.M. (2005). *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons.
- Shankar M.V., Néliou S., Kerhoas L., Einhorn J. (2008). Natural sunlight NO₃- / NO₂- induced photo-degradation of phenylurea herbicides in water. *Chemosphere* 71:1461-1468.
- Shapiro, S. S., & Wilk, M. B. (1965). « An analysis of variance test for normality (complete samples) », *Biometrika*, vol. 52, no 3-4, p. 591–611.
- Shemer, H., Kunukcu, Y. K., & Linden, K. G. (2006). Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*, 63(2), 269-276.
- Snyder, S.A., Wert, E.C., Rexing, D.J., Zegers, R.E., Drury, D.D. (2006). Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater. *Ozone: Science and Engineering* 28 (6), 445–460.
- Sonntag, C., & Von Gunten, U. (2012). *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment: From basic principles to applications*. IWA publishing.
- Spongberg, A. L. & Witter, J. D. (2008). Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio. *Science of the Total Environment* 397, 148-157.
- Staelin, J. and J. Hoigné, (1982). Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 16 (10): p. 676-681.

- Staehelin, J. and Hoigné, J. (1983). Reaktionsmechanismus und kinetik des ozonzerfalls in wasser in gegenwart organischer stoffe. *Vom Wasser*, 61, 337 – 348.
- Staehelin, J., & Hoigne, J. (1985). Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science & Technology*, 19 (12), 1206-1213.
- Sulzberger, B., Canonica, S., Egli, T., Giger, W., Klausen, J., & von Gunten, U. (1997). Oxidative transformations of contaminants in natural and in technical systems. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 51 (12), 900-907.
- Sur, B., De Laurentiis, E., Minella, M., Maurino, V., Minero, C., Vione, D., (2012). Photochemical transformation of anionic 2-nitro-4-chlorophenol in surface waters: Laboratory and model assessment of the degradation kinetics, and comparison with field data. *Sci. Total Environ.* 426, 296–303.
- Susarla S., Medina V.F., McCutcheon S.C. (2002) Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination. *Ecological Engineering* 18, 647-658.
- Suty, H., De Traversay, C., & Cost, M. (2004). Applications of advanced oxidation processes: present and future. *Water Science and Technology*, 49(4), 227-233.
- Szpyrkowicz L., S.N. Kaul et R.N. Neti. (2005). Tannery wastewater treatment by electrooxidation coupled with a biological process. *J. Appl. Electrochem.*, 35 (4), 381-390.
- Tamtam F., Mercier F., Le Bot B., Eurin J., Tuc Dinh Q., Clément M., Chevreuil M. (2008) Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Science of the Total Environment* 393, 84-95.
- Ter Braak, C. J. F. (1986) Canonical Correspondence Analysis: a new eigenvector technique for multivariate direct gradient analysis. *Ecology*, 67, 1167-1179.
- Ternes, T. A. (2001). Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 20, 419-434.
- Ternes, T., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kapmann, M., Teiser, B. (2003). Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media, and musk fragrances form waste-water? *Water Research*, v 37, p 1976-1982
- Ternes, T., Janex-Habibi, T., Knaker, N., Kreuzinger, N., Siegrist, H. (2004). Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse (POSEIDON project), 61 p.
- Togola, A., Budzinski, H. (2008). Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A* 1177, 150-158

- Tootchi, L., Seth, R., Tabe, S., & Yang, P. (2013). Transformation products of pharmaceutically active compounds during drinking water ozonation. *Water Science and Technology: Water Supply*, 13(6), 1576-1582.
- Uslu, M., Seth, R., Jasim, S., Tabe, S., & Biswas, N. (2015). Reaction Kinetics of Ozone with Selected Pharmaceuticals and Their Removal Potential from a Secondary Treated Municipal Wastewater Effluent in the Great Lakes Basin. *Ozone: Science & Engineering*, 37 (1), 36-44.
- Vanderford, B. J., Rosario-Ortiz, F. L., & Snyder, S. A. (2007). Analysis of p-chlorobenzoic acid in water by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1164(1), 219-223.
- Vasseur C., Mostajir B., Nozais C., Denis M., Fouilland A.R., Klein B., Demers S. (2003) Effects of bio-optical factors on the attenuation of ultraviolet and photosynthetically available radiation in the North Water Polynya, northern Baffin Bay: ecological implications. *Marine Ecology Progress Series* 252:1-13.
- Venables, W. N. & Ripley, B. D. (2002). *Modern Applied Statistics with S*. Fourth Edition. Springer, New York. ISBN 0-387-95457-0
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M. & Barceló, D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology* 389, 416-428.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review. *Science of the total environment*, 429, 123-155.
- Vieno, N. M., Tuhkanen, T. & Kronberg, L. (2006). Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A* 1134, 101-111.
- Vione, D., Feitosa-Felizzola, J., Minero, C., & Chiron, S. (2009a). Phototransformation of selected human-used macrolides in surface water: Kinetics, model predictions and degradation pathways. *Water Research*, 43 (7), 1959-1967.
- Vione, D., Maurino, V., Minero, C., Carlotti, M.E., Chiron, S., Barbati, S., (2009b). Modelling the occurrence and reactivity of the carbonate radical in surface freshwater. *Comptes Rendus Chim.* 12, 865–871.
- Vione, D., Das, R., Rubertelli, F., Maurino, V., Minero, C., Barbati, S., & Chiron, S. (2010). Modelling the occurrence and reactivity of hydroxyl radicals in surface waters: implications for the fate of selected pesticides. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 90(3-6), 260-275.
- Von Gunten, U., (2003a) Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*. 37 (7): p. 1443-1467.
- Von Gunten, U. (2003b) Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research*, 37, 1469–1487.

- Von Sonntag, C., & Von Gunten, U. (2012). Chemistry of ozone in water and wastewater treatment: From basic principles to applications. Water Intelligence.
- Vymazal, J. (2005). Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment. *Ecological Engineering*, 25 (5), 478-490.
- Wammer, K. H., Korte, A. R., Lundeen, R. A., Sundberg, J. E., McNeill, K., & Arnold, W. A. (2013). Direct photochemistry of three fluoroquinolone antibacterials: norfloxacin, ofloxacin, and enrofloxacin. *Water research*, 47 (1), 439-448.
- Wang, R. (1995). Etude de l'hydrodynamique et du transfert de l'ozone dans une colonne à bulles en ascension libre (Doctoral dissertation).
- Wang, X., Gao, N., Feng, D., Deng, Y., Zhou, C. (2014). Kinetics study of imidacloprid degradation by ozonation. *Journal of Central South University*, 45 (10), 3712-3721.
- Wert, E. C., Rosario-Ortiz, F. L., & Snyder, S. A. (2009). Effect of ozone exposure on the oxidation of trace organic contaminants in wastewater. *Water Research*, 43 (4), 1005-1014.
- Wenzel, H., Larsen, H., Clauson-Kaas, J., Hoibye, L., & Jacobsen, B. (2008). Weighing environmental advantages and disadvantages of advanced wastewater treatment of micro-pollutants using environmental life cycle assessment. *Water Research* 57, 27-32.
- West C.E., Rowland S.J. (2012) Aqueous phototransformation of diazepam and related human metabolites under simulated sunlight. *Environmental Science and Technology* 46:4749-4756.
- Wols, B. A., Harmsen, D. J. H., Beerendonk, E. F., & Hofman-Caris, C. H. M. (2014). Predicting pharmaceutical degradation by UV (LP)/H₂O₂ processes: a kinetic model. *Chemical Engineering Journal*, 255, 334-343.
- Wu, C. & Linden, K. G. (2010). Photodegradation of selected organophosphorus pesticides: Roles of hydroxyl and carbonate radicals. *Water Research* 44, 3585-3594.
- Yang, W., Zhou, H., & Cicek, N. (2014). Treatment of organic micropollutants in water and wastewater by UV-based processes: a literature review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44 (13), 1443-1476.
- Yao, C. D., & Haag, W. R. (1991). Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants. *Water research*, 25 (7), 761-773.
- Yurteri, C., & Gurol, M. D. (1988). Ozone consumption in natural waters: effects of background organic matter, pH and carbonate species. 277-290.
- Zafiriou, O. C., Jousset-Dubien, J., Zepp, R. G., & Zika, R. G. (1984). Photochemistry of natural waters. *Environmental Science & Technology*, 18 (12), 358A-371A.

- Zeng, C., Ji, Y., Zhou, L., Zhang, Y. & Yang, X. The role of dissolved organic matters in the aquatic photodegradation of atenolol. *Journal of Hazardous Materials* 239-240, 340-347 (2012).
- Zenker, A., Cicero, M. R., Prestinaci, F., Bottoni, P., & Carere, M. (2014). Bioaccumulation and biomagnification potential of pharmaceuticals with a focus to the aquatic environment. *Journal of environmental management*, 133, 378-387.
- Zepp R.G. & Cline D.M. (1977). Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environmental Science and Technology* 11, 359-366.
- Zepp, R. G., Schlotzhauer, P. F., & Sink, R. M. (1985). Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: role of humic substances. *Environmental science & technology*, 19(1), 74-81.
- Zepp, R. G. (1987). Environmental photoprocesses involving natural organic matter. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.
- Zhang, D., Gersberg, R. M., Ng, W. J., & Tan, S. K. (2014). Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: a review. *Environmental Pollution*, 184, 620-639.
- Zheng, G., & Price, W. S. (2012). Direct hydrodynamic radius measurement on dissolved organic matter in natural waters using diffusion NMR. *Environmental science & technology*, 46(3), 1675-1680.
- Zhou, X., & Mopper, K. (1990). Determination of photochemically produced hydroxyl radicals in seawater and freshwater. *Marine chemistry*, 30, 71-88.
- Ávila, C., Bayona, J.M., Martín, I., Salas, J.J., García, J. (2015). Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse. *Ecological Engineering*, 80, 108-116.
- Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M. & Fanelli, R. (2000). Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet* 355, 1789-1790, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736\(00\)02270-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736(00)02270-4).

Annexes

Liste des annexes

- Annexe 1 : Liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau, au titre de l'article r. 212-9 du code de l'environnement
- Annexe 2 : liste des 12 micropolluants utilisés pour mesurer le taux d'épuration dans la législation suisse
- Annexe 3 : Liste des publications ayant permis de compléter la base de données dédiée aux paramètres cinétiques de photodégradation
- Annexe 4 : Pénétration du rayonnement solaire dans l'eau
- Annexe 5 : Représentation schématique d'un réacteur à chicanes en haut et d'un réacteur à colonnes à bulles en bas (Mandel, 2007)
- Annexe 6 : Liste des 31 publications de la base de données ozone
- Annexe 7 : Formules semi-développées des 63 micropolluants étudiés dans le cadre de cette thèse
- Annexe 8 : Rendements d'extraction obtenus avec 3 éluions de 5 mL au méthanol
- Annexe 9 : Limite de quantification des 63 micropolluants étudiés
- Annexe 10 : Liste des molécules deutérées disponibles, utilisées pour la quantification des micropolluants étudiées dans cette thèse
- Annexe 11 : Paramètres physico-chimique de l'eau du bassin
- Annexe 12 : Modélisation de la photodégradation
- Annexe 13 : Cinétiques de photodégradation directe (figure vide) et directe + indirecte (figure pleine) de l'ensemble des micropolluants étudiés mesurées lors de l'exposition dans le bassin à des profondeurs de 10 (■), 30 (●), and 50 cm (▲) lors de la campagne d'hiver.
- Annexe 13 : Cinétiques de photodégradation directe (figure vide) et directe + indirecte (figure pleine) de l'ensemble des micropolluants étudiés mesurées lors de l'exposition dans le bassin à des profondeurs de 10 (■), 30 (●), and 50 cm (▲) lors de la campagne d'été.
- Annexe 15 : Comparaison entre les données simulées (ligne continue) de photodégradation directe (orange) et directe + indirecte avant calage (violet) et après calage (bleu) avec les données expérimentales (rond) Durant la campagne d'hiver pour l'ensemble des micropolluants étudiés.
- Annexe 16 : Comparaison entre les données simulées (ligne continue) de photodégradation directe (orange) et directe + indirecte avant calage (violet) et après calage (bleu) avec les données expérimentales (rond) Durant la campagne d'été pour l'ensemble des micropolluants étudiés.
- Annexe 17 : Bilan sur les comparaisons des $t_{1/2}$ « laboratoire » et « terrain » entre chacun des 7 groupes par l'intermédiaire des différences sur les rangs (au-dessus) ainsi que la p-value (au-dessous) associée, les différences significatives sont surlignées en orange.
- Annexe 18 : Variables les plus influentes sur le $t_{1/2}$ « laboratoire » déterminées à partir d'un modèle de régression linéaire multiple et de la méthode dite « stepwise ». Les variables dont l'influence est significative sont représentées en orange.
- Annexe 19 : Variables les plus influentes sur le $t_{1/2}$ « terrain » déterminées à partir d'un modèle de régression linéaire multiple et de la méthode dite « stepwise ». Les variables dont l'influence est significative sont représentées en orange.
- Annexe 20 : Etudes expérimentales préliminaires aux expériences Batch1 et Batch2

Annexe 21 : Evolution de la concentration en fonction du temps pour l'ensemble des micropolluants étudiés dans Batch2 en présence d'ozonation directe (cercle blanc) et d'ozonation directe + indirecte (cercle noir).

Annexe 22 : Détermination des valeurs de kLa et kd lors de la campagne Batch2

Annexe 1 : Liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau, au titre de l'article r. 212-9 du code de l'environnement

NUMÉRO	NUMÉRO CAS (1)	NUMÉRO UE (2)	NOM DE LA SUBSTANCE prioritaire (3)	IDENTIFIÉE comme substance dangereuse prioritaire	DATE D'INSCRIPTION dans la liste des substances prioritaires par décision du Conseil et du Parlement européen
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alachlore		20 novembre 2001
(2)	120-12-7	204-371-1	Anthracène	X	20 novembre 2001 en tant que substance prioritaire 16 décembre 2008 en tant que substance dangereuse prioritaire
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazine		20 novembre 2001
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzène		20 novembre 2001
(5)	Sans objet	Sans objet	Diphényléthers bromés	X (4)	20 novembre 2001 en tant que substance prioritaire 16 décembre 2008 en tant que substance dangereuse prioritaire pour le pentabromodiphényléther (n° CAS 32534-81-9). 12 août 2013 en tant que substances prioritaires pour le tétrabromodiphényléther (n° CAS 40088-47-9), l'hexabromodiphényléther (n° CAS 36483-60-0) et l'heptabromodiphényléther (n° CAS : 68928-80-3).
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmium et ses composés	X	20 novembre 2001
(7)	85535-84-8	287-476-5	Chloroalcanes, C10-13	X	20 novembre 2001
(8)	470-90-6	207-432-0	Chlorfenvinphos		20 novembre 2001
(9)	2921-88-2	220-864-4	Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)		20 novembre 2001
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-dichloroéthane		20 novembre 2001
(11)	75-09-2	200-838-9	Dichlorométhane		20 novembre 2001
(12)	117-81-7	204-211-0	Di (2-ethylhexyle) phthalate (DEHP)	X	20 novembre 2001 en tant que substance prioritaire 12 août 2013 en tant que substance dangereuse prioritaire

(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron		20 novembre 2001
NUMÉRO	NUMÉRO CAS (1)	NUMÉRO UE (2)	NOM DE LA SUBSTANCE prioritaire (3)	IDENTIFIÉE comme substance dangereuse prioritaire	DATE D'INSCRIPTION dans la liste des substances prioritaires par décision du Conseil et du Parlement européen
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	X	20 novembre 2001 en tant que substance prioritaire 16 décembre 2008 en tant que substance dangereuse prioritaire
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranthène		20 novembre 2001
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexachlorobenzène	X	20 novembre 2001
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexachlorobutadiène	X	20 novembre 2001
(18)	608-73-1	210-168-9	Hexachlorocyclohexane	X	20 novembre 2001
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon		20 novembre 2001
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomb et ses composés		20 novembre 2001
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercure et ses composés	X	20 novembre 2001
(22)	91-20-3	202-049-5	Naphtalène		20 novembre 2001
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nickel et ses composés		20 novembre 2001
(24)	Sans objet	Sans objet	Nonylphénols	X (5)	20 novembre 2001
(25)	Sans objet	Sans objet	Octylphénols (6)		20 novembre 2001
(26)	608-93-5	210-172-0	Pentachlorobenzène	X	20 novembre 2001
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentachlorophénol		20 novembre 2001
(28)	Sans objet	Sans objet	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (7)	X	20 novembre 2001
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazine		20 novembre 2001
(30)	Sans objet	Sans objet	Composés du tributylétain	X (8)	20 novembre 2001

(31)	12002-48-1	234-413-4	Trichlorobenzène		20 novembre 2001
(32)	67-66-3	200-663-8	Trichlorométhane (chloroforme)		20 novembre 2001
NUMÉRO	NUMÉRO CAS (1)	NUMÉRO UE (2)	NOM DE LA SUBSTANCE prioritaire (3)	IDENTIFIÉE comme substance dangereuse prioritaire	DATE D'INSCRIPTION dans la liste des substances prioritaires par décision du Conseil et du Parlement européen
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluraline	X	20 novembre 2001 en tant que substance prioritaire 12 août 2013 en tant que substance dangereuse prioritaire
(34)	115-32-2	204-082-0	Dicofol	X	12 août 2013
(35)	1763-23-1	217-179-8	Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés (perfluorooctanesulfonate PFOS)	X	12 août 2013
(36)	124495-18-7	Sans objet	Quinoxyfène	X	12 août 2013
(37)	Sans objet	Sans objet	Dioxines et composés de type dioxine	X (9)	12 août 2013
(38)	74070-46-5	277-704-1	Aclonifène		12 août 2013
(39)	42576-02-3	255-894-7	Bifénox		12 août 2013
(40)	28159-98-0	248-872-3	Cybutryne		12 août 2013
(41)	52315-07-8	257-842-9	Cyperméthrine (10)		12 août 2013
(42)	62-73-7	200-547-7	Dichlorvos		12 août 2013
(43)	Sans objet	Sans objet	Hexabromocyclododécane (HBCDD)	X (11)	12 août 2013
(44)	76-44-8/1024-57-3	200-962-3/213-831-0	Heptachlore et époxyde d'heptachlore	X	12 août 2013
(45)	886-50-0	212-950-5	Terbutryne		12 août 2013

Annexe 2 : liste des 12 micropolluants utilisés pour mesurer le taux d'épuration dans la législation suisses

	Nom	Type
Substances pouvant être éliminées très facilement	Amisulpride	Principe actif pharmaceutique
	Carbamazépine	Principe actif pharmaceutique
	Citalopram	Principe actif pharmaceutique
	Clarithromycine	Principe actif pharmaceutique
	Diclofénac	Principe actif pharmaceutique
	Hydrochlorothiazide	Principe actif pharmaceutique
	Métoprolol	Principe actif pharmaceutique
	Venlafaxine	Principe actif pharmaceutique
Substances pouvant être éliminées facilement	Benzotriazole	Protection anticorrosion
	Candésartan	Principe actif pharmaceutique
	Irbésartan	Principe actif pharmaceutique
	Mécoprop	Biocides, produits phytosanitaires

Annexe 3 : Liste des publications ayant permis de compléter la base de données dédiée aux paramètres cinétiques de photodégradation

- Aguera A., Estrada L.A.P., Ferrer I., Thurman E.M., Malato S., Fernandez-Alba A.R. (2005) Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight. *Journal of Mass Spectrometry* 40:908-915.
- Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P. (2003) Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50:1319-1330.
- Andreozzi R., Marotta R., Pinto G., Pollio A. (2002) Carbamazepine in water: Persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research* 36:2869-2877.
- Andrisano V., Gotti R., Leoni A., Cavrini V. (1999) Photodegradation studies on Atenolol by liquid chromatography. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 21:851-857.
- Bartels P., von Tümpling Jr W. (2007) Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters. *Science of The Total Environment* 374:143-155.
- Benitez F.J., Real F.J., Acero J.L., Garcia C. (2006) Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters. *Journal of Hazardous Materials* 138:278-287.
- Buser H.R., Poiger T., Müller M.D. (1998) Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: Rapid photodegradation in a lake. *Environmental Science and Technology* 32:3449-3456.
- Calisto V., Domingues M.R.M., Esteves V.I. (2011a) Photodegradation of psychiatric pharmaceuticals in aquatic environments - Kinetics and photodegradation products. *Water Research* 45:6097-6106.

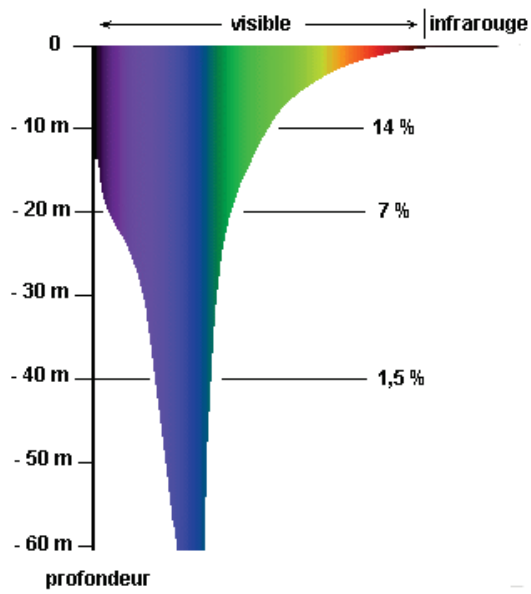
- Calisto V., Domingues M.R.M., Erny G.L., Esteves V.I. (2011b) Direct photodegradation of carbamazepine followed by micellar electrokinetic chromatography and mass spectrometry. *Water Research* 45:1095-1104.
- Canonica S., Meunier L., von Gunten U. (2008) Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research* 42:121-128.
- Carlos L., Mártire D.O., Gonzalez M.C., Gomis J., Bernabeu A., Amat A.M., Arques A. (2012) Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances. *Water Research* 46:4732-4740.
- Chen Y., Hu C., Hu X., Qu J. (2009) Indirect photodegradation of amine drugs in aqueous solution under simulated sunlight. *Environmental Science and Technology* 43:2760-2765.
- Chen Y., Li H., Wang Z.P., Li H.J., Tao T., Zuo Y.G. (2012) Photodegradation of selected beta-blockers in aqueous fulvic acid solutions: Kinetics, mechanism, and product analysis. *Water Research* 46:2965-2972.
- Chen Y., Liang Q., Zhou D., Wang Z., Tao T., Zuo Y. (2013) Photodegradation kinetics, products and mechanism of timolol under simulated sunlight. *Journal of Hazardous Materials* 252-253:220-226.
- Chiron S., Minero C., Vione D. (2006) Photodegradation processes of the antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters. *Environmental Science and Technology* 40:5977-5983.
- Chiron S., Minero C., Vione D. (2007) Photodegradation of xenobiotic compounds relevant to estuarine waters. *Annali di Chimica* 97:135-139.
- Dantas R.F., Rossiter O., Teixeira A.K.R., Simões A.S.M., da Silva V.L. (2010) Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 158:143-147.
- De la Cruz N., Dantas R.F., Giménez J., Esplugas S. (2013) Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. *Applied Catalysis B: Environmental* 130-131:249-256.
- Doll T.E., Frimmel F.H. (2003) Fate of pharmaceuticals - Photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere* 52:1757-1769.
- Donner E., Kosjek T., Qualmann S., Kusk K.O., Heath E., Revitt D.M., Ledin A., Andersen H.R. (2013) Ecotoxicity of carbamazepine and its UV photolysis transformation products. *Science of The Total Environment* 443:870-876.
- Dureja P., Walia S., Sharma K.K. (1991) Photolysis of isoproturon in aqueous solution. *Toxicological and Environmental Chemistry* 34:65-71.
- Evgenidou E., Fytianos K. (2002) Photodegradation of triazine herbicides in aqueous solutions and natural waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50:6423-6427.
- Farran A., Ruiz S. (2004) Application of solid-phase extraction and micellar electrokinetic capillary chromatography to the study of hydrolytic and photolytic degradation of phenoxy acid and phenylurea herbicides. *Journal of Chromatography A* 1024:267-274.
- Felis E., Miksch K. (2009). Removal of analgesic drugs from the aquatic environment using photochemical methods, *Water Science & Technology* 60(9):253-2259.
- Galichet F., Mailhot G., Bonnemoy F., Bohatier J., Bolte M. (2002) Iron(III) photo-induced degradation of isoproturon: Correlation between degradation and toxicity. *Pest Management Science* 58:707-712.

- Ibáñez M., Sancho J.V., Pozo Ó.J., Hernández F. (2004) Use of Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry in Environmental Analysis: Elucidation of Transformation Products of Triazine Herbicides in Water after UV Exposure. *Analytical Chemistry* 76:1328-1335.
- Ji Y., Zeng C., Ferronato C., Chovelon J.M., Yang X. (2012) Nitrate-induced photodegradation of atenolol in aqueous solution: Kinetics, toxicity and degradation pathways. *Chemosphere* 88:644-649.
- Kim I., Tanaka H. (2009) Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environment International* 35:793-802.
- Kim I., Yamashita N., Tanaka H. (2009) Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments. *Chemosphere* 77:518-525.
- Kiss A., Rapi S., Csutoras C. (2007) GC/MS studies on revealing products and reaction mechanism of photodegradation of pesticides. *Microchemical Journal* 85:13-20.
- Kunkel U., Radke M. (2012) Fate of pharmaceuticals in rivers: Deriving a benchmark dataset at favorable attenuation conditions. *Water Research* 46:5551-5565.
- Lai M.S., Jensen J.N., Weber A.S. (1995) Oxidation of simazine - ozone, ultraviolet, and combined ozone ultraviolet oxidation. *Water Environment Research* 67:340-346.
- Lam M.W., Mabury S.A. (2005) Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters. *Aquatic Sciences* 67:177-188.
- Lam M.W., Young C.J., Brain R.A., Johnson D.J., Hanson M.A., Wilson C.J., Richards S.M., Solomon K.R., Mabury S.A. (2004) Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23:1431-1440.
- Lányi K. (2003) Study of the photodegradation of urea-type herbicides by capillary gas chromatography. *Chromatographia* 57:S235-S241.
- Lekkerkerker-Teunissen K., Benotti M.J., Snyder S.A., van Dijk H.C. (2012) Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment. *Separation and Purification Technology* 96:33-43.
- Lester Y., Mamane H., Avisar D. (2012) Enhanced Removal of Micropollutants from Groundwater, Using pH Modification Coupled with Photolysis. *Water Air and Soil Pollution* 223:1639-1647.
- Lin A.Y.C., Reinhard M. (2005) Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24:1303-1309.
- Liu Q.T., Williams H.E. (2007) Kinetics and degradation products for direct photolysis of β -blockers in water. *Environmental Science and Technology* 41:803-810.
- Liu Q.T., Williams T.D., Cumming R.I., Holm G., Hetheridge M.J., Murray-Smith R. (2009) Comparative aquatic toxicity of propranolol and its photodegraded mixtures: Algae and rotifer screening. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28:2622-2631.
- Matamoros V., Duhec A., Albaigés J., Bayona J.M. (2009) Photodegradation of carbamazepine, ibuprofen, ketoprofen and 17 α -ethinylestradiol in fresh and seawater. *Water, Air, and Soil Pollution* 196:161-168.

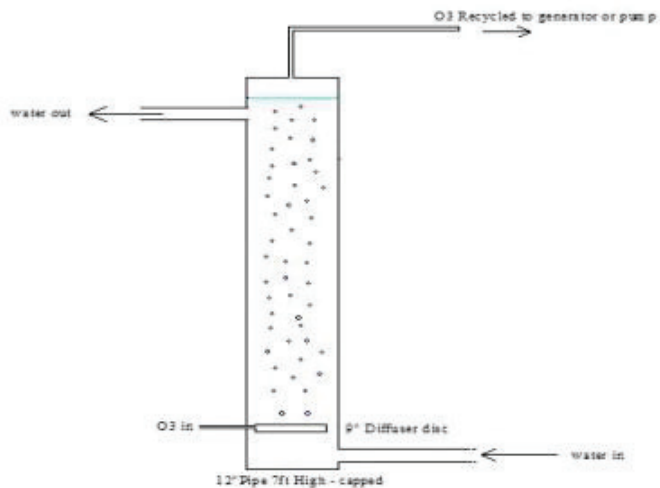
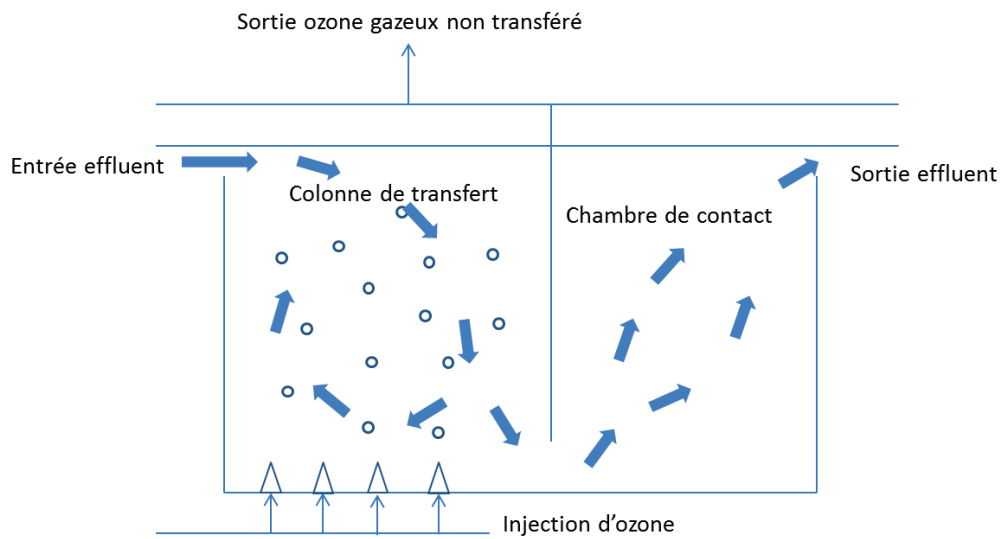
- Meite L., Szabo R., Mazellier P., De Laat J. (2010) Kinetics of phototransformation of emerging contaminants in aqueous solution. *Cinétique de phototransformation de polluants organiques émergents en solution aqueuse diluée* 23:31-39.
- Navarro S., Vela N., José Giménez M., Navarro G. (2004) Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. *Science of The Total Environment* 329:87-97.
- Okamura H. (2002) Photodegradation of the antifouling compounds Irgarol 1051 and Diuron released from a commercial antifouling paint. *Chemosphere* 48:43-50.
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A. (2011) Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination — A review. *Science of The Total Environment* 409:4141-4166.
- Othmen K., Boule P. (1999) Photochemical behaviour of dichloroanilines in water and formation of aminochlorophenoxazones. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 121:161-167.
- Packer J.L., Werner J.J., Latch D.E., McNeill K., Arnold W.A. (2003) Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibrac acid, and ibuprofen. *Aquatic Sciences* 65:342-351.
- Pereira V.J., Linden K.G., Weinberg H.S. (2007a) Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Research* 41:4413-4423.
- Pereira V.J., Weinberg H.S., Linden K.G., Singer P.C. (2007b) UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm. *Environmental Science and Technology* 41:1682-1688.
- Peuravuori J., Pihlaja K. (2009) Phototransformations of selected pharmaceuticals under low-energy UVA-vis and powerful UVB-UVA irradiations in aqueous solutions—the role of natural dissolved organic chromophoric material. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 394:1621-1636.
- Piram A., Salvador A., Verne C., Herbreteau B., Faure R. (2008) Photolysis of β -blockers in environmental waters. *Chemosphere* 73:1265-1271.
- Poiger T., Buser H.-R., Müller M.D. (2001) Photodegradation of the pharmaceutical drug diclofenac in a lake: Pathway, field measurements, and mathematical modeling. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20:256-263.
- Qin M., Yang H., Chen S., Xie H., Guan J. (2012) Photochemical characteristics of diclofenac and its photodegradation of inclusion complexes with β -cyclodextrins. *Quimica Nova* 35:559-562.
- Rivas F.J., Beltrán F.J., Encinas A. (2012) Removal of emergent contaminants: Integration of ozone and photocatalysis. *Journal of Environmental Management* 100:10-15.
- Salgado R., Pereira V.J., Carvalho G., Soeiro R., Gaffney V., Almeida C., Cardoso V.V., Ferreira E., Benoliel M.J., Ternes T.A., Oehmen A., Reis M.A.M., Noronha J.P. (2013) Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 244:516-527.
- Sanches S., Barreto Crespo M.T., Pereira V.J. (2010) Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. *Water Research* 44:1809-1818.

- Shankar M.V., Nélieu S., Kerhoas L., Einhorn J. (2007) Photo-induced degradation of diuron in aqueous solution by nitrites and nitrates: Kinetics and pathways. *Chemosphere* 66:767-774.
- Shankar M.V., Nélieu S., Kerhoas L., Einhorn J. (2008) Natural sunlight NO₃ - / NO₂ --induced photo-degradation of phenylurea herbicides in water. *Chemosphere* 71:1461-1468.
- Šojić D., Despotović V., Orčić D., Szabó E., Arany E., Armaković S., Illés E., Gajda-Schranz K., Dombi A., Alapi T., Sajben-Nagy E., Palágyi A., Vágvölgyi C., Manczinger L., Bjelica L., Abramović B. (2012) Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O₃ and UV/O₃ hybrid processes: Kinetics, degradation intermediates and toxicity. *Journal of Hydrology* 472–473:314-327.
- Tanaka F.S., Hoffer B.L., Wien R.G. (1986) Photolysis of 3-(3,4-dichlorophenyl)-1, 1-dimethylurea (diuron) in dilute aqueous-solution. *Toxicological and Environmental Chemistry* 11:261-269.
- Vione D., Feitosa-Felizzola J., Minero C., Chiron S. (2009) Phototransformation of selected human-used macrolides in surface water: Kinetics, model predictions and degradation pathways. *Water Research* 43:1959-1967.
- Vogna D., Marotta R., Napolitano A., Andreozzi R., d'Ischia M. (2004) Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Research* 38:414-422.
- Wang L., Xu H., Cooper W.J., Song W. (2012) Photochemical fate of beta-blockers in NOM enriched waters. *Science of The Total Environment* 426:289-295.
- West C.E., Rowland S.J. (2012) Aqueous phototransformation of diazepam and related human metabolites under simulated sunlight. *Environmental Science and Technology* 46:4749-4756.
- Zeng C., Ji Y., Zhou L., Zhang Y., Yang X. (2012) The role of dissolved organic matters in the aquatic photodegradation of atenolol. *Journal of Hazardous Materials* 239-240:340-347.
- Zepp R.G., Cline D.M. (1977) Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environmental Science & Technology* 11:359-366.

Annexe 4 : Pénétration du rayonnement solaire dans l'eau



Annexe 5 : Représentation schématique d'un réacteur à chicanes en haut et d'un réacteur à colonnes à bulles en bas (Mandel, 2007)

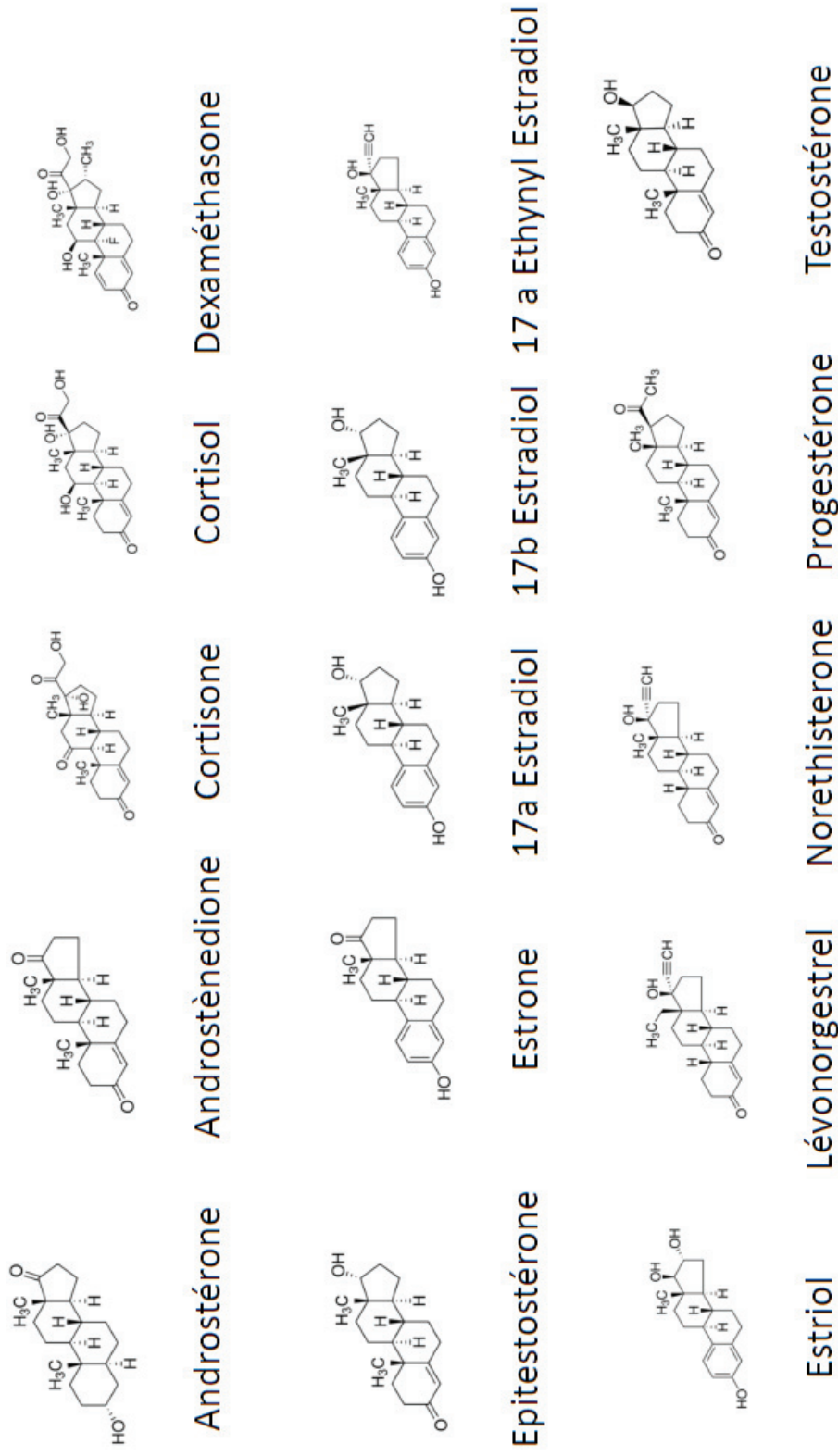


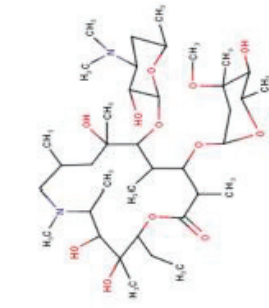
Annexe 6 : Liste des 31 publications de la base de données ozone

- Altmann, J., Ruhl, A. S., Zietzschmann, F., & Jekel, M. (2014). Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 55, 185-193. doi: 10.1016/j.watres.2014.02.025
- Antoniou, M. G., Hey, G., Rodríguez Vega, S., Spiliotopoulou, A., Fick, J., Tysklind, M., . . . Andersen, H. R. (2013). Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents. *Science of the Total Environment*, 456-457, 42-49. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.03.072
- Beltrán, F. J., García-Araya, J. F., Rivas, J., Álvarez, P. M., & Rodriguez, E. (2000). Kinetics of simazine advanced oxidation in water. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 35(4), 439-454.
- Benitez, F. J., Real, F. J., Acero, J. L., & Garcia, C. (2007). Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions. *Water Research*, 41(18), 4073-4084. doi: 10.1016/j.watres.2007.05.041
- Benner, J., Salhi, E., Ternes, T., & von Gunten, U. (2008). Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. *Water Research*, 42(12), 3003-3012. doi: 10.1016/j.watres.2008.04.002
- Chen, W. R., Wu, C., Elovitz, M. S., Linden, K. G., & Suffet, I. H. (2008). Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals. *Water Research*, 42(1-2), 137-144. doi: 10.1016/j.watres.2007.07.037
- Gerrity, D., Gamage, S., Jones, D., Korshin, G. V., Lee, Y., Pisarenko, A., . . . Snyder, S. A. (2012). Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation. *Water Research*, 46(19), 6257-6272. doi: 10.1016/j.watres.2012.08.037
- Gómez, M. J., Martínez Bueno, M. J., Agüera, A., Hernando, M. D., Fernández-Alba, A. R., & Mezcua, M. (2008). Evaluation of ozone-based treatment processes for wastewater containing microcontaminants using LC-QTRAP-MS and LC-TOF/MS. *Vol. 57* (pp. 41-48).
- Hollender, J., Zimmermann, S. G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C. S., Ort, C., . . . Siegrist, H. (2009). Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. *Environmental Science and Technology*, 43(20), 7862-7869. doi: 10.1021/es9014629
- Huber, M. M., Canonica, S., Park, G. Y., & Von Gunten, U. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science and Technology*, 37(5), 1016-1024. doi: 10.1021/es025896h
- Hübner, U., Seiwert, B., Reemtsma, T., & Jekel, M. (2013). Ozonation products of carbamazepine and their removal from secondary effluents by soil aquifer treatment - Indications from column experiments. *Water Research*, 49(1), 34-43. doi: 10.1016/j.watres.2013.11.016
- Joss, A., Baenninger, C., Foa, P., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C. S., . . . Siegrist, H. (2011). Water reuse: >90% water yield in MBR/RO through concentrate recycling and CO₂ addition as scaling control. *Water Research*, 45(18), 6141-6151. doi: 10.1016/j.watres.2011.09.011
- Justo, A., González, O., Aceña, J., Pérez, S., Barceló, D., Sans, C., & Esplugas, S. (2013). Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H₂O₂ and ozone. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 268-274. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.05.030
- Lai, M. S., Jensen, J. N., & Weber, A. S. (1995). Oxidation of simazine: Ozone, ultraviolet, and combined ozone/ultraviolet oxidation. *Water Environment Research*, 67(3), 340-346.
- Lajeunesse, A., Blais, M., Barbeau, B., Sauvé, S., & Gagnon, C. (2013). Ozone oxidation of antidepressants in wastewater -Treatment evaluation and characterization of new by-products by LC-QToFMS. *Chemistry Central Journal*, 7(1). doi: 10.1186/1752-153X-7-15
- Lester, Y., Mamane, H., Zucker, I., & Avisar, D. (2013). Treating wastewater from a pharmaceutical formulation facility by biological process and ozone. *Water Research*, 47(13), 4349-4356. doi: 10.1016/j.watres.2013.04.059

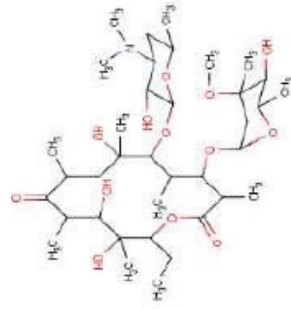
- Maldonado, M. I., Malato, S., Pérez-Estrada, L. A., Gernjak, W., Oller, I., Doménech, X., & Peral, J. (2006). Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor. *Journal of Hazardous Materials*, *138*(2), 363-369. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.058
- Mascolo, G., Lopez, A., James, H., & Fielding, M. (2001). By-products formation during degradation of isoproturon in aqueous solution. I: ozonation. *Water Research*, *35*(7), 1695-1704. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00427-9
- McDowell, D. C., Huber, M. M., Wagner, M., Von Gunten, U., & Ternes, T. A. (2005). Ozonation of carbamazepine in drinking water: Identification and kinetic study of major oxidation products. *Environmental Science and Technology*, *39*(20), 8014-8022. doi: 10.1021/es0500431
- Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N., & Takada, H. (2007). Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, *41*(19), 4373-4382. doi: 10.1016/j.watres.2007.06.038
- Quispe, C., Nachtigall, F. M., Fonseca, M. F. R., Alberici, R. M., Astudillo, L., Villaseñor, J., . . . Santos, L. S. (2011). Monitoring of β -blockers ozone degradation via electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *22*(5), 919-928. doi: 10.1590/S0103-50532011000500015
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdígón-Melón, J. A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. J., . . . Fernández-Alba, A. R. (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, *44*(2), 578-588. doi: 10.1016/j.watres.2009.07.004
- Schaar, H., Clara, M., Gans, O., & Kreuzinger, N. (2010). Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step. *Environmental Pollution*, *158*(5), 1399-1404. doi: 10.1016/j.envpol.2009.12.038
- Tay, K. S., Rahman, N. A., & Abas, M. R. B. (2011). Characterization of atenolol transformation products in ozonation by using rapid resolution high-performance liquid chromatography/quadrupole-time-of-flight mass spectrometry. *Microchemical Journal*, *99*(2), 312-326. doi: 10.1016/j.microc.2011.05.022
- Ternes, T. A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., & Teiser, B. (2003). Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research*, *37*(8), 1976-1982. doi: 10.1016/S0043-1354(02)00570-5
- Tootchi, L., Seth, R., Tabe, S., & Yang, P. (2013) Transformation products of pharmaceutically active compounds during drinking water ozonation. *Vol. 13* (pp. 1576-1582).
- Vieno, N. M., Härkki, H., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2007). Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environmental Science and Technology*, *41*(14), 5077-5084. doi: 10.1021/es062720x
- Vom Eyser, C., Börgers, A., Richard, J., Dopp, E., Janzen, N., Bester, K., & Tuerk, J. (2013). Chemical and toxicological evaluation of transformation products during advanced oxidation processes. *Water Science and Technology*, *68*(9), 1976-1983. doi: 10.2166/wst.2013.452
- Wilde, M. L., Montipó, S., & Martins, A. F. (2014). Degradation of β -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe²⁺/ozonation. *Water Research*, *48*(1), 280-295. doi: 10.1016/j.watres.2013.09.039
- Yao, C. C. D., & Haag, W. R. (1991). Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants. *Water Research*, *25*(7), 761-773.
- Yue, C., Seth, R., Tabe, S., Zhao, X., Hao, C., Yang, P., . . . Jamal, T. (2009) Evaluation of pilot-scale oxidation of several PPCPs/EDCs (pharmaceuticals and personal care products/endocrine disrupting compounds) during drinking water ozonation treatment. *Vol. 9* (pp. 577-582).

Annexe 7: Formules semi-développées des 63 micropolluants étudiés dans le cadre de cette thèse

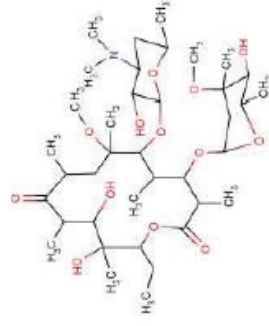




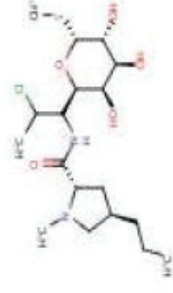
Azithromycine



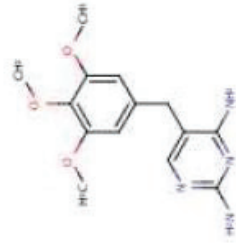
Erythromycine



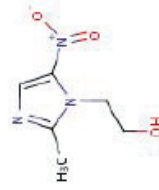
Clarithromycine



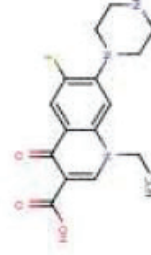
Clindamycine



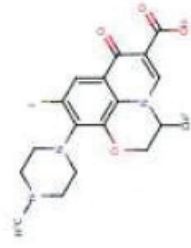
Triméthoprim



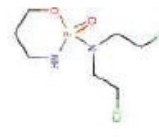
Métronidazole



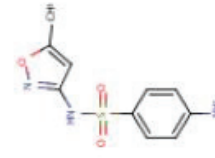
Norfloxacin



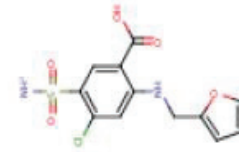
Ofloxacin



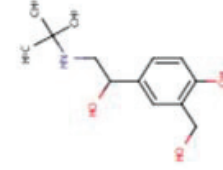
Cyclophosphamide



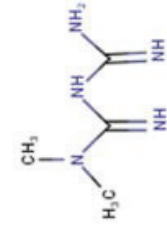
Sulfaméthoxazole



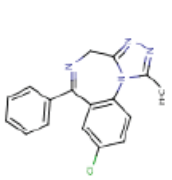
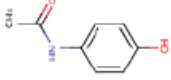
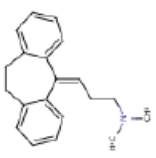
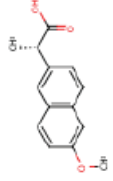
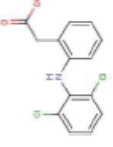
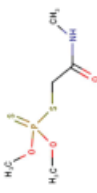
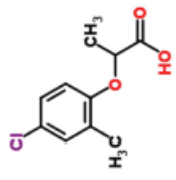
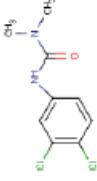
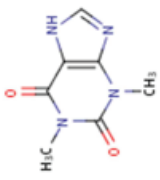
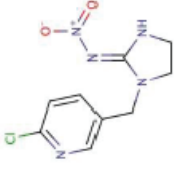
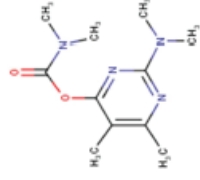
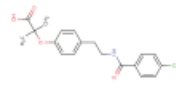
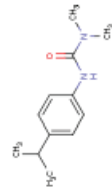
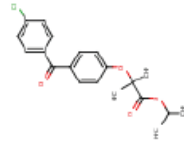
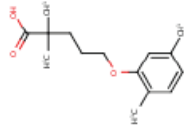
Furosémide

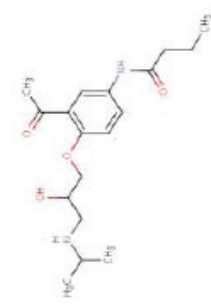


Salbutamol

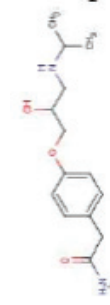


Metformin

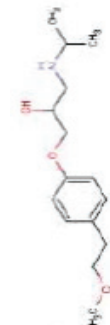
	Alprazolam		Paracétamol
	Amitriptyline		Naproxène
	Diclofénac		Diméthoate
	Mécoprop		Diuron
	Théophylline		Imidaclopride
	Pirimicarbe		Bézafibrate
	Isoproturon		Fénofibrate
			Gemfibrozil



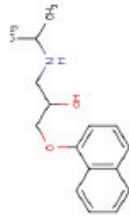
Acébutolol



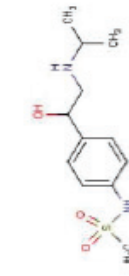
Aténolol



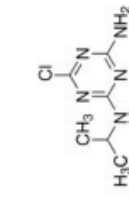
Métoprolol



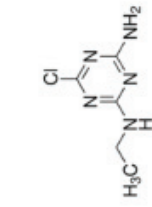
Propranolol



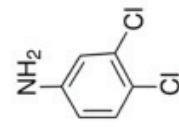
Sotalol



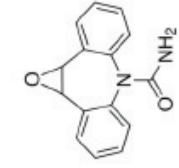
Déséthylatrazine



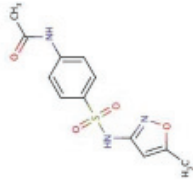
Déisopropylatrazine



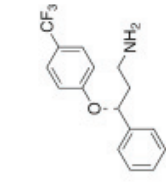
3,4-Dichloroaniline



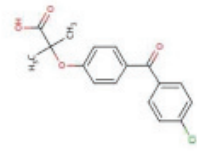
Carbamazépine-EP



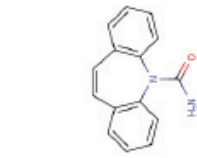
Acétyl-sulfaméthoxazole



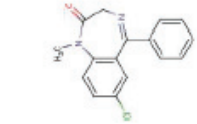
Norfluoxétine



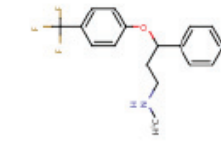
Acide fenofibrique



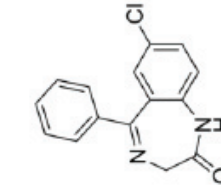
Carbamazépine



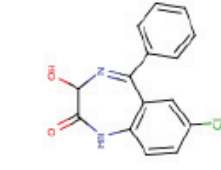
Diazépam



Fluoxétine

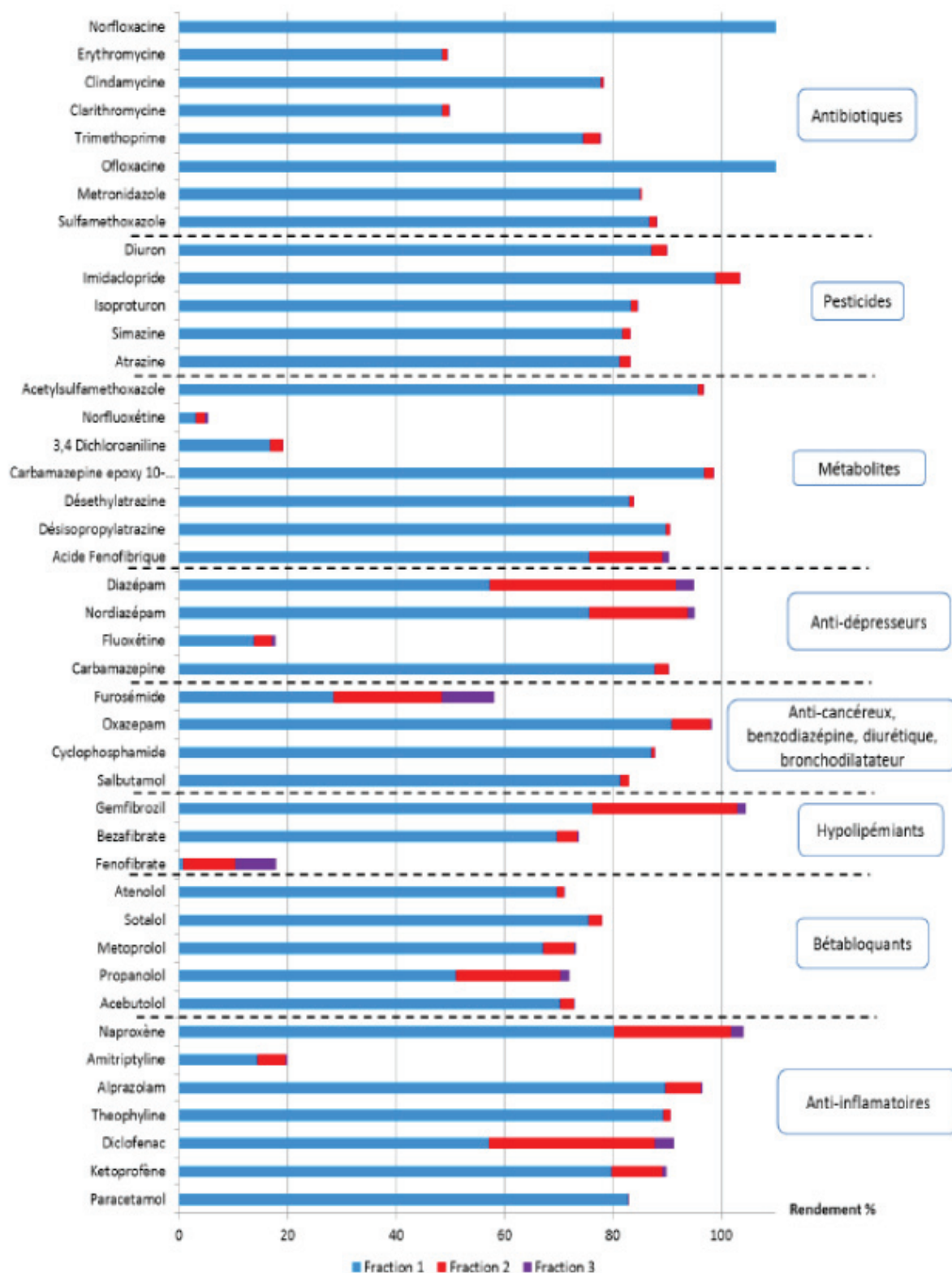


Nordiazépam



Oxazépam

Annexe 8: Rendements d'extraction obtenus avec 3 éluions de 5 mL au méthanol



Annexe 9: Limite de quantification des 63 micropolluants étudiés

Micropolluant	LQ (ng.L ⁻¹)	Micropolluant	LQ (ng.L ⁻¹)	Micropolluant	LQ (ng.L ⁻¹)	Micropolluant	LQ (ng.L ⁻¹)
Azithromycine	500	Alprazolam	0,1	Cortisone	0,2	Acétylsulfaméthoxazole	0,1
Clarithromycine	0,2	Amitriptyline	0,4	Cortisol	0,2	Carbamazépine-EP	0,04
Clindamycine	0,2	Diclofénac	0,1	Dexaméthasone	0,2	Déisopropylatrazine	0,1
Erythromycine	0,2	Kétoprofène	0,2	Epitestostérone	0,2	Déséthylatrazine	0,2
Métronidazole	0,1	Naproxène	0,1	Estrone	0,2	Acide fenofibrique	0,02
Norfloxacine	10	Paracétamol	1,0	17a Estradiol	0,2	Norfluoxetine	1,0
Ofloxacine	1,0	Théophylline	0,4	17b Estradiol	0,2		
Sulfaméthoxazole	0,1	Acébutolol	0,1	17 a Ethynyl Estradiol	0,2	3,4-Dichloroaniline	1,0
Triméthoprime	0,04	Aténolol	0,4	Estriol	0,2	Atrazine	0,1
Cyclophosphamide	0,4	Métoprolol	0,1	Lévonorgestrel	0,2	Diméthoate	0,1
Carbamazépine	0,2	Propranolol	0,1	Norethisterone	0,2	Diuron	0,2
Diazépam	0,2	Sotalol	0,4	Progestérone	0,2	Imidaclopride	0,2
Fluoxétine	1,0	Salbutamol	0,2	Testostérone	0,2	Isoproturon	0,2
Nordiazepam	0,1	Furosémide	0,2	Bezafibrate	0,02	Mécoprop	4
Oxazépam	0,2	Androstérone	0,2	Fénofibrate	1,0	Pirimicarbe	0,4
Metformin	500	Androstènedione	0,2	Gemfibrozil	0,02	Simazine	0,2

Annexe 10: Liste des molécules deutérées disponibles, utilisées pour la quantification des micropolluants étudiées dans cette thèse

Amitriptyline d6 HCl	Acebutolol d7	Clarithromycine d3	Salbutamol d3
Acetaminophen d3	Atenolol d7	Carbamazépine d10	Norfloxacine d5
Ketoprofen d3	Betaxolol d7	Diclofénac d4	Atrazine d5
Naproxen d3	Sotalol d7	Gemfibrozil d6	Diuron d6
Ofloxacine d3	Mecoprop d3	Imidaclopride d4	Metoprolol d7 HCl
Sulfamethoxazole d4	Propranolol d7		

Annexe 11 : Paramètres physico-chimique de l'eau du bassin

Les mécanismes de photodégradation et en particulier la voie indirecte sont dictés par les paramètres physico-chimiques de l'effluent. Nous avons donc mesuré la concentration des différents paramètres

répertoriés dans le Tableau 21 (chapitre 3, partie 2.1.). L'analyse a été réalisée sur l'effluent qui a été prélevé dans le bassin de la ZRV afin de remplir l'ensemble des ballons en quartz. L'effluent alimentant la ZRV étant issu de la sortie du traitement secondaire de la station de Marguerittes, sa composition reste relativement constante au cours de l'année car il doit respecter les limites de rejets fixées. Ainsi, entre les deux campagnes plusieurs paramètres n'ont pas évolué : MES, HCO_3^- , COT, COD, NO_2^- , l'azote kjeldhal et le pH. En revanche, lors de la campagne de mars, la concentration en NH_4^+ et en NO_3^- est plus élevée d'un facteur proche de 2,5. Ceci implique une plus grande quantité de radicaux hydroxyles formés et donc une photodégradation indirecte plus importante. Pour la campagne de juillet, la concentration en chlorophylle A est plus élevée, ce qui indique une plus grande quantité de phytoplancton. De plus, le $\text{SUVA}_{(254 \text{ et } 280\text{nm})}$ est plus important en juillet, la MO en été est plus aromatique qu'en mars. Une MO plus riche en noyaux aromatiques (groupes chromophores) favorise donc l'absorption des rayons UV. L'effet écran de la MO, déjà identifié dans la littérature, est plus important lorsque l'aromaticité est plus élevée (Andreozzi et al., 2002). En revanche, une plus forte absorption des rayons UV peut également favoriser le passage de la MOD à l'état excité qui va réagir avec une molécule d'oxygène pour former une plus grande quantité de radicaux hydroxyles (De laurentiis et al., 2013). Il a donc été difficile de conclure sur le rôle de la MOD, entre une diminution des mécanismes de photodégradation due à l'absorption des UV et une augmentation de la photodégradation indirecte due à la plus grande quantité de radicaux hydroxyles formés. Pour affiner les conclusions, la caractérisation de la MOD semble être une bonne solution. Notamment en estimant si la MOD est majoritairement composée d'acides fulviques qui dégradent plus facilement les composés organiques comparé aux acides humiques (Guerard et al., 2009)

Les ballons de quartz immergés dans le bassin et contenant de l'eau du bassin ont été exposés durant 1 à 2 semaines en milieu fermé. L'activité biologique n'étant pas négligeable, nous avons souhaité vérifier si les paramètres physico-chimiques de l'effluent initialement dopé variaient au cours de la campagne, ce qui pourrait entraîner des modifications dans les performances de photodégradation. Ainsi, deux ballons témoins remplis d'eau du bassin ont été exposés dans les mêmes conditions que les autres ballons à 10 cm de profondeur et retirés respectivement après 72 h et 168 h pour analyser les différents paramètres dont les résultats sont présentés dans le Tableau 22.

Au final l'ensemble des paramètres physico-chimiques de l'effluent ne semble pas évoluer au cours d'une semaine d'exposition en milieu fermé (ballon) dans le bassin de la ZRV pour la quasi-totalité des paramètres, avec entre 4% de variation pour la concentration en chlorophylle A et Cl^- et 20% de variation pour l'azote kjeldhal. Les seuls paramètres diminution de plus de 20 % sont le $\text{SUVA}_{(254 \text{ nm et } 280 \text{ nm})}$ et la concentration en NH_4^+ . Suite à l'absorption des rayons UV, il semblerait que la MOD se transforme ce qui est caractérisé par la diminution du paramètre SUVA observé qui indique une baisse

de l'aromaticité de l'effluent. L'hypothèse possible de l'oxydation des NH_4^+ par les radicaux hydroxyles (Low et al., 1991) n'est pas confirmée puisque la concentration en NO_2^- diminue de 8% et celle en NO_3^- de 4%. Cette formation de NO_3^- voir de NO_2^- a pu être compensée par une consommation de ces espèces nécessaires à la formation des radicaux hydroxyles suite à l'absorption de photons.

Annexe 12 : Modélisation de la photodégradation

Dans le chapitre 3, partie 2.2, nous avons présenté les résultats obtenus à partir d'un modèle simulant la photodégradation. Ce modèle est issu des équations décrites dans le chapitre 1, partie 1.4., et notamment l'équation permettant de déterminer la vitesse totale d'élimination d'un micropolluant R_{tot} (exprimée en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$; Jasper & Sedlak, 2013).

$$R_{\text{tot}} = R_{\text{dir}} + R_{\text{OH}\bullet} + R_{\text{CO}_3\text{-}\bullet} + R_{3\text{CDOM}^*} \quad (\text{Eq. 65})$$

Dans cette partie nous précisons la création de ce modèle en décrivant l'ensemble des étapes permettant de calculer la vitesse totale d'élimination d'un micropolluant.

1. Intensité lumineuse

L'ensemble des vitesses d'élimination simulées par le modèle est calculé à partir de l'intensité lumineuse incidente P° , il apparaît donc essentiel d'appréhender au maximum les variations de cette intensité lumineuse.

Dans le chapitre 2, partie 3.1.1.2., nous avons présenté les moyens mis en œuvre pour mesurer cette intensité lumineuse au cours de nos expériences. Ainsi, deux types d'appareils ont été utilisés. Le pyranomètre donne l'intensité globale du rayonnement (300-2800 nm) arrivant en surface du bassin toutes les 5 minutes de manière continue. Le spectroradiomètre fournit l'intensité par intervalle de longueur d'onde (280-500 nm). Les mesures avec le spectroradiomètre sont effectuées manuellement, donc à une moindre fréquence temporelle, mais présente l'avantage d'être réalisées directement sous la surface du bassin, à différentes profondeurs. Dans l'eau, outre la perte par réflexion du rayon incident à la surface, l'intensité lumineuse diminue de façon exponentielle avec la profondeur à cause de l'absorption par les molécules d'eau, la matière organique, les MES et le phytoplancton.

1.1. Détermination de l'intensité incidente P°

Le premier élément à renseigner lors de l'utilisation du modèle est la somme des intensités lumineuses pour chaque longueur d'onde comprise entre 290 et 500 nm (P°_{tot} en $\text{Enstein.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Une valeur P°_{tot} moyenne est ensuite rentrée dans le modèle pour chaque heure d'ensoleillement de la journée. Cette information nécessite de mesurer précisément le flux de photon longueur d'onde par longueur d'onde. Nous avons à notre disposition uniquement le spectroradiomètre pour effectuer ces mesures. Or, il est impossible d'enregistrer en continu avec ce type d'appareil. Nous avons donc dû mettre en place une

solution alternative afin de pouvoir renseigner au mieux ces intensités lumineuses. Nous sommes ainsi partis du suivi d'intensité lumineuse P°_{tot} réalisé avec le spectroradiomètre à 10 cm de profondeur le 21/07/2015 pour la campagne d'été et le 11/03/2015 pour la campagne d'hiver. Lorsque P°_{tot} n'a pas été mesuré à une heure d'ensoleillement durant la campagne (expérimentateur non présent sur le site ou non disponible), nous avons pris comme référence l'une des deux mesures citées précédemment à laquelle nous avons attribué un coefficient de correction. Ce coefficient de correction est déterminé à partir des mesures d'intensité lumineuse réalisées avec le pyranomètre. Concrètement, nous comparons les intensités lumineuses mesurées heure par heure entre la référence et la journée sans données selon la relation suivante :

$$P^{\circ}_{tot}(\text{référence}) = F_{corr} \cdot P^{\circ}_{tot}(\text{mesuré})$$

Les coefficients F_{corr} ainsi déterminés ont été appliqués au suivi d'intensité lumineuse réalisé avec le spectroradiomètre de la journée de référence afin d'approcher au mieux l'intensité lumineuse à 10 cm de profondeur. Afin d'illustrer cette approche nous avons sélectionné l'exemple de la journée du 19 juillet où aucun expérimentateur n'était présent sur le site expérimental (Figure 61).

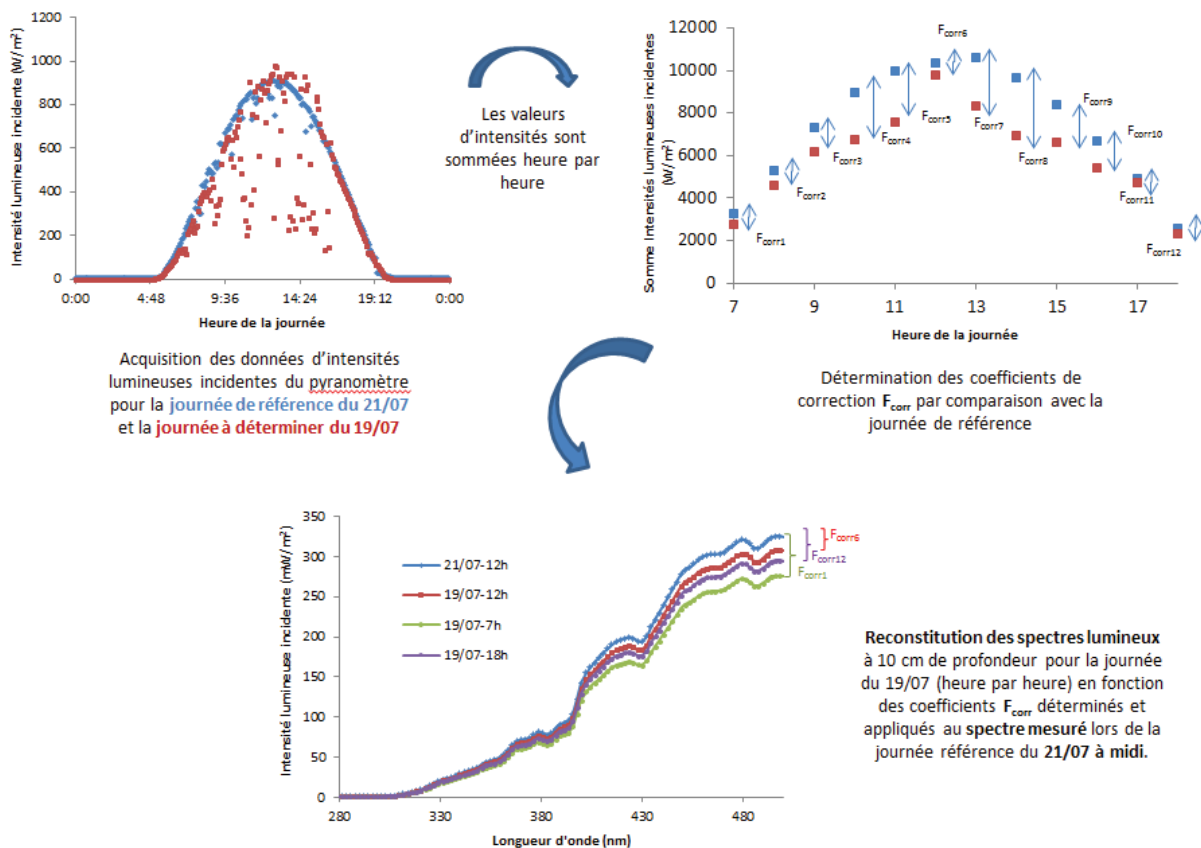


Figure 61 : Démarche permettant de reconstituer les spectres lumineux à 10 cm de profondeur lorsqu'aucune mesure n'est disponible avec le spectroradiomètre

1.2. Détermination de l'intensité lumineuse absorbée par NO_3^- ($P^{\text{NO}_3^-}$), NO_2^- ($P^{\text{NO}_2^-}$) et CDOM (P^{CDOM})

Lors de la description du modèle nous avons vu qu'il était nécessaire de déterminer l'intensité lumineuse absorbée par les nitrates, nitrites et CDOM responsables de la photodégradation indirecte. Dans le modèle, l'absorbance totale de l'effluent est simplifiée comme étant la somme des absorbances de ces 3 espèces. Cette absorbance totale est estimée en fonction de la concentration en NPOC (Non Purgeable Organic Carbon), elle-même approchée à partir de la concentration en COD par la relation $\text{COD} = 1,3 \cdot \text{NPOC}$ (Eq.66) (Vione et al., 2009b).

L'ensemble des équations permettant de calculer ces absorbances sont référencées dans le *Tableau 44*. En connaissant l'intensité lumineuse arrivant à la surface du bassin P°_{tot} et l'absorbance de chaque espèce chimique (NO_3^- , NO_2^- et CDOM), il est possible de quantifier l'intensité lumineuse absorbée P^{CDOM} , $P^{\text{NO}_2^-}$ et $P^{\text{NO}_3^-}$ par ces espèces. Ces intensités lumineuses permettent de calculer les concentrations en OH^\bullet , $\text{CO}_3^{\bullet-}$ et $^3\text{CDOM}^\bullet$.

Tableau 44 : Formules de calculs de la luminosité absorbée par NO_3^- , NO_2^- et CDOM

Formules	Unités	Sources
$A_1(\lambda) = 0,45 \cdot \text{NPOC} \cdot e^{-0,015 \cdot \lambda}$	$\lambda \rightarrow \text{nm}$ $\text{NPOC} \rightarrow \text{mg C L}^{-1}$ $A \rightarrow \text{sans unité}$	(Vione et al., 2009a)

Formules	Unités	Sources
$A_{tot}(\lambda) = A_1(\lambda) * d$ (Eq. 68)		
$A_{NO3-}(\lambda) = \epsilon_{NO3-}(\lambda) * d * [NO_3^-]$ (Eq. 69)		
$A_{NO2-}(\lambda) = \epsilon_{NO2-}(\lambda) * d * [NO_2^-]$ (Eq. 70)		
$A_{CDOM}(\lambda) = A_{tot}(\lambda) - A_{NO3-}(\lambda) - A_{NO2-}(\lambda) \approx A_{tot}(\lambda)$ (Eq. 71)	$d \rightarrow \text{cm}$	
$P_{tot}^0(\lambda) = P^0(\lambda) * (1 - 10^{-A_{tot}(\lambda)})$ (Eq. 72)	$\lambda \rightarrow \text{nm}$	
$P^{CDOM}(\lambda) = P_{tot}^0(\lambda) * A_{CDOM}(\lambda) * [A_{tot}(\lambda)]^{-1} \approx P_{tot}^0(\lambda)$ (Eq. 73)	$\epsilon \rightarrow \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	(Minella et al., 2011; Sur et al., 2012; Vione et al., 2009b)
$P^{NO2-}(\lambda) = P_{tot}^0(\lambda) * A_{NO2-}(\lambda) * [A_{tot}(\lambda)]^{-1}$ (Eq. 74)	$[NO_3^-], [NO_2^-] \rightarrow \text{mol L}^{-1}$	
$P^{NO3-}(\lambda) = P_{tot}^0(\lambda) * A_{NO3-}(\lambda) * [A_{tot}(\lambda)]^{-1}$ (Eq. 75)	$P(\lambda) \rightarrow \text{Einstein cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$	
$P^{CDOM} = 10^3 * d^{-1} * \int P_a^{CDOM}(\lambda) d\lambda$ (Eq. 76)	$P \rightarrow \text{Einstein L}^{-1} \text{ h}^{-1}$	
$P^{NO2-} = 10^3 * d^{-1} * \int P_a^{NO2-}(\lambda) d\lambda$ (Eq. 77)		
$P^{NO3-} = 10^3 * d^{-1} * \int P_a^{NO3-}(\lambda) d\lambda$ (Eq. 78)		

2. Calage du modèle

L'utilisation du modèle simulant la photodégradation d'un micropolluant nécessite de connaître les constantes cinétiques de réaction de ce micropolluant avec les espèces responsables de la photolyse directe (k_{dir}) et de la photolyse indirecte (k_{OH} , k_{p,CO_3} , $k_{p,CDOM}$). Or, comme nous l'avons vu précédemment (partie 1.4.2. du chapitre synthèse bibliographique), l'ensemble de ces constantes cinétiques n'est pas disponible pour tous les micropolluants étudiés. Afin de ne pas attribuer un effet nul à une des réactions, nous avons complété les données manquantes à partir d'hypothèses issues des données disponibles.

Les constantes cinétiques $k_{p,OH}$, sont documentées dans la littérature pour tous les micropolluants modélisés. En revanche, seulement 13/23 constantes cinétiques k_{p,CO_3} sont disponibles dans la littérature. Afin de compléter les 10 données manquantes, nous avons choisi une valeur intermédiaire à celles disponibles. Ainsi, les 13 constantes référencées s'étendent de $1,3 \cdot 10^6$ à $3,9 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, nous avons estimé une valeur de $1,0 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'ensemble des 10 données manquantes. Il est clair que la valeur réelle pour chacun des micropolluants peut varier d'un facteur supérieur à 10, mais l'estimation que nous avons proposée permet d'approcher la part de dégradation attribuée aux radicaux carbonates.

Seulement 3 constantes cinétiques $k_{P,CDOM}$ ont été trouvées dans la littérature pour les 23 micropolluants modélisés. Ces constantes cinétiques sont comprises entre $1,2 \cdot 10^9$ et $9,6 \cdot 10^9$ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Nous avons décidé de donner la valeur de $1,0 \cdot 10^9$ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ aux 20 constantes cinétiques manquantes. L'ordre de grandeur étant le même pour les 4 molécules, cette estimation semble adaptée pour évaluer la réaction d'un micropolluant avec la CDOM.

Enfin, le dernier calage a été réalisé sur les rendements quantiques Φ nécessaires pour calculer l'élimination par photolyse directe (Eq. 1). Le calage a été réalisé lorsqu'aucun rendement quantique n'avait été trouvé dans la littérature (i.e., acébutolol, clindamycine, cyclophosphamide, diméthoate, sotalol, théophylline) ou lorsque le rendement disponible avait été déterminé sous rayonnement lumineux trop éloigné de nos conditions réelles (i.e., rayonnement à 313 nm pour diuron, acide fénofibrique et kétoprofen ; et 254 nm pour métronidazole et triméthoprime) Ce calage a été réalisé en faisant varier manuellement la valeur de Φ afin de correspondre au maximum aux concentrations mesurées expérimentalement dans les ballons en quartz (eau pure) immergés à 10 cm de profondeur à la fois lors des campagnes de mars et de juillet..

$$R_p^{dir} = \Phi * \sum(\varepsilon(\lambda) * P^0(\lambda)) * [P] \quad (\text{Eq. 79})$$

L'ensemble des paramètres ainsi utilisés dans le modèle sont référencés dans le Tableau 45.

Tableau 45 : Bilan des paramètres Φ , k_{OH} , k_{p,CO_3} et $k_{p,CDOM}$ nécessaires aux calculs des constantes cinétiques de réaction des micropolluants. Les valeurs en noirs sont issues de la littérature et les valeurs en rouges sont issues des hypothèses formulées dans la partie 2.

Micropolluants	k_{OH} ($M^{-1}.s^{-1}$)	k_{p,CO_3} ($M^{-1}.s^{-1}$)	$k_{p,CDOM}$ ($M^{-1}.s^{-1}$)	Φ	Micropolluants	k_{OH} ($M^{-1}.s^{-1}$)	k_{p,CO_3} ($M^{-1}.s^{-1}$)	$k_{p,CDOM}$ ($M^{-1}.s^{-1}$)	Φ
Atrazine	3,0.10 ⁹	1,3.10 ⁷	1,2.10 ⁹	1,0.10 ⁻⁴	Acide fénofibrique	4,5.10 ⁹	1,0.10 ⁷	1,0.10 ⁹	2,0.10 ⁻⁴
Acebutolol	4,6.10 ⁹	1,0.10 ⁷	1,0.10 ⁹	6,0.10 ⁻⁷	Isoproturon	7,9.10 ⁹	3,0.10 ⁷	9,6.10 ⁹	2,0.10 ⁻³
Aténolol	8,0.10 ⁹	9,0.10 ⁶	1,0.10 ⁹	3,6.10 ⁻²	Kétoprofen	4,5.10 ⁹	3,9.10 ⁸	1,0.10 ⁹	1,0.10 ⁻³
Carbamazépine	8,8.10 ⁹	2,3.10 ⁶	1,0.10 ⁹	3,1.10 ⁻⁴	Métoprolol	7,3.10 ⁹	1,0.10 ⁷	1,0.10 ⁹	2,0.10 ⁻²
Clarithromycine	5,0.10 ⁹	1,0.10 ⁷	1,0.10 ⁹	5,0.10 ⁻⁴	Métronidazole	2,7.10 ⁹	1,0.10 ⁷	1,0.10 ⁹	4,2.10 ⁻⁵
Clindamycine	3,7.10 ⁹	1,0.10 ⁷	1,0.10 ⁹	3,0.10 ⁻⁴	Propranolol	1,0.10 ¹⁰	7,8.10 ⁷	1,0.10 ⁹	2,2.10 ⁻⁵
Cyclophosphamide	2,0.10 ⁹	1,3.10 ⁶	1,0.10 ⁹	4,0.10 ⁻⁴	Simazine	2,1.10 ⁹	1,0.10 ⁷	1,0.10 ⁹	6,2.10 ⁻²
Diazépam	7,2.10 ⁹	1,0.10 ⁷	1,0.10 ⁹	4,3.10 ⁻⁶	Sotalol	1,0.10 ¹¹	2,2.10 ⁸	1,0.10 ⁹	5,0.10 ⁻³
Diclofénac	7,5.10 ⁹	7,8.10 ⁷	1,0.10 ⁹	1,3.10 ⁻³	Sulfaméthoxazole	5,5.10 ⁹	1,2.10 ⁸	1,0.10 ⁹	3,0.10 ⁻⁴
Diméthoate	5,2.10 ⁹	1,0.10 ⁷	1,0.10 ⁹	5,0.10 ⁻⁵	Théophylline	3,1.10 ⁹	1,0.10 ⁷	1,0.10 ⁹	8,0.10 ⁻⁶
Diuron	6,6.10 ⁹	8,3.10 ⁶	7,8.10 ⁹	1,7.10 ⁻⁴	Triméthoprime	6,9.10 ⁹	1,3.10 ⁷	1,0.10 ⁹	3,0.10 ⁻⁵
Erythromycine	5,0.10 ⁹	8,0.10 ⁷	1,0.10 ⁹	4,0.10 ⁻⁴					

Au final les hypothèses formulées permettent d'approcher au mieux la photodégradation directe et indirecte de l'ensemble des 23 micropolluants. Les rendements quantiques ont été calés à partir des deux campagnes expérimentales avec l'équation 1, ces valeurs semblent donc assez fiables pour être conservé dans le modèle lors des utilisations postérieures. Bien évidemment l'amélioration du modèle nécessitera forcément une détermination précise des constantes cinétiques manquantes. En particulier pour $k_{p,CDOM}$, le peu de données dans la littérature rend la détermination de la contribution de cette voie à l'élimination d'un micropolluant difficile. Il est également fort probable que cette constante varie selon le type de matière organique. Ainsi une matière organique plus riche en acide fulvique et donc plus aromatique qu'une matière organique riche en

acide humique peut être plus réactives et peut augmenter les cinétiques de réaction avec les micropolluants (Calisto et al., 2011).

3. Calcul des vitesses d'élimination

3.1. Vitesse d'élimination d'un micropolluant par photolyse directe (R_{dir})

L'équation permettant de calculer la part d'élimination attribuée à la photolyse directe dépend de la structure chimique propre à chaque micropolluant et se calcule avec l'équation suivante (Deneer et al., 2010; Zepp and Cline, 1977) :

$$R_{dir} : R_P^{dir} = \Phi * \sum(\varepsilon(\lambda) * P^0(\lambda)) * [P] \quad (\text{Eq. 79})$$

avec Φ le rendement quantique sans unité, ε le coefficient d'absorption molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$; P^0 la luminosité incidente en $mEinstein.cm^{-2}.h^{-1}$; $[P]$ la concentration en micropolluant en $mol.L^{-1}$

3.2. Vitesse d'élimination d'un micropolluant par OH^\bullet (R_{OH^\bullet})

La modélisation de l'action d' OH^\bullet passe par deux étapes : sa formation et sa consommation. Il est possible de déterminer la vitesse de formation d' OH^\bullet (en $mol.L^{-1}.h^{-1}$) (Fabbri et al., 2015; Minella et al., 2011; Sur et al., 2012) selon les équations suivantes :

$$R_{OH}^{CDOM} = (3.0 \pm 0.4) * 10^{-5} * P_a^{CDOM} \quad (\text{Eq. 80})$$

$$R_{OH}^{NO2^-} = (7.2 \pm 0.3) * 10^{-2} * P_a^{NO2^-} \quad (\text{Eq. 81})$$

$$R_{OH}^{NO3^-} = (4.3 \pm 0.2) * 10^{-2} * \frac{[IC]+0.0075}{2.25*[IC]+0.0075} * P_a^{NO3^-} \quad (\text{Eq. 82})$$

avec P^{NO3^-} , P^{NO2^-} et P^{CDOM} l'intensité lumineuse absorbée respectivement par les nitrates, les nitrites, et la MOD en $Einstein.L^{-1}.h^{-1}$; $[IC]$ la quantité de carbone inorganique en $mol.L^{-1}$, $[IC] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ (en $mol.L^{-1}$)

Les vitesses s'additionnent pour obtenir une vitesse totale de production d' OH^\bullet (en $mol.L^{-1}.h^{-1}$) :

$$R^{NO3^-} + R^{NO2^-} + R^{CDOM} = R_{OH^\bullet}^{tot} \quad (\text{Eq. 83})(\text{Sur et al., 2012})$$

La dégradation et la consommation d' OH^\bullet sont estimés simplement par :

$$Scavenger\ OH = (2 * 10^4 * [TOC] + 8.5 * 10^6 * [HCO_3^-] + 3.9 * 10^8 * [CO_3^{2-}] + 1.0 * 10^{10} * [NO_2^-]) * 3600 \quad (\text{Eq. 84})(\text{Sur et al., 2012})$$

avec $Scavenger\ OH$ en h^{-1} ; $[TOC]$ le carbone organique total en $mg.C.L^{-1}$; et les autres concentrations en $mol.L^{-1}$.

L'élimination d'un polluant par OH^\bullet , lui-même en équilibre entre sa formation et sa dégradation, se calcule à l'aide de la vitesse $R^{\text{OH}^\bullet}_p$ (en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) (De Laurentiis et al., 2013a) :

$$R^{\text{OH}^\bullet}_p = \frac{R^{\text{OH}^\bullet}_{\text{tot}}}{k_{p,\text{OH}^\bullet} * 3600 * [P] + \text{Scavenger OH}} * k_{p,\text{OH}^\bullet} * 3600 * [P] \quad (\text{Eq. 85})$$

avec k_{p,OH^\bullet} la constante cinétique de réaction du micropolluant avec OH^\bullet en $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$; et $[P]$ la concentration en micropolluant en mol.L^{-1} .

3.3. Vitesse d'élimination d'un micropolluant par $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ($R_{\text{CO}_3^{\bullet-}}$)

Comme pour OH^\bullet , la modélisation de l'action de $\text{CO}_3^{\bullet-}$ passe par deux étapes : sa formation et sa consommation. Il est possible de déterminer la vitesse de formation de $\text{CO}_3^{\bullet-}$ à partir des radicaux OH^\bullet ($R^{\text{CO}_3^{\bullet-}}_{\text{OH}^\bullet}$) et de la matière organique chromophorique dissoute ($R^{\text{CO}_3^{\bullet-}}_{\text{CDOM}}$) (en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) (Minella et al., 2011; Vione et al., 2009b) :

$$R^{\text{CO}_3^{\bullet-}}_{\text{OH}^\bullet} = R^{\text{OH}^\bullet}_{\text{tot}} * \frac{8.5 * 10^6 * [\text{HCO}_3^-] + 3.9 * 10^8 * [\text{CO}_3^{2-}]}{5 * 10^4 * [\text{TOC}] + 1.0 * 10^{10} * [\text{NO}_2^-] + 8.5 * 10^6 * [\text{HCO}_3^-] + 3.9 * 10^8 * [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (\text{Eq. 86})$$

$$R^{\text{CO}_3^{\bullet-}}_{\text{CDOM}} = 6.5 * 10^{-3} * [\text{CO}_3^{2-}] * P^{\text{CDOM}}$$

avec $R^{\text{OH}^\bullet}_{\text{tot}}$ en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$; P^{CDOM} en $\text{Einstein.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$; $[\text{TOC}]$ en mg C.L^{-1} ; $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{NO}_2^-]$ en mol.L^{-1} .

La vitesse de production totale de $\text{CO}_3^{\bullet-}$ est la somme de la production par OH^\bullet et CDOM, les deux processus étant supposés indépendants :

$$R^{\text{tot}}_{\text{CO}_3^{\bullet-}} = R^{\text{CO}_3^{\bullet-}}_{\text{OH}^\bullet} + R^{\text{CO}_3^{\bullet-}}_{\text{CDOM}}$$

La dégradation et la consommation de $\text{CO}_3^{\bullet-}$ sont estimés de manière simple par :

$$\text{Scavenger CO}_3^{\bullet-} = \left(5 * 10^4 * \text{TOC} + k_{p,\text{CO}_3^{\bullet-}} * [P] \right) * 3600 \quad (\text{Eq. 87}) \quad (\text{Vione et al., 2009b})$$

avec $R^{\text{CO}_3^{\bullet-}}_{\text{OH}^\bullet}$, $R^{\text{CO}_3^{\bullet-}}_{\text{OH}^\bullet}$, $R^{\text{CO}_3^{\bullet-}}_{\text{CDOM}}$ en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$; piègeur $\text{CO}_3^{\bullet-}$ en h^{-1} ; TOC en mg C.L^{-1} ; $[P]$ en mol.L^{-1} ; $k_{p,\text{CO}_3^{\bullet-}}$ la constante cinétique de réaction du micropolluant avec $\text{CO}_3^{\bullet-}$ en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

L'élimination d'un polluant par $\text{CO}_3^{\bullet-}$, lui-même en équilibre entre sa formation et sa dégradation, se calcule à l'aide de la vitesse $R^{\text{CO}_3^{\bullet-}}_p$ (en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) :

$$R_P^{CO_3} = \frac{\frac{R_{CO_3}^{tot}}{V} * k_{p,CO_3} * 3600 * [P]}{5 * 10^4 * 3600 * TOC + k_{p,CO_3} * 3600 * [P]} \quad (Eq. 88) \quad (Vione et al., 2009b)$$

avec $R^{CO_3}_P$ en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$; V en litre L ; k_{p,CO_3} en $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$; TOC en mg C L^{-1} ; et [P] en mol.L^{-1} .

3.4. Vitesse d'élimination d'un micropolluant par $^3\text{CDOM}^*$ ($R_{3\text{CDOM}^*}$)

La matière organique n'est pas facilement modélisable car le terme regroupe un ensemble de molécules complexes dont les constantes cinétiques sont peu définies. Il est néanmoins possible d'estimer grossièrement son importance grâce à une relation empirique reposant sur l'hypothèse que toute la luminosité qui n'est pas absorbée par les nitrates et nitrites l'est par la matière organique chromophorique dissoute (CDOM), ce qui entraîne la formation de sa forme excitée $^3\text{CDOM}^*$. La vitesse de formation de $^3\text{CDOM}^*$ est donc probablement surestimée.

$$R^{CDOM} = 1.28 * 10^{-3} * P^{CDOM} \quad (Eq. 89) \quad (\text{De Laurentiis et al., 2013a})$$

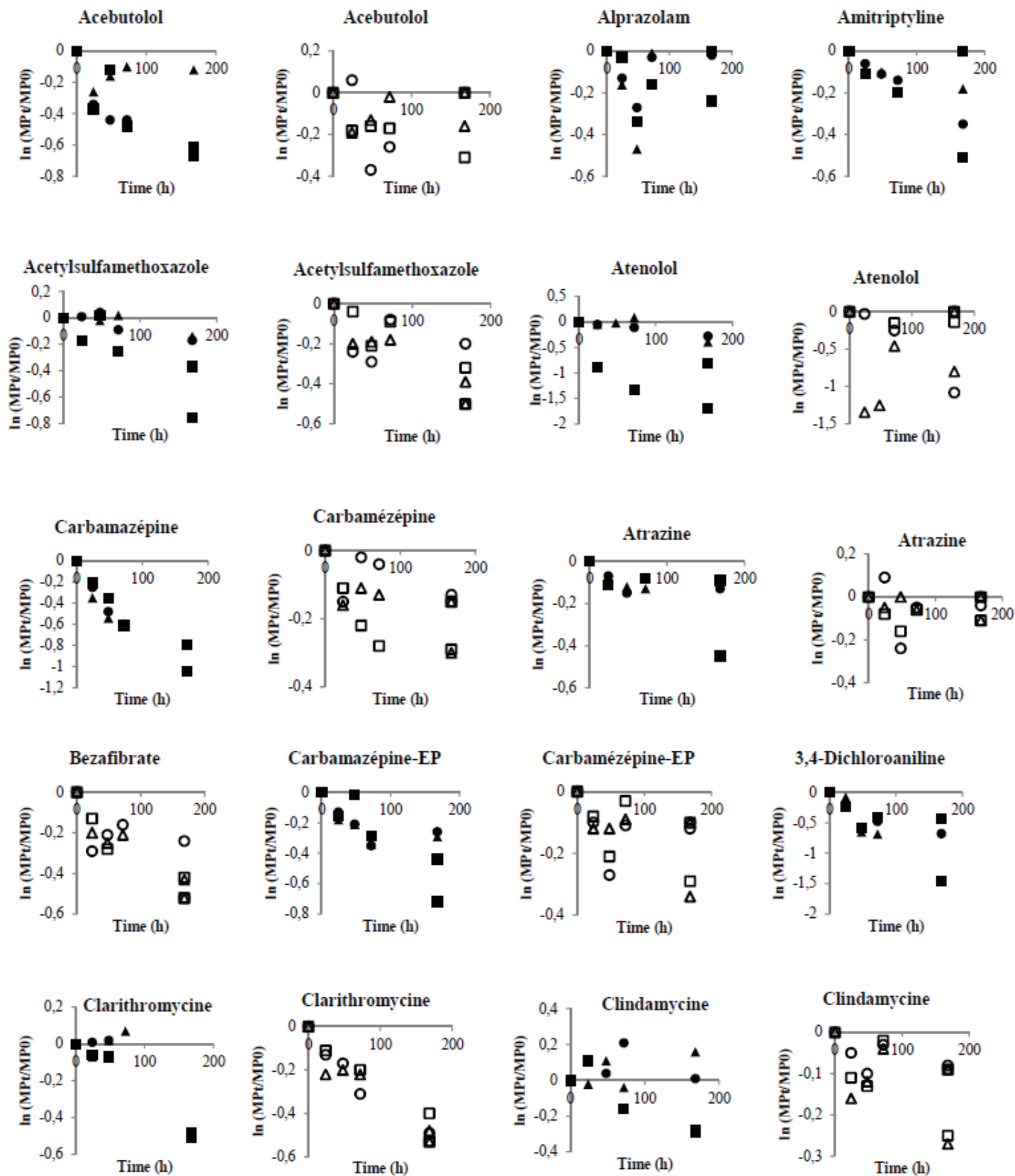
avec R^{CDOM} en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$; et P^{CDOM} en $\text{Einstein.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

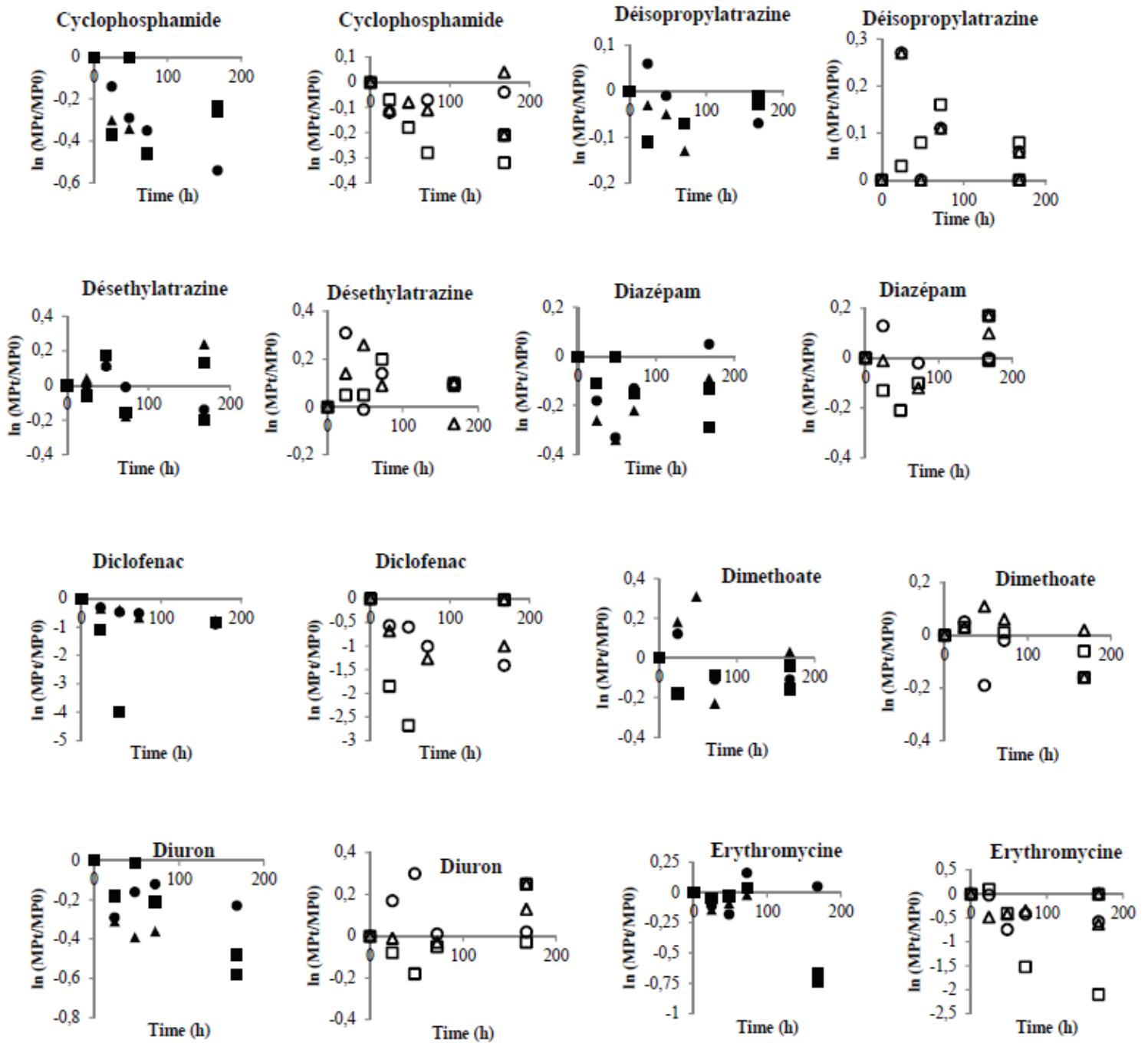
L'élimination d'un micropolluant par $^3\text{CDOM}^*$ se calcule selon l'équation suivante :

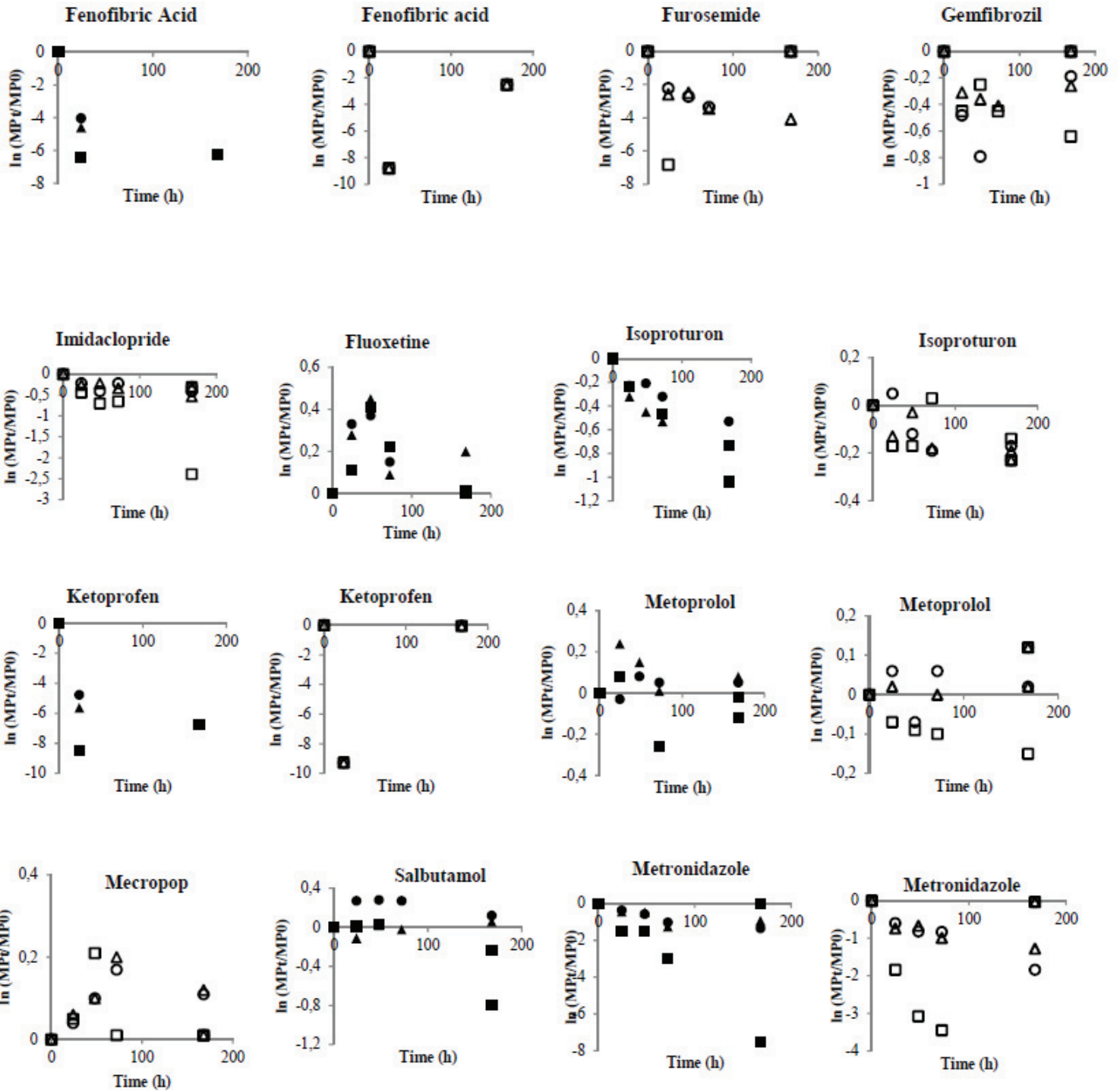
$$R_P^{CDOM} = R^{CDOM} * \frac{k_{p,CDOM} * 3600 * [P]}{5 * 10^4 + k_{p,CDOM} * 3600 * [P]} \quad (Eq. 90) \quad (\text{Sur et al., 2012})$$

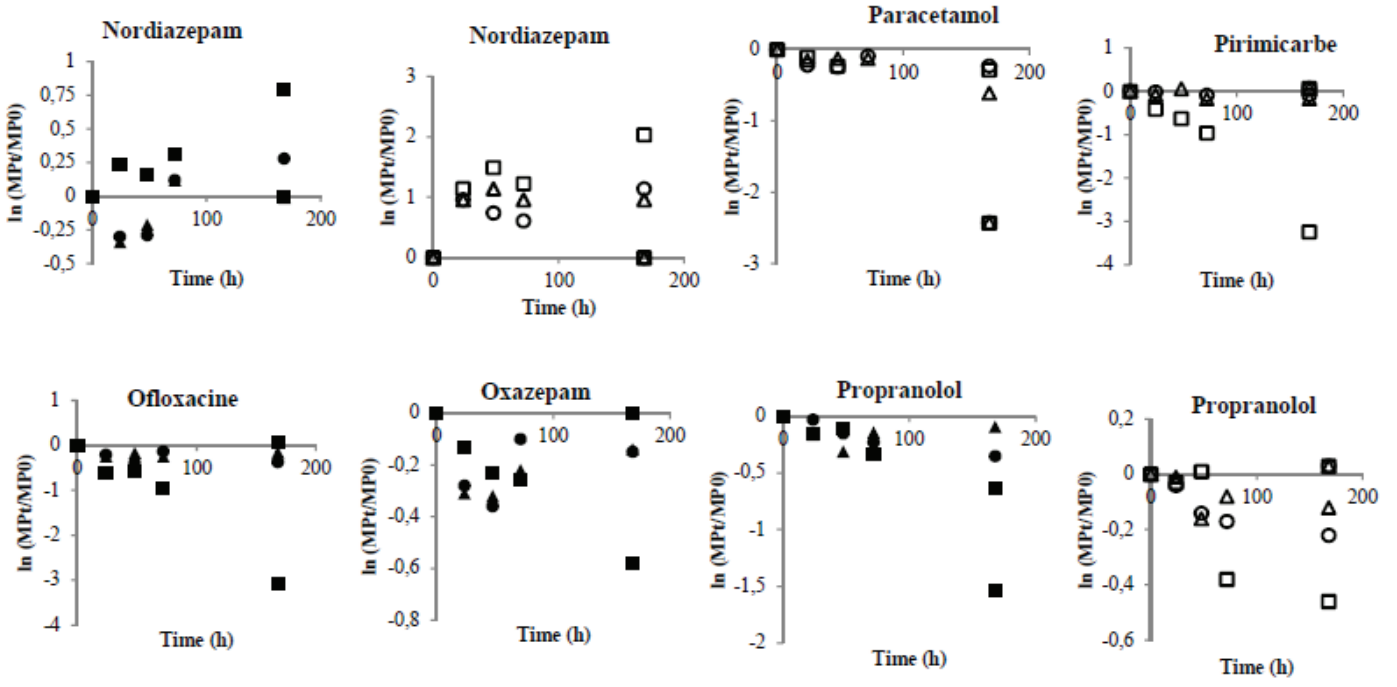
avec R^{CDOM}_P et R^{CDOM} en $\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$; $k_{p,CDOM}$ la constante cinétique de réaction du micropolluant avec $^3\text{CDOM}^*$ en $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$; et [P] en mol.L^{-1} .

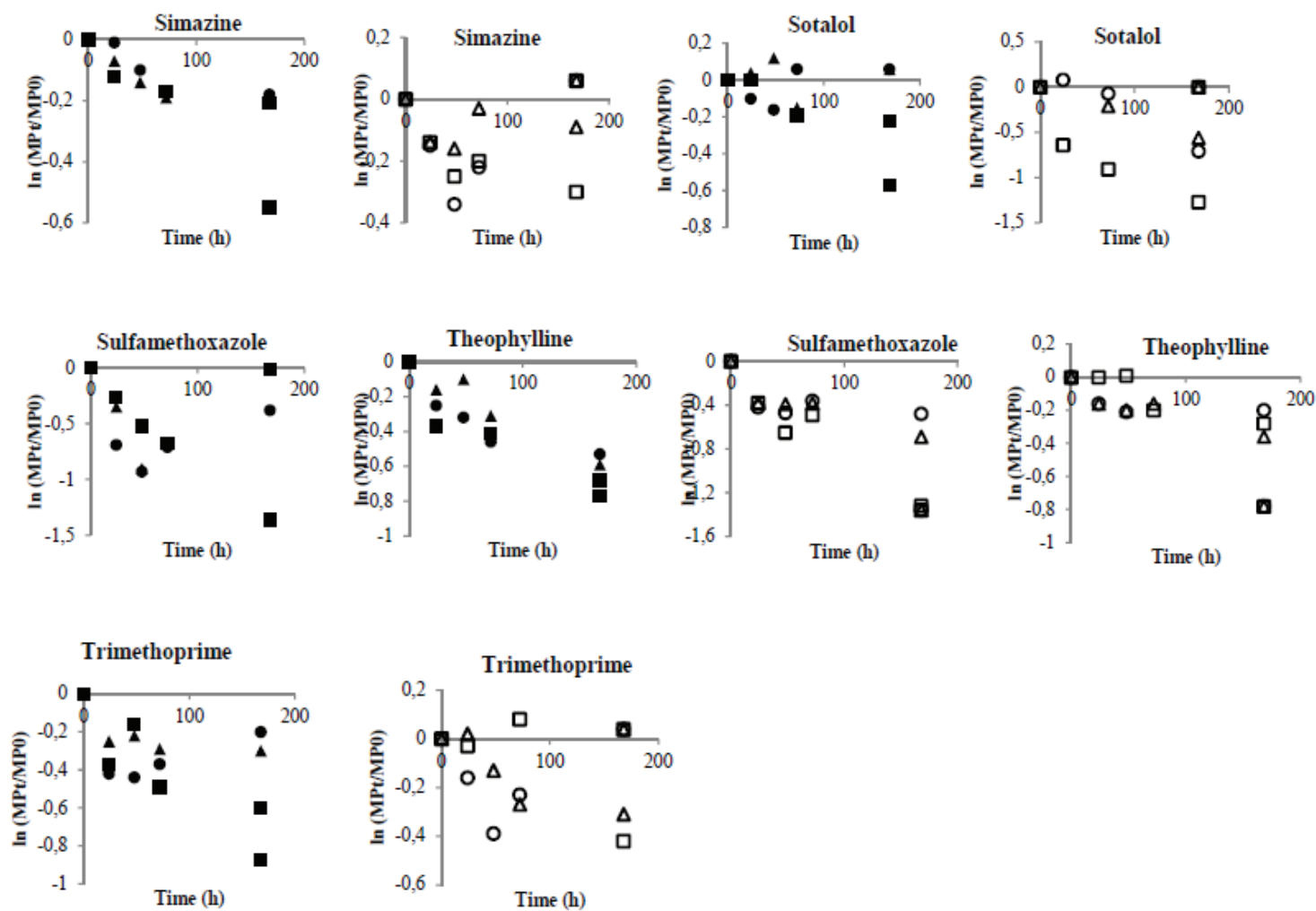
Annexe 13 : Cinétiques de photodégradation directe (figure vide) et directe + indirecte (figure pleine) de l'ensemble des micropolluants étudiés mesurées lors de l'exposition dans le bassin à des profondeurs de 10 (■), 30 (●), and 50 cm (▲) lors de la campagne d'hiver.



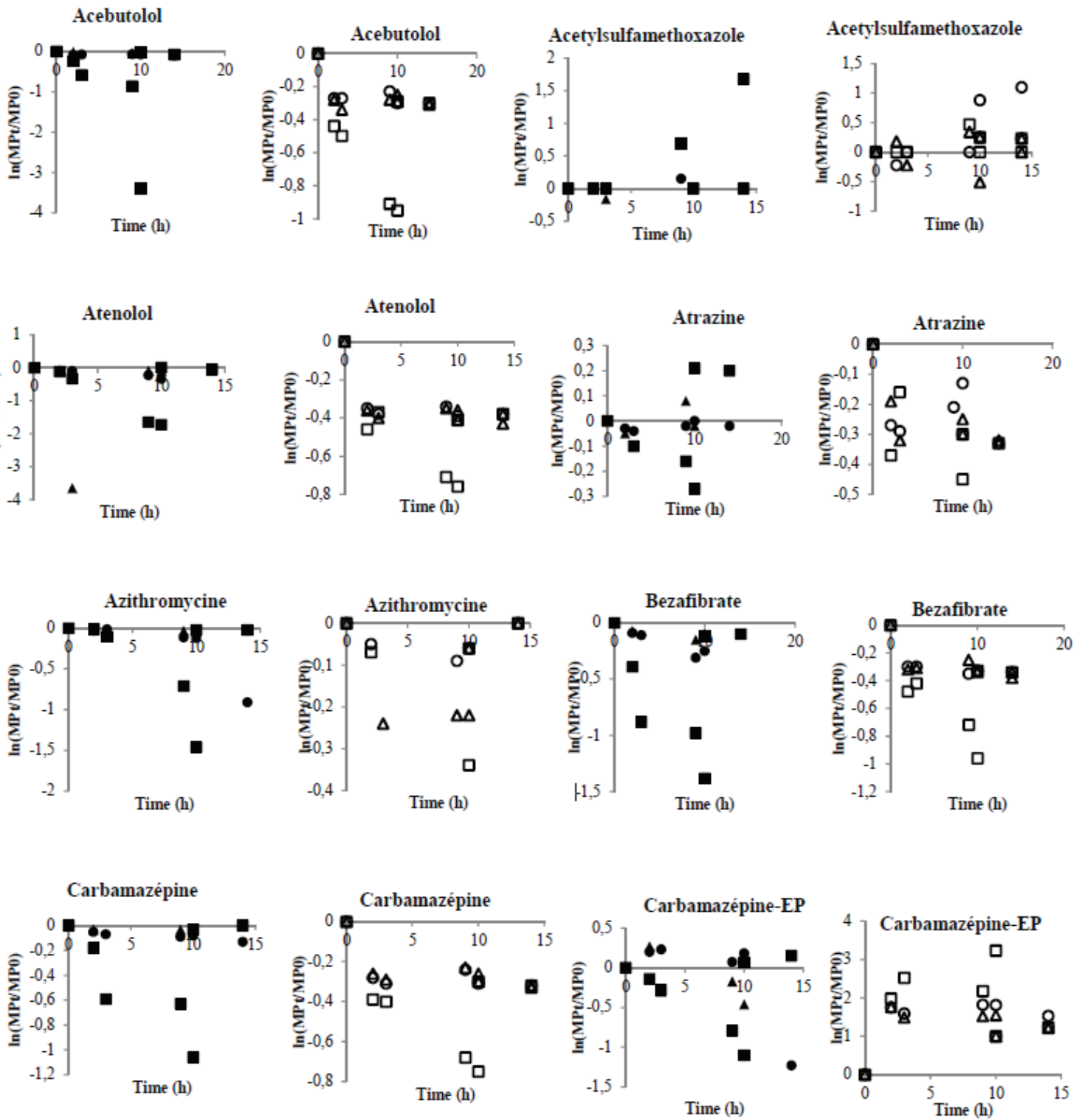


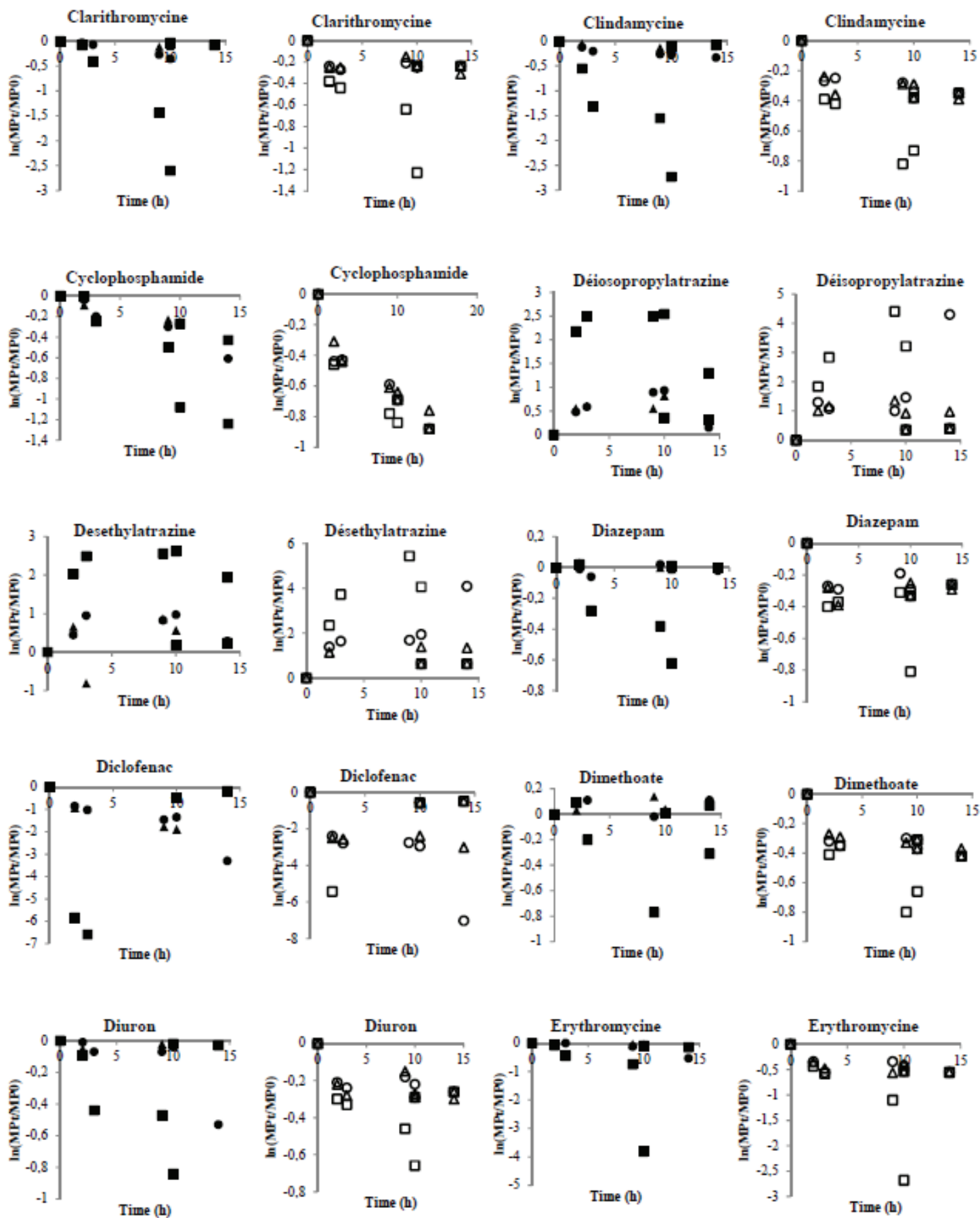


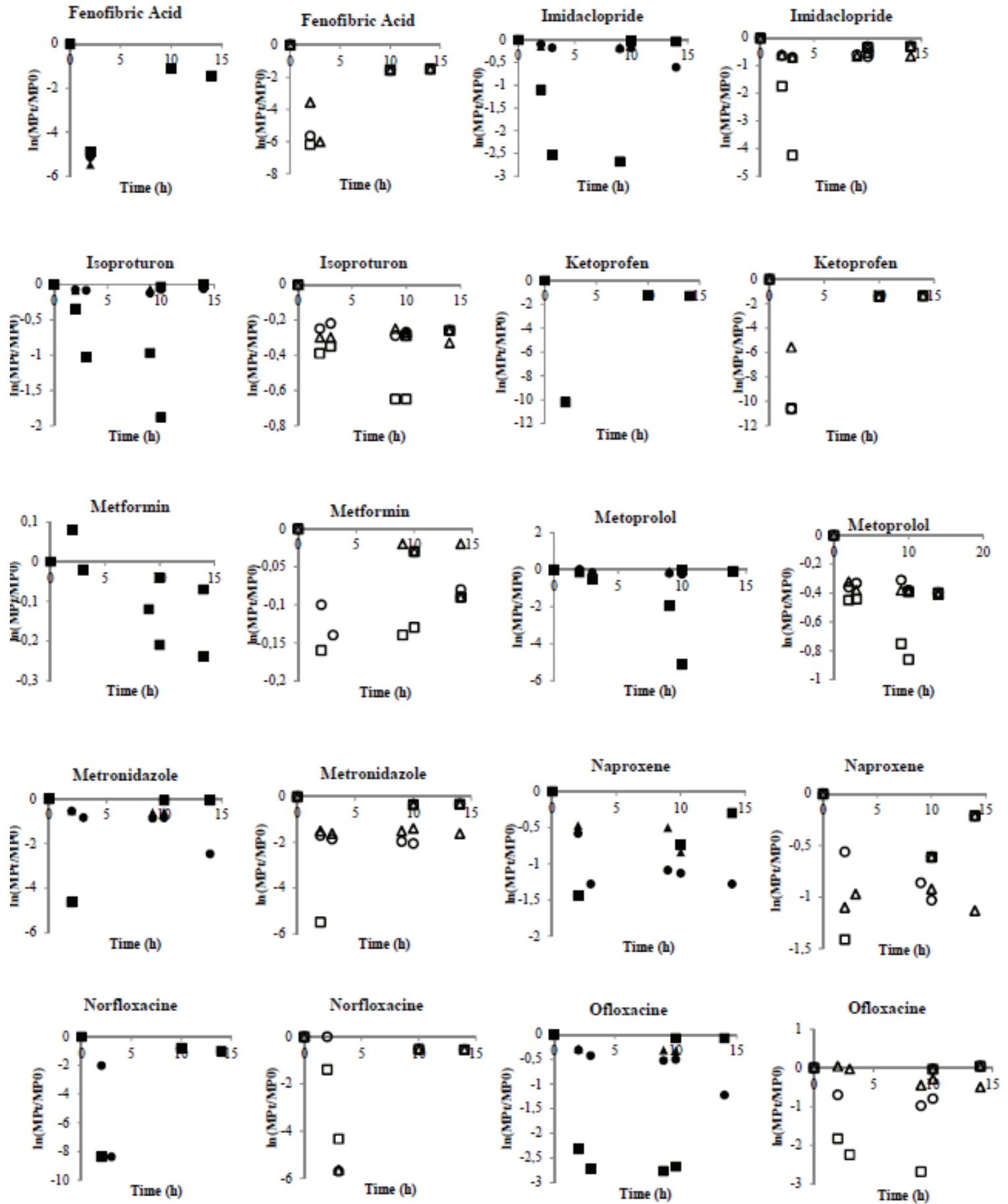


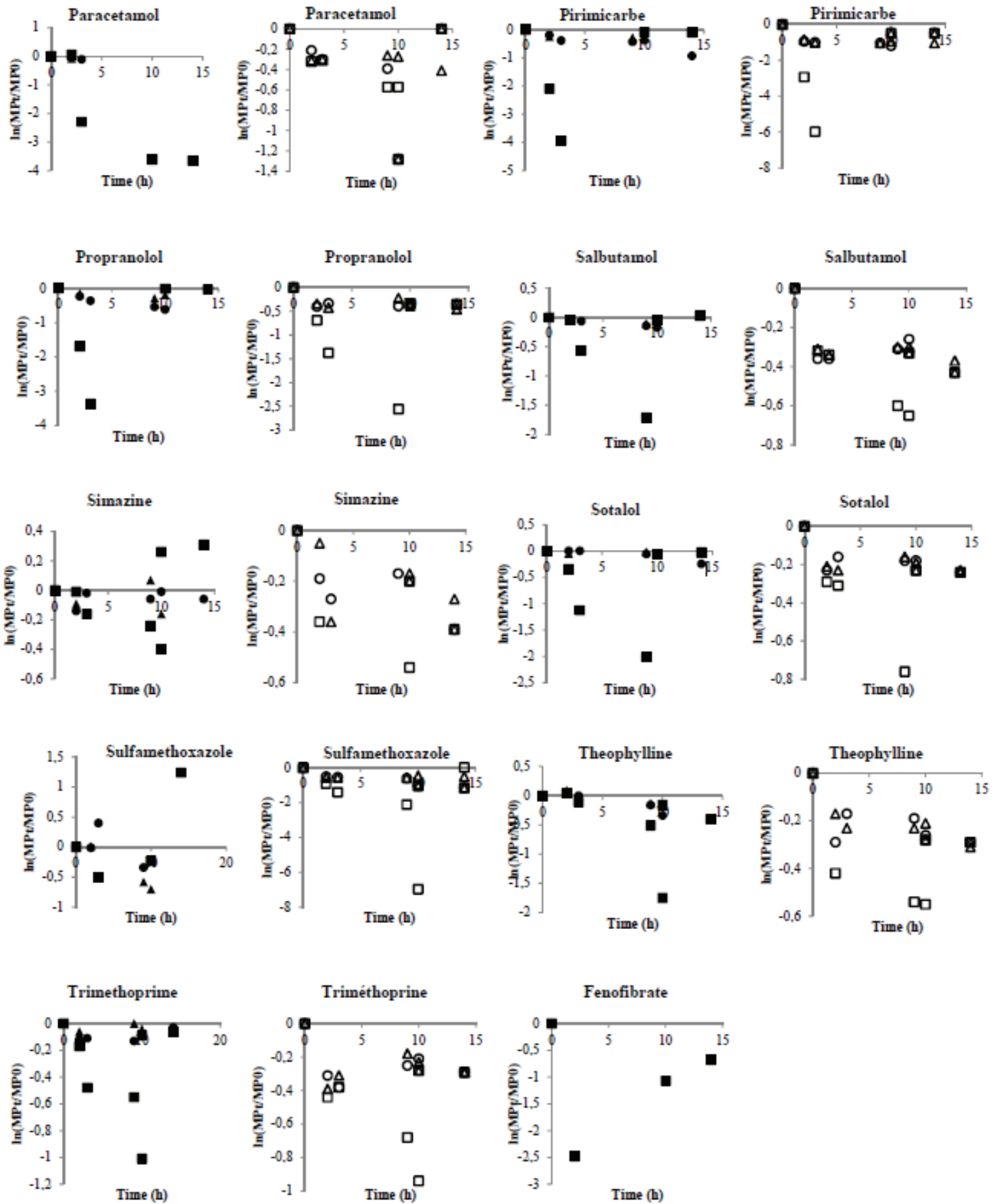


Annexe 14 : Cinétiques de photodégradation directe (figure vide) et directe + indirecte (figure pleine) de l'ensemble des micropolluants étudiés mesurées lors de l'exposition dans le bassin à des profondeurs de 10 (■), 30 (●), and 50 cm (▲) lors de la campagne d'été.

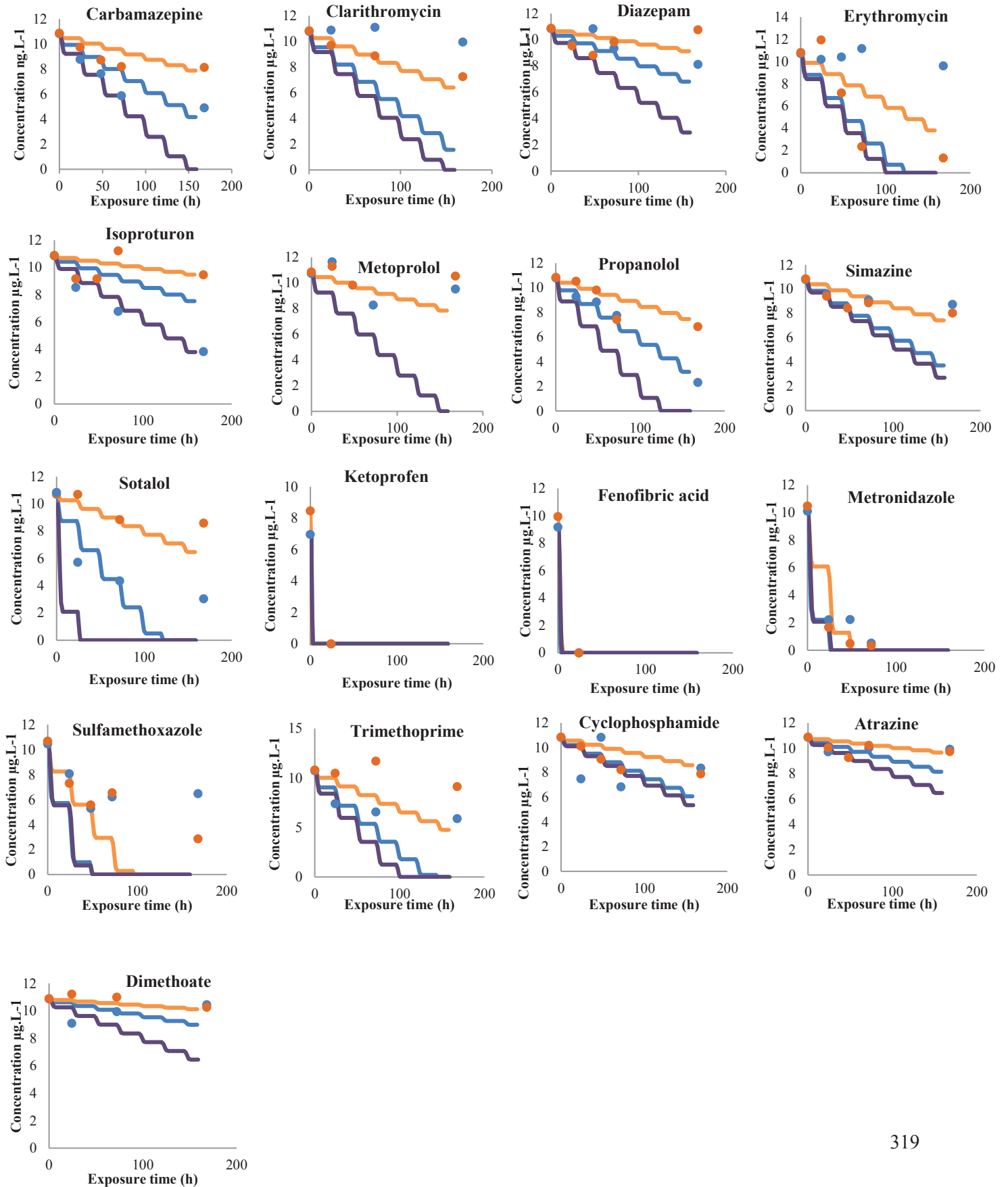




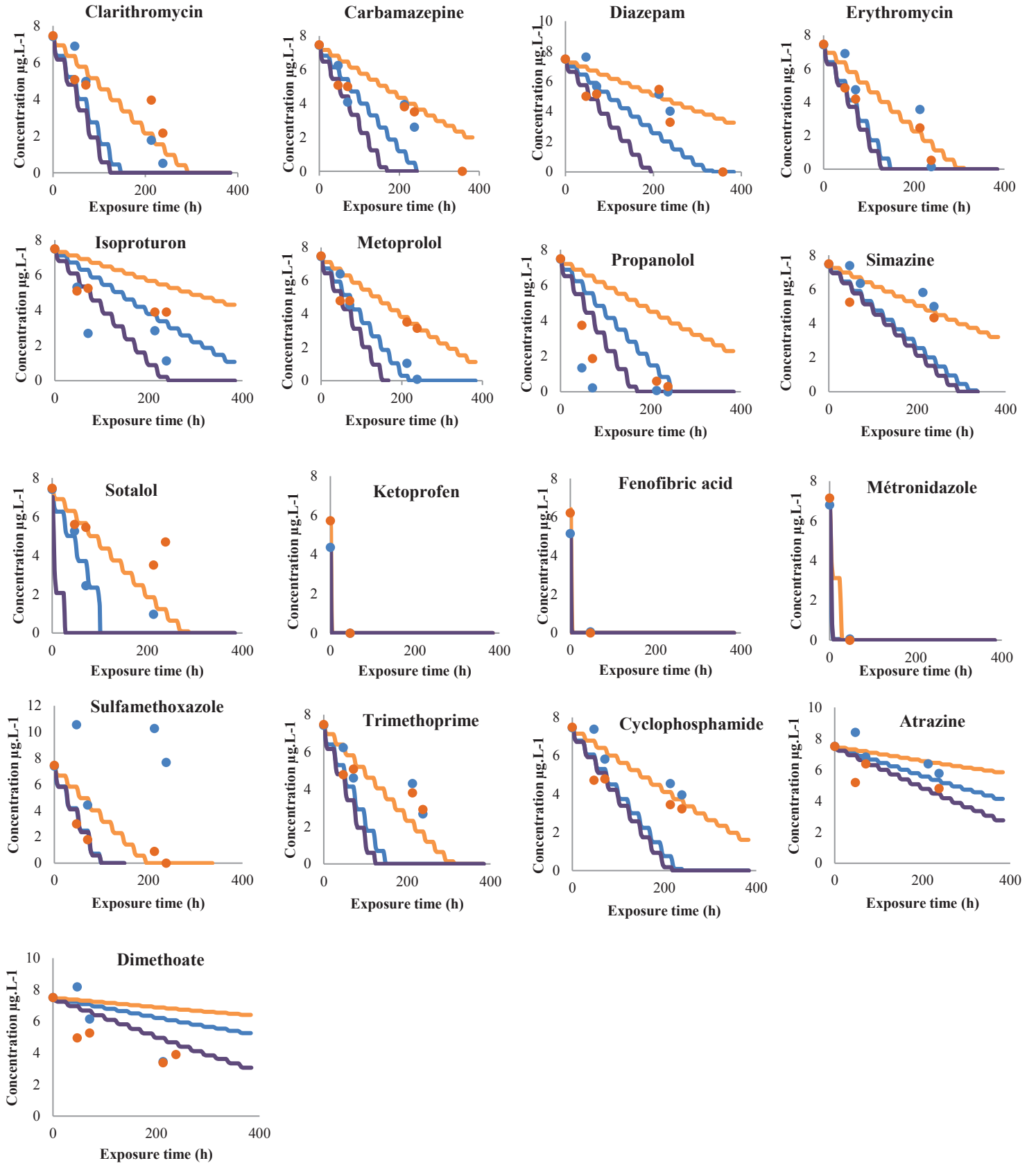




Annexe 15 : Comparaison entre les données simulées (ligne continue) de photodégradation directe (orange) et directe + indirecte avant calage (violet) et après calage (bleu) avec les données expérimentales (rond) Durant la campagne d'hiver pour l'ensemble des micropolluants étudiés.



Annexe 16 : Comparaison entre les données simulées (ligne continue) de photodégradation directe (orange) et directe + indirecte avant calage (violet) et après calage (bleu) avec les données expérimentales (rond) Durant la campagne d'été pour l'ensemble des micropolluants étudiés.



Annexe 17 : Bilan sur les comparaisons des $t_{1/2}$ « laboratoire » et « terrain » entre chacun des 7 groupes par l'intermédiaire des différences sur les rangs (au-dessus) ainsi que la p-value (au-dessous) associée, les différences significatives sont surlignées en orange.

laboratoire	1	2	3	4	5	6
2	0.9433					
	0.1728					
3	-1.4178	-2.0361				
	0.0781	0.0209				
4	-0.1114	-0.8913	1.0069			
	0.4557	0.1864	0.1570			
5	0.6343	-0.4520	2.0272	0.6027		
	0.2630	0.3256	0.0213	0.2734		
6	2.2502	0.9943	3.4069	1.9472	1.7093	
	0.0122	0.1600	0.0003	0.0258	0.0437	
7	0.4022	-0.6041	1.7538	0.4251	-0.2072	-1.8383
	0.3438	0.2729	0.0397	0.3354	0.4179	0.0330

terrain	1	2	3	4	5	6
2	-0.9879					
	0.1616					
3	-2.0735	-0.8078				
	0.0191	0.2096				
4	-0.8662	0.1088	0.9295			
	0.1932	0.4567	0.1763			
5	-1.6440	-0.3495	0.5957	-0.4782		
	0.0501	0.3634	0.2757	0.3162		
6	1.2264	1.9805	3.0221	1.8717	2.6928	
	0.1100	0.0238	0.0013	0.0306	0.0035	
7	-1.6903	-0.4272	0.4754	-0.5529	-0.1095	-2.7141
	0.0455	0.3346	0.3172	0.2902	0.4564	0.0033

Annexe 18 : Variables les plus influentes sur le $t_{1/2}$ « laboratoire » déterminées à partir d'un modèle de régression linéaire multiple et de la méthode dite « stepwise ». Les variables dont l'influence est significative sont représentées en orange.

	Estimate	Pr(> t)
(Intercept)	0.65511	0.33939
OH-C=O	-0.02695	3.98E-07
=NO-OH	-0.05363	5.59E-06
-N-(CH ₃) ₂	0.00791	0.06563
Masse molaire	0.00750	0.00013
C=N-O-	-0.06042	0.00248
-NH-CH ₃	0.00602	0.09791
F-	0.02082	0.10990

-CH=N-	0.00235	0.05982
log Φ	0.15937	0.20572

Annexe 19: Variables les plus influentes sur le $t_{1/2}$ « terrain » déterminées à partir d'un modèle de régression linéaire multiple et de la méthode dite « stepwise ». Les variables dont l'influence est significative sont représentées en orange.

	Estimate	Pr(> t)
(Intercept)	6.48000	5.96E-07
OH-C=O	-0.03658	1.05E-07
-OR	2.82543	0.00046
-Cl	0.01341	0.00443
-NH2	-0.00864	0.14978
-O-P=O	-0.04151	0.00082
Masse molaire	-0.00957	0.06403
log Φ	0.46504	0.00473
C=N-O-	0.05886	0.02449
-CH=N-	-0.00515	0.00665
-C=C-	-0.01130	0.00372
-OH	-0.00733	0.06763
C6H5	-0.00502	0.13498

Annexe 20 : Etudes expérimentales préliminaires aux expériences Batch1 et Batch2

Avant la mise en place du suivi cinétique présenté dans la partie 2 (Batch2), des expériences préliminaires ont été élaborées dans le but de répondre à plusieurs interrogations pour assurer le bon déroulé de ce suivi. Ainsi ces expériences préliminaires se sont intéressées à l'identification des paramètres majeurs les plus sensibles à l'oxydation à l'ozone et à la stabilité des micropolluants et de l'acide p-cba dopés dans un effluent en absence d'ozone. Le but de ces expériences est de se placer dans des conditions les plus proches possibles de celles rencontrées dans l'expérience présenté en partie 2. Ainsi le générateur d'ozone a été réglé de la même façon avec un débit d'injection de 60 L.h⁻¹ pour atteindre une dose d'ozone de 1.6 gO₃.g DOC⁻¹. La durée des expériences étaient fixées à 15 minutes. Les expériences ce sont déroulés dans un réacteur en verre de 30 L rempli d'eau de sortie d'effluent de traitement secondaire.

1. Réactivité de l'ozone avec les paramètres conventionnels d'un effluent liquide

La première expérience s'est déroulée dans le but d'identifier les paramètres majeurs les plus réactifs avec l'ozone afin de les suivre dans les expériences suivantes car ils pourraient être des consommateurs importants d'ozone ce qui limiterait l'élimination des micropolluants. Au cours des 15 minutes d'expérience, 4 prélèvements ont été réalisés après 0, 5, 10 et 15 minutes d'injection d'ozone. Les résultats sont présentés dans le Tableau 46.

Tableau 46: Paramètres majeurs caractéristiques de l'effluent étudié ainsi que l'évolution de ces paramètres après 0, 5, 10 et 15 minutes d'application d'ozone.

Paramètres	MES	HCO ₃ ⁻	DCO filtrée	COT	COD	SUVA (à 254 nm)	SUVA (à 280 nm)	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Azote Kjeldhal	PO ₄ ³⁻	pH
Unités	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mgC.L ⁻¹	mgC.L ⁻¹	L.m-1.mgC-1	L.m-1.mgC-1	mg.L ⁻¹	mgN.L ⁻¹	mgN.L ⁻¹	mgN.L ⁻¹	mgN.L ⁻¹	mg.L	
LQ	2,0	30	20	0,20	0,20			1,0	0,02	0,02	0,45	1,0	0,03	
T= 0 min	2,4	290	<LQ	8,2	7,4	2,4	1,9	81,0	0,28	0,08	3,2	1,6	2,9	7,3
T= 5 min	<LQ	245	<LQ	8,2	7,8	0,9	0,6	79,0	0,28	<LQ	3,2	1,6	2,9	7,5
T= 10 min	<LQ	245	<LQ	8,1	7,9	0,7	0,5	82,0	0,29	<LQ	3,3	1,6	2,9	7,6
T= 15 min	<LQ	245	<LQ	8,0	7,8	0,7	0,4	81,0	0,26	<LQ	3,3	1,7	2,9	7,7

On observe une modification de la coloration du liquide, avec une disparition de la teinte légèrement jaune. Les résultats de cette expérience montrent que la plupart des paramètres n'étaient pas modifiés après 15 minutes de contact avec l'ozone. Ainsi les variations ont été considérées comme négligeables pour le COT, COD, Cl⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, azote kjeldhal et PO₄³⁻. Il est impossible de conclure sur une évolution de la DCO filtrée car la concentration mesurée est toujours inférieure à la LQ. Il est plus difficile conclure à une variation pour les MES car la concentration initiale est très proche de la limite de quantification et après 5 min d'exposition la concentration en MES mesurée est inférieure à cette LQ. Nous avons observé une diminution de la concentration en HCO₃⁻ de 16 % après 5 min d'exposition mais la concentration reste stable pour les 2 prélèvements suivants. Il apparaît difficile de conclure sur une réelle diminution de la concentration en HCO₃⁻ dans ce contexte. Comme vu dans le chapitre synthèse bibliographique, les ions HCO₃⁻ sont des inhibiteurs de la voie indirecte d'ozonation car leur réactivité est importante avec les radicaux hydroxyles avec une constante $k_{OH\bullet} = 4,2 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Gottschalk et al., 2009). La quantité de radicaux hydroxyles formés au cours de l'expérience n'est pas suffisamment élevée pour observer une diminution de la concentration en HCO₃⁻.

Au final deux paramètres mesurés sont réellement impactés par l'ajout d'ozone dans l'effluent : NO₂⁻ et le SUVA. La concentration initiale en nitrites est égale à 0,08 mgN.L⁻¹ et celle-ci devient inférieure à la LQ de 0,02 mgN.L⁻¹ après 5 minutes d'exposition. Ce résultat s'explique par la forte réactivité des nitrites avec l'ozone, dont la constante cinétique k_{O_3} est de l'ordre de $3,7 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Gottschalk et al., 2009). Une diminution maximale de 71 % et 79 % a été observé pour respectivement le SUVA à 254 nm et 280 nm. Ce paramètre est intéressant à suivre car il démontre que l'aromaticité de l'effluent diminue lors d'un traitement à l'ozone. Cette information peut indiquer que la MOD de l'effluent n'est pas éliminée car aucune diminution du COD n'est observée mais en revanche elle est transformée. L'ozone réagit fortement avec les composés aromatiques (Von Sonntag & Von Gunten, 2012) ce qui entraîne la rupture des noyaux aromatiques et donc la formation de sous-produits non aromatiques. Ces

expériences préliminaires ont permis de démontrer qu'il est important de suivre la présence de nitrites dans l'effluent qui est un important consommateur d'ozone mais également il faut suivre l'évolution du paramètre SUVA qui permet de juger de la réaction de l'ozone avec la MOD même s'il est difficile de quantifier la part d'ozone consommée par cette MOD.

2. Conservation des concentrations en micropolluants en phase liquide

La deuxième expérience préliminaire mise en place avait pour objectif d'étudier la stabilité des micropolluants dopés dans un effluent de sortie de traitement secondaire biologique. Pour cela nous avons sélectionné 12 micropolluants dopés dans le réacteur en verre à des concentrations de $1\mu\text{g.L}^{-1}$. Des prélèvements ont été effectués à l'instant initial et après 15 minutes d'agitation dans l'effluent en absence total d'ozone. Les échantillons ont été analysés par chromatographie en phase liquide couplée au spectromètre de masse UPLC/(Q)-TOF(Waters). Les résultats sont présentés **Tableau 47**.

Tableau 47: Evolution de la concentration des 12 micropolluants sélectionnés après 15 minutes d'agitation dans le réacteur en verre contenant 30 L d'effluent de sortie de traitement secondaire.

Micropolluant	Aténolol	Sotalol	Diuron	Isopro- turon	Simazine	Proprano- lol	Metoprolol	Carba- mazépine	Diazepam	Erythro- mycine	Clarythro- mycine	Diclofénac
Concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$; 0 min)	1,41	1,41	0,88	0,84	0,64	1,04	1,01	1,39	0,74	0,55	0,99	2,34
Concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$; 15 min)	1,32	1,38	0,83	0,74	0,63	1,00	0,94	1,32	0,73	0,53	0,98	2,26
Variation (%)	6,4	2,1	5,7	11,9	1,6	3,8	6,9	5,0	1,4	3,6	1,0	3,4

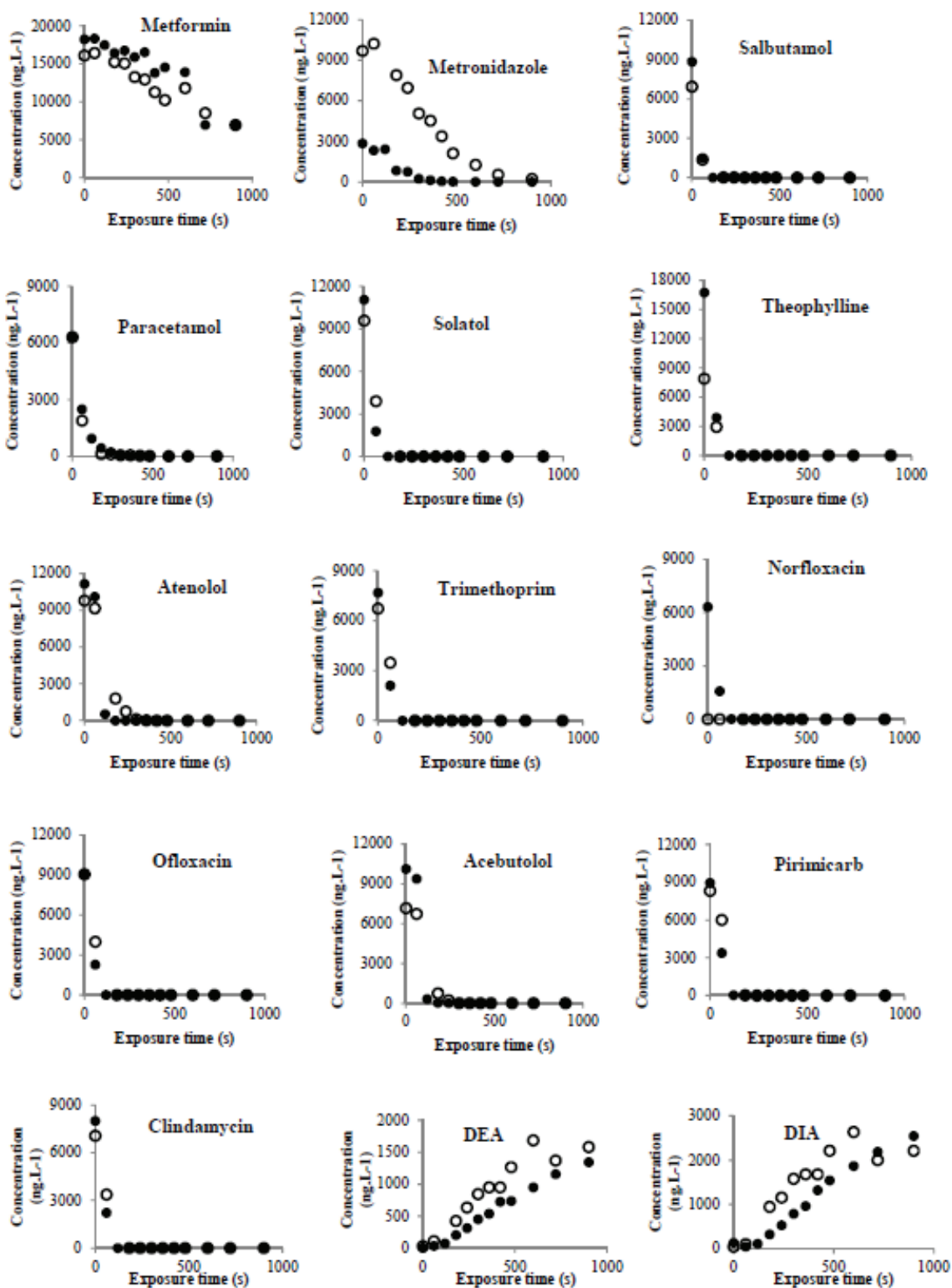
Nous avons considéré que compte tenu des incertitudes analytiques, une variation de concentration inférieure à 20% par rapport à la concentration initiale était négligeable. Au final, les 12 micropolluants étudiés présentent une variation de la concentration en 15 minutes inférieure à 20 % avec 6,4 % pour l'aténolol, 2,1 % pour le sotalol, 5,7 % pour le diuron, 11,9 % pour l'isoproturon, 1,6 % pour la simazine, 3,8 % pour le propranolol, 6,9 % pour le métoprolol, 5,0 % pour la carbamazépine, 1,4 % pour le diazepam, 3,6 % pour l'érythromycine, 1,0 % pour la clarythromycine et 3,4 % pour le diclofénac.

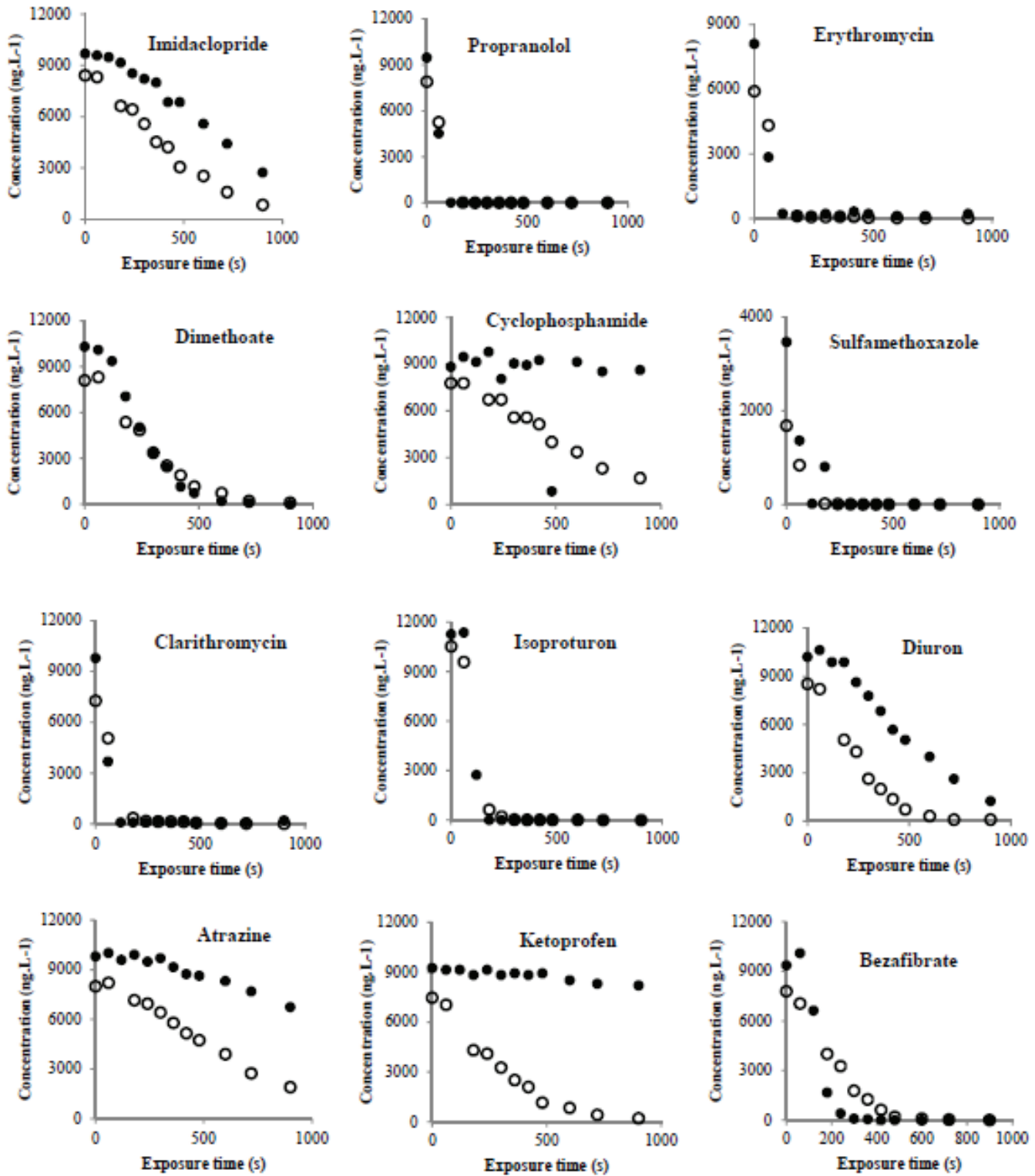
Cette expérience a permis de démontrer qu'il n'y avait pas de dégradation de ces micropolluants due à une possible biodégradation ou adsorption (sur MES, MOD ou paroi en verre). Ainsi la diminution observée lors des expériences en batch en présence d'ozone est uniquement attribuée à l'oxydation par l'ozone ou par les radicaux hydroxyles. Cette observation a été extrapolée à l'ensemble des micropolluants étudiés car ces 12 micropolluants regroupent des caractéristiques physico-chimiques assez différentes pour recouvrir le comportement de la plupart des micropolluants organiques étudiés.

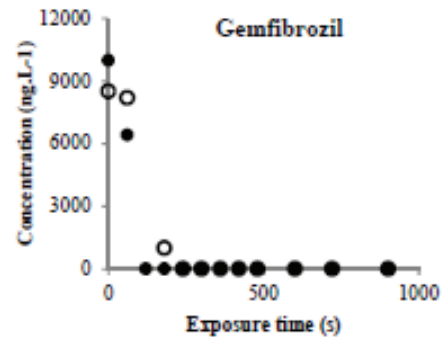
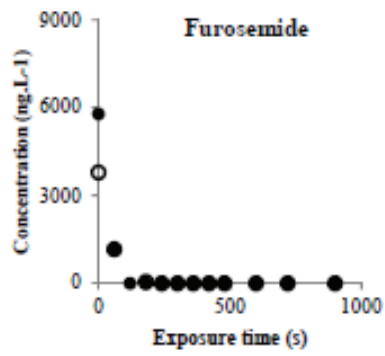
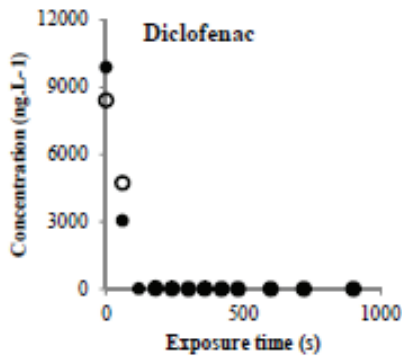
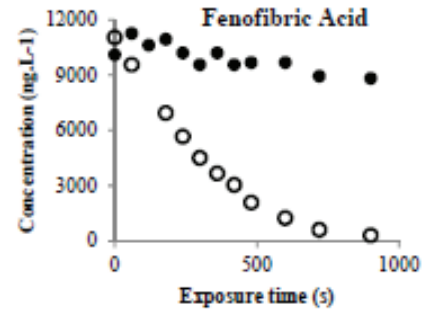
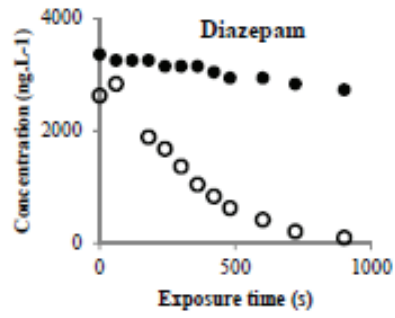
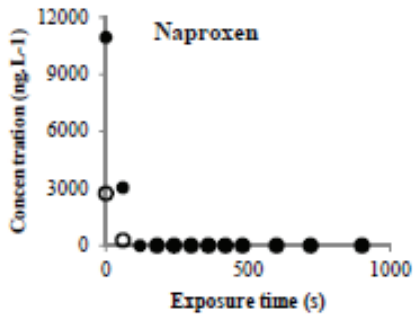
3. Conservation de l'acide p-CBA au sein de l'effluent

Le suivi de la concentration de l'acide p-CBA dans le but d'approcher la concentration en radicaux hydroxyles a été développé pour une analyse en eau pure (Elovitz and von Gunten, 1999). Dans notre cas, le milieu étudié est un effluent avec une matrice complexe. Nous avons donc souhaité identifier si l'acide p-CBA était stable en présence de cette matrice complexe au cours des 15 minutes d'expériences. Pour cela nous avons dopé dans le réacteur en verre l'acide p-CBA à une concentration de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$. Des prélèvements ont été effectués à l'instant initial et après 10 et 15 minutes d'agitation dans l'effluent en absence total d'ozone. Les échantillons ont été analysés par chromatographie en phase liquide couplée au spectromètre de masse UPLC/(Q)-TOF(Waters). Les résultats n'ont montré aucune variation de la concentration en acide p-CBA au cours des 15 minutes d'application de l'ozone avec des concentrations de $2,08 \mu\text{g.L}^{-1}$ à l'instant initial, $2,10 \mu\text{g.L}^{-1}$ après 10 min d'exposition et $2,08 \mu\text{g.L}^{-1}$ après 15 minutes d'exposition ce qui exclut une possible biodégradation ou adsorption. Ces résultats démontrent que lors des expériences en batch en présence d'ozone la dégradation de l'acide p-CBA est uniquement attribué à la réaction avec les radicaux hydroxyles.

Annexe 21 : Evolution de la concentration en fonction du temps pour l'ensemble des micropolluants étudiés dans Batch2 en présence d'ozonation directe (cercle blanc) et d'ozonation directe + indirecte (cercle noir).







Annexe 22 : Détermination des valeurs de k_{La} et k_d lors de la campagne Batch2

Dans cette partie, il s'agit de montrer les résultats du calage pour k_{La} et k_d . Il s'agit également de présenter les résultats du calage pour les facteurs F_{O_3} et F_{OH^\bullet} dans la simulation des micropolluants.

Le calage de k_{La} et k_d a été réalisé à partir des suivis de l'évolution de la concentration en O_3 gazeux et O_3 dissous réalisé dans les réacteurs batch. La méthode a consisté à faire varier ces paramètres dans les équations 8 et 10 afin de caler au mieux les prévisions du modèle avec les mesures expérimentales. Ce calage est représenté Figure 62.

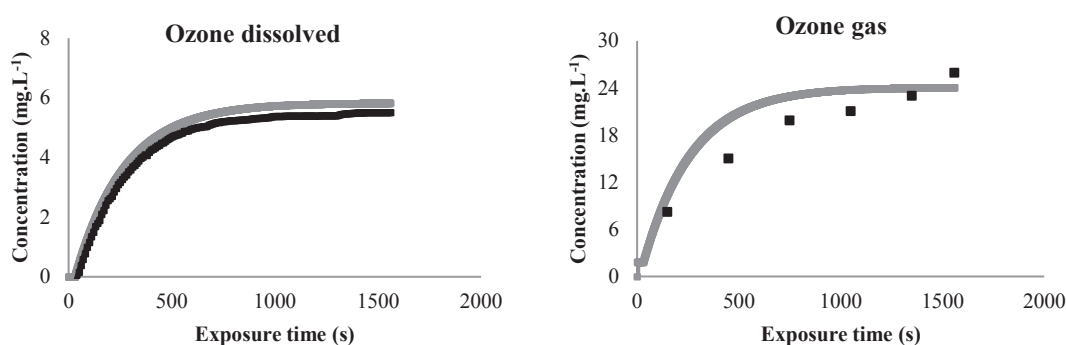


Figure 62 : Comparaison de l'évolution de la concentration en ozone gazeux (gauche) et ozone dissous (droite) au cours du temps entre les valeurs observées expérimentalement dans l'effluent (noir) et les données simulées avec le modèle après calage des paramètres k_{La} et k_d (gris).

Les valeurs de k_{La} et k_d utilisées pour le calage sont respectivement de $2,23.10^{-3} s^{-1}$ et $1,19.10^{-3} s^{-1}$. Ces valeurs calées avec le modèle apparaissent comme fiables pour prédire le transfert de l'ozone dans le réacteur batch rempli avec un effluent. Les valeurs simulées pour la concentration en ozone gazeux sont en moyenne 1,15 fois plus élevée que celles observées expérimentalement. Alors que les valeurs simulées pour la concentration en ozone dissous sont en moyenne 1,05 fois plus importante que les valeurs observées expérimentalement. Suite à ces observations, nous pouvons conclure que le modèle ainsi calé apparaît comme efficace pour simuler le transfert de l'ozone dans nos conditions d'étude. Il est donc maintenant possible d'utiliser le modèle pour prédire l'élimination des micropolluants en fonction de la concentration en ozone dissous simulé.