



HAL
open science

Évaluation de procédés d'oxydation avancée pour le traitement des micropolluants organiques émergents en sortie de petites et moyennes stations de traitement des eaux usées

Anaëlle Gabet

► To cite this version:

Anaëlle Gabet. Évaluation de procédés d'oxydation avancée pour le traitement des micropolluants organiques émergents en sortie de petites et moyennes stations de traitement des eaux usées. Environnement et Société. INSA de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022ISAL0102 . tel-04544721

HAL Id: tel-04544721

<https://theses.hal.science/tel-04544721>

Submitted on 13 Apr 2024

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.



INSA

N° d'ordre 2022ISAL0102

**THESE de DOCTORAT DE L'INSA LYON,
membre de l'Université de Lyon**

**Ecole Doctorale 206
(Ecole doctorale de Chimie de Lyon)**

Spécialité/discipline de doctorat : Environnement

Soutenue publiquement le 1^{er} décembre 2022 par :
Anaëlle Gabet

Évaluation de procédés d'oxydation avancée pour le traitement des micropolluants organiques émergents en sortie de petites et moyennes stations de traitement des eaux usées

Devant le jury composé de :

Guittonneau, Sylvie	Professeure des Universités (Université Savoie Mont Blanc)	Rapporteuse
Robert, Didier	Maître de Conférences HDR (Université de Strasbourg)	Rapporteur
Gallard, Hervé	Professeur des Universités (Université de Poitiers)	Examineur
Hanna, Khalil	Professeur des Universités (Université de Rennes)	Examineur
de Brauer, Christine	Professeure des Universités (INSA Lyon)	Directrice de thèse
Brigante, Marcello	Professeur des Universités (Université Clermont Auvergne)	Co-directeur de thèse
Mailhot, Gilles	Directeur de Recherche (CNRS)	Co-encadrant
Métivier, Hélène	Maître de Conférences (INSA Lyon)	Co-encadrante

Département FEDORA – INSA Lyon – Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> https://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Stéphane DANIELE C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	<u>ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> https://edeea.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	M. Philippe DELACHARTRE INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 philippe.delachartre@insa-lyon.fr
E2M2	<u>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</u> http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	Mme Sandrine CHARLES Université Claude Bernard Lyon 1 UFR Biosciences Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69622 Villeurbanne CEDEX sandrine.charles@univ-lyon1.fr
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ</u> http://ediss.universite-lyon.fr Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	<u>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</u> http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	<u>MATÉRIAUX DE LYON</u> http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	M. Stéphane BENAYOUN Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 stephane.benayoun@ec-lyon.fr
MEGA	<u>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon Lyonmega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	<u>ScSo*</u> https://edsciencessociales.universite-lyon.fr Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	M. Bruno MILLY Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 bruno.milly@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

REMERCIEMENTS

La fin de cette aventure extraordinaire (dans tous les sens du terme) est arrivée, non sans un peu de nostalgie, et le moment d'avoir une pensée pour toutes les personnes qui y ont pris part est venu.

J'aimerais en premier lieu remercier les rapporteurs de cette thèse, Sylvie Guittonneau et Didier Robert, ainsi que les examinateurs, Hervé Gallard et Khalil Hanna. Merci à tous les quatre d'avoir accepté d'évaluer ce travail et merci pour les échanges très enrichissants qui ont suivi la soutenance.

Ensuite, je tiens à remercier sincèrement mes encadrants pour la confiance qu'ils m'ont accordée pour mener à bien ce travail de thèse, pour leur soutien sans faille, leur implication tout au long de ce parcours et pour tout ce qu'ils ont su me transmettre. Christine, merci pour ta bienveillance et ton altruisme mais également pour ta rigueur scientifique qui m'a beaucoup appris. Hélène, merci pour ta patience lors de nos échanges, ta sérénité (très bénéfique pour rester zen pendant la thèse !), mais aussi pour ton amitié notamment lors de nos escapades Toulousaine et Galicienne. Marcello, merci pour tes compétences pédagogiques et ta générosité mais aussi pour l'humour que tu apportes en toute circonstance. Gilles, merci pour ta gentillesse et ton sérieux ainsi que pour ton implication dans cette thèse malgré les nombreuses sollicitations auxquelles tu es soumis.

Je remercie également Jean-Marc Choubert et Corinne Ferronato d'avoir accepté d'examiner mon travail lors des comités de suivi de thèse ainsi que pour leurs précieux conseils.

Je tiens à accorder une mention spéciale à Bruno pour m'avoir accompagnée tout au long de la thèse (et merci d'avoir rédigé ton manuscrit qui m'a été si précieux).

Un grand merci à toutes les personnes de l'équipe Photochimie de l'ICCF pour les bons moments passés ensemble lors de mon année Clermontoise, malgré les confinements et autres restrictions. Merci à Guillaume pour son aide au laboratoire. Une pensée particulière à mes collègues de bureau Arezou, Davide et Daqing pour tous les échanges scientifiques, culturels ou linguistiques qui ont toujours été riches et agréables, ainsi qu'aux autres doctorants et post-doctorants pour les moments partagés : Nicola, Astrid, Loélia, Yara, Peng, Ivan, Asma...

Après l'ICCF, j'ai été chaleureusement accueillie au laboratoire DEEP. Premièrement, je tiens à remercier sincèrement l'équipe technique pour son aide précieuse : Nathalie Dumont, David, Hervé (mention spéciale pour les déplacements à Vercia), Richard, Stéphane et Nicolas. Merci également à l'équipe du secrétariat, Nathalie Desjardin, Agnès et évidemment Fred, d'avoir toujours surmonté les galères administratives pour que le projet se déroule au mieux. Ensuite, je tiens à remercier Thomas et Alexandre pour le précieux travail qu'ils ont fourni durant leur stage, ainsi que Candy et Jessi pour tout le temps qu'elles ont accordé au projet

d'ultrafiltration lors de leur PIRD. Un merci tout particulier à la meilleure équipe, celle du bureau 123. Tout a commencé avec Manon, puis Rodolphe qui s'est rapidement joint à nous et enfin Mathis, fraîchement arrivé alors que j'étais en pleine rédaction. Nos nombreuses discussions sur les sujets du plus sérieux au plus farfelu, les pauses café, le chocolat, les énigmes, l'entraide, les coups de gueule sur la thèse et les fous rires... Vous avez su rendre la thèse bien plus agréable à vivre et je suis sûre que ce n'est que le début d'une belle aventure. Je tiens également à remercier sincèrement Julie, Kevin, Helen, Maxime et Wen qui ont souvent complété la team 123, ainsi que Amin, Diana, Elodie, Noémie, Vincent, Violeta, Asra, Tic et Tac, Arnaud, Boram, Damien (pour t'être toujours assuré que nous n'allions pas mourir de faim), Robin, Mathieu L (et ta légendaire expertise aux fléchettes)... La liste pourrait encore être longue et les bons souvenirs sont nombreux alors je tiens à remercier l'ensemble des membres du laboratoire DEEP pour tout ça.

Merci aux personnes extérieures aux laboratoires qui m'ont également permis de mener à bien ce travail de thèse : Julien à Vercia, Didier à la Feyssine, Cécile, Amandine et Baptiste pour le projet POCIS et Muriel Joly pour la mise en œuvre des tests YES.

Enfin, un grand merci à mes proches pour leur accompagnement et leur soutien au cours de cette aventure, autant personnelle que professionnelle. Merci à la team campagne4ever pour votre amitié indéfectible depuis toutes ces années, à Elise et Agathe pour les nombreuses soirées papotage qui font du bien, à Margaux et Mathilde pour les week-ends toujours réussis qui nous permettent de passer de bons moments malgré la distance. Mes pensées vont également évidemment à mes parents sans qui rien n'aurait été possible, à mamie, Yann et Lucile, Bruno et Corinne, Thierry et toutes ces personnes qui m'entourent. Mes derniers remerciements vont à Kevin. Tu as été mon plus grand soutien pendant cette aventure.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

À la date du dépôt du manuscrit, cette thèse a conduit aux communications suivantes :

Articles en revue à comité de lecture

Gabet, A., Métivier, H., de Brauer, C., Mailhot, G., Brigante, M. (2021). *Hydrogen peroxide and persulfate activation using UVA-UVB radiation: degradation of estrogenic compounds and application in sewage treatment plant waters*, Journal of Hazardous Materials, 405, 124693

Conférences orales en congrès internationaux

Mailhot, G., Guy, C., Gabet, A., Fazli, A., Métivier, H., de Brauer, C., Brigante, M. (2021). *New sustainable process for wastewater treatment using recycled and recoverable magnetite with natural iron complexing agent: an example of photochemical AOP*, 21st European Meeting on Environmental Chemistry, 30th Novembre-3rd December 2021, Novi Sad, Serbia

Gabet, A., Mailhot, G., Brigante, M., de Brauer C., Métivier, M. (2022). *Procédés d'oxydation avancée photo-activés pour la dégradation des micropolluants organiques en sortie de STEU rurales*, 14^{ème} congrès international du GRUTTEE, 2-4 mars 2022, Toulouse, France

Gabet, A., Mailhot, G., Brigante, M., de Brauer C., Métivier, M. (2022). *UVC substitution in UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ process for organic micropollutants removal in rural WWTPs*, 12th Micropol and Ecohazard Conference, 6-10th June 2022, Santiago de Compostela, Spain

Gabet, A., Miège, C., Mailhot, G., Brigante, M., Métivier, M., de Brauer C. (2022). *Quantification of organic micropollutants at the outlet of a constructed wetland and implementation of a full-scale UVC/H₂O₂ facility for their removal*, 17th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, 6-10th November 2022, Lyon, France

Le travail de thèse va également mener aux communications suivantes :

Articles en revue à comité de lecture

Gabet, A., Guy, C., Fazli, A., Métivier, H., de Brauer, C., Brigante, M., Mailhot, G. (2023). *The ability of recycled magnetite nanoparticles to degrade carbamazepine in water through photo-Fenton oxidation at neutral pH*, Separation and Purification Technology (en correction).

Gabet, A., de Brauer, C., Brigante, M., Mailhot, G., Métivier, H. *Pilot-scale assessment of the viability of UVA radiation for H₂O₂ or S₂O₈²⁻ activation in advanced oxidation processes.*

Gabet, A., Monot, T., de Brauer, C., Brigante, M., Mailhot, G., Métivier, H. *Pilot-scale study of UVC-based AOPs towards an implementation at the outlet of domestic WWTPs.*

Gabet, A., de Brauer, C., Daval, A., Mailhot, G., Brigante, M., Miège, C., Métivier, H. *Assessment of the removal of micropollutants in a constructed wetland effluent by a UVC/H₂O₂ real-scale pilot using POCIS passive samplers.*

RÉSUMÉ

L'intensification de l'utilisation des ressources en eau et le dérèglement climatique induisent une détérioration de la qualité des eaux douces et un stress hydrique global en constante augmentation. L'omniprésence de micropolluants organiques à l'état de traces dans les milieux aquatiques du monde entier est aujourd'hui avérée. Les stations de traitement des eaux usées (STEU) sont considérées comme l'une des principales sources de contamination. Améliorer les procédés d'épuration limiterait l'impact des rejets dans le milieu naturel et permettrait une plus large réutilisation des eaux traitées en agriculture ou dans l'industrie. Des traitements complémentaires commencent à équiper des STEU de grande taille, notamment en Suisse. Cependant, ils ne sont pas abordables financièrement et techniquement pour les petites et moyennes STEU qui constituent près de 95 % du parc français. L'objectif de cette thèse est d'étudier des solutions de traitement adaptées à ces STEU, basées sur les procédés d'oxydation avancée (POA) photo-activés. Ceux-ci consistent en l'irradiation de H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pour la génération d'espèces au fort pouvoir oxydant capables de dégrader les micropolluants cibles. Des premiers travaux effectués en conditions contrôlées sur des solutions dopées en micropolluants modèles (estrogènes et anti-inflammatoires) à l'échelle du laboratoire (100 mL) et intermédiaire (20 L) ont permis d'évaluer les capacités des UVA, des UVB et des UVC dans un objectif d'optimisation coût/efficacité du traitement. L'influence des paramètres caractérisant l'effluent sur les performances des procédés UVC/ H_2O_2 et UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a également été étudiée. Enfin, des campagnes d'échantillonnages passifs et actifs en amont et aval d'un pilote UVC/ H_2O_2 installé en sortie d'une STEU de 1100 équivalent-habitants (environ $6 \text{ m}^3/\text{h}$) ont montré des variations de performances induites par les caractéristiques de l'effluent. Néanmoins, l'autonomie, le faible coût et l'efficacité de ce procédé ont été démontrés tant au niveau chimique qu'écotoxicologique.

Mots clés : dépollution, effluent de STEU, micropolluants organiques, procédés d'oxydation avancée, UV

ABSTRACT

Climate change and the increasing use of water resources are leading to the deterioration in freshwater quality and to global water stress augmentation. The ubiquitous presence of trace organic micropollutants in aquatic environments around the world is now well documented and wastewater treatment plants (WWTPs) are considered as one of the main sources of these contaminants. Improving treatment processes would prevent micropollutant discharge into the natural environment and would allow greater reuse of treated wastewater in agriculture or industry. Some tertiary treatments are being introduced in large WWTPs, particularly in Switzerland. However, they are not financially and technically affordable for small and medium-sized WWTPs which represent 95% of the treatment plants in France. The aim of this thesis is to study treatment processes adapted to these WWTPs, based on photo-activated advanced oxidation processes (AOPs). These consist in the irradiation of H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ to generate highly oxidising species capable of degrading the targeted micropollutants. Initial work was carried out under controlled conditions on solutions doped with model micropollutants (estrogens and nonsteroidal anti-inflammatory drugs) on a laboratory scale (100 mL) and an intermediate scale (20 L) and allowed the assessment of UVA, UVB and UVC radiations for the photolysis of H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ with the aim of cost-efficiency optimisation. The influence of the effluent parameters on the performance of the UVC/ H_2O_2 and UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ processes was also studied. Finally, passive and active sampling campaigns upstream and downstream from a UVC/ H_2O_2 pilot installed at the outlet of a 1100 population equivalent WWTP (about $6 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) showed removal performance variations induced by the characteristics of the effluent. Nevertheless, the autonomy, low cost and efficiency of this process have been demonstrated both at the chemical and ecotoxicological levels.

Key words: advanced oxidation processes, decontamination, organic micropollutants, UV WWTP effluent

Table des matières

REMERCIEMENTS	5
PRODUCTION SCIENTIFIQUE	7
RÉSUMÉ	8
ABSTRACT	9
ABRÉVIATIONS	16
INTRODUCTION	17
CHAPITRE I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	21
1. Introduction.....	22
2. Le traitement des eaux usées domestiques en France.....	23
2.1. La réglementation sur la gestion de l'eau.....	23
2.2. Les stations de traitement des eaux usées en France	25
3. La problématique des micropolluants organiques	30
3.1. Présence des polluants émergents dans les eaux de surface et souterraines	30
3.2. Le devenir des micropolluants dans le milieu naturel.....	31
3.3. L'impact sur la biodiversité	32
3.4. L'impact sur la santé humaine	33
3.5. Le rôle des STEU.....	34
3.6. Les bénéfices liés au traitement des micropolluants organiques	37
3.7. La réglementation concernant le traitement des micropolluants organiques	38
4. Les procédés tertiaires et quaternaires pour le traitement des micropolluants.....	41
4.1. L'adsorption sur charbon actif.....	41
4.2. Les procédés membranaires	43
4.3. L'ozonation.....	47
4.4. Les procédés d'oxydation avancée	49
4.5. Les perspectives de traitement des micropolluants en petites et moyennes STEU.	51
5. Les procédés d'oxydation avancée photo-activés	53
5.1. Le principe de la photo-activation	53
5.2. Les différents types d'UV	57
5.3. Les capacités de traitement par photolyse directe	59
5.4. Les capacités de traitement du procédé UVC/H ₂ O ₂	60
5.5. Comparaison entre les procédés UV/S ₂ O ₈ ²⁻ et UV/H ₂ O ₂	63
5.6. L'influence de la longueur d'onde sur les procédés UV/H ₂ O ₂ et UV/S ₂ O ₈ ²⁻	66

6. Conclusion et perspectives.....	69
Références.....	71
CHAPITRE II MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	93
1. Introduction.....	94
2. Réactifs.....	95
2.1. Micropolluants modèles.....	95
2.2. Précurseurs de radicaux.....	98
3. Photo-activation de H ₂ O ₂ ou S ₂ O ₈ ²⁻ sous radiations UVA ou UVB pour la dégradation de composés estrogéniques.....	99
3.1. Description de l'équipement.....	99
3.2. Mode opératoire.....	100
3.3. Analyse des estrogènes par UHPLC-UV.....	101
3.4. Détermination des constantes de photolyse de H ₂ O ₂ et S ₂ O ₈ ²⁻	101
3.5. Détermination des constantes de second ordre.....	102
4. Evaluation des procédés UV/H ₂ O ₂ et UV/S ₂ O ₈ ²⁻ à l'échelle intermédiaire.....	104
4.1. Description du pilote et des lampes UV.....	104
4.2. Détermination de la dose UV.....	106
4.3. Mode opératoire.....	107
4.4. Analyse des micropolluants par UHPLC-UV.....	108
5. Evaluation du procédé UVC/H ₂ O ₂ sur le pilote <i>in situ</i>	109
5.1. Description de la STEU de Vercia.....	109
5.2. Technologie de traitement utilisée à la STEU de Vercia.....	110
5.3. Description du pilote <i>in situ</i>	111
5.4. Echantillonnage passif par POCIS.....	112
5.5. Echantillonnage actif.....	118
5.6. Analyses complémentaires.....	120
6. Tests écotoxicologiques.....	121
6.1. Test yeast estrogen screen.....	121
6.2. Test SOS chromotest.....	122
Références.....	125
CHAPITRE III IMPACT DES UVA ET UVB ET COMPARAISON ENTRE H₂O₂ ET S₂O₈²⁻ POUR L'ÉLIMINATION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES.....	127
Préambule.....	128
Partie 1 : Research paper 1 : Hydrogen peroxide and persulfate activation using UVA-UVB radiation: degradation of estrogenic compounds and application in wastewater treatment plant waters.....	129

1. Introduction.....	130
2. Materials and methods	132
2.1. Chemicals and reagents	132
2.2. Irradiation experiments	132
2.3. Sample analysis and data processing.....	132
2.4. Laser flash photolysis	133
2.5. Estrogenic activity removal.....	133
3. Results and discussion.....	134
3.1. Effects of H ₂ O ₂ and S ₂ O ₈ ²⁻ under UVA and UVB radiations on the degradation of E2.	134
3.2. Effect of WWTP effluent on the degradation of E2 in the different systems	136
3.3. Comparison between E1, E2 and EE2 degradation under UVB radiation	137
3.4. Estrogenic activity removal and effect of hormone mixture under UVB radiation...	139
4. Conclusion	141
References.....	142
Supplementary Materials.....	146
Partie 2 : Research paper 2: Pilot-scale assessment of the viability of UVA radiation for H ₂ O ₂ or S ₂ O ₈ ²⁻ activation in advanced oxidation processes	150
1. Introduction.....	151
2. Materials and methods	153
2.1. Chemicals and reagents	153
2.2. Irradiation experiments	153
2.3. Sample analysis	155
2.4. Data processing.....	156
3. Results and discussion.....	158
3.1. Photolysis of estrogens and oxidant precursors.....	158
3.2. Advanced oxidation of estrogens in drinking water: comparison of UVA and UVC radiation	160
3.3. Comparison of UVA and UVC radiation in a WWTP effluent.....	163
4. Conclusion	168
References.....	169
Supplementary Materials.....	173
CHAPITRE IV TRANSPOSITION DES POA PHOTO-ACTIVÉS PAR UVC À ÉCHELLE RÉELLE..	175
Préambule	176
Partie 1 : Research paper 3 : Pilot-scale study of the degradation of ibuprofen, naproxen and diclofenac by UVC based AOPs towards an application in WWTPs.....	177

1. Introduction.....	178
2. Materials and methods	180
2.1. Chemicals and reagents	180
2.2. Irradiation experiments	180
2.3. Micropollutant analysis.....	182
2.4. Data processing.....	182
3. Results and discussion.....	184
3.1. IBU, NAP and DCF degradation in drinking water	184
3.2. Influence of aqueous matrix on the degradation of IBU, NAP and DCF	185
3.3. Towards process scaling in a small or medium-sized WWTP	187
4. Conclusion	191
References.....	192
Supplementary Materials	197
Partie 2 : Research paper 4: Assessment of the removal of micropollutants in a constructed wetland effluent by a UVC/H ₂ O ₂ real-scale pilot using POCIS passive samplers.....	198
1. Introduction.....	199
2. Materials and methods	201
2.1. Targeted micropollutants and POCIS used for passive sampling	201
2.2. Description of the WWTP	202
2.3. Description of the UVC/H ₂ O ₂ facility.....	203
2.4. Description of the sampling campaigns.....	203
2.5. POCIS extraction	204
2.6. Sample analysis	204
2.7. Data processing.....	205
3. Results and discussion.....	206
3.1. Composition of the effluent at the outlet of the constructed wetland	206
3.2. UVC/H ₂ O ₂ facility efficiency	210
3.3. Economic study	218
4. Conclusion	220
References.....	221
Partie 3 : Influence de la concentration en H ₂ O ₂ sur l'abattement des micropolluants et amélioration des performances de traitement.....	227
1. Introduction.....	228
2. Méthodologie.....	229
2.1. Choix de la méthode d'échantillonnage	229
2.2. Conditions expérimentales	229

2.3. Micropolluants organiques recherchés	230
2.4. Tests écotoxicologiques	231
3. Résultats	233
3.1. Caractérisation de l'effluent en sortie de la STEU	233
3.2. Efficacité du procédé UVC/H ₂ O ₂	236
3.3. Estimation du coût pour chaque condition expérimentale.....	240
4. Conclusion	242
Références.....	244
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	247
ANNEXES.....	252

ABRÉVIATIONS

ADN : Acide désoxyribonucléique
AOP : Advanced oxidation processes
B(a)P : Benzo(a)pyrène
CAPEX : Dépenses d'investissement (de l'anglais : capital expenditure)
COD : Chemical oxygen demand
COT : Carbone organique total
CW : Constructed wetland
DBO5 : Demande biologique en oxygène pendant 5 jours
DCF : Diclofénac / Diclofenac
DCO : Demande chimique en oxygène
DIA : Déisopropyl atrazine
E1 : Estrone
E2 : 17 β -estradiol
EE2 : 17 α -éthinyloestradiol / 17 α -ethinyloestradiol
EEO : Electrical energy per order
EH : Equivalent-habitants
ENH : Electrode normale à hydrogène
FPR : Filtre planté de roseaux
HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HLB : Hydrophilic-lipophilic balance
HPLC : High-pressure liquid chromatography
IBU : Ibuprofène / Ibuprofen
LED : Light emitting diodes
Log k_{ow} : Coefficient de partage octanol/eau
MES : Matières en suspension
MS : Mass spectrometry
MS/MS : Tandem mass spectrometry
NAP : Naproxène / Naproxen
ND : Non détecté
NTK : Azote total kjeldhal
OCDE : Organisation de coopération de de développement économiques
OPEX : Dépenses d'exploitation (de l'anglais : operational expenditure)
PCB : Polychlorobiphényles
PEHD : Polyéthylène haute densité
POA : Procédés d'oxydation avancée
Rs : Sampling rate / Taux d'échantillonnage
STEU : Station de traitement des eaux usées
TC : Total carbon
TOC : Total organic carbon
UV : Ultra-violets
WWTP : Wastewater treatment plant
WWTPW : Wastewater treatment plant water
YES : Yeast estrogenic screen

INTRODUCTION

L'eau douce est indispensable à la vie et au développement des écosystèmes qui nous entourent. Elle a permis le développement de l'agriculture grâce à l'irrigation et représente un accès à l'hygiène. En revanche, depuis la révolution industrielle, la demande en eau douce a considérablement augmenté et c'est aujourd'hui l'un des piliers de la société de consommation dans laquelle nous vivons (Gleick, 2003). En effet, elle est indispensable à la production de nourriture, d'électricité, de carburants, de biens (textile, papier, plastique, etc), à la construction ou encore à nos loisirs, à tel point que dans les pays industrialisés la quantité d'eau utilisée indirectement par habitant (biens et services consommés) peut être 50 à 100 fois plus élevée que la quantité d'eau utilisée pour les besoins domestiques (Hoekstra, 2013). Ainsi, depuis plusieurs décennies de nombreux aquifères et réserves d'eau douce sont surexploités pour répondre à cette demande croissante, entraînant un stress hydrique qui représente un danger pour les écosystèmes aquatiques et pour les populations dépendantes de ces réserves d'eau (Postel, 2000).

Outre la consommation excessive d'eau douce, les différentes activités industrielles, urbaines et agroalimentaires engendrent la contamination des milieux aquatiques par le rejet direct ou indirect (lixiviation, ruissellement) de divers polluants que sont par exemple les métaux lourds, les microorganismes pathogènes, les microplastiques ou les micropolluants organiques (Kraemer et al., 2001; Li et al., 2018). La présence de ces polluants peut avoir de nombreux effets nocifs sur la faune et la flore aquatique, selon la nature et la concentration des différents composés (Camargo et Alonso, 2006; Sigler, 2014; Malik et al., 2020), mais également sur les populations locales. En effet, selon les systèmes et politiques de gestion de l'eau, ces populations sont susceptibles de consommer ou d'utiliser l'eau contaminée, entraînant la propagation des microorganismes pathogènes ou encore l'apparition de divers effets chroniques ou aigus attribués à la présence de contaminants chimiques (Briggs, 2003).

Ainsi, la surexploitation et la pollution des masses d'eau douce ne permettent plus aux écosystèmes d'être résilients face au changement climatique qui s'accélère et qui a déjà causé des périodes de sécheresse importante dans de nombreuses régions du monde (Rodina, 2019) à l'image de la France pendant l'été 2022. De plus, la mauvaise gestion de l'eau douce peut entraîner une diminution de la qualité de l'eau et des difficultés d'approvisionnement pour les usages quotidiens en période de sécheresse (Mosley, 2015).

Dans ce contexte, il semble indispensable de diminuer les prélèvements d'eau ainsi que les rejets de contaminants dans le milieu aquatique. En France, les réglementations portant sur la gestion de l'eau et le rejet de polluants dans l'environnement ont beaucoup progressé ces dernières décennies (Bouleau et Richard, 2009). Néanmoins, de plus en plus de micropolluants organiques sont détectés dans les eaux de surface et souterraines. Ce sont des molécules présentes à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ ou inférieures mais néanmoins

Introduction

préoccupantes car susceptibles d'avoir une forte activité biologique (molécules pharmaceutiques, pesticides, hormones...). Ainsi, en France comme dans les pays développés à économie de marché, les stations de traitement des eaux usées (STEU) domestiques ont été identifiées comme l'une des sources principales de micropolluants organiques dans l'environnement. En effet, les procédés actuellement en fonctionnement n'ont pas été conçus pour l'élimination de ce type de pollution. Si certains composés sont abattus en partie ou en grande majorité, d'autres sont réfractaires au traitement biologique ou à l'adsorption sur les boues, qui sont les principaux mécanismes d'élimination des micropolluants en STEU. Les projets AMPERES et ARMISTIQ ont d'ailleurs permis d'acquérir des connaissances sur l'élimination des micropolluants dans les STEU et sur leurs concentrations dans les rejets (Coquery et al., 2009; Besnault et al., 2014).

En parallèle, la réutilisation des eaux usées traitées (REUT) pour des usages industriels, agricoles ou urbains pourrait permettre de diminuer les prélèvements d'eau douce et ainsi d'augmenter la résilience des écosystèmes. Celle-ci est pour l'instant très peu mise en œuvre en France puisqu'environ 1 % des eaux usées traitées sont réutilisées (Cerema, 2020). La réglementation relative à la REUT porte aujourd'hui uniquement sur les microorganismes pathogènes. Cependant, la présence de micropolluants dans les eaux réutilisées pose question, notamment pour ce qui est de leur possible impact sur les cultures irriguées.

Ainsi, l'ajout d'un traitement visant l'élimination des micropolluants organiques en sortie de STEU permettrait le rejet d'une eau de meilleure qualité vers le milieu récepteur limitant ainsi son impact sur la faune et la flore aquatique, notamment en termes de toxicité. Par ailleurs, cette meilleure qualité des eaux usées traitées serait favorable à leur réutilisation. La Suisse qui est un pays précurseur en termes d'élimination des micropolluants organiques dans les STEU a notamment lancé en 2015 un plan de travaux visant à équiper d'ici à 2035 les 120 plus grandes STEU de traitements dédiés à l'élimination de cette pollution.

Les STEU domestiques peuvent être réparties en deux catégories : les grandes, dont la capacité de traitement est supérieure à 10 000 équivalent-habitants (EH) et les petites et moyennes (< 10 000 EH). Aujourd'hui, ces dernières représentent près de 95 % des STEU domestiques en France et nécessitent des procédés de traitement relativement autonomes et peu coûteux. Cédac (2016) a montré lors de ses travaux de thèse, à travers la mise en œuvre d'un pilote à échelle réelle, que le procédé d'oxydation avancée photo-activé UVC/H₂O₂ semble répondre à ces critères. Ce pilote, situé à la sortie d'une STEU de 1100 EH, a démontré ponctuellement une efficacité satisfaisante pour l'élimination de micropolluants organiques et est également très performant pour l'abattement de microorganismes pathogènes. Néanmoins, une étude plus approfondie du procédé semble nécessaire, notamment pour l'optimiser et valider ses performances d'élimination des micropolluants organiques en toutes circonstances (conditions météorologiques, débit, température, composition d'effluent). De plus, des alternatives à ce procédé sont présentées dans la littérature, telles que l'utilisation de S₂O₈²⁻ comme précurseur d'oxydant au lieu de H₂O₂ ou encore l'irradiation sous UVA ou

Introduction

UVB dans l'objectif de diminuer la consommation énergétique du procédé. Dans cette thèse, ces alternatives seront étudiées dans le but d'améliorer l'efficacité et/ou le coût du procédé.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre est une synthèse bibliographique qui commence par décrire la gestion de l'eau et le traitement des eaux usées en France, puis souligne l'importance de l'élimination des micropolluants dans les effluents de STEU. Ensuite, les solutions de traitement existantes sont présentées et les procédés d'oxydation avancée photo-activés qui semblent adaptés à l'élimination des micropolluants en sortie de petites et moyennes STEU sont décrits.

Le second chapitre répertorie le matériel utilisé et les démarches expérimentales mises en œuvre. Dans un premier temps, le choix des micropolluants modèles étudiés lors des expérimentations au laboratoire est expliqué. Le dispositif d'irradiation à l'échelle du laboratoire (100 mL), le pilote de laboratoire à échelle intermédiaire (20 L) et le pilote *in situ* à échelle réelle sont ensuite présentés et les modes opératoires employés ainsi que les techniques d'analyses chimiques et écotoxicologiques sont décrits.

La suite du manuscrit présente les résultats obtenus lors des expérimentations aux trois échelles d'étude, ils sont présentés et discutés. Elle se compose de deux chapitres distincts.

Dans le troisième chapitre, l'efficacité des rayonnements UVA et UVB, alternatifs aux rayonnements UVC largement utilisés, est évaluée pour la photo-activation de H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Un premier article porte sur l'étude de la dégradation d'un mélange d'estrogènes à l'échelle du laboratoire par les procédés UV/ H_2O_2 et UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ activés par UVA ou UVB. L'objectif est d'évaluer les capacités de ces rayonnements pour la photo-activation de POA, de mieux comprendre les phénomènes en jeu et de confirmer que la dégradation des estrogènes s'accompagne de l'élimination de l'activité estrogénique. Le deuxième article est une comparaison des rayonnements UVA et UVC pour l'activation de H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ à une échelle de travail intermédiaire. L'objectif est d'évaluer la viabilité d'un procédé photo-activé par rayonnements UVA et de comparer l'efficacité des deux précurseurs d'oxydants. Trois estrogènes sont utilisés comme polluants modèles puis un mélange d'anti-inflammatoires non stéroïdiens permet de confirmer les résultats obtenus et d'évaluer l'influence de la nature du polluant sur l'efficacité du procédé.

Le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit porte sur la mise en œuvre de POA photo-activés par UVC en STEU. Il comprend un premier article dans lequel la variabilité de la composition de l'effluent ainsi que son influence sur la dégradation d'un mélange d'anti-inflammatoires non stéroïdiens par UVC/ H_2O_2 et UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont étudiées à échelle intermédiaire. Dans le deuxième article de ce chapitre, l'efficacité d'une installation UVC/ H_2O_2 à échelle réelle en sortie d'une STEU rurale est suivie au cours des quatre saisons dans le but de s'assurer que la variabilité des conditions physico-chimiques au cours du temps permet une dégradation satisfaisante des micropolluants. Pour finir, l'influence de la concentration en H_2O_2 sur la dégradation des micropolluants dans cette installation est étudiée dans un souci d'optimisation coût/efficacité du procédé.

Références

- Besnault, S., Martin, S., Baig, S., Budzinski, H., Ménach, K. L., Esperanza, M., Noyon, N., Gogot, C., Miege, C., Dherret, L., Galle, A. R., Coquery, M. (2014). Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : Procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif (ARMISTIQ – Action A).
- Bouleau, G., Richard, S. (2009). Les lois sur l'eau à la lumière de la directive cadre. Evolution récente de la réglementation française de l'eau.
- Briggs, D. (2003). Environmental pollution and the global burden of disease. *British Medical Bulletin*, 68(1), 1-24. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg019>
- Camargo, J. A., Alonso, Á. (2006). Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. *Environment International*, 32(6), 831-849. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.05.002>
- Cédat, B. (2016). Evaluation du procédé UV/H₂O₂ pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration.
- Coquery, M., Choubert, J.-M., Miège, C. (2009). *Synthèse des travaux du projet AMPERES*.
- Gleick, P. H. (2003). Water Use. *Annual Review of Environment and Resources*, 28(1), 275-314. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.28.040202.122849>
- Hoekstra, A. Y. (2013). *The Water Footprint of Modern Consumer Society*.
- Kraemer, A., Choudhury, K., Kampa, E. (2001). *Protecting water resources: Pollution prevention*.
- Li, J., Liu, H., & Paul Chen, J. (2018). Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Research*, 137, 362-374. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.056>
- Malik, D. S., Sharma, A. K., Sharma, A. K., Thakur, R., Sharma, M. (2020). A review on impact of water pollution on freshwater fish species and their aquatic environment. *Advances in Environmental Pollution Management*, 10-28. <https://doi.org/10.26832/aesa-2020-aepm-02>
- Mosley, L. M. (2015). Drought impacts on the water quality of freshwater systems; review and integration. *Earth-Science Reviews*, 140, 203-214. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.010>
- Postel, S. L. (2000). Entering an era of water scarcity: the challenges ahead. *Ecological Applications*, 10(4), 8.
- Rodina, L. (2019). Defining “water resilience”: Debates, concepts, approaches, and gaps. *WIREs Water*, 6(2). <https://doi.org/10.1002/wat2.1334>
- Sigler, M. (2014). The Effects of Plastic Pollution on Aquatic Wildlife: Current Situations and Future Solutions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(11), 2184. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2184-6>
- Un premier panorama de la réutilisation des eaux usées traitées en France*. (2020). Cerema. <http://www.cerema.fr/fr/actualites/premier-panorama-reutilisation-eaux-usees-traitees-france>

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction

Ce premier chapitre est un état de l'art qui rassemble les différentes notions de la littérature utiles à la compréhension du travail de thèse. Dans un premier temps, le traitement des eaux usées domestiques en France est introduit. La réglementation en vigueur est présentée et le fonctionnement des stations de traitement des eaux usées ainsi que le parc français actuel sont décrits. La deuxième partie permet de comprendre la problématique des micropolluants organiques. Cette section rassemble les informations concernant leur origine et leur comportement dans le milieu naturel. Les enjeux liés à leur omniprésence et le rôle des STEU comme source principale de micropolluants dans l'environnement sont évoqués. Ensuite, différents procédés de traitement tertiaire et quaternaire ayant pour objectif l'élimination des micropolluants organiques en sortie de STEU sont présentés. Enfin, la dernière section porte sur les procédés d'oxydation photo-activés et notamment les procédés UV/H₂O₂ et UV/S₂O₈²⁻. Les différents mécanismes en jeu sont décrits et les avantages et les limites des procédés sont pointés.

2. Le traitement des eaux usées domestiques en France

Cette partie présente dans un premier temps la réglementation française en vigueur concernant la gestion de l'eau et le traitement des eaux usées domestiques. Ensuite, un tour d'horizon des STEU domestiques en France ainsi que des étapes de traitement nécessaires est effectué. Une attention particulière est portée aux STEU de petite ou moyenne taille qui sont souvent rurales et qui ont généralement des moyens technico-économiques limités nécessitant des procédés de traitement différents par rapport aux STEU urbaines équipées de procédés de traitement conventionnels.

2.1. La réglementation sur la gestion de l'eau

La gestion des ressources en eau en France métropolitaine est divisée en six bassins hydrographiques qui sont montrés Figure I.1. Ceux-ci sont administrés par leurs agences de l'eau respectives qui sont des établissements publics. Cette organisation a été établie en 1964 par la première loi française concernant la gestion des masses d'eau du territoire (n°64-1245) qui a également initié les démarches de préservation des ressources en eau en instaurant la collecte et les redevances sur l'utilisation de l'eau.

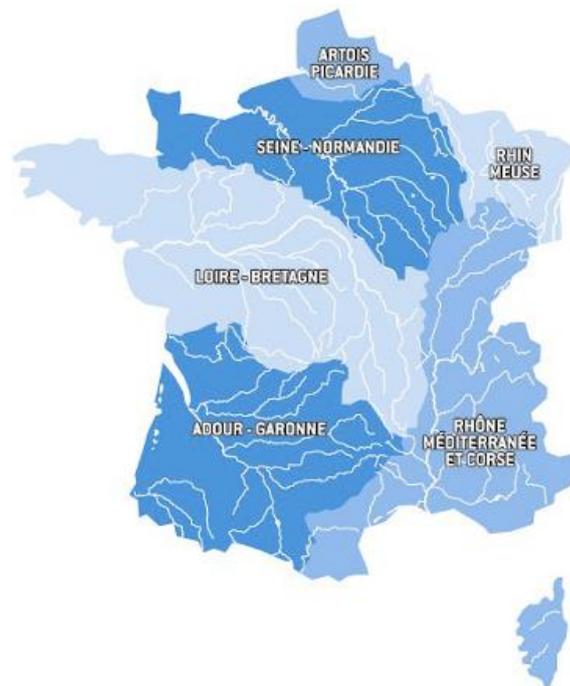


Figure I.1 : Carte des six bassins hydrographiques de France (www.eaurmc.fr).

Le traitement des eaux usées domestiques est obligatoire pour des raisons de santé publique, de préservation de l'environnement et de gestion des ressources en eau. La directive européenne n°91/271/CEE du 21 mai 1991 a imposé aux Etats membres de l'Union que toutes leurs agglomérations en charge d'un équivalent-habitant (EH) supérieur à 2000 soient équipées de systèmes de collecte des eaux résiduaires urbaines avant 2006. Ces systèmes ne doivent pas recueillir d'effluents industriels sauf autorisation spécifique. En France, le niveau de traitement des eaux usées par les systèmes d'assainissements collectifs est imposé à ce

jour par l'arrêté du 21 juillet 2015. Les performances minimales de traitement à atteindre sont énumérées dans le Tableau I.1. Elles dépendent de la charge brute de pollution organique reçue par la station. Celle-ci est mesurée en « demande biologique en oxygène pendant 5 jours » (DBO5), qui correspond à la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique biodégradable contenue dans un litre d'eau pendant 5 jours. Dans le cas où la station de traitement se trouve en zone sensible à l'eutrophisation, des restrictions supplémentaires sur l'azote global et le phosphore total sont appliquées (Tableau I.2).

Tableau I.1 : Performances minimales de traitement pour les rejets des systèmes d'assainissement collectif (Arrêté du 21 juillet 2015).

Paramètre	Charge brute de pollution organique reçue par la station en kg/j de DBO5	Concentration maximale à respecter, moyenne journalière	Rendement minimum à atteindre, moyenne journalière	Concentration rédhibitoire, moyenne journalière
DBO5	< 120	35 mg(O ₂)/L	60 %	70 mg(O ₂)/L
	≥ 120	25 mg(O ₂)/L	80 %	50 mg(O ₂)/L
DCO	< 120	200 mg(O ₂)/L	60 %	400 mg(O ₂)/L
	≥ 120	125 mg(O ₂)/L	75 %	250 mg(O ₂)/L
MES	< 120	-	50 %	85 mg/L
	≥ 120	35 mg/L	90 %	85 mg/L

DBO5 : demande biologique en oxygène pendant 5 jours ; DCO : demande chimique en oxygène ; MES : matières en suspension.

Tableau I.2 : Restrictions supplémentaires pour les rejets des systèmes d'assainissement collectif situés en zone sensible à l'eutrophisation (Arrêté du 21 juillet 2015).

Paramètre	Charge brute de pollution organique reçue par la station en kg/j de DBO5	Concentration maximale à respecter, moyenne annuelle	Rendement minimum à atteindre, moyenne annuelle
Azote global	> 600 et ≤ 6000	15 mg/L	70%
	> 6000	10 mg/L	70%
Phosphore total	> 600 et ≤ 6000	2 mg/L	80%
	> 6000	1 mg/L	80%

DBO5 : demande biologique en oxygène pendant 5 jours.

D'autre part, la directive-cadre sur l'eau (DCE) du parlement européen et du conseil de l'Union européenne du 23 octobre 2000 (2000/60/CE) établit un cadre pour une politique globale communautaire dans le domaine de l'eau. En France, la DCE a engendré la loi du 21 avril 2004 (n°2004-338) qui contient un plan pour la préservation et la restauration des milieux aquatiques ainsi que la loi sur l'eau et les milieux aquatiques (LEMA) du 30 décembre 2006

(n°6006-1772) qui prévoit de tenir compte du changement climatique dans l'ensemble des décisions relatives à la gestion de l'eau.

Concernant le rejet de micropolluants par les STEU, la DCE a été à l'origine de listes de vigilance relatives aux substances soumises à surveillance dans le domaine de la politique de l'eau et il existe une liste de substances prioritaires au niveau national. En revanche, il n'est aujourd'hui pas réglementé en France ni dans l'Union européenne. Ce sujet sera détaillé dans la section 3.7.1 de ce chapitre.

2.2. Les stations de traitement des eaux usées en France

Les techniques de traitement des eaux usées sont apparues à la fin du XIX^{ème} siècle suite à l'émergence des premières filtrations sur coke ou mâchefers et le premier procédé par boues activées a été développé en Angleterre en 1914. Cependant, c'est uniquement à partir des années 1970 que la construction des stations de traitement des eaux usées (STEU) s'est répandue dans les pays développés à économie de marché, l'accroissement urbain continu provoquant une accumulation de la pollution (de Laat, 2018).

Aujourd'hui, la France compte plus de 22 000 STEU pour une charge globale de 79 millions d'EH et une capacité épuratoire de 105 millions d'EH (données de 2018) pour 67 millions d'habitants. Entre 2008 et 2018, le nombre de STEU a augmenté de près de 17 % et la capacité épuratoire de 12 %. Cette forte croissance est notamment la conséquence de la DCE qui visait à limiter les installations d'assainissement individuel. Parmi les 22 000 STEU, seules 1300 traitent une charge supérieure à 10 000 EH et sont considérées comme urbaines. Elles sont habituellement équipées de systèmes de traitement conventionnels. Ainsi, près de 95 % des STEU en France sont de petite ou moyenne taille (environ 20 700), dont 21 % sont équipées de procédés à lits plantés de roseaux (environ 5000) et 19 % sont équipées de procédés de lagunage (environ 4300) qui sont des systèmes de traitement fondés sur la nature (ruraux) (www.assainissement.developpement-durable.gouv.fr/PortailAC/). Ces petites et moyennes stations ont peu de moyens économiques et humains et leurs procédés de traitement ont souvent une autonomie importante.

Il existe plusieurs étapes dans le traitement des eaux usées. Chacune peut être mise en œuvre par différents procédés sélectionnés selon les contraintes technico-économiques de la STEU mais également selon les caractéristiques de l'effluent d'entrée et la qualité d'effluent de sortie requise. Les différents procédés utilisés dans les filières de traitement conventionnelles et dans les STEU rurales sont décrit ci-dessous (Miquel, 2003).

2.2.1. Les filières conventionnelles de traitement

2.2.1.a. *Le prétraitement*

Le prétraitement permet de traiter grossièrement la pollution afin d'assurer de bonnes performances de traitement lors des étapes suivantes. Le procédé de dégrillage permet par exemple de retenir les composés volumineux. En France, il est obligatoire pour les STEU de plus de 200 EH d'après l'article 22 de l'arrêté du 21 juin 1996. Pour le compléter, un procédé

de dessablage/déshuilage permettant l'extraction des sédiments en fond d'ouvrage et le raclage des graisses en surface est souvent mis en œuvre dans les STEU de grande taille.

2.2.1.b. *Le traitement primaire*

Le traitement primaire a pour objectif de retirer la majeure partie des MES de l'effluent. Il permet de faciliter le traitement biologique secondaire et de réduire la taille de son ouvrage. Dans les filières conventionnelles de traitement, il est réalisé par décantation conventionnelle ou lamellaire. Cette dernière nécessite l'ajout de réactifs en vue d'une coagulation-floculation.

2.2.1.c. *Le traitement secondaire*

Le traitement secondaire est un traitement biologique qui a pour objectif principal l'abattement et la minéralisation, par différents types de bactéries, de la matière organique dégradable (quantifiée par le terme DBO5). Dans la grande majorité des STEU domestiques, c'est la dernière étape de traitement. En plus de l'abattement de la matière organique biodégradable, cette étape a pour objectifs :

- la déphosphatation biologique par accumulation dans les boues ou par précipitation,
- la minéralisation de l'azote organique en NH_4^+ ,
- la transformation de NH_4^+ en N_2 (g) par le procédé de nitrification-dénitrification qui consiste à oxyder l'ammonium en nitrites puis en nitrates par l'action de deux espèces de bactéries aérobies puis à réduire les nitrates en N_2 (g) en conditions anoxiques.

Dans les filières conventionnelles, le traitement biologique secondaire fait majoritairement appel à une culture de bactéries dite « libre ». Les procédés à culture libre sont à boues activées, c'est-à-dire que l'effluent est mis au contact de bactéries épuratrices dans un bassin aéré puis l'eau traitée est séparée des boues lors d'une phase de clarification avant la recirculation d'une partie des boues dans le bassin aéré. La Figure I.2 décrit ce procédé de traitement biologique et illustre comment il s'inscrit au sein d'une filière de traitement des eaux usées conventionnelle ou intensive (Claire, 2020; <https://www.aide.be/epuration/>).

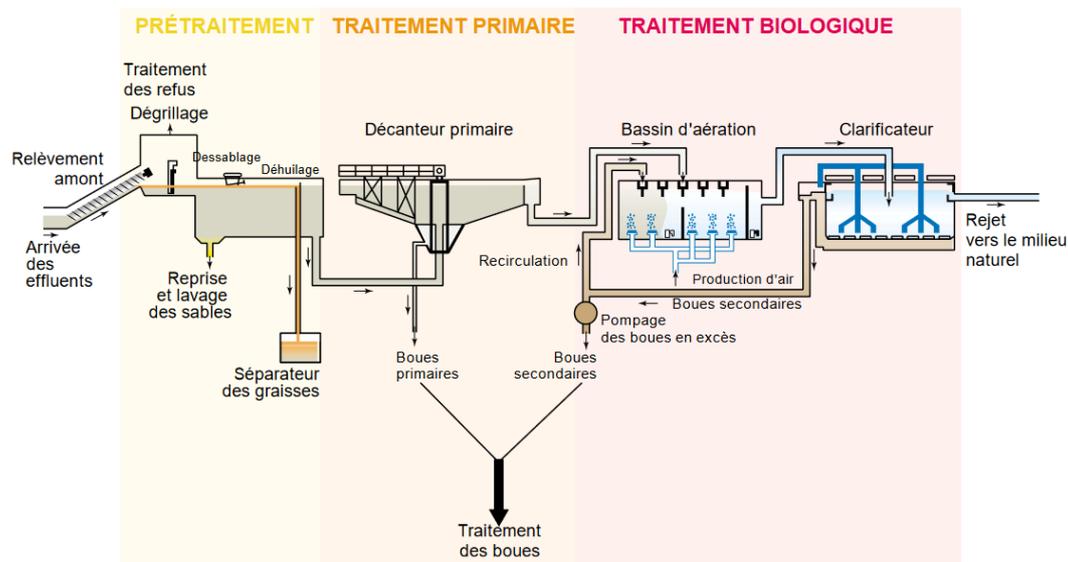


Figure I.2 : Filière conventionnelle de traitement pour les eaux usées domestiques urbaines (INRS, 2004).

2.2.1.d. Les traitements tertiaire et quaternaire

Après le traitement biologique, d'autres étapes peuvent être mises en œuvre pour améliorer la qualité d'eau en sortie de STEU. Ces traitements permettent généralement d'obtenir des effluents de qualités chimiques et biologiques bien supérieures aux normes de rejet. Ils sont notamment requis dans le cas de la réutilisation des eaux usées traitées (REUT) ou du rejet de l'effluent dans une zone sensible. Dans la littérature internationale, la désignation « traitements tertiaires » regroupe tous les traitements d'affinage post-traitement biologique (Alessandretti et al., 2021; Pei et al., 2019; Naidoo et Olaniran, 2013). En France, on différencie souvent le traitement tertiaire du traitement quaternaire. Le traitement tertiaire a pour but de réduire la pollution au phosphore, les MES restantes, les microorganismes pathogènes ou encore les microplastiques (www.eaufrance.fr/lassainissement-des-eaux-usees-domestiques; Pilard et Paradis Bolduc, 2021). Ainsi, l'ajout de chlorure ferrique assurant une précipitation du phosphore soluble ou encore des procédés de filtration peuvent être mis en place. Le traitement quaternaire désigne les procédés permettant l'élimination des micropolluants réfractaires et parfois les procédés de désinfection qui sont retrouvés sous les deux dénominations. Il existe de nombreux types de traitements pour l'élimination des micropolluants organiques. Ils seront décrits dans la section 4 de cette synthèse bibliographique.

2.2.2. Les STEU rurales

De nombreuses STEU rurales de petite et moyenne tailles (< 10 000 EH) ne peuvent être équipées de procédés de traitement conventionnels pour des raisons techniques et économiques. Bien que les étapes de traitement soient similaires, elles sont alors équipées de procédés différents. Ils sont décrits ci-après.

2.2.2.a. *Les procédés de traitement des STEU rurales*

La grande majorité des STEU sont équipées d'un prétraitement, le dégrillage étant obligatoire pour les STEU de plus de 200 EH (voir section 2.2.1.a de ce chapitre). Concernant le traitement primaire, les STEU rurales peuvent avoir recours à une fosse septique qui a une double action de dessablage/déshuilage ainsi que de digestion anaérobie permettant une première phase de biodégradation de la pollution.

Le traitement secondaire est le plus souvent effectué grâce à des procédés basés sur une épuration naturelle dits « solutions fondées sur la nature » qui sont plus autonomes et plus résilients que les filières conventionnelles dites « intensives » et dont les coûts d'investissement (CAPEX) et d'exploitation (OPEX) sont moindres. Ce sont par exemple les filtres plantés de roseaux (FPR) ou le lagunage. Ces procédés nécessitent des surfaces très importantes pour leur implantation qui sont en moyenne de 4 à 8 m²/EH pour les FPR (SATESE, 2009) et de 17 à 20 m²/EH pour le lagunage naturel (Boutin, 1998) ce qui compromet leur mise en œuvre sur des STEU de grande taille. En revanche, ils sont adaptés aux contraintes technico-économiques des STEU rurales car leurs coûts d'investissement et d'exploitation sont très faibles et ils nécessitent peu de surveillance, d'entretien et de main d'œuvre (Boutin, 2003). Ces procédés sont aptes à fournir des performances de traitement permettant de répondre aux exigences réglementaires s'ils ont été correctement dimensionnés (Vymazal, 2011) et plusieurs études ont démontré des capacités d'épuration similaires à celles des procédés conventionnels pour le traitement de la DBO₅, des micropolluants (Hijosa-Valsero et al., 2010; Breitholtz et al., 2012; Matamoros et al., 2008), des MES, du phosphore (Dunne et al., 2012) et de la pollution bactérienne (Díaz et al., 2010). Ils sont basés sur une synergie de phénomènes d'épuration que sont la filtration, l'adsorption par le sol et les plantes, l'assimilation et la métabolisation par les plantes, la sédimentation et la dégradation microbienne en conditions aérobie ou anaérobie (Carranza-Díaz et al., 2014).

Le lagunage est un bassin abritant un écosystème qui comprend des producteurs et consommateurs primaires, des herbivores, des carnivores et des détritivores. L'oxygène apporté en surface naturellement par la photosynthèse des algues ou mécaniquement par agitation permet le développement de bactéries aérobies libres ou fixées. Celles-ci sont à l'origine de la biodégradation de la matière organique. En fond de bassin, le manque d'oxygène permet le développement de bactéries anaérobies participant également à l'abattement de la matière organique.

Les filtres plantés de roseaux (FPR) sont constitués de couches successives de sables et graviers permettant le développement de végétaux de zone humide et à travers lesquelles l'eau s'écoule verticalement ou horizontalement. Le milieu granulaire permet la filtration de la pollution particulaire ou l'adsorption de la pollution dissoute tandis que le système racinaire de la végétation assure le développement de bactéries aérobies pour la dégradation de la matière organique et permet l'assimilation par les végétaux de certains polluants. Les FPR sont souvent constitués de deux étages de filtration et peuvent être alimentés de manière continue

ou discontinue. L'écoulement de l'effluent peut être vertical ou horizontal. Les deux types de systèmes sont illustrés Figure I.3.

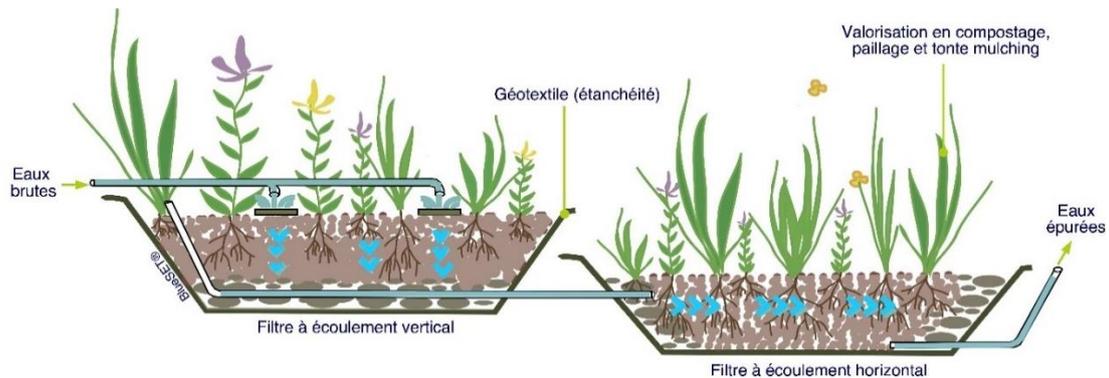


Figure I.3 : Schéma de filtres plantés de roseaux à écoulement vertical (à gauche) et écoulement horizontal (à droite) (Cherifi et Bouregaa, 2017).

2.2.2.b. Les performances d'épuration des micropolluants des STEU rurales

Dans ces systèmes, l'élimination des micropolluants dépendent de nombreux paramètres que sont la profondeur du bassin, la nature des végétaux et des bactéries en présence, le temps de séjour des polluants, mais aussi le climat et la température. Par exemple, l'ensoleillement influence la photosynthèse et par conséquent la quantité d'oxygène dissout qui impacte elle-même la biodégradation aérobie. La température est un paramètre clé pour la croissance bactérienne (Toscano et al., 2014). En revanche, Dordio et al. (2010) ont observé des abattements similaires entre l'été et l'hiver (température moyenne de l'air de 26 à 12°C) pour des molécules comme la carbamazépine, l'acide clofibrique et l'ibuprofène, que ce soit en lagune ou en FPR. Matamoros et al. (2008) ont également rapporté des efficacités de traitement similaires entre les mois de mai ($T_{\text{effluent}} = 16,9^{\circ}\text{C}$) et février ($T_{\text{effluent}} = 7,8^{\circ}\text{C}$) en Espagne pour plusieurs polluants émergents comme des médicaments, des produits vétérinaires ou des produits d'hygiène et cosmétiques.

3. La problématique des micropolluants organiques

Cette partie traite de l'omniprésence des micropolluants organiques dans les eaux de surface et les eaux souterraines du monde entier et de leur devenir dans ces milieux. Leurs impacts sur la faune et la flore aquatique ainsi que sur la santé humaine sont également recensés. Ensuite, le rejet de micropolluants dans les cours d'eau par les STEU est étudié et le lien avec la présence de micropolluants dans les eaux de surface et souterraines est établi. Enfin, la réglementation concernant le rejet de micropolluants organiques par les STEU est présentée.

3.1. Présence des polluants émergents dans les eaux de surface et souterraines

La présence de nouveaux contaminants organiques d'origine anthropique dits « émergents » dans les eaux de surface et les eaux souterraines est de plus en plus évoquée dans la littérature. Ce sont par exemple des médicaments et/ou leurs métabolites, des pesticides, des hormones ou des produits du quotidien comme des composants de produits d'hygiène ou de cosmétiques et des surfactants, comme présenté dans les revues de littérature de Fang et al. (2019) et Petrie et al. (2015). Ils sont appelés micropolluants organiques car ils sont généralement présents à des concentrations inférieures ou égales au $\mu\text{g/L}$. Leur détection et leur quantification a été rendue possible grâce au développement récent des techniques d'analyse permettant l'abaissement des limites de détection et de quantification des analytes à l'ordre du ng/L (Rodriguez-Narvaez et al., 2017). La sélectivité et la sensibilité élevées des spectromètres de masse sont en grande partie à l'origine de ces améliorations. De plus, l'utilisation de techniques de préconcentration d'échantillons telles que l'extraction ou la micro-extraction sur phase solide (SPE ou SPME, de l'anglais « solid phase (micro) extraction ») (Moliner-Martinez et al., 2015) mais aussi l'échantillonnage passif (Stuer-Lauridsen, 2005) permettent d'augmenter les concentrations des échantillons à analyser et peuvent ainsi contribuer à l'abaissement des limites de détection et de quantification.

Les micropolluants organiques sont omniprésents dans les eaux de surface et les eaux souterraines. En 2018, 320 molécules sur 740 recherchées ont été quantifiées dans les eaux souterraines de France (Beaulaton et al., 2020). Hughes et al. (2013) ont évoqué la détection de plus de 200 molécules pharmaceutiques différentes dans les rivières du monde entier. Ce sont notamment des anti-inflammatoires non-stéroïdiens, des bêtabloquants, des anti-dépresseurs ou encore des antiépileptiques. Les concentrations publiées vont jusqu'à $19,6 \mu\text{g/L}$ pour le naproxène, $18,7 \mu\text{g/L}$ pour le diclofénac, $31 \mu\text{g/L}$ pour l'ibuprofène, $90 \mu\text{g/L}$ pour l'acide acétylsalicylique ou encore 90 et $712 \mu\text{g/L}$ respectivement pour deux antibiotiques, l'érythromycine et l'oxytétracycline. D'après une étude menée par Zhou et al. (2019), plusieurs hormones, dont des estrogènes, ont été détectées dans les eaux de surface européennes. Le 17β -estradiol et 17α -éthynylestradiol ont respectivement été quantifiées à des concentrations moyennes de $0,009 \mu\text{g/L}$ et $0,01 \mu\text{g/L}$. Les produits d'hygiène et les cosmétiques sont également très susceptibles de se retrouver dans l'environnement car ils sont facilement emportés dans les eaux usées. Pour finir, les pesticides sont aussi l'une des principales familles de polluants émergents et ils ont été retrouvés dans les eaux de surface du monde entier. Certaines molécules ont d'ailleurs été quantifiées à des concentrations

atteignant plusieurs dizaines de $\mu\text{g/L}$ (de Souza et al., 2020). Par exemple, Carazo-Rojas et al. (2018) ont mesuré des concentrations de diuron et de diméthoate allant jusqu'à 22,77 et 61,20 $\mu\text{g/L}$ respectivement dans les eaux de surface du Costa Rica. Le S-métolachlore, un herbicide largement utilisé aux Etats-Unis, a été retrouvé à une concentration de 10,5 $\mu\text{g/L}$ en Géorgie (Etats-Unis) (Glinski et al., 2018) tandis que le diazinon, un insecticide organophosphoré, a été quantifié jusqu'à 0,024 $\mu\text{g/L}$ en Californie (Zhang et al., 2012).

3.2. Le devenir des micropolluants dans le milieu naturel

Dans le milieu naturel, le devenir des micropolluants organiques dépend de leurs caractéristiques physico-chimiques et de leur environnement. Dans les eaux de surface, les micropolluants organiques peuvent être assimilés par les végétaux, ingérés par la faune aquatique, biodégradés par des bactéries aérobies ou encore dégradés par photolyse ou par hydrolyse (Baena-Nogueras et al., 2017). Cependant, les étapes permettant leur dégradation jusqu'à la minéralisation (CO_2 , H_2O et ions inorganiques) sont longues et complexes ; de nombreux produits de dégradation sont formés et peuvent persister. Les vitesses et les mécanismes de dégradation physiques, chimiques et biologiques des micropolluants et de leurs sous-produits de dégradation dépendent de plusieurs paramètres comme la température, le pH ou la salinité de l'eau. Les produits de dégradation représentent une infinité de composés qui sont difficilement identifiables et quantifiables à cause de leur grand nombre, de leur variabilité mais également du manque d'étalons pour l'analyse.

Malgré les nombreuses voies d'abattement des micropolluants dans le milieu naturel, Gomez et al. (2012) ont observé des concentrations relativement constantes, sur plusieurs kilomètres, de certains micropolluants (notamment des produits d'hygiène et de soins corporels) lors de leur étude dans l'Henares en Espagne. De plus, les faibles diminutions de concentration observées ont été attribuées à des phénomènes de dilution ou d'adsorption plus qu'à la dégradation des molécules concernées au vu de leurs caractéristiques physico-chimiques, démontrant leur caractère persistant dans le milieu. L'adsorption des micropolluants peut avoir lieu sur les matières en suspension ou les sédiments mais ils peuvent aussi être transférés dans d'autres compartiments tels que les sols et les eaux souterraines. Les phénomènes d'adsorption dépendent à nouveau des caractéristiques physico-chimiques des micropolluants (solubilité, coefficient de partage octanol-eau ($\log K_{ow}$), pKa) et de la nature des différents milieux (Pal et al., 2010). En revanche, l'infiltration des micropolluants dans les eaux souterraines dépend fortement de leur coefficient de partage octanol-eau : des molécules dont le $\log K_{ow}$ est élevé auront tendance à rester dans le sol alors que des molécules ayant un $\log K_{ow}$ faible auront plus d'affinités avec la phase aqueuse (Vulliet et Cren-Olivé, 2011).

Enfin, les conditions météorologiques jouent un rôle important. Ainsi, les précipitations ont la capacité d'engendrer un phénomène de dilution, diminuant les concentrations des micropolluants dans le milieu naturel (Jungnickel et al., 2008). A l'inverse, les périodes de sécheresse provoquent l'augmentation naturelle des concentrations en raison de

l'évaporation de l'eau. Différents phénomènes de dégradation des micropolluants sont également influencés par les conditions météorologiques. L'augmentation de la température promeut le développement des bactéries aérobies qui participent à la biodégradation des micropolluants mais également l'hydrolyse des molécules et leur volatilisation (Luo et al., 2014). Enfin, l'intensité des radiations ultra-violet (UV) du soleil influe sur la photodégradation des composés. Ainsi, Wang et al. (2011) ont relevé des concentrations en ibuprofène, en caféine ou encore en paracétamol plus faibles en été qu'en hiver dans des eaux de surface du Missouri.

3.3. L'impact sur la biodiversité

3.3.1. Influence des composés isolés

Les eaux de surface abritent généralement une biodiversité considérable composée de micro-organismes, d'algues, de plantes, d'insectes, de crustacés, de poissons, d'amphibiens, etc. Les différents végétaux ont des capacités d'assimilation des micropolluants organiques plus ou moins importantes. De nombreuses espèces aquatiques, comme celles de la famille des *Lemnaceae*, sont très résistantes à la contamination et au stress causé par l'assimilation de la pollution. Elles sont d'ailleurs capables de dégrader les micropolluants et donc de diminuer ou supprimer la toxicité qu'ils pouvaient engendrer. Ainsi, ces plantes sont communément utilisées dans des systèmes d'épuration de l'eau. Cependant, lorsque les plantes aquatiques ne sont pas assez robustes, les micropolluants organiques peuvent aussi les endommager et causer une inhibition de la photosynthèse, une diminution de la surface des feuilles, une diminution de la vitesse de croissance ou simplement l'empoisonnement et la mort de la plante (Polińska et al., 2021).

De très nombreuses études ont également révélé les effets néfastes des micropolluants sur la faune aquatique. La majorité des effets décrits dans la littérature concerne des substances isolées. Les perturbations endocriniennes sont notamment mises en évidence. Jobling et al. (1998), Kidd et al. (2007) et Purdom et al. (1994) ont démontré que la présence d'estrogènes dans les eaux de surface pouvait provoquer des dysfonctionnements des appareils reproducteurs chez différentes espèces de poissons et entraîner une féminisation des individus mâles. Un grand nombre de composés peuvent imiter les estrogènes et affecter les fonctions hormonales de la faune aquatique mais également leur santé comme par exemple les polychlorobiphényles (PCB) (Wanget et al., 2021), les phtalates, le bisphénol A ou encore le dichlorodiphényle-trichloroéthane (DDT) (Yoon et al., 2014). Ce sont des perturbateurs endocriniens désignés par le terme xénoestrogènes. Par ailleurs, un nombre considérable d'autres composés comme des médicaments ou des produits d'hygiène et cosmétiques ont d'autres types d'impact sur la santé de la faune aquatique (Rovani et al., 2014). Brandão et al. (2013) ont relevé que la présence de diazepam (sédatif) et de carbamazépine (anticonvulsivant) dans l'environnement de *Lepomis gibbosus*, un poisson communément appelé perche japonaise, provoquait une diminution de son anxiété, augmentant ainsi son risque de prédation. L'imidaclopride et plus généralement les néonicotinoïdes sont également des substances à risque pour les vertébrés et invertébrés aquatiques (Gibbons et al., 2015) car

ils pourraient réduire voire inhiber leur système immunitaire, les rendant plus vulnérables aux maladies infectieuses (Mason et al., 2013).

3.3.2. L'effet cocktail et l'impact de la bioaccumulation sur la chaîne alimentaire

Bien que les micropolluants organiques aient de nombreux effets néfastes sur la faune et la flore aquatiques, les concentrations environnementales sont souvent trop faibles pour entraîner directement la mortalité des espèces. En revanche, l'effet synergique d'un cocktail de micropolluants est plus susceptible d'être nocif pour la faune et la flore aquatique, notamment si les molécules ont les mêmes mécanismes biologiques (Brandão et al., 2013). Par exemple, Guo et al. (2020) ont observé que l'association de psychotropes à des concentrations environnementales était toxique pour l'écrevisse marbrée alors que ces mêmes substances ont un effet nul à des concentrations similaires lorsqu'elles sont isolées. L'effet de synergie global causé par l'ensemble des micropolluants présents dans les milieux naturels est aussi abordé dans la littérature. Cependant, elle manque d'informations à ce sujet car cela requiert des études complexes, bien que la communauté scientifique soit consciente du danger causé par les cocktails de polluants présents dans l'environnement (Malev et al., 2020).

De plus, si les concentrations en polluants dans le milieu sont trop faibles pour avoir un impact significatif sur l'individu, la bioaccumulation de composés lipophiles engendre des concentrations bien supérieures dans les organismes. La bioaccumulation de micropolluants dans un organisme peut être attribuée soit à la prédation d'espèces elles-mêmes chargées en micropolluants, soit à une accumulation au cours du temps (Puckowski et al., 2016). Arnnok et al. (2017) ont par exemple signalé des facteurs de bioaccumulation d'antidépresseurs de plusieurs centaines voire plusieurs milliers chez diverses espèces de poissons dans des organes vitaux comme le cerveau ou le foie. Malev et al. (2020) ont constaté la présence de 90 substances pharmaceutiques ou illicites dans le plasma de poissons sauvages de la Save en Croatie. Les concentrations mesurées étaient de l'ordre de 10 à 1000 fois supérieures aux concentrations environnementales. Pour finir, l'écotoxicité d'un composé peut avoir un impact tout au long de la chaîne alimentaire, en plus de la bioaccumulation. En effet, si la diminution d'une population dû à la présence de substances toxiques entraîne la raréfaction des quantités de nourriture pour ses prédateurs, alors la présence des polluants aura eu un effet indirect sur la population prédatrice

3.4. L'impact sur la santé humaine

Plusieurs études ont démontré la présence de micropolluants dans les eaux potables du monde entier comme au Brésil (Machado et al., 2016), au Canada (Sultana et al., 2018) ou encore en Suède (Tröger et al., 2018). Tröger et al. (2018) supposent que les traces de micropolluants retrouvées dans l'eau potable analysée proviennent principalement des effluents d'une STEU située en amont du point de collecte de la station de production d'eau potable. Par ailleurs, Calderón-Preciado et al. (2011) ont observé que les pommes provenant

d'arbres irrigués par des eaux de rivières contenant des micropolluants présentaient des traces de substances comme l'ibuprofène ou le naproxène.

Comme pour la faune aquatique, la bioaccumulation de substances polluantes dans le corps humain est potentiellement un danger pour la santé. Van der Meer et al. (2017) ont par exemple observé la présence de trois phénols et quatre parabènes supposés non persistants dans des hypothalamus humains post-mortem. Si l'évaluation de ce risque nécessite des travaux complexes (Jean et al., 2012), quelques études portent sur l'impact de la présence de micropolluants dans le corps humain. Arsa et al. (2011) ont par exemple montré que certains micropolluants comme les PCB ou le bisphénol A peuvent inhiber les fonctions de l'insuline, entraînant la perturbation de systèmes enzymatiques et induisant des maladies comme le diabète.

L'antibiorésistance est un second problème de santé publique causé par le rejet de micropolluants dans l'environnement. Le déversement d'antibiotiques à usage humain ou animal et de biocides a conduit au développement et à la prolifération de bactéries antibiorésistantes dans le milieu naturel (Pazda et al., 2019). D'après une étude menée par le Centre Européen de prévention et de contrôle des maladies, environ 25 000 Européens décèdent chaque année d'infections causées par des bactéries ayant développé des propriétés antibiorésistantes (Marti et al., 2014). Au niveau mondial, l'antibiorésistance est considérée comme l'une des menaces les plus graves par l'Organisation mondiale de la santé (www.who.int/fr/).

3.5. Le rôle des STEU

3.5.1. La charge et le comportement des micropolluants dans les STEU

La charge et la nature des polluants reçus par les STEU dépendent de nombreux facteurs spatio-temporels.

Premièrement, il existe une corrélation entre les habitudes de consommation des foyers et la composition de leurs eaux usées. Luo et al. (2014) ont constaté de grandes disparités dans la composition en micropolluants des effluents d'entrée de STEU selon les usages de l'eau (types et quantité) et les médicaments, produits d'hygiène et cosmétiques utilisés. La corrélation entre la consommation de médicaments et leur rejet dans l'environnement ainsi que le rejet de métabolites a été montrée à plusieurs reprises (Choi et al., 2008; Kasprzyk-Hordern et al., 2009), tandis que la consommation annuelle de médicaments dans les pays développés est de 50 à 150 g par personne contre 15 g par personne dans le monde (Zhang et al., 2008).

Deuxièmement, il existe de nombreux facteurs de variations de la charge entrante dans le temps. Ces variations sont :

- La variation météorologique qui peut avoir lieu dans le cas où les eaux de ruissellement sont redirigées vers les STEU. L'arrivée de précipitations dans la STEU provoque alors une dilution de la pollution mais peut aussi entraîner l'apparition de composés

présents sur le matériel urbain ou sur les matériaux de construction comme les biocides.

- La variation saisonnière : de nombreux micropolluants sont utilisés de manière saisonnière comme les pesticides, la crème solaire ou bien certains médicaments. Par exemple, les antihistaminiques sont principalement utilisés en été (Harman et al., 2011) tandis que les médicaments contre la toux ou le rhume sont majoritairement utilisés en hiver (Kasprzyk-Hordern et Baker, 2012).
- La variation inter-diurne : d'autres types de molécules sont sujets à variation selon le jour de la semaine. Thomas et al. (2012) ont notamment détecté de plus grandes concentrations en molécules utilisées lors de traitements hospitaliers comme la chimiothérapie dans les effluents d'entrée de STEU en semaine. A l'inverse, de plus fortes concentrations en drogue illicites comme la MDMA (3,4-méthylènedioxy-N-méthylamphétamine) ou le benzoylecgonine, le principal métabolite de la cocaïne, ont été détectées le week-end.
- La variation intra-diurne : Coutu et al. (2013) ont relevé que l'accumulation de certains médicaments dans les urines durant le sommeil provoquait des concentrations de ces composés plus importantes dans les effluents de STEU le matin.

Les STEU n'ont pas été conçues pour éliminer les micropolluants. Néanmoins, certaines voies d'abattement existent telles que la biodégradation et l'adsorption, bien que toutes les molécules n'y soient pas sensibles. En plus de la structure et des propriétés des micropolluants, leur biodégradation dépend de la concentration et du type de microorganismes en présence, des caractéristiques physico-chimiques de l'effluent (température, pH, potentiel d'oxydo-réduction...) et du temps de contact entre l'effluent et les microorganismes. L'adsorption des micropolluants sur la matière colloïdale ou particulaire ou dans les boues concerne généralement les composés hydrophobes et peu biodégradables (Margot et al., 2015). D'autres phénomènes comme la volatilisation, l'hydrolyse ou la photolyse peuvent également avoir lieu, bien qu'ils restent négligeables (voir Figure I.4).

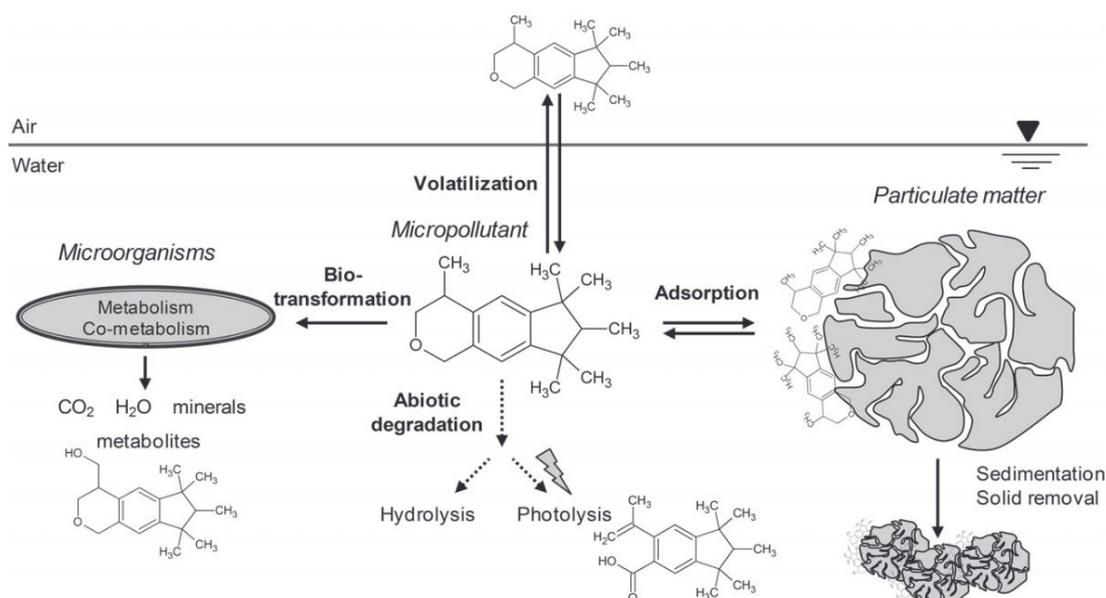


Figure I.4 : Principales voies de dégradation des micropolluants dans les STEU conventionnelles. Le galaxolide, composé odorant entrant dans la fabrication de parfums, est choisi comme micropolluant modèle (Margot et al., 2015).

3.5.2. Les concentrations en micropolluants dans les effluents de sortie

Parmi les 36 molécules répertoriées par Luo et al. (2014), aucune n'est abattue complètement de manière systématique dans les STEU conventionnelles. Ainsi, un large panel de molécules a été quantifié en sortie de STEU à des concentrations allant régulièrement jusqu'à plusieurs $\mu\text{g/L}$. Les molécules pharmaceutiques sont principalement des anti-inflammatoires, des antibiotiques, des agents hypolipémiants, des antihypertenseurs ou encore des bêtabloquants. De nombreuses autres familles de molécules sont également détectées fréquemment telle que les surfactants, les hormones stéroïdiennes (estrogènes, androgènes...), les biocides, les parfums ou encore les pesticides (fongicides, herbicides) (Luo et al., 2014; Margot et al., 2015). En France, il a été estimé qu'environ 107 à 223 tonnes de micropolluants sont rejetées depuis les STEU vers le milieu naturel par an (Aemig et al., 2021). Ainsi, de nombreuses études ont montré que le rejet des effluents de STEU domestiques dans l'environnement est aujourd'hui considéré comme l'une des sources majeures de micropolluants dans les eaux de surface et que les concentrations en micropolluants dans les cours d'eau sont plus élevées en aval d'une STEU par rapport à l'amont (Gómez et al., 2012; Blair et al., 2013; Kasprzyk-Hordern et al., 2009).

Le Tableau I.3 recense les concentrations en entrée et en sortie de STEU conventionnelles ainsi que les abattements de six micropolluants qui seront étudiés dans cette thèse (Luo et al., 2014). Ce sont l'ibuprofène (IBU), le naproxène (NAP) et le diclofénac (DCF), trois Anti-Inflammatoires Non-Stéroïdiens (AINS), ainsi que l'estrone (E1), le 17β -estradiol (E2) et le 17α -éthynylestradiol (EE2) qui sont trois estrogènes. Malgré une gamme de variation importante, elles sont toutes abattues à plus de 40 % excepté le diclofénac dont l'abattement peut être compris entre 0 et 81 %. Ainsi, l'abattement des six molécules n'est pas complet et

leurs concentrations dans les effluents de sortie des STEU sont de l'ordre de quelques ng/L pour les estrogènes et peuvent aller jusqu'à plusieurs µg/L voire plusieurs dizaines de µg/L pour les AINS.

Lors de la comparaison d'un système de traitement conventionnel avec plusieurs types de FPR, Sossalla et al. (2021) ont observé des efficacités d'élimination des AINS similaires. Les abattements étaient compris entre 51 et 99 % pour l'ibuprofène, 61 et 99 % pour le naproxène et 39 et 95 % pour le diclofénac. D'autres études portent sur l'élimination de ces micropolluants dans différents systèmes de FPR et les résultats observés sont très variables. Carranza-Diaz et al. (2014) ont observé de faibles taux d'élimination compris entre 13 et 20 % dans un système horizontal à un étage à écoulement horizontal tandis qu'Ávila et al. (2010) ont observé des abattements supérieurs à 97 % pour les trois molécules dans un système hybride à deux étages (un étage à écoulement vertical et un étage à écoulement horizontal). Cependant, même avec des résultats d'abattement aussi élevés, les concentrations dans l'effluent de sortie des STEU restent significatives puisqu'elles sont respectivement égales à 1,5 ; 0,3 et 0,003 µg/L pour l'ibuprofène, le naproxène et le diclofénac.

Tableau I.3 : Concentrations et abattements de trois AINS et trois estrogènes dans les STEU de différents pays, adapté de Luo et al. (2014). ND : non détecté.

Famille	Composé	Concentration en entrée (µg/L)	Concentration en sortie (µg/L)	Abattement (%)	Références
AINS	IBU	<0,004-603	ND-55	72-100	1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14
	NAP	<0,002-52,9	<0,002-5,09	43,3-98,6	1, 2, 4, 7, 8, 10, 11, 14
	DCF	<0,001-94,2	<0,001-0,69	<0-81	1, 2, 4, 5, 7, 9, 10, 11, 13, 14
Estrogènes	E1	0,01-0,17	<0,001-0,08	74,8-90,6	1, 3, 6, 14
	E2	0,002-0,05	<0,001-0,007	92,6-100	1, 3, 6, 14
	EE2	0,001-0,03	<0,001-0,002	43,8-100	3, 6, 14

(1. Behera et al., 2011; 2. Gracia-Lor et al., 2012; 3. Janex-Habibi et al., 2009; 4. Kasprzyk-Hordern et al., 2009; 5. Loos et al., 2013; 6. Nie et al., 2012; 7. Santos et al., 2009; 8. Singer et al., 2010; 9. Stamatis et Konstantinou, 2013; 10. Stamatis et al., 2010; 11. Terzić et al., 2008; 12. Yu et Chu, 2009; 13. Zhou et al., 2010; 14. Zorita et al., 2009).

3.6. Les bénéfices liés au traitement des micropolluants organiques

3.6.1. Une meilleure qualité d'eau

Dans une étude portant sur les préférences de la population Allemande concernant la gestion des micropolluants d'un point de vue légal, Tosun et al. (2020) rapportent que cette population considère que la politique de l'Union européenne en matière de suivi et de gestion des micropolluants dans les eaux de surface est sous-développée, étant donné le risque de les retrouver dans l'eau potable (Touraud et al., 2011; Tröger et al., 2018). Ils affirment également

que le traitement des eaux usées est considéré comme la réponse principale à la problématique des micropolluants en Europe, avec la réduction à la source des émissions de micropolluants se traduisant par une réduction de l'utilisation ou de la consommation des produits en contenant.

En effet, l'abattement des micropolluants dans les rejets de STEU est un paramètre important pour limiter les risques environnementaux discutés dans la section 3.3 de cette étude bibliographique. De plus, c'est un traitement nécessaire pour des raisons de santé publique. En effet, l'eau utilisée pour la production d'eau potable ainsi que pour de nombreuses activités de l'industrie agro-alimentaire telles que l'irrigation des cultures, l'élevage, l'aquaculture ou encore la préparation de produits transformés, est puisée dans les ressources d'eau douce potentiellement contaminées (Fang et al., 2019).

3.6.2. La réutilisation des eaux usées traitées

En plus de préserver la qualité des ressources en eau, le traitement des micropolluants organiques d'origine anthropique serait l'une des clés permettant de faciliter la Réutilisation des Eaux Usées Traitées (REUT), avec le traitement des microorganismes pathogènes et des microplastiques. Que ce soit en zones urbaines ou rurales, de nombreux secteurs d'activité pourraient bénéficier de la REUT comme l'agriculture, l'élevage ou l'industrie. Les eaux usées traitées pourraient également être utilisées pour des services publics comme l'irrigation de parcs et jardins ou la lutte contre les incendies. La REUT présente des avantages écologiques et économiques puisqu'elle permet à la fois de limiter le captage d'eau douce dans le milieu naturel mais également de sécuriser des activités économiques dépendantes des ressources en eau et qui pourraient être mises en péril en période de sécheresse. Cela aiderait à préserver les ressources en eau qui sont soumises à un stress de plus en plus important à cause du changement climatique, de l'intensification des procédés industriels, de l'agriculture et de la croissance démographique (Jana et al., 2018). De plus, certains captages d'eau douce prélèvent des eaux de surface qui se situent en aval de rejets de STEU, notamment pour les exploitations agricoles. L'affinage du traitement des eaux usées semble alors indispensable pour garantir une bonne qualité de l'eau utilisée (Boonnorat et al., 2021). Aujourd'hui, la mise en œuvre de la REUT sur les exploitations agricoles est encadrée par des processus d'autorisation lourds et complexes principalement focalisés sur les micro-organismes pathogènes. Si les micropolluants ne sont pas encore inclus dans la réglementation concernant la REUT, leur élimination permettrait tout de même d'améliorer l'acceptabilité de la pratique mais surtout d'écarter les risques de contamination des denrées produites en agriculture.

3.7. La réglementation concernant le traitement des micropolluants organiques

3.7.1. La réglementation française et européenne

Aujourd'hui en France et dans l'Union européenne, aucune réglementation ne porte spécifiquement sur le rejet des micropolluants organiques dans le milieu depuis les STEU. Le 12 août 2016, l'INERIS a diffusé une note technique relative à la recherche de micropolluants

dans les eaux brutes et les eaux usées traitées de STEU et à leur réduction. Celle-ci précisait les modalités de la recherche de micropolluants et comprenait une liste de plusieurs dizaines de micropolluants à mesurer dont des pesticides, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des PCB ou encore des alkylphénols, dans les STEU de capacité supérieure ou égale à 600 kg/j de DBO5, soit environ 10 000 EH. Bien qu'une nouvelle note technique similaire à celle du 12 août 2016 et abrogeant celle-ci soit parue le 24 mars 2022, aucune réglementation n'a encore été présentée.

Plus généralement, il existe en France une liste de substances prioritaires (Annexe 1) dans le domaine de l'eau qui est présentée dans l'arrêté du 7 septembre 2015 modifiant l'arrêté du 8 juillet 2010. Cette liste a permis de « fixer les modalités et délais de réduction progressive et d'élimination des déversements, écoulements, rejets directs ou indirects », dont les STEU font partie, pour les substances prioritaires et dangereuses. Les rejets, émissions et pertes des substances citées doivent alors faire l'objet d'une réduction progressive concernant les substances prioritaires et d'un arrêt ou d'une suppression progressive dans le cas de substances considérées comme dangereuses. La liste comporte environ une cinquantaine de molécules organiques dangereuses ainsi que 38 molécules prioritaires. Ce sont pour la plupart des pesticides, des HAP, des tensioactifs (nonylphénols) et des produits ignifuges (hexabromocyclododécane) et la majorité des molécules y est inscrite depuis le 20 novembre 2001.

Une liste européenne de vigilance relative « aux substances soumises à surveillance dans le domaine de la politique de l'eau » a également été établie par la décision d'exécution 2020/1161 de la commission du 4 août 2020 (Annexe 2). Cette liste a pour objectif d'accroître les connaissances sur les substances qui sont susceptibles de « présenter un risque significatif pour ou par l'intermédiaire de l'environnement aquatique au niveau de l'Union européenne mais pour lesquelles les données de surveillance sont insuffisantes pour déterminer le risque qu'elles représentent ». Elle comporte actuellement 19 composés qui sont principalement des antibiotiques, des psychotropes, des insecticides ou des fongicides mais évolue régulièrement.

3.7.2. La réglementation Suisse

La Suisse est un pays précurseur en termes d'élimination des micropolluants organiques dans les STEU. En effet, dès le 21 mars 2014, le parlement a adopté une réglementation destinée à « protéger les ressources en eau potable, les végétaux et les animaux » qui impose la mise en place de traitements avancés des micropolluants dans les STEU. Les molécules cibles sont des substances à effet biocide intentionnel soumises à autorisation, des polluants ayant un effet sur le métabolisme hormonal ou toute autre substance ayant des propriétés potentiellement dangereuses pour l'environnement. Cette réglementation concerne les installations susceptibles d'avoir un impact significatif sur le milieu aquatique, soit une centaine de STEU sur les 700 existantes que compte la Suisse. Celles-ci auront pour obligation d'assurer un taux d'élimination des micropolluants organiques de 80 % par rapport à l'effluent d'entrée d'ici à 2035. Ainsi, d'après l'Ordonnance du 3 novembre 2016 concernant la vérification du taux

Chapitre I - Synthèse bibliographique

d'épuration atteint avec les mesures prises pour éliminer les composés organiques traces dans les STEU, le taux d'épuration atteint correspond à la moyenne des pourcentages d'élimination des substances suivies qui sont classées en deux catégories ; les substances pouvant être éliminées très facilement (huit composés) et les substances pouvant être éliminées facilement (cinq composés). Au vu de l'intensification des préoccupations concernant les micropolluants, une réglementation similaire pourrait voir le jour en France et dans l'Union européenne.

4. Les procédés tertiaires et quaternaires pour le traitement des micropolluants

L'élimination partielle et insuffisante des micropolluants organiques dans les STEU, que celles-ci soient conventionnelles ou rurales (FPR, lagunage...), conduit à envisager la mise en œuvre de traitements supplémentaires plus adaptés. Il existe deux grandes familles de procédés de traitement des micropolluants : les procédés séparatifs et les procédés dégradatifs. Parmi les procédés séparatifs se trouvent les procédés d'adsorption, le plus souvent sur charbon actif, et également les procédés membranaires comme la nanofiltration ou l'osmose inverse. Les procédés dégradatifs sont principalement l'ozonation ou des procédés d'oxydation avancée (POA) (García et al., 2021). Les principes de ces procédés sont décrits ci-après.

4.1. L'adsorption sur charbon actif

Il existe différents types d'adsorbants pour l'élimination des micropolluants émergents dans les eaux tels que le gel de silice, la zéolite, le biochar, le polyacrylamide ou encore le charbon actif. D'après la revue de littérature de Khoo et al. (2022), ce dernier est le plus communément utilisé. Par conséquent, c'est le seul adsorbant présenté dans ce manuscrit.

4.1.1. Le principe de l'adsorption et la préparation du charbon actif

Le charbon actif est un matériau poreux comprenant des micropores (< 2 nm), des mésopores (2 à 50 nm) et des macropores (> 50 nm) qui lui confèrent une très grande surface spécifique (de 800 à 1800 m²/g). Cette caractéristique permet l'adsorption de polluants et en particulier des micropolluants organiques (voir Figure I.5). Il est produit à partir de matière première riche en carbone qui est le plus souvent d'origine végétale (coquille de noix de coco, bois, noyaux de fruits, etc) mais qui peut aussi être d'origine fossile (charbon bitumeux, lignite, polymères) (Kienle et Baeder, 1980). La matière première utilisée ainsi que la réalisation des étapes de production ont une influence sur la surface spécifique, la distribution et la taille des pores et donc sur l'efficacité du charbon actif (Allen et al., 2008). Lors de sa préparation, une première étape de calcination ou de carbonisation du matériau permet aux pores de se constituer par la volatilisation des éléments autres que le carbone. Une deuxième étape d'activation thermique ou chimique par ajout de sels inorganiques permet d'augmenter sa porosité et sa surface spécifique. Différents traitements chimiques ou thermiques peuvent permettre d'ajouter en surface des groupes fonctionnels dans l'objectif d'améliorer l'affinité du charbon actif avec les micropolluants d'intérêt (Rakić et al., 2015).

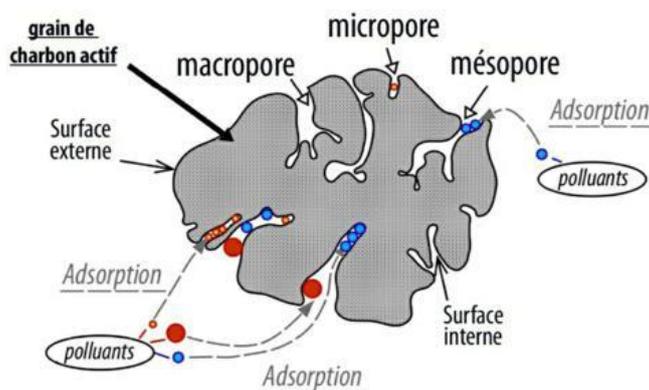


Figure I.5 : Illustration des pores du charbon actif et phénomènes d'adsorption des polluants (Jeanne-Rose et al., 2020).

4.1.2. Mise en œuvre des charbons actifs

Le charbon actif peut se présenter sous forme de poudre ou de grains. Les techniques d'utilisation de ces deux formes sont différentes.

Le charbon actif en poudre est généralement composé de particules de 1 à 50 μm . Dans les STEU, il est intégré directement dans l'effluent à traiter et est souvent introduit dans un procédé de coagulation et/ou floculation qui permet de faciliter son extraction en fin de traitement. En effet, la séparation du charbon actif de l'effluent est impérative afin d'éviter l'accumulation de particules ainsi qu'une éventuelle désorption des micropolluants dans l'environnement. L'un des avantages du charbon actif en poudre est sa cinétique d'adsorption rapide attribuée à son importante surface directement accessible. De plus, la poudre est deux à trois fois moins coûteuse que les grains. En revanche, le couplage du charbon actif en poudre à un procédé de floculation rend sa régénération impossible (Krahnstöver et Wintgens, 2018; www.suezwaterhandbook.fr).

Le charbon actif en grain est mis en œuvre sous forme de lit filtrant à travers lequel circule l'effluent à traiter (Benstoem et al., 2017). Plus le lit est profond, plus l'adsorption sera conséquente. Dans les STEU, le lit filtrant est souvent placé en aval d'une filtration sur sable qui retient les MES et évite une saturation trop rapide des pores. A saturation, le charbon actif doit être remplacé par de l'adsorbant vierge ou alors régénéré par voie thermique qui consiste en une pyrolyse des matières organiques adsorbées à 800°C. Bien qu'elle soit énergivore et coûteuse, elle reste intéressante d'un point de vue économique par rapport au remplacement de la totalité des grains. Néanmoins, 5 à 15 % des grains sont perdus lors de cette étape ce qui induit un remplacement complet du lit au bout de 7 à 20 régénérations. De plus, l'élargissement potentiel des pores pendant la réactivation de l'adsorbant peut modifier sa capacité d'adsorption (San Miguel et al., 2001).

4.1.3. L'efficacité de l'adsorption sur charbon actif en STEU

Le charbon actif est aujourd'hui principalement employé pour la production d'eau potable mais les recherches se portent de plus en plus vers un traitement d'affinage destiné aux STEU

domestiques (Mailler et al., 2016), bien que la mise en œuvre de cette technologie à échelle réelle reste encore très peu répandue. Si de nombreuses études ont démontré l'efficacité des procédés à base de charbon actif pour l'élimination des micropolluants dans des effluents de sortie de STEU (Sher et al., 2021; Guillossou et al., 2019; Mailler et al., 2016; Margot et al., 2013), les taux d'abattement sont très variables selon les composés. Guillossou et al. (2019) ont observé des taux d'abattement de 20 à 90 % sur une sélection de 48 micropolluants grâce à un pilote équipé de charbon actif micro-grain situé en sortie d'une STEU conventionnelle. En effet, l'adsorption des micropolluants ne dépend pas uniquement de la capacité d'adsorption du charbon mais également de la nature des micropolluants et de leurs caractéristiques physico-chimiques : un coefficient de partage octanol-eau faible, une charge positive, une aromaticité élevée ainsi qu'une polarité et une masse molaire faible promeuvent l'adsorption des micropolluants (de Ridder et al., 2010). Au-delà de la dépendance des performances d'adsorption aux caractéristiques physico-chimiques des composés, la présence de matière organique dans un effluent réel contribue au bouchage des pores et réduit ainsi la capacité d'adsorption des micropolluants (Zietzschmann et al., 2016).

4.2. Les procédés membranaires

4.2.1. Le principe des procédés membranaires

Les procédés membranaires sont largement utilisés depuis plusieurs décennies pour le traitement de l'eau à différentes échelles et pour différentes matrices (Kochkodan et Hilal, 2015). Les membranes utilisées sont généralement constituées de différentes couches poreuses qui permettent de filtrer l'effluent par différents mécanismes physico-chimiques. Les procédés membranaires fonctionnent principalement sous pression et sont classés selon leur seuil de coupure. On distingue alors notamment la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Ces quatre méthodes de filtration sont illustrées Figure I.6.

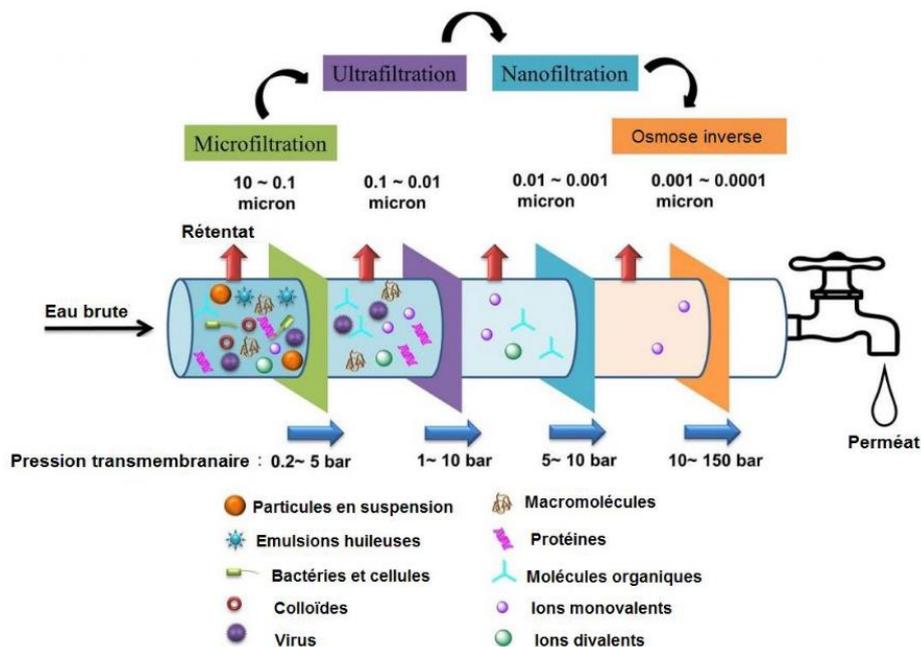


Figure I.6 : Techniques de filtrations des effluents aqueux (Said, 2019).

La microfiltration et l'ultrafiltration fonctionnent principalement par exclusion stérique (Eykamp, 1995). Les membranes de microfiltration ont des tailles de pores de 0,1 à 10 μm et ont pour but de filtrer les matières en suspension et colloïdales. En ultrafiltration, des pores de 10 à 100 nm de diamètre permettent de retenir principalement les macromolécules en plus des particules (Madaeni, 1999). Par conséquent, ces deux techniques sont perméables aux micropolluants organiques qui ont généralement des tailles d'environ 0,8 nm (Tagliavini et al., 2017). La microfiltration peut être utilisée pour l'élimination des micropolluants si elle est mise en œuvre dans un bioréacteur à membrane. C'est une technique hybride couplant une boue activée conventionnelle à un procédé membranaire permettant une grande capacité de traitement. Bien que les performances de traitement du bioréacteur à membrane soient fortement dépendantes des propriétés physico-chimiques des polluants (Khoo et al., 2022), des taux d'élimination supérieurs à un traitement biologique ont été observés pour certains composés comme les antibiotiques ou certains analgésiques, de l'ordre de 75 à 95 %. En revanche, le bioréacteur à membrane n'est pas efficace pour les composés ayant des longues chaînes carbonées ou un groupe accepteur d'électrons tels que le diclofénac ou la carbamazépine (Bui et al., 2016).

De nombreuses études ont démontré l'efficacité des techniques de nanofiltration et d'osmose inverse pour la rétention des micropolluants (Alvarino et al., 2018). En effet, la nanofiltration a un seuil de coupure de 200 à 1000 Da et une taille de pores de 1 à 10 nm tandis que l'osmose inverse a généralement des seuils de coupure inférieurs à 200 Da pour une taille de pores de 0,1 à 1 nm (Madaeni, 1999). Les performances de la filtration ne dépendent pas seulement de la taille des molécules mais aussi de leur charge (qui varie selon leur pKa et le pH de la solution), leur caractère hydrophile ou hydrophobe ($\log k_{ow}$), leur diffusivité et leur solubilité (Khoo et al., 2022). De la même manière, outre la taille de pores, le caractère hydrophile ou hydrophobe de la membrane ainsi que sa charge électrostatique jouent un rôle dans la rétention des micropolluants (Ojajuni et al., 2015). En effet, trois phénomènes de séparation peuvent avoir lieu lors des procédés membranaires : l'exclusion stérique à laquelle est principalement attribuée la séparation observée en microfiltration et ultrafiltration, la séparation par différence de solubilité et de diffusivité ainsi que la séparation par différence de charge. Le procédé d'osmose inverse est basé sur les phénomènes de solubilité et de diffusivité et est affecté par l'adsorption des micropolluants à la surface de la membrane puis leur dissolution et leur diffusion à travers la membrane (Kim et al., 2018) tandis que la nanofiltration repose sur les trois types de séparation (Silva et al., 2017). La Figure I.7 illustre les mécanismes d'élimination de différents solutés par osmose inverse.

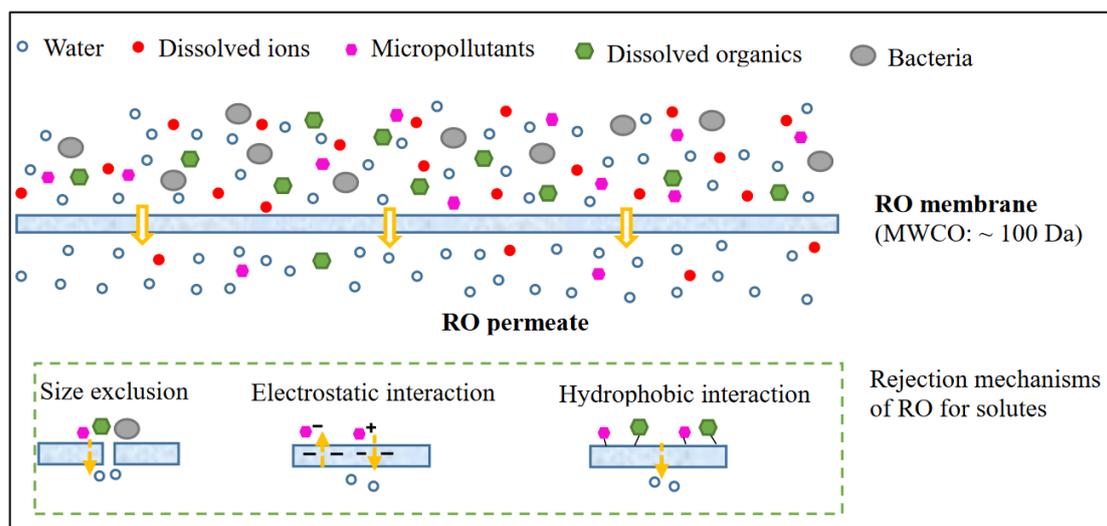


Figure I.7 : Mécanismes d'élimination de différents solutés par osmose inverse (Deng, 2019).

4.2.2. La mise en œuvre des procédés membranaires

La nanofiltration et l'osmose inverse sont les procédés membranaires mis en œuvre pour l'élimination des micropolluants. Ils ont l'avantage de ne pas nécessiter l'ajout de réactifs et de ne pas former de sous-produits de dégradation (Zhao et al., 2021). Cependant, le concentrât est source d'inconvénients majeurs qui requièrent l'addition d'étapes de traitement. La matière organique colmate la membrane, particulièrement lorsque cette dernière est hydrophobe (Garcia-Ivars et al., 2017). Si ce colmatage peut améliorer dans un premier temps l'efficacité d'élimination des micropolluants en promouvant leur adsorption, il est largement reconnu que celui-ci altère les performances de flux et réduit la durée de vie des membranes. Ainsi, leur fréquence de remplacement est élevée, ce qui entraîne un surcoût opérationnel (Qi et al., 2020; Said et al., 2020; Rao et al., 2022). Afin de prévenir le colmatage précoce des membranes, certaines études proposent l'addition d'une étape de traitement supplémentaire en amont comme la microfiltration, permettant de retenir une partie de la pollution (MES) (Rodriguez-Mozaz et al., 2015; Sui et al., 2010). De plus, le concentrât représente un flux de déchets dont le traitement est complexe puisqu'il contient les micropolluants. Ainsi, Liu et al. (2014) ont observé que le traitement de ce perméat par ozone ou par couplage UV/ozone a permis de bons abattements des micropolluants étudiés (antibiotiques) et semble être une bonne voie de traitement ou de « prétraitement » avant qu'il ne soit redirigé vers le traitement biologique, bien que cela engendre une étape et des coûts de traitement supplémentaires. Enfin, les membranes d'osmose inverse et de nanofiltration ne sont pas sélectives. Par conséquent, elles retiennent de nombreux composés qui pourraient être valorisés ou utiles au milieu naturel tels que l'azote et le phosphore (Arola et al., 2019).

De nombreuses études portent sur les perspectives d'amélioration de ces techniques. La composition de la membrane est notamment très étudiée car la mise en œuvre d'un matériau plus hydrophile que le polyamide actuellement utilisé ou encore la fonctionnalisation de celui-ci pourraient prévenir l'adsorption des micropolluants. Des membranes composites sont

notamment à l'étude (Khoo et al., 2022; Guo et al., 2016). Ces derniers ont montré une amélioration de l'abattement des micropolluants organiques suite au revêtement d'une membrane polyamide par un matériau hydrophile.

4.2.3. L'efficacité des procédés membranaires en STEU

Bien que l'efficacité d'élimination des micropolluants par osmose inverse ou nanofiltration soit souvent évaluée sur des matrices synthétiques dopées en micropolluants (Garcia-Ivars et al., 2017), elle a également été démontrée dans les effluents de sortie de STEU. Ainsi, d'après Silva et al. (2017), l'osmose inverse et la nanofiltration ont vu leur nombre d'installations augmenter ces dernières années pour le traitement tertiaire des eaux usées. Sui et al. (2010) ont étudié l'efficacité d'un couplage microfiltration-osmose inverse en sortie de STEU de 480 000 à 2 400 000 EH. Ils ont observé que la technologie a permis d'éliminer à plus de 90 % huit molécules pharmaceutiques (triméthoprime, bézafibrate, gemfibrozil, diclofénac, indométacine, métoprolol, carbamazépine et sulpiride) et un pesticide, le DEET (N,N-diéthyl-3-méthylbenzamide), tandis que seules deux molécules ont été abattues à moins de 80 % (caféine et acide méfanamique). Rodriguez-Mozaz et al. (2015) ont travaillé sur le même couplage situé en sortie d'une STEU de 11 400 EH conventionnelle. Ils ont observé que l'ajout d'une telle technologie permettait d'abattre à plus de 95 %, sur la totalité de la STEU, 19 molécules pharmaceutiques, soit l'intégralité des cibles, contre 6 molécules abattues à un tel taux sans l'ajout des procédés membranaires. De plus, le couplage permet d'abattre 5 pesticides à plus de 80 % en sortie de STEU alors que seulement 3 d'entre eux étaient abattus au-dessus de ce seuil sans le traitement supplémentaire.

Concernant la nanofiltration, Liu et al. (2014) ont par exemple étudié son efficacité sur les antibiotiques présents à hauteur de 221 à 372 ng/L dans un effluent de sortie d'une STEU conventionnelle à boues activées d'une capacité de 200 000 EH. Le procédé a été mis en œuvre à l'échelle du laboratoire et l'effluent a été filtré au préalable sur papier filtre dans le but d'éliminer les MES. Ainsi, l'ofloxacine et la norfloxacine ont été éliminées jusqu'à des concentrations inférieures aux limites de quantification et l'azithromycine et la roxithromycine jusqu'à des concentrations inférieures aux limites de détection.

Malgré l'utilisation des deux types de procédé pour l'élimination des micropolluants organiques en sortie de STEU, leur efficacité diffère. En effet, les pores plus étroits des membranes d'osmose inverse leur permettent de retenir un plus grand panel de micropolluants que les membranes de nanofiltration. Cependant, la rétention des micropolluants en nanofiltration reste très satisfaisante (Habert et al., 2020) et cette dernière présente un certain nombre d'avantages techniques par rapport à l'osmose inverse tels que la possibilité de travailler à des pressions moins élevées et à des débits plus importants pour un coût plus faible (Cartagena et al., 2013; Yangali-Quintanilla et al., 2010).

4.3. L'ozonation

4.3.1. Le principe de l'ozonation

L'ozonation est un procédé largement utilisé depuis des décennies pour la désinfection de l'eau, notamment lors de la production d'eau potable. En effet, le premier pilote de désinfection par ozonation a vu le jour en 1892 et la première installation de traitement pour la production d'eau potable a été mise en service en 1906 à Nice (Kinman et Rempel, 1975). Depuis, le nombre d'installations d'ozonation pour la production d'eau potable ne cesse d'augmenter dans le monde. On en dénombrait 119 en 1940 et au moins 1039 en 1977 (Wang et Chen, 2020). L'ozonation est également utilisée pour désinfecter d'autres types d'effluents tels que des eaux de piscine ou des effluents industriels.

Outre la désinfection, l'ozonation peut être utilisée pour l'élimination des micropolluants organiques dans les eaux usées (Fiche d'information - Ozonation, 2012). En effet, l'ozone est un oxydant puissant dont le potentiel d'oxydoréduction est de 2,07 V/ENH. Il existe deux mécanismes principaux d'oxydation par l'ozone :

- La 1,3-cycloaddition sur des liaisons insaturées par le mécanisme de Criegee tel que décrit Figure I.8. Le premier produit de cette réaction est un ozonide primaire, très instable, qui se décompose, dans une solution protique, en un composé carbonylé et un hydroperoxyde. Ces deux composés peuvent ensuite réagir par une nouvelle 1,3-cycloaddition pour former un 1,2,4-trioxolane (Criegee, 1975).

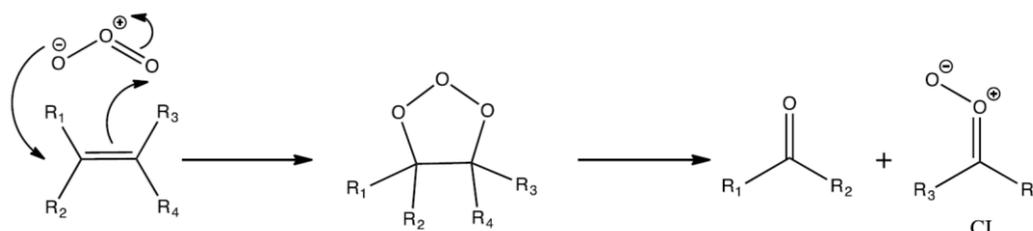


Figure I.8 : Mécanisme de Criegee pour la cycloaddition de l'ozone sur un alcène (Khan et al., 2018).

- L'addition électrophile qui a lieu sur des molécules présentant des fonctions à forte densité électronique. Ce peut être par exemple l'addition en position *ortho* ou *para* sur un cycle aromatique présentant un groupe donneur d'électrons. Cette réaction est illustrée Figure I.9 par l'addition d'une molécule d'ozone sur un phénol.

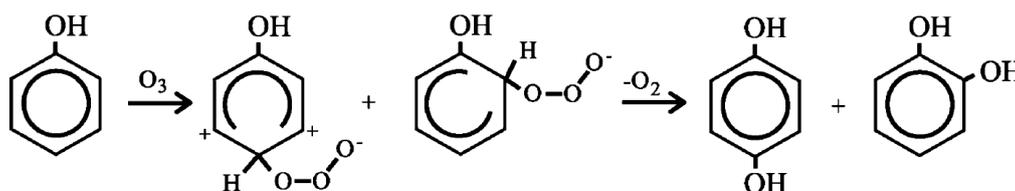


Figure I.9 : Exemple d'addition électrophile de l'ozone sur un phénol en position *ortho* ou *para* (Rodríguez et al., 2008).

Ainsi, l'ozone présente une sélectivité importante pour l'oxydation des micropolluants organiques. Mathon et al. (2021) ont par exemple réparti 47 micropolluants dont 25 composés pharmaceutiques, 15 hormones et 7 pesticides en trois catégories : les micropolluants fortement oxydables par O_3 ($k''_{O_3, micropolluant} > 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), les micropolluants moyennement oxydables par O_3 ($10^3 < k''_{O_3, micropolluant} < 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et les micropolluants faiblement oxydables par O_3 ($k''_{O_3, micropolluant} < 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Parmi les 13 molécules très réactives avec l'ozone figurent notamment le paracétamol qui contient entre autres un groupement phénolique, le diclofénac qui contient également des cycles aromatiques riches en électrons, ou encore le 17β -estradiol et le 17α -éthinyloestradiol. 14 molécules sont faiblement réactives avec l'ozone dont le kétoprofène, l'atrazine ou l'imidaclopride par exemple, qui ne contiennent pas de groupements favorisant l'une ou l'autre des réactions.

Néanmoins, il existe une autre voie de dégradation des micropolluants réfractaires à l'ozone : c'est la voie indirecte. En solution aqueuse, l'ozone peut se décomposer par réaction avec les ions hydroxydes en présence. C'est une étape d'amorçage ($k''_{O_3, HO^-} = 48 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, Forni et al., 1982) suivie par des réactions de propagation qui permettent de générer plusieurs radicaux oxydants. Différents mécanismes réactionnels sont proposés dans la littérature pour ces réactions en chaîne (Pourret et al., 2013; Staehelin et Hoigne, 1982). Les principaux radicaux générés sont le radical superoxyde ($E_{O_2^- / H_2O_2}^0 = 0,91 \text{ V/ENH}$) et le radical hydroxyle ($E_{HO^\bullet / H_2O}^0 = 2,80 \text{ V/ENH}$). Ce dernier est l'espèce radicalaire principale pour l'oxydation des micropolluants. En effet, la réactivité du radical superoxyde et des autres radicaux avec la matière organique est bien moins importante (Aleboye et al., 2005). De plus, d'après la revue de littérature et les valeurs déterminées par Jin et al. (2012), le radical hydroxyle est bien moins sélectif que l'ozone et a également un potentiel d'oxydoréduction supérieur, permettant l'oxydation des composés moyennement et faiblement oxydables par O_3 . Cependant, le HO^\bullet peut également réagir avec d'autres espèces inorganiques en présence comme les carbonates, les hydrogénocarbonates ou encore les hydrogénéphosphates (réactions de terminaison), limitant l'oxydation des composés organiques (Staehelin et Hoigne, 1982).

4.3.2. La mise en œuvre du procédé d'ozonation

A cause de son faible temps de demi-vie, l'ozone doit être produit sur site. Pour ce faire, les générateurs d'ozone sont des sources fiables et stables. Il existe différents moyens de produire de l'ozone mais dans la majorité des cas, il est produit par décharge électrique à haute tension sur de l'oxygène gazeux permettant la rupture homolytique des molécules de O_2 puis leur recombinaison avec de nouvelles molécules de dioxygène. L'oxygène peut être utilisé pur (générateur ou bouteille) ou provenir d'un compresseur d'air. Il existe ensuite de nombreux moyens d'injecter l'ozone gazeux dans la matrice aqueuse à traiter, d'après la revue de Wei et al. (2017). Après le traitement, il est nécessaire d'éliminer l'ozone résiduel. Sa décomposition peut alors être mise en œuvre par voie thermique ou par voie catalytique. De

plus, l'ozone est un gaz extrêmement irritant. L'exploitation du procédé nécessite alors une grande vigilance pour prévenir l'exposition du personnel et l'ozone gazeux rejeté par l'installation doit être traité (Eawag, 2012).

4.3.3. L'efficacité du procédé d'ozonation en STEU

L'ozonation a été largement étudiée pour l'abattement des micropolluants. Ces dernières années, des traitements tertiaires ou quaternaires par ozonation ont été mis en place sur des STEU conventionnelles, principalement en Suisse (Eawag, 2012). L'efficacité de l'ozonation dépend de la concentration en ozone, du moyen par lequel il est injecté dans l'effluent à traiter et de la composition de la matrice mais aussi principalement de la nature des cibles.

Bien que des résultats encourageants aient été observés, il semblerait que l'ozonation ne soit pas un procédé optimal pour l'élimination des micropolluants en sortie de STEU. Premièrement, l'ozone est une molécule très sélective. Ainsi, sur 40 micropolluants présents dans un effluent de STEU conventionnelle traité par 2,3 mgO₃/L, Margot et al. (2013) ont observé que seulement 12 comptants parmi les plus facilement oxydables étaient éliminés à plus de 90 %. Une concentration de 17,6 mgO₃/L a été nécessaire pour abattre plusieurs molécules pharmaceutiques comme la gabapentine, l'iohexol ou l'iomeprol à plus de 80 %, contre 40 à 45 % initialement. Deuxièmement, l'ozone peut réagir avec différentes espèces qui composent les matrices d'effluents de STEU comme la matière organique dissoute, diminuant l'efficacité de l'ozone pour la dégradation des micropolluants selon les concentrations (Asghar et al., 2022). De plus, les procédés d'ozonation sont susceptibles de générer des sous-produits présentant une grande toxicité comme les bromates à partir de bromures ou encore le formaldéhyde (Margot et al., 2013).

En revanche, de nouveaux procédés permettant la production de radicaux hydroxyles de manière plus importante à partir d'O₃ ont vu le jour afin de permettre l'abattement d'un plus grand nombre de micropolluants. Ce sont des procédés d'oxydation avancée, décrits dans la revue de littérature de Rekhate et Srivastava (2020).

4.4. Les procédés d'oxydation avancée

4.4.1. Le principe des procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été définis en 1987 par Glaze et al. comme des procédés permettant le traitement des eaux et notamment leur désinfection dans des conditions proches de la pression et de la température ambiantes grâce à la génération du radical hydroxyle HO•, une espèce très oxydante ($E_{HO^{\bullet}/HO^{-}}^0 = 2,80 \text{ V/ENH}$) (Buxton et al., 1988). Ces dernières décennies, les recherches se sont portées vers l'élimination des micropolluants organiques et leur dégradation jusqu'à la minéralisation.

Le radical hydroxyle peut oxyder la plupart des groupes fonctionnels organiques et sa réactivité avec ceux-ci est proche du coefficient de diffusion dans l'eau impliquant une réactivité fortement régie par ce dernier ($k'' \geq 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Lee et von Gunten, 2010). La très faible sélectivité du radical hydroxyle rend les POA polyvalents et permet la dégradation d'une

très large gamme de polluants organiques dont des polluants réfractaires aux traitements biologiques ou chimiques conventionnels. Plus récemment, les recherches se sont portées vers la production du radical sulfate $SO_4^{\bullet-}$, une espèce au pouvoir oxydant également très élevé ($E_{SO_4^{\bullet-}/SO_4^{2-}}^0 = 2,6 \text{ V/ESH}$ à pH neutre).

4.4.2. La mise en œuvre des procédés d'oxydation avancée

Il existe de nombreux mécanismes de production du radical hydroxyle qui sont physiques, chimiques ou physico-chimiques. Une liste non exhaustive de POA ainsi que les mécanismes qui leur sont associés est présentée dans le Tableau I.4 inspiré de Lesage (2014). L'activation physique peut avoir lieu par décharge plasma, ultrasons ou rayons gamma permettant la génération de radicaux hydroxyles à partir de molécules d'eau. Les principaux mécanismes chimiques sont l'activation de O_3 par H_2O_2 à pH basique, l'oxydation de Fe^{2+} par O_3 en solution aqueuse ou encore la réaction de Fenton qui consiste à oxyder Fe^{2+} par H_2O_2 à pH acide ($pH_{optimal} = 3$). La réaction de Fenton a également de nombreuses variantes comme le photo-Fenton, l'électro-Fenton, le Fenton-like ou le Fenton-hétérogène. Enfin, les mécanismes physico-chimiques consistent principalement en la photolyse UV de O_3 ou de H_2O_2 , en la photo-activation de semi-conducteurs comme des particules de TiO_2 générant une paire électron-trou et ainsi l'oxydation de l'eau ou encore en l'oxydation électrochimique de l'eau.

Tableau I.4 : Procédés d'oxydation avancée classés par types d'activation (Lesage, 2014 ; Savun-Hekimoğlu, 2020 ; Serna-Galvis et al., 2019 ; Pisharody et al., 2022).

Type de d'activation	POA	Mécanisme de production de HO^{\bullet}
Physique	Décharge plasma	$H_2O + e^- \rightarrow H^{\bullet} + HO^{\bullet} + e^-$ $H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} \xrightarrow{HO_2^{\bullet}} H_2O_2 \xrightarrow{O_2+h\nu} 2HO^{\bullet} + O_2$
	Sonochimie	$H_2O \xrightarrow{\text{ultrasons}} HO^{\bullet} + H^{\bullet}$
	Radiolyse	$H_2O \xrightarrow{\gamma} [0,28]HO^{\bullet} + [0,06]H^{\bullet} + [0,27]e^- + [0,05]H_2 + [0,07]H_2O_2$
Chimique	Couplage O_3/H_2O_2	$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$ $pKa = 11,7$ $HO_2^- + O_3 \rightarrow HO^{\bullet} + O_2^- + O_2$
	Couplage O_3 /catalyseur	$O_3 + Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^{\bullet} + O_2$
	Réaction de Fenton	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^{\bullet}$
Physico-chimique	UV/ H_2O_2	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\bullet}$
	UV/ O_3	$H_2O + O_3 \xrightarrow{h\nu} H_2O_2 + O_2$ $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\bullet}$
	Photocatalyse	$H_2O \xrightarrow{TiO_2+h\nu} HO^{\bullet} + H^+$
	Electrochimie	$M + H_2O \rightarrow M(HO)^{\bullet} + H^+ + e^-$

Concernant le radical sulfate, il peut être généré à partir de la photolyse ou la thermolyse du peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$) ou du peroxymonosulfate (HSO_5^-) d'après les Équations I.1 et I.2. Il peut également résulter de la réduction de $S_2O_8^{2-}$ en présence d'un métal de transition (Pisharody et al., 2022).



Les deux radicaux ont des mécanismes d'oxydation des micropolluants différents. Si HO^\bullet oxyde les micropolluants par addition, transfert d'électron ou transfert d'hydrogène, $SO_4^{\bullet-}$ réagit principalement par transfert d'électron (Lian et al., 2017). Ainsi, de meilleures performances de traitement sont observées avec $SO_4^{\bullet-}$ pour les molécules contenant des groupes fortement donneurs d'électrons (Luo et al., 2017). En revanche, plusieurs études ont également souligné l'importance des autres mécanismes réactionnels dans la dégradation de certains micropolluants par $SO_4^{\bullet-}$. Par exemple, Qi et al. (2013) ont montré que le radical sulfate dégrade la molécule de caféine par attaque sur le groupement imine et Zhao et al. (2016) ont démontré la dégradation du bisphénol A par élimination d'hydrogène sur le cycle benzénique. Les constantes de second ordre entre le radical sulfate et les micropolluants organiques sont ainsi généralement comprises entre 10^7 et $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

En plus des performances de traitement requises selon la nature de l'effluent à traiter, le choix du POA à mettre en œuvre peut être orienté par le coût d'investissement et d'exploitation. D'après Miklos et al. (2018), de grandes disparités sont observées entre les différents procédés en termes d'efficacité énergétique. Le terme E_{EO} pour « electrical energy per order » est utilisé pour quantifier l'efficacité énergétique d'un POA. Il représente l'énergie électrique nécessaire pour abattre un contaminant de 90 % dans une unité de volume d'eau. Les E_{EO} les plus faibles ($< 1 \text{ kWh/m}^3$) ont notamment été calculés pour la photoactivation de H_2O_2 , de $S_2O_8^{2-}$ ou de O_3 mais également le couplage O_3/H_2O_2 , tandis que des E_{EO} plus élevés ont été calculés pour les autres procédés jusqu'à des valeurs supérieures à 100 kWh/m^3 pour les procédés de sonolyse de l'eau et de photocatalyse, ces procédés étant jugés énergétiquement « non efficaces ».

L'efficacité des différents POA en sortie de STEU n'est pas traitée dans ce paragraphe. Les POA photo-activés sont décrits dans la section 5 de ce chapitre.

4.5. Les perspectives de traitement des micropolluants en petites et moyennes STEU

Le choix d'un procédé prend en compte l'efficacité de traitement requise ainsi que le type de pollution à éliminer et la matrice visée mais également les contraintes technico-économiques du site. Comme décrit précédemment, les possibilités de traitement des micropolluants organiques sont nombreuses. Cependant, si un grand nombre de procédés a été et est encore

expérimenté à l'échelle du laboratoire, le changement d'échelle vers une taille réelle peut être une étape complexe et le procédé peut ne pas s'avérer aussi efficace.

Certains procédés de traitement sont déjà bien connus et ont fait leurs preuves à échelle réelle sur des STEU de grande taille comme l'adsorption sur charbon actif en Allemagne (Joseph et al., 2020), l'ozonation couplée à la filtration sur charbon actif en Australie (Reungoat et al., 2012) ou la photolyse de $S_2O_8^{2-}$ en Espagne (Rodríguez-Chueca et al., 2018). En Suisse, l'abattement des micropolluants organiques est déjà mis en œuvre dans une dizaine de STEU de grande taille, correspondant au traitement d'environ 10 % des eaux usées nationales, et 130 stations seront équipées d'ici à 2040 (*Le Temps*, 2020). Pour ce faire, différentes techniques mettant en œuvre l'ozonation ou le charbon actif sont utilisées en complément des techniques de traitement conventionnelles (Hollender et al., 2009; Bourgin et al., 2018; Wunderlin et al., 2018).

En revanche, très peu d'études ont été menées sur des STEU de petites et moyennes tailles. Östman et al. (2019) ont étudié un procédé d'ozonation à taille réelle en Suède pour l'élimination de composés antimicrobiens sur une STEU dont la capacité de 13 000 EH est légèrement supérieure à la définition des petites et moyennes STEU. Ils ont observé des augmentations de taux d'abattelements comprises entre 30 et 60 % par rapport aux taux d'élimination habituels sur le procédé conventionnel. Cédal (2016) a obtenu des résultats encourageants lors de l'évaluation d'un procédé UVC/ H_2O_2 en sortie d'une STEU de 1100 EH. En effet, les trois composés pharmaceutiques suivis ont été abattus à plus de 90 % et la totalité de l'activité estrogénique détectée a disparu.

Pourtant, ces STEU de petites et moyennes tailles représentent près de 95 % des installations en France et leurs contraintes technico-économiques sont très différentes des installations de grande taille. Elles ont généralement des moyens financiers très limités et mettent en œuvre des procédés relativement autonomes qui nécessitent peu de main d'œuvre. Ainsi, le développement de techniques de traitement des micropolluants adaptées à ce type de station semble indispensable au regard de la problématique des micropolluants décrite dans la partie 3 de ce chapitre.

L'étude bibliographique présentée dans ce manuscrit est limitée aux POA photo-activés. En effet, s'ils sont énergivores et ont des coûts opérationnels et de maintenance plus élevés que les autres techniques à grande échelle (Besnault et al., 2014; García et al., 2021), ils semblent devenir plus compétitifs lorsque la taille de l'installation diminue et peuvent répondre aux contraintes techniques des petites et moyennes installations. Une revue bibliographique des procédés UV/ H_2O_2 et UV/ $S_2O_8^{2-}$ est présentée dans la partie 5 de ce chapitre.

5. Les procédés d'oxydation avancée photo-activés

5.1. Le principe de la photo-activation

Les POA photo-activés consistent principalement en la photolyse d'oxydants primaires sous rayonnement électromagnétique (généralement UV) pour générer des oxydants secondaires puissants (radicaux) dans le but de dégrader les cibles organiques ou biologiques.

L'activation d'une molécule a lieu lorsqu'elle absorbe un photon (excitation). Ceci entraîne l'augmentation de son niveau d'énergie, elle est donc plus instable. Lorsque la molécule revient à l'état fondamental (stable), l'énergie en excès provoque des phénomènes physiques tels que la fluorescence, la phosphorescence ou la dissipation thermique ou alors des phénomènes chimiques tels que la vibration ou la rotation qui peuvent engendrer la photolyse de la molécule. Les différents phénomènes dépendent des niveaux d'énergie des états excités de la molécule. Ils sont représentés dans le diagramme de Jablonski Figure I.10.

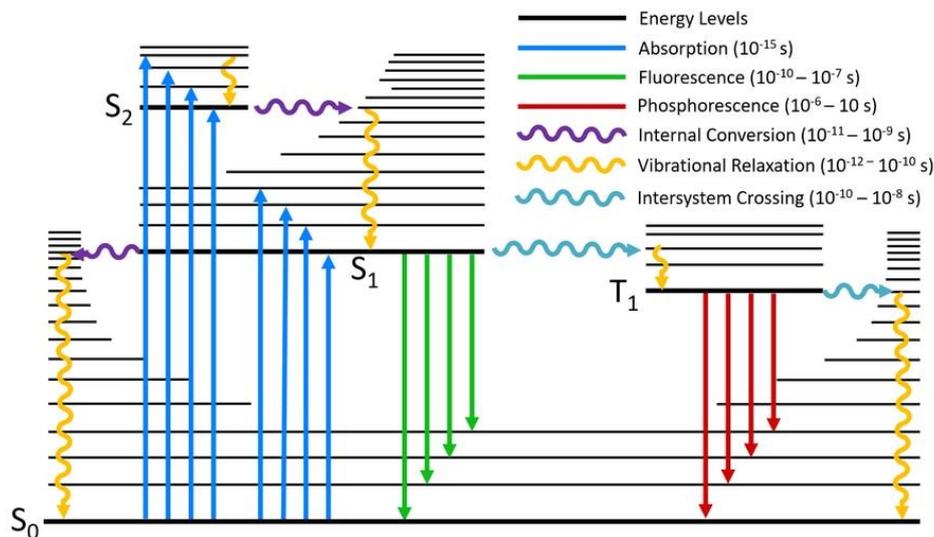


Figure I.10 : Diagramme de Jablonski (www.edinst.com/us/blog/jablonski-diagram/)

D'un point de vue physique, la photolyse dépend du coefficient d'absorption molaire de la molécule à la longueur d'onde du photon, mais aussi du rendement quantique de photolyse à la longueur d'onde du photon, correspondant à la part de photons générant la photolyse de la molécule parmi les photons absorbés. Elle suit une cinétique de premier ordre et l'Équation I.3 ci-dessous présente le calcul de la constante de premier ordre de photolyse.

$$k' = 2,303 \Phi_{\lambda} I_0 \epsilon_{\lambda} b \quad \text{Équation I.3}$$

- Avec :
- k' la constante de photolyse de premier ordre (s⁻¹),
 - Φ_{λ} le rendement quantique de photolyse à la longueur d'onde λ du photon (mol/E),
 - I_0 la densité photonique moyenne de la source de photons en fonction du volume (E/L/s),
 - ϵ_{λ} le coefficient d'absorption molaire de la molécule à la longueur d'onde λ du photon (M⁻¹.cm⁻¹),
 - b le trajet optique (cm).

Ainsi, plus ε_λ et Φ_λ sont élevés, plus la photolyse de la molécule sera importante (Xiao et al., 2016).

D'un point de vue expérimental, la cinétique de photolyse dépend également de la transmittance de la matrice, du temps d'exposition, des caractéristiques des lampes et de la configuration du système (Zaviska et al., 2009). L'étude de la cinétique de photolyse peut être présentée en fonction du temps d'irradiation ou en fonction de la dose UV reçue par l'effluent. La dose UV est une mesure exprimée en mJ/cm^2 qui prend en compte les différents paramètres exposés ci-dessus. Elle a été définie par Bolton et Stefan (2002) comme l'énergie totale de rayonnement incident provenant de toutes les directions sur une sphère infiniment petite de section transversale dA , divisée par dA . La dose UV est primordiale lors de l'étude de la photolyse d'un composé car elle permet de quantifier l'énergie et ainsi le nombre de photons disponibles et susceptibles d'être absorbés par les composés cibles.

5.1.1. La photolyse des précurseurs de radicaux

H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont les oxydants primaires étudiés lors de ce travail de thèse. Ils génèrent respectivement par photolyse les radicaux HO^\bullet et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ comme vu dans le Tableau I.4 et les Équations I.1 et I.2 (dans la section 4.4.2 de ce chapitre bibliographique). Les coefficients d'absorption molaire de H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dans les domaines UV (200 à 400 nm) et visible (400 à 800 nm) sont tracés Figure I.11. Les deux précurseurs d'oxydants ont le même comportement : leur absorbance est négligeable dans le domaine du visible et augmente de manière exponentielle dans le domaine des UV lorsque la longueur d'onde diminue. Par conséquent, les rayonnements UV sont utilisés pour l'activation des précurseurs d'oxydants et ce sont les seuls rayonnements qui seront considérés dans cette étude.

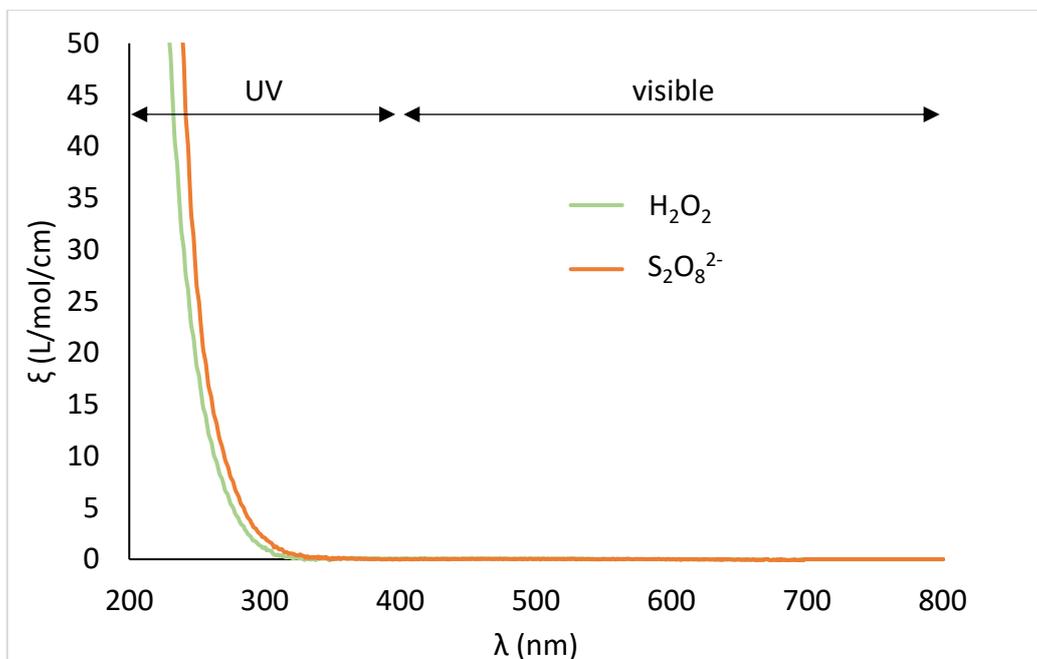


Figure I.11 : Coefficients d'absorption molaire (ε) de H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dans les domaines UV et visible (mesures effectuées dans le cadre de la thèse).

Les rendements quantiques de production des radicaux HO• et SO₄•⁻ par la photolyse de H₂O₂ et S₂O₈²⁻ respectivement peuvent être déterminés expérimentalement. Quelques rendements quantiques de production, représentatifs de ceux publiés dans la littérature pour des longueurs d'onde du domaine des UV, sont présentés dans le Tableau I.5. Les rendements quantiques de production de HO• semblent constants de 248 à 351 nm, avec une mesure légèrement supérieure à 253,7 nm. En revanche, $\Phi_{SO_4^{\bullet-}}$ augmente lorsque la longueur d'onde diminue. Ainsi, il est multiplié par près de 3 entre 351 et 253,7 nm.

Tableau I.5 : Rendements quantiques de production des radicaux hydroxyle et sulfate à partir de la photolyse de H₂O₂ et S₂O₈²⁻ respectivement.

λ (nm)	H ₂ O ₂		S ₂ O ₈ ²⁻	
	$\Phi_{HO^{\bullet}}$	Références	$\Phi_{SO_4^{\bullet-}}$	Références
248 nm	1,0 ± 0,1	1	1,4 ± 0,3	3
253,7 nm	1,15 ± 0,05	2	1,4 ± 0,1	4
308 nm	0,98 ± 0,03	3	1,1 ± 0,2	3
351 nm	0,96 ± 0,04	3	0,5 ± 0,1	3

(1. Yu et Barker, 2003 ; 2. Goldstein et al., 2007 ; 3. Herrmann, 2007 ; 4. Mark et al., 1990).

5.1.2. La photolyse des micropolluants

La photolyse des micropolluants est inhérente aux procédés UV/H₂O₂ et UV/S₂O₈²⁻ et représente une potentielle seconde voie de dégradation dans le cas où les coefficients d'absorption molaire des micropolluants et leurs rendements quantiques de photolyse seraient non négligeables. Il existe trois principaux mécanismes de photolyse : la rupture homolytique entraînant la formation de deux espèces radicalaires, la rupture hétérolytique générant une espèce anionique et une espèce cationique ou la photoionisation permettant la formation d'un ion et d'un électron.

L'absorption d'un photon par une molécule résulte des transitions électroniques que cette dernière est capable d'effectuer. Celles-ci dépendent de la structure de la molécule et de ses groupes fonctionnels. Ainsi, plus les structures de deux molécules sont proches, plus leurs spectres d'absorbance seront similaires. Les chromophores sont caractérisés par des séquences de doubles liaisons conjuguées et sont notamment l'un des types de groupements qu'une molécule absorbant dans le domaine UV-visible peut contenir (Berova et al., 2007). Le Tableau I.6, tiré des travaux de Ziylan et al. (2014) montre des exemples de chromophores et groupements fonctionnels qui constituent communément les micropolluants organiques. Leurs longueurs d'onde d'absorbance sont également présentées et montrent qu'un grand nombre de groupements ont des maximums d'absorbance dans le domaine des UVC (200-280 nm). En revanche, seulement les quinones absorbent dans le domaine des UVA (315-400 nm). Le pH de la solution pouvant faire varier la forme d'un composé selon son ou ses pKa, il aura ainsi une influence sur l'absorption des photons par ce composé et donc sur sa photolyse.

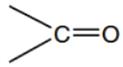
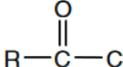
Compound/chromophore	λ_{\max} (nm)	Reference
Phenol	270-273	(Anderson et al. 2004)
Benzoic acid	275	(Anderson et al. 2004)
Aniline derivatives	235-295	(Kenzo 1967)
Quinone derivatives	241-398	(Kenzo 1967)
Aminophenols	233-286	(Kenzo 1967)
Benzene	268	
Isolated functional groups		
	270-295	(Schirmer 1991)
R-NO ₂	270-280	(Schirmer 1991)
	280	(Schirmer 1991)
e⁻ donating/abstracting substituents		
-OH	270	(Pavia et al. 2001)
-NH ₂	280	(Pavia et al. 2001)
-CN	271	(Pavia et al. 2001)
-OCH ₃	268	(Pavia et al. 2001)
-COOH	273	(Pavia et al. 2001)

Tableau I.6 : Exemples de chromophores ou groupements fonctionnels de molécules organiques ainsi que leur longueur d'onde d'absorbance maximum (Ziylan et al., 2014).

5.1.3. La cinétique de dégradation des micropolluants

La dégradation des micropolluants dans un POA dépend principalement de leur oxydation par les radicaux HO[•] ou SO₄^{•-} et de leur photolyse. Dans un effluent de STEU, les micropolluants peuvent également être oxydés par d'autres radicaux générés à partir de réactions entre HO[•] ou SO₄^{•-} et la matière organique et inorganique en présence mais ces réactions restent minoritaires (Wang et Wang, 2020).

La photolyse d'un composé suit une cinétique de premier ordre exprimée par l'Équation I.4.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k'_p t \quad \text{Équation I.4}$$

Avec : - C₀ la concentration initiale en micropolluant,

- C la concentration au temps t,

- k'_p la constante de photolyse de premier ordre,

- t le temps écoulé.

Concernant la cinétique d'oxydation, elle repose sur les concentrations en micropolluants et en radicaux. La concentration en radical dans le milieu étant considérée comme stable, l'oxydation suit une cinétique de pseudo-premier ordre présentée dans l'Équation I.5.

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k'_{ox} t \quad \text{Équation I.5}$$

Avec : - k'_{ox} la constante de pseudo-premier ordre d'oxydation des micropolluants par les radicaux, qui dépend à la fois de la concentration en radical à l'état stationnaire et de la constante de second ordre entre le radical et le composé d'intérêt.

La photolyse et l'oxydation sont considérées comme les principales voies de dégradation des micropolluants. Ainsi, il a été défini que leur dégradation suit une cinétique de pseudo-premier ordre d'après l'Équation I.6. Cela a été confirmé par plusieurs études comme celles de Sharpless et Linden (2003) et de Shu et al. (2016).

$$\ln \frac{c}{c_0} = -(k'_p + k'_{ox}) t = -k' t \quad \text{Équation I.6}$$

Avec : - k' la constante de pseudo-premier ordre de réaction globale.

Comme vu dans le paragraphe 5.1 de ce chapitre, les cinétiques de dégradation peuvent également être suivies en fonction de la dose UV F reçue par l'effluent. Ainsi, le terme t dans les Équations I.4, I.5 et I.6 peut être remplacé par le terme F .

5.2. Les différents types d'UV

Les rayonnements UV sont divisés en trois catégories selon la longueur d'onde des photons. Les UVA sont compris entre 400 et 315 nm, les UVB entre 315 et 280 nm et les UVC entre 280 et 200 nm. Toutes ces longueurs d'onde sont présentes dans le rayonnement solaire mais seuls les UVA et les UVB (jusqu'à environ 310 nm) atteignent la surface de la Terre, les photons de plus faibles longueurs d'ondes étant filtrés par la couche d'ozone. Ainsi, les UV solaires à la surface de la Terre sont composés à 95 % d'UVA et 5 % d'UVB.

D'après la relation de Planck présentée dans l'Équation I.7, plus la longueur d'onde diminue plus les rayons sont énergétiques.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Équation I.7}$$

Avec : - E l'énergie du photon (J),

- h la constante de Planck ($\approx 6,63 \times 10^{-34}$ J/s),

- c la célérité ($\approx 3,00 \times 10^8$ m/s),

- λ la longueur d'onde du photon (m).

L'utilisation des différents types de rayonnement UV pour la photolyse de H_2O_2 et $S_2O_8^{2-}$ est présentée dans les paragraphes suivants.

5.2.1. Rayonnements UVC

Les UVC sont les rayonnements les plus efficaces pour photolyser H_2O_2 et $S_2O_8^{2-}$. En effet, l'absorbance des deux composés augmente lorsque la longueur d'onde diminue dans le

domaine des UV. Concernant les rendements quantiques de production des radicaux, si ceux de HO^\bullet semblent relativement stables dans le domaine des UV, ceux de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ diminuent lorsque la longueur d'onde augmente. Comme précisé dans le paragraphe 5.1.2 de ce chapitre, c'est aussi sous ces rayonnements que les micropolluants sont principalement photolysés. Ainsi, les UVC sont majoritairement utilisés lors des études concernant les POA photo-activés ainsi que pour les installations à échelle réelle.

Ces rayonnements doivent être manipulés avec une grande précaution car ils sont dangereux pour la santé (irradiation de la peau, des yeux, etc). Ils sont produits artificiellement, principalement par des lampes à vapeur de mercure qui sont des lampes à décharge fonctionnant par ionisation des vapeurs de mercure contenues dans le tube de la lampe par un courant électrique permettant de générer des photons. Il existe deux types de lampes à vapeur de mercure pour la photo-activation des POA :

- les lampes basse pression qui sont considérées comme monochromatiques car elles émettent près de 95 % des photons à 253,7 nm (souvent arrondi à 254 nm). Elles sont également utilisées pour la désinfection car la forte absorbance de l'ADN des microorganismes à des longueurs d'onde proches de 260 nm conduit à leur inactivation (Lindenauer et Darby, 1994; Kielbassa et al., 1997) ;

- les lampes moyenne pression qui produisent un rayonnement polychromatique entre 200 et 300 nm avec des pics d'émission plus importants à 240 et 280 nm. Elles sont néanmoins équipées de quartz dopé en titane permettant de ne pas émettre de longueurs d'onde inférieures à 230 nm qui risqueraient de former des produits indésirables tels que les nitrites ou l'ozone dans un effluent de STEU (Poepping et al., 2014).

Les lampes basse pression présentent plusieurs avantages par rapport aux lampes moyenne pression. En plus d'avoir un fort pouvoir germicide, ces lampes ont une efficacité énergétique élevée, une durée de vie importante et une faible température de surface. De plus, elles sont monochromatiques, ce qui rend également leur utilisation plus pertinente pour l'étude fondamentale des POA. Cependant, elles sont peu puissantes et l'utilisation de lampes moyenne pression paraît alors mieux adaptée pour le traitement de volumes d'effluents importants (Cédat, 2016).

Malgré leur efficacité énergétique importante, les lampes UVC basse pression rendent les POA photo-activés très énergivores à l'échelle d'une installation de traitement en sortie de STEU. Cédat (2016) a par exemple évalué une puissance totale de lampe nécessaire de 4 550 W pour un débit d'effluent de 10 m³/h représentant plus de 99 % de l'électricité requise pour l'installation et environ 24 % du coût de fonctionnement. De plus, les lampes basse pression utilisées ont une durée de vie de 12 000 heures et requièrent ainsi un renouvellement tous les 500 jours (1,4 an) induisant un coût de maintenance important et une production de déchets de mercure significative.

Les rayonnements UVC peuvent également être produits par des diodes électroluminescentes (LED pour light-emitting diode) qui génèrent des photons à partir de l'excitation de semi-conducteurs et cette source d'UVC convient pour la dégradation de micropolluants dans le cadre de POA (Verma et Sillanpää 2015; Matafonova et Batoev, 2018). Les LED sont une technologie relativement récente encore en développement. En comparaison aux lampes à vapeur de mercure, elles ne nécessitent pas de préchauffage, ne contiennent pas de mercure et ont une durée de vie plus élevée (Matafonova et Batoev, 2018). Dans le domaine du visible, elles sont aussi utilisées pour leur efficacité énergétique importante. En revanche, il a été observé par Huang et al. en 2018 que l'efficacité énergétique des LED dans le domaine des UVC est inférieure à 3 % et Matafonova et Batoev (2018) ont également conclu d'après leur étude bibliographique que la technologie LED UVC/H₂O₂ ne semblait pas intéressante pour le moment dû au coût élevé des LED mais aussi à leur faible efficacité énergétique.

5.2.2. Rayonnements UVA et UVB

L'utilisation de la lumière solaire, composée de rayons UVA et UVB, pourrait permettre de supprimer le coût électrique principal des POA. La photolyse directe des micropolluants sous les radiations UVA et UVB est en général faible voire négligeable (Yang et al., 2014). Cependant, Fernandes et al. (2021) ont montré l'activation de H₂O₂ et de S₂O₈²⁻ sous la lumière solaire naturelle malgré leur faible absorbance aux longueurs d'onde supérieures à celles des UVC. Celle-ci est attribuée aux UVA et UVB contenus dans le rayonnement solaire, étant donné l'absorbance négligeable des deux précurseurs de radicaux dans le domaine du visible. Ainsi, deux études ont observé la dégradation complète de micropolluants pharmaceutiques grâce au couplage de la lumière solaire à H₂O₂ (Kowalska et al., 2020; Moreira et al., 2018).

De la même manière que les rayonnements UVC, les UVA et UVB peuvent être produits artificiellement grâce à des lampes à vapeur de mercure ou des LED. Si les LED UVC ont encore une efficacité énergétique très faible, notamment par rapport aux lampes UVC à mercure, les LED UVA semblent plus intéressantes que les lampes à mercure UVA : il a notamment été rapporté par Rodríguez-Chueca et al. (2015) que leur efficacité énergétique peut être jusqu'à 15 fois supérieure à celle des lampes à mercure UVA, tandis que les LED UVB semblent avoir une efficacité énergétique similaire à celle des LED UVC.

5.3. Les capacités de traitement par photolyse directe

La photolyse des micropolluants n'est pas un POA mais son étude permet de connaître sa contribution à la dégradation globale des micropolluants au sein des POA photo-activés. Les études se déroulent principalement à l'échelle du laboratoire en conditions contrôlées sur des eaux dopées en polluants.

Plusieurs études ont montré que la longueur d'onde d'émission de la lampe a un impact significatif sur la photolyse. Chen et al. (2007) ont observé la photolyse du bisphénol A sous une lampe UVC moyenne pression tandis qu'aucune dégradation significative n'a été observée sous une lampe UVC basse pression, à doses UV égales. Aucune autre dégradation de cette molécule n'a été observée à des longueurs d'onde supérieures à 313 nm dans le domaine des

UVA (Zhou et al., 2004). Des comportements différents selon la longueur d'onde ont également été observés par Dantas et al. (2010) qui ont étudié la photolyse directe du métronidazole et du propanolol, deux molécules pharmaceutiques, sous radiation UVA (365 nm) et UVC (254 nm). Le propanolol n'a subi aucune photolyse sous UVA alors qu'il a été dégradé à plus de 60 % sous UVC en 24 heures, tandis que le métronidazole a été photolysé sous les deux types de radiations mais a subi une dégradation deux fois plus importante sous radiation UVC. Peuravuori et Pihlaja (2009) n'ont observé aucune photolyse de l'ibuprofène, du métoprolol et de la carbamazépine, trois composés pharmaceutiques, sous irradiation UVA-visible. En revanche, l'utilisation d'une lampe UVA-UVB a permis de photolysé les composés. Enfin, la toxicité du glyphosate, un herbicide total, sur des bactéries, des microalgues et des crustacés a été suivie sous UVA (365 nm), UVB (302 nm) et UVC (254 nm) par Papagiannaki et al. (2020). A nouveau, l'efficacité du traitement a augmenté avec la diminution de la longueur d'onde car : les UVA n'ont pas entraîné de diminution de la toxicité à des doses inférieures ou égales à 70 J/cm², la toxicité a été divisée par deux sous UVB à 70 J/cm², les UVC ont permis de diviser la toxicité de l'effluent par 23 avec seulement 20 J/cm². Ainsi, les lampes UVC basse ou moyenne pression sont le plus couramment utilisées car elles semblent être les plus efficaces pour une majorité de molécules.

Bien que certaines molécules soient photolysables, la photolyse directe n'est généralement pas assez efficace pour l'élimination des micropolluants dans l'eau car elle aurait un coût technique et énergétique trop important. D'après Rosenfeldt et Linden (2004), la dose UV maximale pertinente pour le traitement de l'eau est 1000 mJ/cm². Certains composés sont très photolabiles et peuvent toutefois être dégradés à des doses UV raisonnables (Yang et al., 2014). Le diclofénac a par exemple été dégradé en totalité avec une dose UV de 230 mJ/cm² émise à 254 nm par une lampe UVC basse pression (Kim et Tanaka, 2009). De la Cruz et al. (2013) ont mis en œuvre un procédé UV_{254nm} en sortie d'une STEU domestique (4m³/h, 33 secondes de temps de séjour, 5 lampes de 150 W) et ont également observé la dégradation de 97 % du diclofénac contenu dans l'effluent. En revanche, seulement 5 molécules sur les 22 suivies ont été dégradées à plus de 50 % tandis que 8 molécules n'ont pas subi de dégradation significative, malgré la présence d'espèces oxydantes générées par la photolyse de la matière organique dissoute permettant des réactions secondaires d'oxydation des micropolluants. Ce phénomène a également été observé par Peuravuori et Pihlaja (2009) qui ont rapporté des cinétiques de dégradation d'un cocktail de pharmaceutiques sous UVA-UVB légèrement plus rapides en présence de matière humique. Cependant, ce phénomène ne semble pas être suffisant pour donner un intérêt à la photolyse directe. L'ajout de précurseurs de radicaux en vue d'une dégradation par oxydation semble alors indispensable pour une majorité de composés.

5.4. Les capacités de traitement du procédé UVC/H₂O₂

Le procédé UVC/H₂O₂ est le plus étudié des POA photo-activés pour l'élimination des micropolluants organiques dans les effluents aqueux. Son efficacité a été démontrée sur un large panel de micropolluants, à l'échelle du laboratoire en matrices simplifiées mais

également à l'échelle pilote sur des effluents réels. Kim et al. (2009) ont notamment observé la dégradation à plus de 90 % de 39 des 41 molécules suivies dans un effluent réel dont les concentrations allaient de quelques ng/L à plus de 1000 ng/L. Seules la caféine et la norfloxacine ont été abattues entre 60 et 80 %. Le pilote contenant trois lampes basse pression de 65 W avait une capacité de traitement de 10 m³/jour permettant un temps de séjour hydraulique de 5 min et la concentration en H₂O₂ utilisée était de 7,8 mg/L soit 0,22 mM. Une autre étude menée par Cédât et al. (2016) a montré l'abattement à plus de 90 % d'un mélange de trois estrogènes, l'estrone (E1), le 17β-estradiol (E2) et le 17α-éthynylestradiol (EE2) à des doses UV inférieures à 1000 mJ/cm² et avec 30 mg/L de H₂O₂, soit 0,88 mM. L'étude a été menée sur une eau usée traitée de STEU dopée à 5 μM par chacun des trois estrogènes.

Cependant, différents paramètres peuvent avoir une grande influence sur la qualité du traitement comme la concentration en H₂O₂, la dose UV et la composition de la matrice. Dans une installation à échelle réelle, ces deux derniers paramètres varient et il est indispensable de connaître et de prendre en compte leur influence afin d'assurer une bonne qualité de traitement au cours du temps.

5.4.1. Influence de la concentration en H₂O₂

L'oxydation étant la voie de dégradation principale dans la plupart des cas, il semble indispensable d'optimiser la concentration H₂O₂ qui est le précurseur d'oxydant. En effet, une concentration trop faible ne permettra pas une dégradation efficace des cibles. Miklos et al. (2018) ont par exemple observé que seules deux des treize molécules suivies dans un effluent réel de STEU avaient été dégradées à plus de 90 % avec 10 mg/L soit 0,29 mM de H₂O₂ à une dose UV de 1000 mJ/cm² émise par des lampes basse pression. De même, Nihemaiti et al. (2018) ont observé l'élimination totale de 3 des 12 composés ayant des concentrations de quelques dizaines à quelques milliers de ng/L contenus dans un effluent réel de STEU avec une concentration de H₂O₂ de 0,3 mM à une dose UV de 1000 mJ/cm².

A l'inverse, plus la concentration en H₂O₂ est élevée, plus la réaction de piégeage de H₂O₂ par les radicaux hydroxyles ($k'' = 2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) présentée dans l'Équation I.8 sera favorisée. Bien que cette réaction appartienne à un système de propagation permettant la génération de plusieurs espèces radicalaires, celles-ci sont moins oxydantes que le radical hydroxyle. Ainsi, la réaction de piégeage de H₂O₂ diminue la disponibilité du précurseur et du radical pour l'oxydation des micropolluants et engendre des cinétiques de dégradation des micropolluants moins rapides (Buxton et al., 1988).



De plus, si la concentration en H₂O₂ est trop élevée et que la dose UV ne l'est pas assez alors seulement une faible quantité de peroxyde d'hydrogène sera photolysée, entraînant des pertes économiques et un rejet de H₂O₂ important dans le milieu. Yonar et al. (2006) ont par

exemple observé une concentration en H_2O_2 résiduel de 25 mg/L pour une concentration initiale de 50 mg/L dans un effluent réel.

5.4.2. Influence de la dose UV

La dose UV a un impact sur la photolyse des micropolluants et sur la photolyse de H_2O_2 , permettant la production des radicaux hydroxyles et ainsi l'oxydation des micropolluants. Dans une installation à échelle réelle, la fluctuation du débit entraîne une variation du temps de séjour de l'effluent dans le réacteur UV et ainsi une variation de la dose UV. Etant donné que la dégradation des micropolluants suit une cinétique de pseudo-premier ordre dépendante de la dose UV, plus cette dernière augmente, plus la dégradation des cibles sera importante. Cependant, la consommation énergétique des lampes représente l'un des coûts d'exploitation les plus importants lié au procédé, comme exprimé dans le paragraphe 5.2.1 de ce chapitre. Ainsi, la maîtrise de la dose UV semble indispensable au regard de l'optimisation du procédé.

La dose UV reçue par les cibles est également impactée par la transmittance de la solution. En effet, l'absorption de photons par la matrice diminue la quantité de photons disponibles pour les cibles (précurseurs de radicaux et micropolluants) et ainsi la dose UV qu'elles reçoivent. Sous radiation UVC, la matière organique, et notamment les groupements nucléophiles, sont responsables de la majorité de l'absorption des photons par la matrice (Sun et al., 2020). A nouveau, une fluctuation de la transmittance de l'effluent au cours du temps dans une installation réelle entraînerait des variations des performances de traitement.

5.4.3. Influence de la composition de la matrice

Plusieurs études ont montré que la composition de la matrice d'un effluent de sortie de STEU pouvait fluctuer de manière importante, selon la composition de l'effluent entrant mais également selon les performances de traitement (Imai et al., 2002; Ma et al., 2001; Yu et al., 2012; Zhang et al., 2009). En plus d'avoir un impact sur la transmittance de l'effluent et ainsi sur la dose UV reçue par les cibles, la composition de la matrice joue un rôle important dans les cinétiques de dégradation des composés étudiés. En effet, la matière organique ou certains ions inorganiques peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles et ainsi diminuer la quantité de radicaux disponibles pour l'oxydation des micropolluants. Olmez-Hanci et al. (2015) ont observé lors d'une étude portant sur la dégradation du bisphénol A dans un effluent de STEU que la matière organique était le principal piège à radicaux hydroxyles et sulfates et Sun et al. (2020) ont précisé que les groupements riches en électron de la matière organique constituaient la principale source de réactivité avec la matière organique dans le procédé UVC/ H_2O_2 . Concernant la matière inorganique, différents résultats sont présentés dans la littérature. D'après Zhang et al. (2016) par exemple, les carbonates et les chlorures inhibent de manière significative la dégradation de l'azathioprine par le procédé UV/ H_2O_2 et l'inhibition augmente avec la concentration en anions, tandis que les nitrates et les sulfates ont un impact négligeable sur la vitesse de dégradation de l'espèce. En revanche, Zhou et al. (2012) ont observé que ces quatre anions avaient un impact sur les cinétiques de dégradation de

N-nitrosamines et qu'ils pouvaient la réduire jusqu'à plus de deux fois, avec l'impact des anions suivant la tendance ci-après : $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{HCO}_3^-$. Les deux études portaient sur les ajouts séparés de chaque anion dans le but d'évaluer leur influence.

Par ailleurs, les espèces formées par réaction entre le radical hydroxyle et la matière organique ou inorganique peuvent être à leur tour des espèces oxydantes. Les radicaux Cl^\bullet par exemple, formés par réaction entre l'ion chlorure et le radical hydroxyle, ont un fort pouvoir oxydant ($E_{\text{Cl}^\bullet/\text{Cl}^-}^0 = 2,41 \text{ V/ENH}$) (Le Truong, et al., 2004).

5.5. Comparaison entre les procédés UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et UV/ H_2O_2

Bien que l'utilisation du persulfate soit plus récente que celle de H_2O_2 , ce dernier a tout de même été largement étudié et révèle une grande efficacité (Xiao et al., 2020). Les radiations UVC sont à nouveau les plus efficaces et ainsi les plus utilisées pour la photo-activation de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dans le cadre de POA.

5.5.1. Les capacités d'élimination des micropolluants

Différentes études rapportent une meilleure efficacité de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ par rapport à H_2O_2 , la plupart du temps sur des composés isolés ou sur un mélange de composés d'une même famille. Cédac (2016) a par exemple déterminé des constantes de dégradation d'un mélange d'estrogènes à $5 \mu\text{M}$ dans un effluent de STEU deux à trois fois plus élevées avec $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0,88 mM) qu'avec la même concentration molaire de H_2O_2 et Sánchez-Polo et al. (2013) ont obtenu une vitesse de dégradation du bisphénol A (10 mg/L) 1,3 fois plus élevée avec $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0,5 mM). Ces résultats sont attribués à la photolyse du persulfate qui est plus rapide que celle de H_2O_2 sous rayonnements UVC (voir section 5.1.1 de ce chapitre bibliographique). En revanche, la tendance peut s'inverser pour tout ou partie des composés lors du traitement d'un mélange de composés aux propriétés différentes ou lorsque l'on passe d'une matrice simple à une matrice réelle. Nihemaiti et al. (2018) et Zhou et al. (2019) ont par exemple observé sur des mélanges de 12 et 6 composés respectivement que l'efficacité du précurseur de radicaux variait selon la nature de la molécule cible. Néanmoins, les deux études ont conclu qu'un plus grand nombre de composés était plus sensible au procédé UVC/ H_2O_2 qu'au procédé UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. De plus, Zhou et al. (2019) ont obtenu des cinétiques de dégradation de l'ibuprofène (10 μM) plus rapides en présence de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0,5-2 mM) dans le cas d'un effluent très peu chargé en matière organique et ions minéraux alors que le H_2O_2 permettait une élimination de l'ibuprofène plus rapide dans le cas d'une matrice composée d'un effluent de STEU. Enfin, Antoniou et Andersen (2015) ont également observé que l'atrazine s'était dégradée plus rapidement seule avec $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ tandis qu'un mélange contenant quatre composés organiques supplémentaires avait permis à l'ensemble des polluants d'être dégradés plus rapidement par le procédé UVC/ H_2O_2 . Ces phénomènes sont expliqués par la compétition qui a lieu entre les différentes espèces capables de réagir avec les radicaux hydroxyles et sulfates. En effet, si le persulfate se photolyse plus rapidement, la compétition entre les différentes espèces en solution joue un rôle majeur concernant les cinétiques de dégradation des espèces. Premièrement, le radical sulfate réagit principalement par transfert d'électron (voir

section 4.4.2 de cette étude bibliographique). Il est ainsi plus sélectif, notamment envers les groupements nucléophiles, que le radical hydroxyle qui est très peu sélectif (Nihemaiti et al., 2018). De ce fait, les constantes de second ordre des radicaux sulfates avec les micropolluants sont moins élevées que celles mesurées entre ces derniers et le radical hydroxyle (voir section 4.4.1 de ce chapitre). Cependant, d'après Zhang et al. (2021) ces mécanismes réactionnels régissent également les constantes de second ordre entre les radicaux et la matière organique naturelle et les constantes observées entre cette dernière et le radical hydroxyle sont comprises entre 10^8 et $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ tandis que celles avec le radical sulfate sont comprises dans un intervalle plus large, entre 10^6 et $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ainsi, en présence d'une matrice chargée et selon les constantes de réactivité et les concentrations, les radicaux sulfates peuvent être piégés par la matière organique et inorganique plus facilement que les radicaux hydroxyles. En revanche, contrairement au piégeage des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène qui peut être important dû à la constante de second ordre non négligeable entre les deux espèces (voir section 5.4.1 de ce chapitre, $k''_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{HO}\cdot} = 2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), la constante de second ordre entre les radicaux sulfates et le persulfate est moins importante ($k''_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{\cdot-}} = 6,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ d'après McElroy et Waygood, 1990) et causera un piégeage moins important, à concentrations égales.

5.5.2. Le suivi biologique des effluents

En plus de l'élimination des composés cibles, le suivi de l'écotoxicité de l'effluent permet de s'assurer que le procédé ne génère pas de produits plus toxiques que les composés initiaux. En effet, il a été rapporté dans la littérature que les produits de dégradation de certains composés comme la carbamazépine ou le sulfaméthoxazole, deux produits pharmaceutiques, présentent des toxicités supérieures à celles des molécules mères. De plus, des sous-produits différents peuvent résulter de l'oxydation par $\text{HO}\cdot$ ou par $\text{SO}_4^{\cdot-}$ étant donné que les mécanismes d'oxydation peuvent varier. S'il est très complexe d'identifier et de suivre tous les produits de dégradation de chaque composé au vu des faibles concentrations, de la diversité des molécules et de la non disponibilité des standards pour les analyses, les tests écotoxicologiques *in vitro* ou *in vivo* sont des analyses permettant de s'assurer de la qualité de l'effluent dans sa globalité. Par exemple, Shu et al. (2016) ont conclu que la mise en place du procédé UVC/ H_2O_2 n'avait pas permis de diminuer l'activité estrogénique aigüe de l'effluent de STEU étudié, bien que 9 composés sur 12 aient été abattus à plus de 78 %. Concernant l'efficacité d'élimination de l'écotoxicité, peu d'études semblent avoir comparé les deux procédés étudiés ici. Cédât et al. (2016) ont néanmoins mesuré que l'abattement de l'activité estrogénique d'un mélange de trois hormones concordait avec l'élimination des molécules, que ce soit en présence de H_2O_2 ou de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Un autre aspect du suivi biologique de l'effluent est le rejet de sulfates engendré par le procédé UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. D'après la revue de littérature de Liu et al. (2022), ce procédé génère des concentrations importantes de sulfate par réduction des radicaux sulfate lors de l'oxydation des micropolluants et comprend également le persulfate résiduel (non photolysé), tandis que le peroxyde d'hydrogène en excès se dismute en H_2O et O_2 . Les sulfates peuvent avoir des

effets néfastes sur la faune aquatique et, selon leur concentration, nécessiter la mise en place d'un traitement supplémentaire. En revanche, Ushani et al. (2020) ont rapporté que leurs conséquences sur les microorganismes en présence dans l'environnement n'avaient pas encore été déterminées.

Enfin, les POA photo-activés peuvent également être utilisés comme procédés de désinfection d'une matrice aqueuse et les réactions de désinfection sont inhérentes aux POA en présence de microorganismes. Cette étude ne porte pas sur l'évaluation de l'efficacité de désinfection. Néanmoins, la présence de microorganismes pathogènes dans les eaux usées traitées étant l'un des freins à la réutilisation des eaux usées traitées, il paraît important de souligner que deux études ont conclu à une meilleure efficacité du procédé UVC/H₂O₂ par rapport au procédé UVC/S₂O₈²⁻ pour la désinfection, le persulfate permettant la réactivation de certaines bactéries non observée avec le peroxyde d'hydrogène. Néanmoins, les deux procédés ont produit des qualités d'effluent permettant la réutilisation des eaux usées traitées (Zaviska et al., 2009; Miralles-Cuevas et al., 2017).

5.5.3. Éléments pour la comparaison des coûts de traitement par UVC/S₂O₈²⁻ et UVC/H₂O₂

Les coûts de traitement comprennent les coûts d'exploitation (OPEX) et les coûts d'investissement (CAPEX). Ce dernier représente l'équipement nécessaire, dont les lampes. Si les coûts CAPEX peuvent être proches voire égaux pour les deux procédés, les coûts OPEX dépendent de la concentration en précurseur utilisée ainsi que de la dose UV nécessaire à l'élimination des cibles et ils peuvent également comprendre la maintenance. Quelques études ont comparé les coûts de traitement par UVC/S₂O₈²⁻ et UVC/H₂O₂ de diverses matrices dopées. Cédât (2016) a calculé un coût de fonctionnement du procédé au persulfate (0,88 mM) deux fois supérieur à celui du procédé UVC/H₂O₂, malgré une consommation électrique près de trois fois inférieure. Le coût élevé a été ainsi attribué au prix du persulfate. Cette estimation a été réalisée sur un effluent de STEU dopé avec un mélange de trois estrogènes à 5 µM dans un pilote de laboratoire. Starling et al. (2019) ont étudié la dégradation de quatre micropolluants en solution dans une eau ultrapure en présence de 1 mM de précurseur d'oxydant sous UVC. Ils ont observé qu'une consommation électrique 1,4 et 2,2 fois supérieure était nécessaire aux lampes UVC pour dégrader 90 % de carbendazime et de furosémide respectivement pour H₂O₂ contrairement à S₂O₈²⁻, et que la caféine nécessitait une dose UV égale dans les deux procédés et le losartan une puissance électrique 2,5 fois supérieure en présence de H₂O₂. Enfin, trois études ont étudié la relation entre la concentration initiale en précurseur de radicaux et la concentration en micropolluants dans des matrices dopées. D'après Xiao et al. (2016), le coût de fonctionnement du procédé UVC/H₂O₂ est plus élevé que celui du procédé au persulfate lorsque le rapport molaire précurseur/micropolluant (ici l'acide iodoacétique) est de 40 ou 120 et la tendance s'inverse lorsque le rapport augmente à 300 et 600, dans une matrice d'eau déionisée. Il est observé que le coût du persulfate est plus élevé que celui du peroxyde d'hydrogène dans tous les cas et c'est le coût électrique qui influe sur le coût total du procédé. Zhang et al. (2019) ont évalué

un coût de traitement de l'amoxicilline similaire et décroissant entre les deux procédés lorsque le rapport molaire précurseur/amoxicilline augmente de 0 à 25 et un coût supérieur du procédé au persulfate lorsque ce rapport augmente jusqu'à 100. De la même manière, Zhang et al. (2016) ont rapporté une tendance similaire pour l'élimination de l'azathioprine dans de l'eau déionisée pour un rapport compris entre 0 et 50 et un avantage économique pour le procédé UVC/H₂O₂ lorsque le rapport augmente.

Ces études ont été réalisées sur des matrices simples dopées en micropolluants pour la plupart. Ainsi, si elles donnent des indications, elles ne permettent pas de conclure quant au coût de traitement sur un effluent réel. Cependant, d'après ces études le persulfate est un réactif plus cher que le peroxyde d'hydrogène. De plus, il se présente sous forme solide et rend ainsi la manutention plus complexe par rapport au peroxyde d'hydrogène liquide.

Ensuite, le coût énergétique dépend de la consommation électrique du procédé qui est liée aux constantes de dégradation des composés. Comme présenté dans le paragraphe 5.5.1 de cette étude bibliographique, celles-ci sont fortement dépendantes de la composition de la matrice étudiée. En revanche, il semble que le rapport précurseur de radicaux/micropolluant et la concentration en H₂O₂ ou S₂O₈²⁻ soient des éléments indispensables à étudier lors de l'optimisation coût/efficacité d'un procédé. Cela a aussi été observé par Antoniou et Andersen (2015) qui ont conclu qu'un faible pourcentage de précurseur était souvent activé, le reste ne participant pas à l'élimination des cibles. D'après eux, il était alors souvent plus intéressant d'augmenter la dose UV que la concentration en précurseur de radicaux pour améliorer l'élimination des composés ciblés.

5.6. L'influence de la longueur d'onde sur les procédés UV/H₂O₂ et UV/S₂O₈²⁻

5.6.1. Le procédé UV/H₂O₂

Comme vu dans le paragraphe 5.2.1, Cédât (2016) a mis en place un procédé UVC/H₂O₂ en sortie d'un STEU rurale dont la consommation énergétique des lampes UVC pour traiter 10 m³/h à 15 mg/L de H₂O₂, soit 0,44 mM, est de 4 550 W. Malgré l'efficacité du procédé, les lampes représentent la grande majorité de la consommation énergétique de l'installation et environ un quart du coût total de traitement (investissement et fonctionnement). De la même manière, Miralles-Cuevas et al. (2017) ont estimé que le coût électrique pour traiter 1000 m³/j soit 42 m³/h d'effluent par un procédé UVC/H₂O₂ (50 mg/L soit 1,47 mM) était de 0,111 €/m³ soit environ un quart des 0,43 €/m³ de coût total de traitement. Ainsi, la consommation énergétique importante représente un coût non négligeable pour les petites et moyennes STEU qui ont peu moyens financiers, mais cela pourrait également sembler discutable au vu de la pollution et les nuisances environnementales qui peuvent être engendrées par la production d'électricité et par l'utilisation de lampes à mercure dans le cas d'une analyse de cycle de vie du procédé (Chatzisyneon et al., 2013).

D'après le paragraphe 5.2.2, l'utilisation des radiations solaires composées d'UVA et d'UVB permettrait de supprimer le coût énergétique lié aux lampes, et l'utilisation de LED-UVA ayant une efficacité énergétique élevée pourrait permettre de le réduire. De plus en plus d'études

se tournent vers les POA photo-activés par la lumière du soleil. Néanmoins, si ces derniers permettraient de réduire fortement le coût du procédé lié à sa consommation énergétique, ils semblent tout de même moins efficaces que le procédé UVC/H₂O₂. Michael et al. (2020) ont comparé des radiations solaires concentrées par un capteur parabolique à 3 lampes basse pression de 230 W comme sources de rayonnement dans des procédés UV/H₂O₂ pour traiter 80 L d'effluent dopé avec 100 µg/L de ciprofloxacine et sulfaméthoxazole, deux antibiotiques largement utilisés. Ils ont alors observé la dégradation totale des deux antibiotiques à 0,9 kJ/L sous UVC tandis que seule la ciprofloxacine était complètement éliminée après 8 kJ/L sous les radiations solaires. Rizzo et al. (2018) et Velo-Gala et al. (2017) ont également observé une efficacité moins importante de la lumière solaire comparée aux radiations UVC. Cependant, les cinétiques de dégradation ont été mesurées en fonction du temps dans les deux études et non en fonction de la dose UV reçue par l'effluent, causant un biais dans l'exploitation des résultats.

Concernant les lampes LED-UV, Ou et al. (2016) ont étudié leurs performances à différentes longueurs d'onde pour l'élimination de 10 mg/L de ciprofloxacine avec 10,2 mg/L soit 0,3 mM de H₂O₂ et ont rapporté que les constantes de pseudo-premier ordre de dégradation sont près de 3 fois plus élevées à 255 qu'à 365 nm et le maximum de dégradation est obtenu à 280 nm où la dégradation est 4 fois plus rapide qu'à 365 nm. Cependant, les puissances de chaque lampe et les doses UV reçues par les cibles n'ont pas été présentées et laissent donc un doute quant à l'exploitation des résultats. Il semble que la littérature ne contienne pas d'autre étude portant sur la photo-activation de H₂O₂ par des LED-UVA ni d'étude les comparant ou comparant d'autres lampes UVA à des lampes UVC au mercure. En revanche, les LED-UVA ont été utilisées à plusieurs reprises pour la photo-activation de procédés de photo-Fenton (Davididou et al., 2017) ou de photocatalyse avec TiO₂ (Rodríguez-Chueca et al., 2015) par exemple. Les deux études portaient respectivement sur la dégradation de l'antipyrine par photo-Fenton/S₂O₈²⁻ et sur la dégradation de « Reactive black 5 », un colorant noir. Dans les deux cas, la dégradation complète des cibles a été observée.

5.6.2. Le procédé UV/S₂O₈²⁻

Le persulfate se photolyse plus rapidement que H₂O₂ sous toutes les longueurs d'onde UV (voir paragraphe 5.1.1). Cependant, tout comme pour H₂O₂ son absorbance est décroissante avec l'augmentation de la longueur d'onde. Ainsi, les procédés sous lumière solaire ou LED-UVA sont supposés moins efficaces que ceux fonctionnant aux lampes à mercure. Velo-Gala et al. (2017) ont comparé la dégradation du tinidazole (203 µM), un antibiotique, en présence de 1,5 mM de S₂O₈²⁻ sous simulateur de lumière solaire (290-800 nm) et sous lampe UVC basse pression (15 W). La dégradation totale du polluant a été observée au bout de 60 minutes d'irradiation sous UVC tandis qu'à peine 40 % ont été dégradés sous la lumière solaire. Cependant, les doses UV reçues par l'effluent n'ont pas été comparées. Si de nombreuses études portant sur l'activation photocatalytique du persulfate sous UVA ou lumière solaire sont présentes dans la littérature (Yang et al., 2021; dela Rosa et al., 2021), très peu d'études concernent l'activation directe de S₂O₈²⁻ sous d'autres longueurs d'onde ou type de radiation

Chapitre I - Synthèse bibliographique

que les lampes UVC basse ou moyenne pression. Il semblerait qu'il y ait un manque d'information dans la littérature permettant de comparer les différentes longueurs d'onde UV pour l'activation du persulfate.

6. Conclusion et perspectives

Bien que de nombreux progrès aient été faits ces dernières décennies en termes de traitement des eaux usées, la problématique des micropolluants organiques dans les STEU a émergé. L'élimination de cette pollution pourrait permettre de répondre à deux enjeux actuels. Le premier est la préservation de la qualité des masses d'eau et donc des écosystèmes, par le rejet d'un effluent de meilleure qualité. Le second est la préservation de la quantité d'eau douce grâce notamment à la réutilisation des eaux usées traitées (REUT), permettant de diminuer la pression sur les nappes phréatiques qui sont de plus en plus soumises à un stress hydrique dû à l'accroissement des prélèvements. En effet, les micropolluants peuvent être un frein à l'acceptabilité et de la REUT et leur présence dans des eaux usées traitées réutilisées serait une nouvelle voie de dispersion dans le milieu naturel.

Les STEU domestiques peuvent être réparties en deux catégories : celles de grande taille qui sont souvent urbaines (> 10 000 EH) et les petites et moyennes, souvent rurales (< 10 000 EH). Ces dernières représentent près de 95 % des STEU en France. Si certaines techniques de traitement des micropolluants organiques tels que l'ozonation ou le charbon actif ont démontré leur efficacité à échelle réelle sur des STEU de grande taille, ces procédés ne semblent pas répondre aux besoins des petites et moyennes STEU qui ont des contraintes technico-économiques différentes.

Ce manuscrit comprend l'étude de procédés d'oxydation avancée photo-activés pour l'élimination des micropolluants émergents en sortie de petites et moyennes STEU. Ce sont les procédés UV/H₂O₂ et UV/S₂O₈²⁻ qui ont montré leur efficacité pour l'élimination des micropolluants et semblent adaptés aux contraintes technico-économiques de ces STEU.

Une première partie porte sur l'évaluation des radiations alternatives aux UVC pour la photo-activation de H₂O₂ et S₂O₈²⁻. En effet, bien que les rayonnements UVC aient montré une efficacité supérieure pour la photolyse des deux précurseurs de radicaux, leur production représente l'une des dépenses principales liées au fonctionnement de ces procédés il existe des sources de rayonnements UVA et UVB moins énergivores (lumière solaire). Ainsi, le premier article de ce manuscrit évalue les capacités des rayonnements UVA et UVB pour la photolyse de H₂O₂ et S₂O₈²⁻, à travers la dégradation d'un mélange de trois estrogènes, à l'échelle du laboratoire (100 mL). Ensuite, un deuxième article porte sur la comparaison des rayonnements UVA et UVC pour la dégradation de ce même mélange d'estrogènes puis d'un mélange d'AINS, à une échelle intermédiaire (20 L).

Une deuxième partie évalue l'efficacité des rayonnements UVC pour la mise en œuvre de procédés d'oxydation avancée sur des effluents de STEU. S'ils semblent prometteurs pour la photo-activation de POA en conditions contrôlées, différents paramètres tels que le temps de séjour, la transmittance ou la composition de la matrice peuvent impacter l'efficacité de traitement. De plus, les performances de traitement peuvent avoir une large gamme de variation selon la nature des composés à éliminer. Ainsi, le premier article de cette partie permet d'évaluer la variation des performances de traitement des procédés UVC/H₂O₂ et

Chapitre I - Synthèse bibliographique

UVC/S₂O₈²⁻ à une échelle intermédiaire (20 L) pour l'élimination d'un mélange d'AINS dans différents effluents de STEU. Le deuxième article porte sur l'évaluation de l'efficacité d'une installation UVC/H₂O₂ à échelle réelle pour l'élimination des micropolluants en sortie d'une STEU de 1100 EH au cours des quatre saisons par échantillonnage passif. Enfin, une dernière partie présente les variations de performances de cette même installation selon la concentration en H₂O₂.

Références

- Aemig, Q., Hélias, A., Patureau, D. (2021). Impact assessment of a large panel of organic and inorganic micropollutants released by wastewater treatment plants at the scale of France. *Water Research*, 188, 116524. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116524>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.09.008>
- Alessandretti, I., Rigueto, C. V. T., Nazari, M. T., Rosseto, M., Dettmer, A. (2021). Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106743. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106743>
- Allen, S. J., Whitten, L., McKay, G. (2008). The Production and Characterisation of Activated Carbons: A Review. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 6(5), 231-261. <https://doi.org/10.1002/apj.5500060501>
- Alvarino, T., Suarez, S., Lema, J., Omil, F. (2018). Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies. *Science of The Total Environment*, 615, 297-306. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.278>
- Antoniou, M. G., Andersen, H. R. (2015). Comparison of UVC/S₂O₈²⁻ with UVC/H₂O₂ in terms of efficiency and cost for the removal of micropollutants from groundwater. *Chemosphere*, 119, S81-S88. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.029>
- Arnnok, P., Singh, R. R., Burakham, R., Pérez-Fuentetaja, A., Aga, D. S. (2017). Selective Uptake and Bioaccumulation of Antidepressants in Fish from Effluent-Impacted Niagara River. *Environmental Science & Technology*, 51(18), 10652-10662. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02912>
- Arola, K., Van der Bruggen, B., Mänttari, M., Kallioinen, M. (2019). Treatment options for nanofiltration and reverse osmosis concentrates from municipal wastewater treatment: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(22), 2049-2116. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1594519>
- Arsa, G., Lima, L., Almeida, S. S. de, Moreira, S. R., Campbell, C. S. G., Simões, H. G. (2011). Diabetes Mellitus tipo 2 : Aspectos fisiológicos, genéticos e formas de exercício físico para seu controle. *Revista Brasileira de Cineantropometria e Desempenho Humano*, 11(1), 103-111. <https://doi.org/10.5007/1980-0037.2009v11n1p103>
- Asghar, A., Lutze, H. V., Tuerk, J., Schmidt, T. C. (2022). Influence of water matrix on the degradation of organic micropollutants by ozone based processes: A review on oxidant scavenging mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 429, 128189. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128189>
- Ávila, C., Pedescoll, A., Matamoros, V., Bayona, J. M., García, J. (2010). Capacity of a horizontal subsurface flow constructed wetland system for the removal of emerging pollutants: An injection experiment. *Chemosphere*, 81(9), 1137-1142. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.08.006>

- Baena-Nogueras, R. M., González-Mazo, E., Lara-Martín, P. A. (2017). Degradation kinetics of pharmaceuticals and personal care products in surface waters: Photolysis vs biodegradation. *Science of The Total Environment*, 590-591, 643-654. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.015>
- Beaulaton, L., Blard-Zakar, A., Boulenger, C., Bréjoux, E., Cosson, E., Dequesne, J., Kreutzenberger, K., Nowak, C., Antoni, V., Cerisier-Auger, A., Dossa-Thauvin, V., Eumont, D., Guilhen, J.-M., Guzmova, L. (2020). Eau et milieux aquatiques—Les chiffres clés—Édition 2020. *Eaufrance*. <https://www.eaufrance.fr/publications/eau-et-milieux-aquatiques-les-chiffres-cles-edition-2020>
- Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J.-E., Park, H.-S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of The Total Environment*, 409(20), 4351-4360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.015>
- Benstoem, F., Nahrstedt, A., Boehler, M., Knopp, G., Montag, D., Siegrist, H., Pinnekamp, J. (2017). Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater—A meta-analysis of pilot- and large-scale studies. *Chemosphere*, 185, 105-118. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.118>
- Berova, N., Bari, L. D., Pescitelli, G. (2007). Application of electronic circular dichroism in configurational and conformational analysis of organic compounds. *Chemical Society Reviews*, 36(6), 914. <https://doi.org/10.1039/b515476f>
- Besnault, S., Martin, S., Baig, S., Budzinski, H., Ménach, K. L., Esperanza, M., Noyon, N., Gogot, C., Miege, C., Dherret, L., Galle, A. R., Coquery, M. (2014). *Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : Procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif (ARMISTIQ – Action A)*.
- Blair, B. D., Crago, J. P., Hedman, C. J., Treguer, R. J. F., Magruder, C., Royer, L. S., Klaper, R. D. (2013). Evaluation of a model for the removal of pharmaceuticals, personal care products, and hormones from wastewater. *Science of The Total Environment*, 444, 515-521. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.103>
- Bolton, J. R., Stefan, M. I. (2002). Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions. *Research on Chemical Intermediates*, 28(7-9), 857-870. <https://doi.org/10.1163/15685670260469474>
- Boonnorat, J., Treesubuntorn, C., Phattarapattamawong, S., Cherdchoosilapa, N., Seemuangon, S., Somjit, M., Huadprom, C., Rojviroon, T., Jutakanoke, R., Prachanurak, P. (2021). Effect of leachate effluent water reuse on the phytotoxicity and micropollutants accumulation in agricultural crops. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106639. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106639>

- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H., McArdell, C. S. (2018). Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research*, 129, 486-498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>
- Boutin, C. (1998). Le lagunage naturel : Conception et réalisation, les règles de l'art.
- Boutin, C. (2003). Eléments de comparaison techniques et économiques des filières d'épuration adaptées aux petites collectivités.
- Brandão, F. P., Rodrigues, S., Castro, B. B., Gonçalves, F., Antunes, S. C., Nunes, B. (2013). Short-term effects of neuroactive pharmaceutical drugs on a fish species: Biochemical and behavioural effects. *Aquatic Toxicology*, 144-145, 218-229. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.10.005>
- Breitholtz, M., Näslund, M., Stråe, D., Borg, H., Grabic, R., Fick, J. (2012). An evaluation of free water surface wetlands as tertiary sewage water treatment of micro-pollutants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 78, 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.11.014>
- Bui, X. T., Vo, T. P. T., Ngo, H. H., Guo, W. S., Nguyen, T. T. (2016). Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. *Science of The Total Environment*, 563-564, 1050-1067. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.191>
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B. (1988). Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17(2), 513-886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>
- Calderón-Preciado, D., Matamoros, V., Bayona, J. M. (2011). Occurrence and potential crop uptake of emerging contaminants and related compounds in an agricultural irrigation network. *Science of The Total Environment*, 412-413, 14-19. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.057>
- Carazo-Rojas, E., Pérez-Rojas, G., Pérez-Villanueva, M., Chinchilla-Soto, C., Chin-Pampillo, J. S., Aguilar-Mora, P., Alpizar-Marín, M., Masís-Mora, M., Rodríguez-Rodríguez, C. E., Vryzas, Z. (2018). Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem. *Environmental Pollution*, 241, 800-809. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.020>
- Carranza-Diaz, O., Schultze-Nobre, L., Moeder, M., Nivala, J., Kusch, P., Koeser, H. (2014). Removal of selected organic micropollutants in planted and unplanted pilot-scale horizontal flow constructed wetlands under conditions of high organic load. *Ecological Engineering*, 71, 234-245. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.048>
- Cartagena, P., El Kaddouri, M., Cases, V., Trapote, A., Prats, D. (2013). Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR–NF/RO treatment. *Separation and Purification Technology*, 110, 132-143. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.024>

- Cédat, B. (2016). Evaluation du procédé UV/H₂O₂ pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration.
- Cédat, B., de Brauer, C., Métivier, H., Dumont, N., & Tutundjan, R. (2016). Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale. *Water Research*, *100*, 357-366.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.040>
- Chatzisyneon, E., Foteinis, S., Mantzavinos, D., Tsoutsos, T. (2013). Life cycle assessment of advanced oxidation processes for olive mill wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, *54*, 229-234. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.05.013>
- Chen, P.-J., Kullman, S. W., Hinton, D. E., Linden, K. G. (2007). Comparisons of polychromatic and monochromatic UV-based treatments of bisphenol-A in water via toxicity assessments. *Chemosphere*, *68*(6), 1041-1049.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.02.020>
- Cherifi, F., Bouregaa, O. (2017). Emploi des géosynthétiques dans les bassins d'une station d'épuration par filtres plantés de roseaux.
- Choi, K., Kim, Y., Park, J., Park, C. K., Kim, M., Kim, H. S., Kim, P. (2008). Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *Science of The Total Environment*, *405*(1-3), 120-128.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.038>
- Claire. (2020). Comment fonctionnent les stations d'épuration ? *Ceseau*.
<https://www.ceseau.org/thematiques/comment-fonctionnent-stations-epuration/>
- Coutu, S., Wyrsh, V., Wynn, H. K., Rossi, L., & Barry, D. A. (2013). Temporal dynamics of antibiotics in wastewater treatment plant influent. *Science of The Total Environment*, *458-460*, 20-26. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.017>
- Criegee, R. (1975). Mechanism of Ozonolysis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, *14*(11), 745-752. <https://doi.org/10.1002/anie.197507451>
- 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*(2), 143-147. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.017>
- Davididou, K., Monteagudo, J. M., Chatzisyneon, E., Durán, A., Expósito, A. J. (2017). Degradation and mineralization of antipyrine by UV-A LED photo-Fenton reaction intensified by ferrioxalate with addition of persulfate. *Separation and Purification Technology*, *172*, 227-235. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.021>
- De la Cruz, N., Esquius, L., Grandjean, D., Magnet, A., Tungler, A., de Alencastro, L. F., Pulgarín, C. (2013). Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. *Water Research*, *47*(15), 5836-5845. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.005>
- de Laat, J. (2018). Pourquoi et comment traiter les eaux usées urbaines ? *Encyclopédie de l'environnement*. <https://www.encyclopedie-environnement.org/eau/pourquoi-comment-traiter-eaux-usees-urbaines/>

- dela Rosa, F. M., Papac, J., Garcia-Ballesteros, S., Kovačić, M., Katančić, Z., Kušić, H., Božić, A. L. (2021). Solar Light Activation of Persulfate by TiO₂/Fe₂O₃ Layered Composite Films for Degradation of Amoxicillin: Degradation Mechanism, Matrix Effects, and Toxicity Assessments. *Advanced Sustainable Systems*, 5(11), 2100119. <https://doi.org/10.1002/adsu.202100119>
- Deng, H. (2019). Towards an integrated combination of membrane processes and ozonation for the removal of micropollutants in wastewater and urine.
- de Ridder, D. J., Villacorte, L., Verliefde, A. R. D., Verberk, J. Q. J. C., Heijman, S. G. J., Amy, G. L., van Dijk, J. C. (2010). Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. *Water Research*, 44(10), 3077-3086. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.034>
- de Souza, R. M., Seibert, D., Quesada, H. B., de Jesus Bassetti, F., Fagundes-Klen, M. R., Bergamasco, R. (2020). Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 135, 22-37. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.035>
- Díaz, F. J., O'Geen, A. T., & Dahlgren, R. A. (2010). Efficacy of constructed wetlands for removal of bacterial contamination from agricultural return flows. *Agricultural Water Management*, 97(11), 1813-1821. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2010.06.015>
- Dordio, A., Carvalho, A. J. P., Teixeira, D. M., Dias, C. B., Pinto, A. P. (2010). Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. And LECA. *Bioresource Technology*, 101(3), 886-892. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.001>
- Dunne, E. J., Coveney, M. F., Marzolf, E. R., Hoge, V. R., Conrow, R., Naleway, R., Lowe, E. F., Battoe, L. E. (2012). Efficacy of a large-scale constructed wetland to remove phosphorus and suspended solids from Lake Apopka, Florida. *Ecological Engineering*, 42, 90-100. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.01.019>
- Eawag. (2012). *Fiche d'information—Ozonation eawag*.
- Eykamp, W. (1995). Chapter 1 Microfiltration and ultrafiltration. *Membrane Science and Technology* (2), 1-43. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(06\)80003-3](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(06)80003-3)
- Fang, W., Peng, Y., Muir, D., Lin, J., Zhang, X. (2019). A critical review of synthetic chemicals in surface waters of the US, the EU and China. *Environment International*, 131, 104994. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104994>
- Fernandes, C. H. M., Silva, B. F., Aquino, J. M. (2021). On the performance of distinct electrochemical and solar-based advanced oxidation processes to mineralize the insecticide imidacloprid. *Chemosphere*, 275, 130010. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130010>
- Forni, L., Bahnemann, D., Hart, E. J. (1982). Mechanism of the hydroxide ion-initiated decomposition of ozone in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(2), 255-259. <https://doi.org/10.1021/j100391a025>
- García, L., Leyva-Díaz, J. C., Díaz, E., Ordóñez, S. (2021). A review of the adsorption-biological hybrid processes for the abatement of emerging pollutants: Removal efficiencies,

- physicochemical analysis, and economic evaluation. *Science of The Total Environment*, 780, 146554. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146554>
- Garcia-Ivars, J., Martella, L., Massella, M., Carbonell-Alcaina, C., Alcaina-Miranda, M.-I., Iborra-Clar, M.-I. (2017). Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants. *Water Research*, 125, 360-373. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.070>
- Gibbons, D., Morrissey, C., Mineau, P. (2015). A review of the direct and indirect effects of neonicotinoids and fipronil on vertebrate wildlife. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), 103-118. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3180-5>
- Glaze, W. H., Kang, J.-W., & Chapin, D. H. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), 335-352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>
- Glinski, D. A., Purucker, S. T., Van Meter, R. J., Black, M. C., Henderson, W. M. (2018). Analysis of pesticides in surface water, stemflow, and throughfall in an agricultural area in South Georgia, USA. *Chemosphere*, 209, 496-507. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.116>
- Goldstein, S., Aschengrau, D., Diamant, Y., Rabani, J. (2007). Photolysis of Aqueous H₂O₂: Quantum Yield and Applications for Polychromatic UV Actinometry in Photoreactors. *Environmental Science & Technology*, 41(21), 7486-7490. <https://doi.org/10.1021/es071379t>
- Gómez, M. J., Herrera, S., Solé, D., García-Calvo, E., Fernández-Alba, A. R. (2012). Spatio-temporal evaluation of organic contaminants and their transformation products along a river basin affected by urban, agricultural and industrial pollution. *Science of The Total Environment*, 420, 134-145. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.029>
- Gomez, V., Majamaa, K., Pocurull, E., & Borrull, F. (2012). Determination and occurrence of organic micropollutants in reverse osmosis treatment for advanced water reuse. *Water Science and Technology*, 66(1), 61-71. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.166>
- Gracia-Lor, E., Sancho, J. V., Serrano, R., & Hernández, F. (2012). Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere*, 87(5), 453-462. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.025>
- Guillossou, R., Le Roux, J., Mailler, R., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Gasperi, J., Rocher, V. (2019). Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment? *Chemosphere*, 218, 1050-1060. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.182>
- Guo, H., Deng, Y., Tao, Z., Yao, Z., Wang, J., Lin, C., Zhang, T., Zhu, B., Tang, C. Y. (2016). Does Hydrophilic Polydopamine Coating Enhance Membrane Rejection of Hydrophobic Endocrine-Disrupting Compounds? *Environmental Science & Technology Letters*, 3(9), 332-338. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00263>

- Guo, W., Hossain, M. S., Kubec, J., Grabicová, K., Randák, T., Buřič, M., Kouba, A. (2020). Psychoactive compounds at environmental concentration alter burrowing behavior in the freshwater crayfish. *Science of The Total Environment*, 711, 135138. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135138>
- Habert, A., Borges, C., Kronemberger, F., Ferraz, H., Nobrega, R. (2020). *Processos de separação por membranas*, 139-200. <https://doi.org/10.5151/9788521219460-05>
- Harman, C., Reid, M., Thomas, K. V. (2011). In Situ Calibration of a Passive Sampling Device for Selected Illicit Drugs and Their Metabolites in Wastewater, And Subsequent Year-Long Assessment of Community Drug Usage. *Environmental Science & Technology*, 45(13), 5676-5682. <https://doi.org/10.1021/es201124j>
- Herrmann, H. (2007). On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O^-/OH , SO_x^- and Cl in aqueous solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(30), 3935-3964. <https://doi.org/10.1039/B618565G>
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., Bayona, J. M. (2010). Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities. *Water Research*, 44(5), 1429-1439. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.032>
- 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. <https://doi.org/10.1021/es9014629>
- Huang, W., Bianco, A., Brigante, M., & Mailhot, G. (2018). UVA-UVB activation of hydrogen peroxide and persulfate for advanced oxidation processes: Efficiency, mechanism and effect of various water constituents. *Journal of Hazardous Materials*, 347, 279-287. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.006>
- Hughes, S. R., Kay, P., Brown, L. E. (2013). Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River Systems. *Environmental Science & Technology*, 47(2), 661-677. <https://doi.org/10.1021/es3030148>
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.-H., Choi, K. (2002). Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research*, 36(4), 859-870. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00283-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00283-4)
- INRS. (2004). *Le point sur les connaissances du traitement des eaux usées*.
- Jana, S., Gnanakan, K., Jana, B. B. (2018). Multiple Reuse of Wastewater: Economic Perspectives. *Wastewater Management Through Aquaculture*, 255-267. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7248-2_13
- Janex-Habibi, M.-L., Huyard, A., Esperanza, M., Bruchet, A. (2009). Reduction of endocrine disruptor emissions in the environment: The benefit of wastewater treatment. *Water Research*, 12.

- Jean, J., Perrodin, Y., Pivot, C., Trepo, D., Perraud, M., Droguet, J., Tissot-Guerraz, F., Locher, F. (2012). Identification and prioritization of bioaccumulable pharmaceutical substances discharged in hospital effluents. *Journal of Environmental Management*, 103, 113-121. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.005>
- Jeanne-Rose, V., Durimel, A., Passé-Courtin, N., Gaspard, S. (2020). Chapitre VIII. Les charbons actifs pour le traitement des eaux usées. *Eaux industrielles contaminées : Réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants*, 241-273. <http://books.openedition.org/pufc/11077>
- Jin, X., Peldszus, S., Huck, P. (2012). Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes. *Water research*, 46, 6519-6530. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.026>
- Jobling, S., Nolan, M., Tyler, C. R., Brighty, G., Sumpter, J. P. (1998). Widespread Sexual Disruption in Wild Fish. *American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/es9710870>
- Joseph, B., Kaetzel, K., Hensgen, F., Schfer, B., Wachendorf, M. (2020). Sustainability assessment of activated carbon from residual biomass used for micropollutant removal at a full-scale wastewater treatment plant. *Environmental Research Letters*, 12.
- Jungnickel, C., Stock, F., Brandsch, T., Ranke, J. (2008). Risk assessment of biocides in roof paint : Part 1: Experimental determination and modelling of biocide leaching from roof paint. *Environmental Science and Pollution Research*, 15(3), 258-265. <https://doi.org/10.1065/espr2007.12.465>
- Kasprzyk-Hordern, B., Baker, D. R. (2012). Estimation of community-wide drugs use via stereoselective profiling of sewage. *Science of The Total Environment*, 423, 142-150. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.019>
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. (2009). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 43(2), 363-380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>
- Khan, M. A. H., Percival, C. J., Caravan, R. L., Taajes, C. A., Shallcross, D. E. (2018). Criegee Intermediates and their impacts on the troposphere. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 20(3), 437-453. <https://doi.org/10.1039/C7EM00585G>
- Khoo, Y. S., Goh, P. S., Lau, W. J., Ismail, A. F., Abdullah, M. S., Mohd Ghazali, N. H., Yahaya, N. K. E. M., Hashim, N., Othman, A. R., Mohammed, A., Kerisnan, N. D. A., Mohamed Yusoff, M. A., Fazlin Hashim, N. H., Karim, J., Abdullah, N. salmi. (2022). Removal of emerging organic micropollutants via modified-reverse osmosis/nanofiltration membranes: A review. *Chemosphere*, 305, 135151. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135151>

- Kidd, K. A., Blanchfield, P. J., Mills, K. H., Palace, V. P., Evans, R. E., Lazorchak, J. M., Flick, R. W. (2007). Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(21), 8897-8901. <https://doi.org/10.1073/pnas.0609568104>
- Kielbassa, C. (1997). Wavelength dependence of oxidative DNA damage induced by UV and visible light. *Carcinogenesis*, 18(4), 811-816. <https://doi.org/10.1093/carcin/18.4.811>
- Kim, I., Tanaka, H. (2009). Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environment International*, 35(5), 793-802. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.003>
- Kim, I., Yamashita, N., Tanaka, H. (2009). Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials*, 7.
- Kim, S., Chu, K. H., Al-Hamadani, Y. A. J., Park, C. M., Jang, M., Kim, D.-H., Yu, M., Heo, J., Yoon, Y. (2018). Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, 335, 896-914. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.044>
- Kinman, R. N., Rempel, G. (1975). Water and wastewater disinfection with ozone: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Control*, 5(1), 141-152. <https://doi.org/10.1080/10643387509381625>
- Kochkodan, V., Hilal, N. (2015). A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation. *Desalination*, 356, 187-207. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.015>
- Kowalska, K., Maniakova, G., Carotenuto, M., Sacco, O., Vaiano, V., Lofrano, G., Rizzo, L. (2020). Removal of carbamazepine, diclofenac and trimethoprim by solar driven advanced oxidation processes in a compound triangular collector based reactor: A comparison between homogeneous and heterogeneous processes. *Chemosphere*, 238, 124665. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124665>
- Krahnstöver, T., Wintgens, T. (2018). Separating powdered activated carbon (PAC) from wastewater – Technical process options and assessment of removal efficiency. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 5744-5762. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.001>
- La Suisse traite encore peu ses micropolluants. (2020). *Le Temps*. <https://www.letemps.ch/suisse/suisse-traite-micropolluants>
- L'assainissement des eaux usées domestiques*. Eaufrance. <https://www.eaufrance.fr/l'assainissement-des-eaux-usees-domestiques>
- Lee, Y., von Gunten, U. (2010). Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). *Water Research*, 44(2), 555-566. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.11.045>

- Lesage, O. (2014). *Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires : Étude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté*
- Lian, L., Yao, B., Hou, S., Fang, J., Yan, S., Song, W. (2017). Kinetic Study of Hydroxyl and Sulfate Radical-Mediated Oxidation of Pharmaceuticals in Wastewater Effluents. *Environmental Science & Technology*, 51(5), 2954-2962. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05536>
- Lindenauer, K. (1994). Ultraviolet disinfection of wastewater: Effect of dose on subsequent photoreactivation. *Water Research*, 28(4), 805-817. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90087-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90087-6)
- Liu, N., Lu, N., Yu, H., Chen, S., Quan, X. (2022). Enhanced degradation of organic water pollutants by photocatalytic in-situ activation of sulfate based on Z-scheme g-C₃N₄/BiPO₄. *Chemical Engineering Journal*, 428, 132116. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132116>
- Liu, P., Zhang, H., Feng, Y., Yang, F., Zhang, J. (2014). Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 240, 211-220. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.057>
- Loos, R., Carvalho, R., António, D. C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R. H., Schwesig, D., Gawlik, B. M. (2013). EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 47(17), 6475-6487. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.024>
- Luo, S., Wei, Z., Dionysiou, D. D., Spinney, R., Hu, W.-P., Chai, L., Yang, Z., Ye, T., Xiao, R. (2017). Mechanistic insight into reactivity of sulfate radical with aromatic contaminants through single-electron transfer pathway. *Chemical Engineering Journal*, 327, 1056-1065. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.179>
- 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*, 473-474, 619-641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Ma, H., Allen, H. E., Yin, Y. (2001). Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research*, 35(4), 985-996. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00350-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00350-X)
- Machado, K. C., Grassi, M. T., Vidal, C., Pescara, I. C., Jardim, W. F., Fernandes, A. N., Sodr e, F. F., Almeida, F. V., Santana, J. S., Canela, M. C., Nunes, C. R. O., Bichinho, K. M., Severo, F. J. R. (2016). A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Science of The Total Environment*, 572, 138-146. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210>
- Madaeni, S. S. (1999). The application of membrane technology for water disinfection. *Water Research*, 33(2), 301-308. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00212-7)

- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Derome, C., Buleté, A., Vulliet, E., Bressy, A., Varrault, G., Chebbo, G., Rocher, V. (2016). Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1102-1109. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.018>
- Malev, O., Lovrić, M., Stipaničev, D., Repec, S., Martinović-Weigelt, D., Zanella, D., Ivanković, T., Sindičić Đuretec, V., Barišić, J., Li, M., Klobučar, G. (2020). Toxicity prediction and effect characterization of 90 pharmaceuticals and illicit drugs measured in plasma of fish from a major European river (Sava, Croatia). *Environmental Pollution*, 266, 115162. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115162>
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L. F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D. A. (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of The Total Environment*, 461-462, 480-498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>
- Margot, J., Rossi, L., Barry, D. A., Holliger, C. (2015). A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *WIREs Water*, 2(5), 457-487. <https://doi.org/10.1002/wat2.1090>
- Mark, G., Schuchmann, M. N., Schuchmann, H.-P., von Sonntag, C. (1990). The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of tert-butanol: A simple actinometer for 254 nm radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 55(2), 157-168. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(90\)80028-V](https://doi.org/10.1016/1010-6030(90)80028-V)
- Marti, E., Variatza, E., Balcazar, J. L. (2014). The role of aquatic ecosystems as reservoirs of antibiotic resistance. *Trends in Microbiology*, 22(1), 36-41. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2013.11.001>
- Mason, R., Tennekes, H., Sanchez-Bayo, F., Jepsen, P. U. (2013). Immune Suppression by Neonicotinoid Insecticides at the Root of Global Wildlife Declines. *Journal of Environmental Immunology and Toxicology*, 1(1), 3. <https://doi.org/10.7178/jeit.1>
- Matafonova, G., Batoev, V. (2018). Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. *Water Research*, 132, 177-189. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.079>
- Matamoros, V., García, J., Bayona, J. M. (2008). Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent. *Water Research*, 42(3), 653-660. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.016>
- Mathon, B., Coquery, M., Liu, Z., Penru, Y., Guillon, A., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.-M. (2021). Ozonation of 47 organic micropollutants in secondary treated municipal effluents: Direct and indirect kinetic reaction rates and modelling. *Chemosphere*, 262, 127969. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127969>
- McElroy, J. W., Waygood, J. S. (1990). Kinetics of the reactions of the SO₄⁻ radical with SO₄⁻, S₂O₂⁻, H₂O and Fe²⁺. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(14), 2557-2564. <https://doi.org/10.1039/FT9908602557>

- Michael, S. G., Michael-Kordatou, I., Nahim-Granados, S., Polo-López, M. I., Rocha, J., Martínez-Piernas, A. B., Fernández-Ibáñez, P., Agüera, A., Manaia, C. M., Fatta-Kassinos, D. (2020). Investigating the impact of UV-C/H₂O₂ and sunlight/H₂O₂ on the removal of antibiotics, antibiotic resistance determinants and toxicity present in urban wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 388, 124383. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124383>
- Miklos, D. B., Hartl, R., Michel, P., Linden, K. G., Drewes, J. E., Hübner, U. (2018). UV/H₂O₂ process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 136, 169-179. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.044>
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, 139, 118-131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- Miquel, G. (2003). *Rapport sur la qualité de l'eau et de l'assainissement en France*.
- Miralles-Cuevas, S., Darowna, D., Wanag, A., Mozia, S., Malato, S., Oller, I. (2017). Comparison of UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻, solar/Fe(II)/H₂O₂ and solar/Fe(II)/S₂O₈²⁻ at pilot plant scale for the elimination of micro-contaminants in natural water: An economic assessment. *Chemical Engineering Journal*, 310, 514-524. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.121>
- Moliner-Martinez, Y., Herráez-Hernández, R., Verdú-Andrés, J., Molins-Legua, C., & Campíns-Falcó, P. (2015). Recent advances of in-tube solid-phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 71, 205-213. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.02.020>
- Moreira, N. F. F., Narciso-da-Rocha, C., Polo-López, M. I., Pastrana-Martínez, L. M., Faria, J. L., Manaia, C. M., Fernández-Ibáñez, P., Nunes, O. C., Silva, A. M. T. (2018). Solar treatment (H₂O₂, TiO₂-P25 and GO-TiO₂ photocatalysis, photo-Fenton) of organic micropollutants, human pathogen indicators, antibiotic resistant bacteria and related genes in urban wastewater. *Water Research*, 135, 195-206. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.064>
- Naidoo, S., Olaniran, A. (2013). Treated Wastewater Effluent as a Source of Microbial Pollution of Surface Water Resources. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11(1), 249-270. <https://doi.org/10.3390/ijerph110100249>
- Nie, Y., Qiang, Z., Zhang, H., Ben, W. (2012). Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process. *Separation and Purification Technology*, 84, 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.030>
- Nihemaiti, M., Miklos, D. B., Hübner, U., Linden, K. G., Drewes, J. E., Croué, J.-P. (2018). Removal of trace organic chemicals in wastewater effluent by UV/H₂O₂ and UV/PDS. *Water Research*, 145, 487-497. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.052>
- Ojajuni, O., Saroj, D., Cavalli, G. (2015). Removal of organic micropollutants using membrane-assisted processes: A review of recent progress. *Environmental Technology Reviews*, 4(1), 17-37. <https://doi.org/10.1080/21622515.2015.1036788>

- Olmez-Hanci, T., Dursun, D., Aydin, E., Arslan-Alaton, I., Girit, B., Mita, L., Diano, N., Mita, D. G., Guida, M. (2015). S2O8²⁻/UV-C and H2O2/UV-C treatment of Bisphenol A: Assessment of toxicity, estrogenic activity, degradation products and results in real water. *Chemosphere*, 119, S115-S123.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.020>
- Östman, M., Björleinius, B., Fick, J., Tysklind, M. (2019). Effect of full-scale ozonation and pilot-scale granular activated carbon on the removal of biocides, antimycotics and antibiotics in a sewage treatment plant. *Science of The Total Environment*, 649, 1117-1123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.382>
- Ou, H., Ye, J., Ma, S., Wei, C., Gao, N., He, J. (2016). Degradation of ciprofloxacin by UV and UV/H2O2 via multiple-wavelength ultraviolet light-emitting diodes: Effectiveness, intermediates and antibacterial activity. *Chemical Engineering Journal*, 289, 391-401. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.006>
- Pal, A., Gin, K. Y.-H., Lin, A. Y.-C., Reinhard, M. (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of The Total Environment*, 408(24), 6062-6069. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026>
- Papagiannaki, D., Medana, C., Binetti, R., Calza, P., Roslev, P. (2020). Effect of UV-A, UV-B and UV-C irradiation of glyphosate on photolysis and mitigation of aquatic toxicity. *Scientific Reports*, 10(1), 20247. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76241-9>
- Pazda, M., Kumirska, J., Stepnowski, P., Mulkiewicz, E. (2019). Antibiotic resistance genes identified in wastewater treatment plant systems – A review. *Science of The Total Environment*, 697, 134023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134023>
- Pei, M., Zhang, B., He, Y., Su, J., Gin, K., Lev, O., Shen, G., Hu, S. (2019). State of the art of tertiary treatment technologies for controlling antibiotic resistance in wastewater treatment plants. *Environment International*, 131, 105026. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105026>
- Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, 72, 3-27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>
- 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(6), 1621-1636. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2816-7>
- Pilard, A., Paradis Bolduc, L. (2021). *Eco habitation. Désinfection et déphosphatation des eaux usées domestiques*. <https://www.ecohabitation.com/guides/2442/desinfection-et-dephosphatation-des-eaux-usees-domestiques/>

- Pisharody, L., Gopinath, A., Malhotra, M., Nidheesh, P. V., Kumar, M. S. (2022). Occurrence of organic micropollutants in municipal landfill leachate and its effective treatment by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 287, 132216. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132216>
- Poepping, C., Beck, S. E., Wright, H., Linden, K. G. (2014). Evaluation of DNA damage reversal during medium-pressure UV disinfection. *Water Research*, 56, 181-189. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.043>
- Polińska, W., Kotowska, U., Kiejza, D., Karpińska, J. (2021). Insights into the Use of Phytoremediation Processes for the Removal of Organic Micropollutants from Water and Wastewater; A Review. *Water*, 13(15), 2065. <https://doi.org/10.3390/w13152065>
- Pourret, O., Hoang, L. V., Acha, V., Bak, A., Trapy, P. H., Duquennoy, J. (2013). *Optimisation des paramètres d'ozonation en phase liquide des polluants multiples de site pollué*.
- Puckowski, A., Mioduszevska, K., Łukaszewicz, P., Borecka, M., Caban, M., Maszkowska, J., Stepnowski, P. (2016). Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 127, 232-255. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.02.049>
- Purdom, C. E., Hardiman, P. A., Bye, V. V. J., Eno, N. C., Tyler, C. R., Sumpter, J. P. (1994). Estrogenic Effects of Effluents from Sewage Treatment Works. *Chemistry and Ecology*, 8(4), 275-285. <https://doi.org/10.1080/02757549408038554>
- Qi, F., Chu, W., Xu, B. (2013). Catalytic degradation of caffeine in aqueous solutions by cobalt-MCM41 activation of peroxymonosulfate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134-135, 324-332. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.038>
- Qi, Y., Tong, T., Zhao, S., Zhang, W., Wang, Z., Wang, J. (2020). Reverse osmosis membrane with simultaneous fouling- and scaling-resistance based on multilayered metal-phytic acid assembly. *Journal of Membrane Science*, 601, 117888. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117888>
- Rakić, V., Rac, V., Krmar, M., Otman, O., Auroux, A. (2015). The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 141-149. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.062>
- Rao, L., You, X., Chen, B., Shen, L., Xu, Y., Zhang, M., Hong, H., Li, R., Lin, H. (2022). A novel composite membrane for simultaneous separation and catalytic degradation of oil/water emulsion with high performance. *Chemosphere*, 288, 132490. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132490>
- Rekhate, C. V., Srivastava, J. K. (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 3, 100031. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100031>
- Reungoat, J., Escher, B. I., Macova, M., Argaud, F. X., Gernjak, W., Keller, J. (2012). Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 46(3), 863-872. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.064>

- Rizzo, L., Lofrano, G., Gago, C., Bredneva, T., Iannece, P., Pazos, M., Krasnogorskaya, N., Carotenuto, M. (2018). Antibiotic contaminated water treated by photo driven advanced oxidation processes: Ultraviolet/H₂O₂ vs ultraviolet/peracetic acid. *Journal of Cleaner Production*, 205, 67-75. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.101>
- Rodríguez-Chueca, J., Ferreira, L. C., Fernandes, J. R., Tavares, P. B., Lucas, M. S., Peres, J. A. (2015). Photocatalytic discolouration of Reactive Black 5 by UV-A LEDs and solar radiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), 2948-2956. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.019>
- Rodríguez-Chueca, J., Laski, E., García-Cañibano, C., Martín de Vidales, M. J., Encinas, Á., Kuch, B., Marugán, J. (2018). Micropollutants removal by full-scale UV-C/sulfate radical based Advanced Oxidation Processes. *Science of The Total Environment*, 630, 1216-1225. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.279>
- Rodriguez-Mozaz, S., Ricart, M., Köck-Schulmeyer, M., Guasch, H., Bonnineau, C., Proia, L., de Alda, M. L., Sabater, S., Barceló, D. (2015). Pharmaceuticals and pesticides in reclaimed water: Efficiency assessment of a microfiltration–reverse osmosis (MF–RO) pilot plant. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 165-173. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.015>
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361-380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Rosenfeldt, E. J., Linden, K. G. (2004). Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*, 38(20), 5476-5483. <https://doi.org/10.1021/es035413p>
- Rovani, S., Censi, M. T., Pedrotti, S. L., Lima, É. C., Cataluña, R., Fernandes, A. N. (2014). Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. *Journal of Hazardous Materials*, 271, 311-320. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.004>
- Said, A. A. (2019). *Valorisation des ressources hydriques et production de l'eau purifiée par les procédés membranaires*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19129.31848>
- Said, N., Khoo, Y. S., Lau, W. J., Gürsoy, M., Karaman, M., Ting, T. M., Abouzari-Lotf, E., Ismail, A. F. (2020). *Rapid Surface Modification of Ultrafiltration Membranes for Enhanced Antifouling Properties*. 15.
- San Miguel, G., Lambert, S. D., Graham, N. J. D. (2001). The regeneration of field-spent granular-activated carbons. *Water Research*, 35(11), 2740-2748. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00549-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00549-2)
- Sánchez-Polo, M., Abdel daiem, M. M., Ocampo-Pérez, R., Rivera-Utrilla, J., Mota, A. J. (2013). Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by HO, SO₄⁻ and CO₃⁻/HCO₃ radicals in aqueous phase. *Science of The Total Environment*, 463-464, 423-431. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.012>

- Santos, J. L., Aparicio, I., Callejón, M., Alonso, E. (2009). Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1509-1516. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.073>
- SATESE. (2009). *Filtres plantés de roseaux : Réalisation et fonctionnement dans le Morbihan*.
- Savun-Hekimoğlu, B. (2020). A Review on Sonochemistry and Its Environmental Applications. *Acoustics*, 2(4), 766-775. <https://doi.org/10.3390/acoustics2040042>
- Serna-Galvis, E. A., Vélez-Peña, E., Osorio-Vargas, P., Jiménez, J. N., Salazar-Ospina, L., Guaca-González, Y. M., Torres-Palma, R. A. (2019). Inactivation of carbapenem-resistant *Klebsiella pneumoniae* by photo-Fenton: Residual effect, gene evolution and modifications with citric acid and persulfate. *Water Research*, 161, 354-363. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.024>
- Sharpless, C. M., Linden, K. G. (2003). Experimental and Model Comparisons of Low- and Medium-Pressure Hg Lamps for the Direct and H₂O₂ Assisted UV Photodegradation of *N*-Nitrosodimethylamine in Simulated Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, 37(9), 1933-1940. <https://doi.org/10.1021/es025814p>
- Sher, F., Hanif, K., Rafey, A., Khalid, U., Zafar, A., Ameen, M., Lima, E. C. (2021). Removal of micropollutants from municipal wastewater using different types of activated carbons. *Journal of Environmental Management*, 278, 111302. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111302>
- Shu, Z., Singh, A., Klamerth, N., McPhedran, K., Bolton, J. R., Belosevic, M., Gamal El-Din, M. (2016). Pilot-scale UV/H₂O₂ advanced oxidation process for municipal reuse water: Assessing micropollutant degradation and estrogenic impacts on goldfish (*Carassius auratus* L.). *Water Research*, 101, 157-166. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.079>
- Silva, L. L. S., Moreira, C. G., Curzio, B. A., da Fonseca, F. V. (2017). Micropollutant Removal from Water by Membrane and Advanced Oxidation Processes—A Review. *Journal of Water Resource and Protection*, 09(05), 411-431. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2017.95027>
- Singer, H., Jaus, S., Hanke, I., Lück, A., Hollender, J., Alder, A. C. (2010). Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. *Environmental Pollution*, 158(10), 3054-3064. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.013>
- Sossalla, N. A., Nivala, J., Reemtsma, T., Schlichting, R., König, M., Forquet, N., van Afferden, M., Müller, R. A., Escher, B. I. (2021). Removal of micropollutants and biological effects by conventional and intensified constructed wetlands treating municipal wastewater. *Water Research*, 201, 117349. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117349>
- Staehelin, Johannes., Hoigne, Juerg. (1982). Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 16(10), 676-681. <https://doi.org/10.1021/es00104a009>

- Stamatis, N., Hela, D., Konstantinou, I. (2010). Occurrence and removal of fungicides in municipal sewage treatment plant. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 829-835. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.084>
- Stamatis, N. K., Konstantinou, I. K. (2013). Occurrence and removal of emerging pharmaceutical, personal care compounds and caffeine tracer in municipal sewage treatment plant in Western Greece. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 48(9), 800-813. <https://doi.org/10.1080/03601234.2013.781359>
- Starling, M. C. V. M., Souza, P. P., Le Person, A., Amorim, C. C., Criquet, J. (2019). Intensification of UV-C treatment to remove emerging contaminants by UV-C/H₂O₂ and UV-C/S₂O₈²⁻ : Susceptibility to photolysis and investigation of acute toxicity. *Chemical Engineering Journal*, 376, 120856. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.135>
- Stuer-Lauridsen, F. (2005). Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environmental Pollution*, 136(3), 503-524. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.12.004>
- Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., Fan, Q. (2010). Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research*, 44(2), 417-426. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.010>
- Sultana, T., Murray, C., Kleywegt, S., Metcalfe, C. D. (2018). Neonicotinoid pesticides in drinking water in agricultural regions of southern Ontario, Canada. *Chemosphere*, 202, 506-513. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.108>
- Sun, B., Wang, Y., Xiang, Y., Shang, C. (2020). Influence of pre-ozonation of DOM on micropollutant abatement by UV-based advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 391, 122201. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122201>
- Tagliavini, M., Engel, F., Weidler, P. G., Scherer, T., Schäfer, A. I. (2017). Adsorption of steroid micropollutants on polymer-based spherical activated carbon (PBSAC). *Journal of Hazardous Materials*, 337, 126-137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.036>
- Terzić, S., Senta, I., Ahel, M., Gros, M., Petrović, M., Barcelo, D., Müller, J., Knepper, T., Martí, I., Ventura, F., Jovančić, P., Jabučar, D. (2008). Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. *Science of The Total Environment*, 399(1-3), 66-77. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.003>
- Thomas, K. V., Bijlsma, L., Castiglioni, S., Covaci, A., Emke, E., Grabic, R., Hernández, F., Karolak, S., Kasprzyk-Hordern, B., Lindberg, R. H., Lopez de Alda, M., Meierjohann, A., Ort, C., Pico, Y., Quintana, J. B., Reid, M., Rieckermann, J., Terzic, S., van Nuijs, A. L. N., de Voogt, P. (2012). Comparing illicit drug use in 19 European cities through sewage analysis. *Science of The Total Environment*, 432, 432-439. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.069>
- Toscano, G., Colarieti, M. L., Anton, A., Greco, G., Biró, B. (2014). Natural and enhanced biodegradation of propylene glycol in airport soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(15), 9028-9035. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1952-y>

- Tosun, J., Schaub, S., Fleig, A. (2020). What determines regulatory preferences? Insights from micropollutants in surface waters. *Environmental Science & Policy*, 106, 136-144. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2020.02.001>
- Touraud, E., Roig, B., Sumpter, J. P., Coetsier, C. (2011). Drug residues and endocrine disruptors in drinking water: Risk for humans? *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 437-441. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.06.003>
- Tröger, R., Klöckner, P., Ahrens, L., Wiberg, K. (2018). Micropollutants in drinking water from source to tap—Method development and application of a multiresidue screening method. *Science of The Total Environment*, 627, 1404-1432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.277>
- Truong, G. L., Laat, J. D., Legube, B. (2004). Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂. *Water Research*, 38(9), 2384-2394. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.033>
- Ushani, U., Lu, X., Wang, J., Zhang, Z., Dai, J., Tan, Y., Wang, S., Li, W., Niu, C., Cai, T., Wang, N., Zhen, G. (2020). Sulfate radicals-based advanced oxidation technology in various environmental remediation: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Journal*, 402, 126232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126232>
- Van der Meer, T. P., Artacho-Cordón, F., Swaab, D. F., Struik, D., Makris, K. C., Wolffenbuttel, B. H. R., Frederiksen, H., van Vliet-Ostaptchouk, J. V. (2017). Distribution of Non-Persistent Endocrine Disruptors in Two Different Regions of the Human Brain. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(9), 1059. <https://doi.org/10.3390/ijerph14091059>
- Velo-Gala, I., Pirán-Montaño, J. A., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Mota, A. J. (2017). Advanced Oxidation Processes based on the use of UVC and simulated solar radiation to remove the antibiotic tinidazole from water. *Chemical Engineering Journal*, 323, 605-617. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.102>
- Verma, S., Sillanpää, M. (2015). Degradation of anatoxin-a by UV-C LED and UV-C LED/H₂O₂ advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 274, 274-281. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.128>
- Von Kienle, H., & Baeder, E. (1980). Activated charcoal and its industrial use. *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/5863955>
- Vulliet, E., Cren-Olivé, C. (2011). Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*, 159(10), 2929-2934. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.033>
- Vymazal, J. (2011). Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience. *Environmental Science & Technology*, 45(1), 61-69. <https://doi.org/10.1021/es101403q>
- Wang, C., Shi, H., Adams, C. D., Gamagedara, S., Stayton, I., Timmons, T., Ma, Y. (2011). Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Water Research*, 45(4), 1818-1828. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.043>

- Wang, J., Chen, H. (2020). Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science of The Total Environment*, 704, 135249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249>
- Wang, J., Wang, S. (2020). Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126158. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158>
- Wang, L.-H., Chen, L.-R., Chen, K.-H. (2021). In Vitro and Vivo Identification, Metabolism and Action of Xenoestrogens: An Overview. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(8), 4013. <https://doi.org/10.3390/ijms22084013>
- Wei, C., Zhang, F., Hu, Y., Feng, C., & Wu, H. (2017). Ozonation in water treatment: The generation, basic properties of ozone and its practical application. *Reviews in Chemical Engineering*, 33(1). <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0008>
- Wunderlin, P., Meier, A., Grelot, J. (2018). *Elimination des micropolluants dans les STEP*.
- Xiao, S., Cheng, M., Zhong, H., Liu, Z., Liu, Y., Yang, X., Liang, Q. (2020). Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123265>
- Xiao, Y., Zhang, L., Zhang, W., Lim, K.-Y., Webster, R. D., Lim, T.-T. (2016). Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/H₂O₂ processes. *Water Research*, 102, 629-639. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.004>
- Yang, J., Zhu, M., Dionysiou, D. D. (2021). What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment? *Water Research*, 189, 116627. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116627>
- 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. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.790745>
- Yangali-Quintanilla, V., Maeng, S. K., Fujioka, T., Kennedy, M., Amy, G. (2010). Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse. *Journal of Membrane Science*, 362(1-2), 334-345. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.058>
- Yonar, T., Kestioglu, K., Azbar, N. (2006). Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67(3-4), 223-228. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.04.022>
- Yoon, K., Kwack, S. J., Kim, H. S., & Lee, B.-M. (2014). Estrogenic Endocrine-Disrupting Chemicals: Molecular Mechanisms of Actions on Putative Human Diseases. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 17(3), 127-174. <https://doi.org/10.1080/10937404.2014.882194>
- Yu, C.-P., Chu, K.-H. (2009). Occurrence of pharmaceuticals and personal care products along the West Prong Little Pigeon River in east Tennessee, USA. *Chemosphere*, 75(10), 1281-1286. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.03.043>

- Yu, J., Lv, L., Lan, P., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W. (2012). Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 225-226, 99-106.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.073>
- Yu, X.-Y., Barker, J. R. (2003). Hydrogen Peroxide Photolysis in Acidic Aqueous Solutions Containing Chloride Ions. II. Quantum Yield of HO[•] (Aq) Radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(9), 1325-1332. <https://doi.org/10.1021/jp026666s>
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J.-F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 535-564.
<https://doi.org/10.7202/038330ar>
- Zhang, H., Qu, J., Liu, H., Zhao, X. (2009). Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from sewage treatment plant and the related disinfection by-products formation potential. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 1433-1438.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.057>
- Zhang, S., Hao, Z., Liu, J., Gutierrez, L., Croué, J.-P. (2021). Molecular insights into the reactivity of aquatic natural organic matter towards hydroxyl (•OH) and sulfate (SO₄•⁻) radicals using FT-ICR MS. *Chemical Engineering Journal*, 425, 130622.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130622>
- Zhang, X., Starner, K., Goh, K. S., Gill, S. (2012). Analysis of Diazinon Agricultural use in Regions of Frequent Surface Water Detections in California, USA. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88(3), 333-337. <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0488-4>
- Zhang, Y., Geißen, S.-U., Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151-1161.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>
- Zhang, Y., Xiao, Y., Zhong, Y., Lim, T.-T. (2019). Comparison of amoxicillin photodegradation in the UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: Reaction kinetics, degradation pathways, and antibacterial activity. *Chemical Engineering Journal*, 372, 420-428.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.160>
- Zhang, Y., Zhang, J., Xiao, Y., Chang, V. W. C., Lim, T.-T. (2016). Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate. *Chemical Engineering Journal*, 302, 526-534.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.085>
- Zhao, L., Ji, Y., Kong, D., Lu, J., Zhou, Q., Yin, X. (2016). Simultaneous removal of bisphenol A and phosphate in zero-valent iron activated persulfate oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, 303, 458-466. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.016>
- Zhao, Y., Tong, T., Wang, X., Lin, S., Reid, E. M., Chen, Y. (2021). Differentiating Solutes with Precise Nanofiltration for Next Generation Environmental Separations: A Review. *Environmental Science & Technology*, 55(3), 1359-1376.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04593>

- Zhou, C., Gao, N., Deng, Y., Chu, W., Rong, W., Zhou, S. (2012). Factors affecting ultraviolet irradiation/hydrogen peroxide (UV/H₂O₂) degradation of mixed N-nitrosamines in water. *Journal of Hazardous Materials*, 231-232, 43-48. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.032>
- Zhou, D., Wu, F., Deng, N., Xiang, W. (2004). Photooxidation of bisphenol A (BPA) in water in the presence of ferric and carboxylate salts. *Water Research*, 38(19), 4107-4116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.021>
- Zhou, H., Wu, C., Huang, X., Gao, M., Wen, X., Tsuno, H., Tanaka, H. (2010). Occurrence of Selected Pharmaceuticals and Caffeine in Sewage Treatment Plants and Receiving Rivers in Beijing, China. *Water Environment Research*, 82(11), 2239-2248. <https://doi.org/10.2175/106143010X12681059116653>
- Zhou, S., Di Paolo, C., Wu, X., Shao, Y., Seiler, T.-B., Hollert, H. (2019). Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants – The case of pharmaceuticals in European surface waters. *Environment International*, 128, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.034>
- Zietzschmann, F., Aschermann, G., Jekel, M. (2016). Comparing and modeling organic micro-pollutant adsorption onto powdered activated carbon in different drinking waters and WWTP effluents. *Water Research*, 102, 190-201. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.041>
- Ziylan, A., Dogan, S., Agopcan, S., Kidak, R., Aviyente, V., Ince, N. H. (2014). Sonochemical degradation of diclofenac: Byproduct assessment, reaction mechanisms and environmental considerations. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(9), 5929-5939. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2514-7>
- Zorita, S., Mårtensson, L., Mathiasson, L. (2009). Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of The Total Environment*, 407(8), 2760-2770. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.030>

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES

1. Introduction

Ce chapitre décrit les réactifs, le matériel et les protocoles utilisés pour la compréhension et l'évaluation de différents procédés d'oxydation avancée photo-activés destinés à l'élimination des micropolluants persistants en sortie de petites et moyennes STEU. Les expérimentations ont été menées à trois niveaux d'échelle. Une première étude fondamentale portant sur l'évaluation de l'efficacité des rayonnements UVA et UVB pour l'activation de H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a été mise en œuvre à l'échelle du laboratoire (100 mL). Deuxièmement, un pilote de laboratoire dynamique à une échelle intermédiaire (20 L) a permis de poursuivre les expérimentations en conditions plus proches de la réalité (conditions semi-réelles). Les performances de lampes UVA et UVC pour l'activation de H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ont été comparées puis l'impact des caractéristiques physico-chimiques de l'effluent a été investigué. Enfin, des expérimentations *in situ* ont été menées sur un pilote UVC/ H_2O_2 à échelle réelle installé en sortie d'une STEU dont le système d'épuration principal est un filtre planté de roseaux d'une capacité de 1100 équivalent-habitant. Des échantillonnages passifs ont été employés pour suivre l'abattement des micropolluants cibles sur des périodes de 15 jours. L'influence de la concentration en H_2O_2 sur les capacités d'élimination des micropolluants et d'abattement de l'écotoxicité du procédé UVC/ H_2O_2 a été étudié sur une matinée à travers des échantillonnages ponctuels pour assurer des conditions d'effluent entrant plus stables.

2. Réactifs

2.1. Micropolluants modèles

Différents micropolluants modèles ont été choisis pour les expérimentations menées à l'échelle du laboratoire et à l'échelle intermédiaire. Ce sont d'une part trois hormones de la famille des estrogènes, l'estrone (E1), le 17 β -estradiol (E2) et le 17 α -éthynylestradiol (EE2), et d'autre part trois anti-inflammatoires non stéroïdiens, l'ibuprofène (IBU), le naproxène (NAP) et le diclofénac (DCF).

2.1.1. Estrogènes

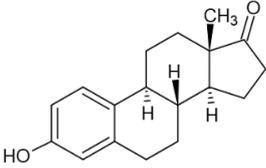
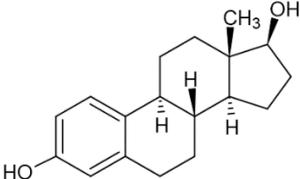
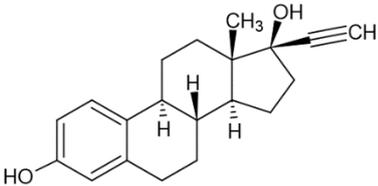
Le choix des estrogènes comme polluants modèles est d'abord motivé par leur présence avérée dans les eaux de surface en aval des rejets de STEU. Ces trois hormones ont notamment été détectées en 2015 dans l'effluent traité de la STEU de Vercia (39190, France) sur laquelle est implanté le pilote UVC/H₂O₂ utilisé dans cette thèse (Cédat, 2016). Ces hormones sont d'origine naturelle et excrétées par tous les individus (E1 et E2) ou d'origine synthétique (EE2). Bien qu'elles soient sensibles à l'adsorption et à la biodégradation, leurs taux d'élimination varient entre 30 et 80 %, que ce soit dans les filtres plantés (Ilyas et van Hullebusch, 2020) ou les STEU conventionnelles (Janex-Habibi et al., 2009; Schilirò et al., 2009).

La seconde motivation réside dans l'évidence de l'impact des estrogènes sur la faune aquatique à des concentrations de l'ordre du ng/L (Kidd et al., 2007; Jobling et al., 1998). Des répercussions sur les plantes, les animaux terrestres et l'homme ont également été identifiées (Adeel et al., 2017).

Enfin, le choix des estrogènes a été motivé par leur présence dans la liste de vigilance des substances soumises à surveillance établie par le Parlement Européen jusqu'à leur abrogation le 5 mai 2018.

L'estrone (E1) (98,5 %), le 17 β -estradiol (E2) (98,5 %), le 17 α -éthynylestradiol (EE2) (98,5 %), ont été fournis par Sigma-Aldrich. Le Tableau II.1 répertorie leurs formules semi-développées ainsi que leur n° CAS, leur masse molaire, leur coefficient de partage octanol/eau (log Kow) et leur solubilité dans l'eau à 20°C. Les coefficients d'absorption molaire des trois hormones dans le domaine UV (de 200 à 400 nm) sont présentés Figure II.1.

Tableau II.1 : Formules semi-développées et paramètres physico-chimiques des estrogènes.

Composé	Formule semi-développée	N° CAS	Masse molaire (g/mol)	Log K_{ow}	Solubilité dans l'eau à 20 °C (mg/L)	pKa
E1		53-16-7	270,4	3,13	30	10,8
E2		50-28-2	272,4	4,01	3,6	10,7
EE2		57-63-6	296,4	3,67	11,3	10,3

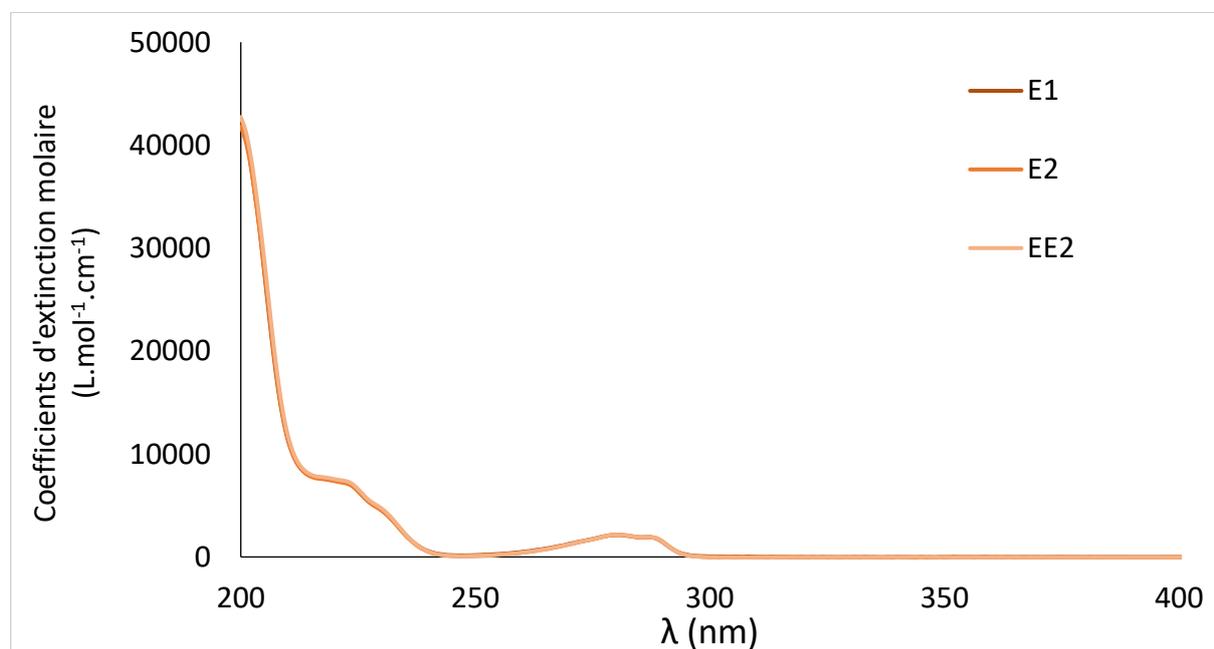


Figure II.1 : Coefficients d'extinction molaire de E1, E2 et EE2 dans le domaine UV à pH neutre déterminés dans cette étude (similaires pour les trois estrogènes).

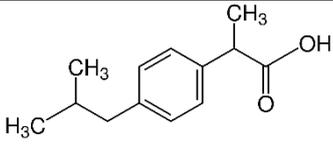
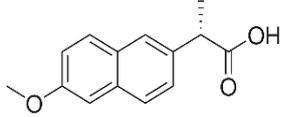
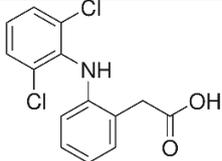
2.1.2. Anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS)

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) ont été choisis comme molécules modèles car ils font partie des médicaments les plus consommés au monde (He et al., 2017). Ils sont

excrétés sous leur forme originale ou sous forme de métabolites. Tout comme les estrogènes, l'ibuprofène (IBU), le naproxène (NAP) et le diclofénac (DCF) ont été quantifiés dans l'effluent de sortie de la STEU de Vercia en 2015 à des concentrations de l'ordre de 100 ng/L et jusqu'à 7,7 µg/L pour le diclofénac, laissant supposer leur présence dans les eaux de surface situées en aval du rejet. D'après la littérature, ces anti-inflammatoires font partie des AINS les plus détectés dans les eaux de surface où ils ont été quantifiés jusqu'à des concentrations de l'ordre du µg/L (Luo et al., 2014). Si ces molécules ne semblent pas présenter de toxicité aiguë envers les organismes aquatiques aux concentrations environnementales, des effets sub-létaux ont été rapportés (Parolini, 2020), confirmant l'intérêt d'un traitement dédié à leur élimination. Jusqu'au 5 mai 2018, le diclofénac était présent dans la liste de vigilance européenne.

Afin de faciliter la préparation des solutions d'ibuprofène et de diclofénac, dont la solubilité dans l'eau est faible, leurs sels de sodium ont été utilisés (solubilités respectives 100 et 50 g/L). L'ibuprofène sodique (IBU) (98,5 %), le naproxène (NAP) (98,5 %) et le diclofénac sodique (DCF) (98,5%) ont été fournis par Sigma-Aldrich. Le Tableau II.2 rassemble les formules semi-développées, les n° CAS, les masses molaires, les coefficients de partage octanol/eau (log Kow) et les solubilités de IBU, NAP et DCF dans l'eau à 20°C. Les coefficients d'absorption molaire des trois hormones dans le domaine UV (de 200 à 400 nm) sont présentés Figure II.2.

Tableau II.2 : Formules semi-développées et paramètres physico-chimiques des AINS.

Composé	Formule semi-développée	N° CAS	Masse molaire (g/mol)	Log K _{ow}	Solubilité dans l'eau à 20 °C (mg/L)	pKa
IBU		15687-27-1	206,3	3,97	21	4,9
NAP		23981-80-8	230,3	3,18	15,9	4,2
DCF		15307-86-5	296,1	4,51	2,4	4,2

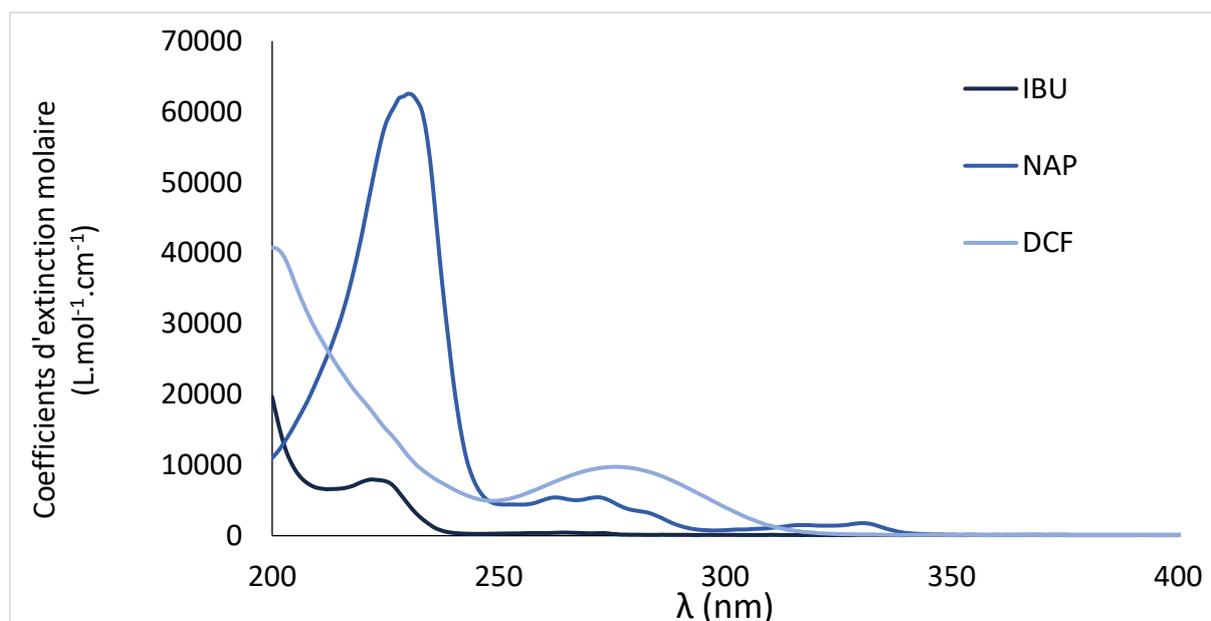


Figure II.2 : Coefficients d'extinction molaire de IBU, NAP et DCF dans le domaine UV à pH neutre déterminés dans cette étude.

2.2. Précurseurs de radicaux

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30%) a été fourni par ITW Reagents et le persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$, pureté > 98 %) a été fourni par Sigma-Aldrich. Le Tableau II.3 présente les coefficients d'extinction molaire déterminés lors de l'étude pour les deux précurseurs de radicaux aux longueurs d'onde d'intérêt, les coefficients d'extinction molaire dans le domaine UV sont visibles Figure I.11 de la synthèse bibliographique.

Tableau II.3 : Coefficients d'extinction molaire (ϵ) de H_2O_2 et $S_2O_8^{2-}$ aux longueurs d'onde d'intérêt déterminés dans cette étude.

Composé	$\epsilon_{254 \text{ nm}} (M^{-1}.cm^{-1})$	$\epsilon_{308 \text{ nm}} (M^{-1}.cm^{-1})$	$\epsilon_{352 \text{ nm}} (M^{-1}.cm^{-1})$	$\epsilon_{365 \text{ nm}} (M^{-1}.cm^{-1})$
H_2O_2	15,4	0,37	< 0,2	< 0,2
$S_2O_8^{2-}$	21,3	1,24	< 0,2	< 0,2

3. Photo-activation de H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sous radiations UVA ou UVB pour la dégradation de composés estrogéniques

Une première étude porte sur la compréhension de cinétiques de dégradation de micropolluants par procédés d'oxydation avancée (POA) mettant en œuvre la photolyse de H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sous rayonnements UVA ou UVB à l'échelle du laboratoire. Les solutions d'étude ont été dopées avec trois estrogènes utilisés comme polluants modèles : l'estrone (E1), le 17β -estradiol (E2) et le 17α -éthinyloestradiol (EE2). Dans un premier temps, la photolyse sous UVA ou UVB de ces trois polluants ainsi que des deux précurseurs de radicaux a été évaluée puis les POA UV/ H_2O_2 et UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ont été étudiés. Enfin, les constantes de second ordre entre les estrogènes et les radicaux hydroxyle et sulfate et entre la matière organique d'un effluent de STEU et les radicaux hydroxyle et sulfate ont été déterminées.

3.1. Description de l'équipement

Le système d'irradiation est décrit Figure II.3. C'est un dispositif fermé comprenant quatre béchers en Pyrex de 150 mL permettant de mener quatre expérimentations simultanément. Ces derniers sont placés dans un système de refroidissement pour maintenir les solutions à une température constante. Des agitateurs magnétiques permettent l'homogénéisation des solutions pendant l'irradiation.

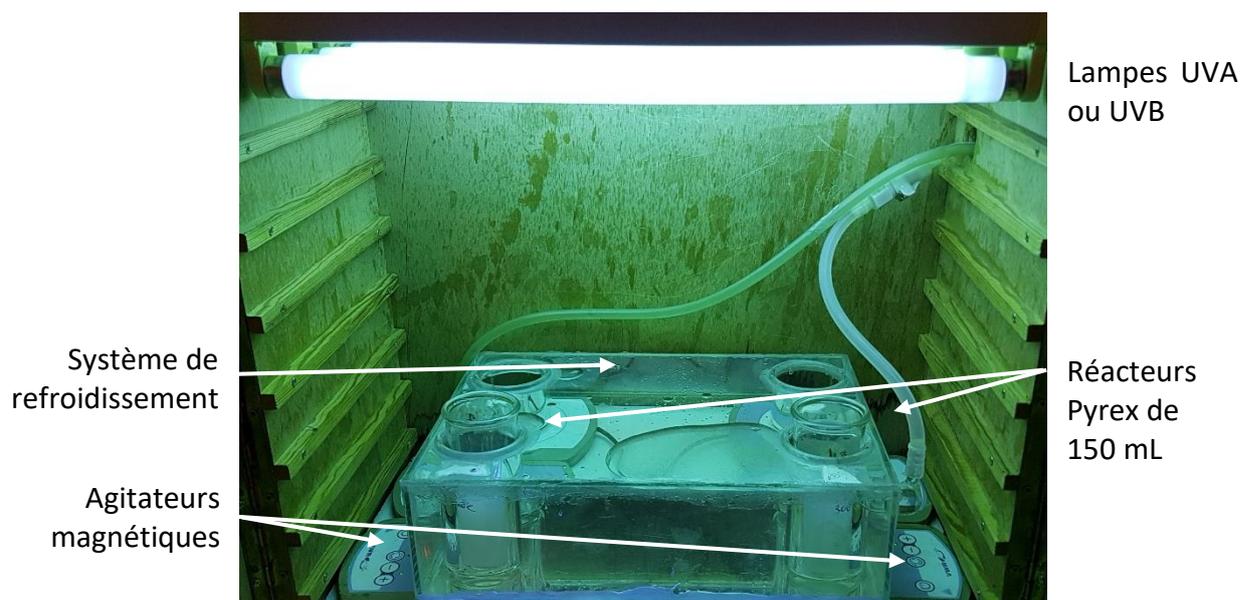


Figure II.3 : Dispositif utilisé lors des expérimentations sous rayonnement UVA ou UVB lors de l'étude menée à l'échelle du laboratoire.

Quatre lampes UV sont positionnées au-dessus du système à une hauteur d'environ 30 cm. Le dispositif est équipé de lampes polychromatiques fluorescentes UVA F15W/350BL (Sylvania Blacklight, $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$) ou UVB G15T8E (Sanyo Denki, $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$) dont les spectres d'émission sont présentés Figure II.4. Ces spectres ont été enregistrés à la surface des réacteurs grâce à une fibre optique connectée à un spectrophotomètre UV-visible miniature

Ocean Optics USB2000+ calibré avec une lampe de référence halogène deutérium-tungstène DH-2000-CAL.

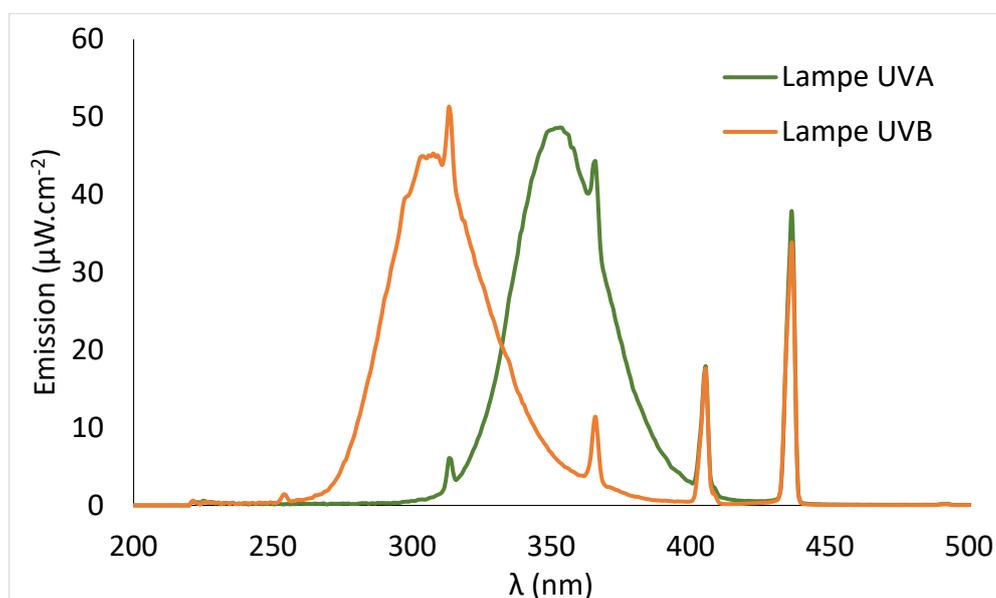


Figure II.4 : Puissance du rayonnement des lampes UVA et UVB utilisées dans l'étude menée à l'échelle du laboratoire de 200 à 500 nm.

3.2. Mode opératoire

Les solutions mères d'estrogènes sont préparées dans l'acétonitrile à une concentration de 5 mM chacune et les solutions mères de précurseurs de radicaux sont préparées dans l'eau Milli-Q® à des concentrations respectives de 20 et 50 mM pour H₂O₂ et S₂O₈²⁻. Elles sont stockées à 4°C et à l'abri de la lumière.

Lors de chaque expérimentation, les lampes UVA ou UVB ainsi que le système de refroidissement sont allumés dix minutes avant le début de l'irradiation afin de préchauffer les lampes et de stabiliser la température du bain de refroidissement.

Pendant ce temps, les solutions à irradier sont préparées à partir de volumes adéquats de solutions mères d'estrogènes et/ou de précurseurs de radicaux afin d'obtenir les concentrations initiales de travail répertoriées dans le Tableau II.4 après ajustement du volume total à 100 mL avec de l'eau Milli-Q®. Il est à noter que lors de la détermination des constantes de photolyse de H₂O₂ et S₂O₈²⁻, 2 mL de méthanol (2 %, v/v) sont également introduits avant ajustement à 100 mL afin de piéger les radicaux hydroxyles et sulfates dès leur formation. L'objectif est d'empêcher ces radicaux de réagir avec H₂O₂ et S₂O₈²⁻ pour que la dégradation observée ne soit attribuable qu'à la photolyse. Après préparation, les solutions sont homogénéisées, le pH est mesuré et un prélèvement de 0,5 mL est effectué pour l'analyse et le contrôle des concentrations initiales en estrogènes ou en précurseur.

Les solutions sont placées sous irradiation dans le dispositif à t₀. Des prélèvements de 0,5 mL sont ensuite effectués à des temps définis au préalable selon l'expérimentation et permettent de suivre la cinétique de dégradation des estrogènes par chromatographie liquide ultra-haute

performance (UHPLC) ou alors la cinétique de photolyse des précurseurs par spectroscopie. Les méthodes d'analyse utilisées sont décrites dans les sections suivantes. En fin d'expérimentation, le pH est de nouveau mesuré.

Tableau II.4 : Concentrations des estrogènes (E1, E2 et EE2) et des précurseurs de radicaux (H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) dans les solutions initiales à t_0 , préparées pour l'étude des radiations UVA et UVB à l'échelle du laboratoire.

Réactif	Détermination des constantes de photolyse		POA
	Estrogènes	Précurseur de radicaux	
[Estrogènes]	5 μM chacun	\emptyset	5 μM chacun
[Précurseur de radicaux]	\emptyset	0,5 mM	0,5 ; 1 ; 2 ou 5 mM
Méthanol	\emptyset	2 % (v/v)	\emptyset

3.3. Analyse des estrogènes par UHPLC-UV

Les estrogènes E1, E2 et EE2 ont été analysés par chromatographie liquide à ultra haute performance (UHPLC) couplée à un détecteur à barrettes de diode (système UPLC Waters Acquity). Le système est équipé d'une colonne BEH C18 (100 × 2,1 mm × 1,7 μm). Le volume d'injection est de 6 μL et la phase mobile est un mélange d'eau Milli-Q® et d'acétonitrile. La méthode développée consiste en un gradient d'acétonitrile de 30 à 70 % pendant 4 minutes suivi d'un palier de 1 minute avec un débit de phase mobile de 0,6 mL/min et une température de colonne à 40 °C. La longueur d'onde de détection des estrogènes est 281 nm. Les temps de rétention respectifs de E2, EE2 et E1 sont 1,62 ; 1,85 et 1,95. Un étalonnage a été réalisé au préalable entre 0,5 et 10 μM . Les limites de détection respectives de E1, E2 et EE2 sont 0,07 μM ; 0,03 μM et 0,01 μM .

3.4. Détermination des constantes de photolyse de H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

La diminution des concentrations en H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ au cours de leur irradiation a permis de déterminer leurs constantes de photolyse dans le système étudié.

La concentration en H_2O_2 a été suivie par la méthode à l'acide 4-hydroxyphénylacétique de Miller et Kester (1988). En présence de H_2O_2 , de peroxydase et d'un tampon phosphate permettant de maintenir le pH proche de 7,8, l'acide 4-hydroxyphénylacétique dimérise pour former un composé fluorescent détecté par spectrophotométrie de fluorescence (Varian Cary Eclipse, Agilent). Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont respectivement 320 et 408 nm. La quantification de H_2O_2 au cours du temps se fait donc par corrélation avec la formation du dimère. La méthode consiste à préparer d'une part une solution à 8,1 mM de Na_2HPO_4 , 1,9 mM de NaH_2PO_4 et environ 60 mg/L de peroxydase (solution A) et d'autre part une solution d'acide 4-hydroxyphénylacétique à 10^{-3} M (solution B). 1 mL de la solution A et 2 mL de solution B sont mélangés à 30 μL de l'échantillon contenant la substance à quantifier et placés dans la cellule de fluorescence pour analyse. Un étalonnage entre 0,05 et 0,75 mM a été réalisé afin de suivre la concentration de H_2O_2 au cours de l'irradiation.

La concentration en $S_2O_8^{2-}$ a été suivie directement par spectrophotométrie UV-visible (Cary 300 scan, Agilent) à 200 nm. Un étalonnage a été réalisé entre 0,05 et 0,75 mM afin de suivre la concentration en $S_2O_8^{2-}$ au cours du temps.

3.5. Détermination des constantes de second ordre

Les constantes de réaction de second ordre (k'') entre les radicaux et divers composés ont été déterminées par photolyse par laser pulsé. C'est une technique spectroscopique qui consiste à exciter une espèce (ici H_2O_2 ou $S_2O_8^{2-}$) par une radiation très brève produite par un laser pulsé à une longueur d'onde qui lui est spécifique puis à mesurer l'absorbance des intermédiaires réactionnels générés suite à l'excitation (états transitoires de l'ordre de la nanoseconde, ici HO^\bullet ou $SO_4^{\bullet-}$) à leur longueur d'onde d'absorbance maximum. Elle a été utilisée pour déterminer les constantes de réaction de second ordre entre les radicaux et E1, E2 et EE2 mais aussi avec le carbone organique et le carbone total de l'effluent de STEU utilisé lors de l'étude à l'échelle du laboratoire.

Un système Quanta Ray GCR 130-01 Nd:YAG configuré dans une géométrie à angle droit a été utilisé. L'échantillon est placé dans une cuve en quartz de 3 mL (1 cm × 1 cm × 3 cm). La longueur d'onde d'excitation est 266 nm avec une énergie d'impulsion d'environ 45 mJ et une durée de 9 ns. L'absorbance transitoire de l'échantillon est mesurée par un système de détection comprenant une lampe au xénon pulsé (150 W), un monochromateur et un photomultiplicateur (1P28). Un oscilloscope numérique (HP54522A) est utilisé pour numériser le signal du photomultiplicateur puis un spectromètre cinétique équipé d'un processeur RISC 32 bits permet d'analyser le signal numérique.

La détermination des constantes de second ordre incluant le radical sulfate est effectuée à 370 nm qui correspond à son maximum d'absorption. Suite à la brève irradiation de l'échantillon contenant le persulfate et l'autre espèce d'intérêt à des concentrations connues, la photolyse du persulfate génère des radicaux sulfates qui engendrent un signal d'absorbance de la solution à 370 nm. Le suivi de la décroissance de ce signal permet d'évaluer sa réactivité avec l'espèce d'intérêt en présence. En faisant varier la concentration de l'espèce d'intérêt (mol/L), il est possible de déterminer une corrélation linéaire entre sa concentration initiale et sa constante de pseudo-premier ordre k' (s^{-1}) avec le radical sulfate : la constante de réaction de second ordre entre les deux espèces est égale au coefficient de corrélation obtenu.

La réactivité du radical hydroxyle ne peut pas être suivie directement par spectroscopie UV car ses coefficients d'absorption molaire sont trop faibles. Une concentration connue de thiocyanate est alors ajoutée en solution, en plus du peroxyde d'hydrogène et de l'espèce d'intérêt. Le radical hydroxyle, généré suite à la brève irradiation du peroxyde d'hydrogène, réagit avec l'anion thiocyanate en présence et forme le radical $(SCN)_2^\bullet$ d'après les Équations II.1 ($k''_{HO^\bullet,SCN^-} = 1,08 \times 10^8 M^{-1}.s^{-1}$) et II.2. Ce dernier peut être quantifié à 450 nm (Huang et al., 2018). Ici, l'absorbance de la solution à 450 nm est mesurée directement après l'irradiation et permet de déterminer la concentration en $(SCN)_2^\bullet$ formé. Un coefficient de

corrélation entre A_0/A et C_{EI}/C_{SCN^-} peut alors être déterminé, avec A_0 l'absorbance mesurée en l'absence de l'espèce d'intérêt, A l'absorbance mesurée en présence d'une concentration connue de l'espèce d'intérêt, C_{EI} la concentration initiale de l'espèce d'intérêt et C_{SCN^-} la concentration initiale en anion thiocyanate. Ainsi, la constante de réaction de second ordre entre le radical hydroxyle et l'espèce d'intérêt est égale au coefficient de corrélation obtenu multiplié par k''_{HO^\bullet, SCN^-} .

Le Tableau II.5 récapitule les concentrations utilisées lors de la détermination des constantes.



Tableau II.5 : Concentrations initiales des solutions lors de la détermination des constantes de second ordre.

	[Précurseur de radicaux]	[SCN ⁻]	[Estrogènes]
$k''_{HO^\bullet, estrogènes}$	50 mM	2 mM	De 0 à 0,167 mM dans 600 µL d'acétonitrile
$k''_{SO_4^{\bullet-}, estrogènes}$	10 mM	NA	De 0 à 0,5 mM dans 600 µL d'acétonitrile
	[Précurseur de radicaux]	[SCN ⁻]	Proportion d'effluent dans la solution
$k''_{HO^\bullet, carbone}$	10 mM	0,1 mM	De 0 à 80 %
$k''_{SO_4^{\bullet-}, carbone}$	10 mM	NA	De 0 à 80 %

4. Evaluation des procédés UV/H₂O₂ et UV/S₂O₈²⁻ à l'échelle intermédiaire

L'intérêt du pilote de laboratoire est de pouvoir mettre en œuvre des expérimentations à une échelle intermédiaire et à une hydraulique proche de celle d'une installation réelle. Dans cette étude, le pilote permet de mieux comprendre l'impact de chaque paramètre (dose UV, composition de la matrice, nature du précurseur d'oxydant) sur les cinétiques de dégradation des composés cibles. Deux études différentes ont été menées sur le pilote de laboratoire.

La première consiste en la comparaison des rayonnements UVA et UVC dans l'objectif de s'affranchir de l'utilisation des UVC dans les procédés UV/H₂O₂ et UV/S₂O₈²⁻. Dans un premier temps, les trois estrogènes (E1, E2 et EE2) ont été utilisés comme polluants modèles, puis un mélange des trois anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) (IBU, NAP et DCF) a été étudié dans le but de confirmer les résultats obtenus.

La deuxième étude est l'évaluation de l'impact de la matrice sur les procédés UVC/H₂O₂ et UVC/S₂O₈²⁻ grâce à des effluents provenant de deux stations d'épuration différentes collectés par temps sec et par temps de pluie. Les polluants modèles utilisés sont le mélange des trois AINS (IBU, NAP et DCF).

4.1. Description du pilote et des lampes UV

Le pilote utilisé lors de ces travaux a été construit, caractérisé et validé lors de la thèse de Bruno Cédât (Cédât, 2016). Il est présenté Figure II.5. Il se compose principalement d'une cuve en verre de 50 L dans laquelle est introduit l'effluent à traiter, d'une pompe et d'un réacteur annulaire (INOX 216L, COMAP WT) de 1,1 L dans lequel est placée la lampe UV contrôlée par un ballast. Une arrivée d'eau du réseau installée au niveau de la cuve permet à la fois de rincer le pilote et de le remplir. Lorsqu'une autre matrice est utilisée, la cuve est remplie manuellement. Le contenu de la cuve est agité mécaniquement et thermorégulé grâce à un serpentin connecté à un refroidisseur (Genco, Horiba Jobin Yvon). Un capteur permet de suivre la température dans la cuve. Une pompe centrifuge (Leroy-Somer) ajustable et contrôlée au moyen d'un débitmètre permet de faire circuler l'effluent. Celui-ci est ainsi dirigé vers le réacteur cylindrique d'une longueur de 88 cm équipée d'une lampe UV coaxiale protégée par une gaine en quartz de 2 mm d'épaisseur. Le quartz permet d'assurer la transmission totale du rayonnement. Une lame d'eau d'environ 1 cm circule autour de cette gaine. Une sonde UV (UV Technik) disposée au centre du réacteur mesure la puissance UV (W/m²) reçue à l'extérieur de la lame d'eau. Un programme développé sous Labview permet de suivre et d'enregistrer les données de puissance UV et de débit.

Le pilote peut être utilisé en mode continu (mode ouvert), c'est-à-dire que l'effluent est directement rejeté à l'égout après son traitement par irradiation, ou en mode semi-continu (mode fermé) qui permet de faire recirculer l'effluent vers la cuve après irradiation. Lors de ces travaux, le mode semi-continu est utilisé car il permet une augmentation du temps de contact entre l'effluent et la lampe donc une augmentation de la dose UV reçue par les précurseurs de radicaux et les composés d'intérêt.

La température est un paramètre clé pour les études de dégradation. Il a été déterminé précédemment que la puissance utile de la lampe UVC est multipliée par près de 1,7 lorsque la température augmente de 10 à 30°C (Cédat, 2016). En effet, l'efficacité dépend de la pression du mercure dans la lampe qui varie en fonction de la température de la lampe et donc du milieu. Le maintien d'une température constante au cours d'une expérimentation mais également d'une expérimentation à une autre est donc primordial pour l'exploitation et la reproductibilité des résultats.

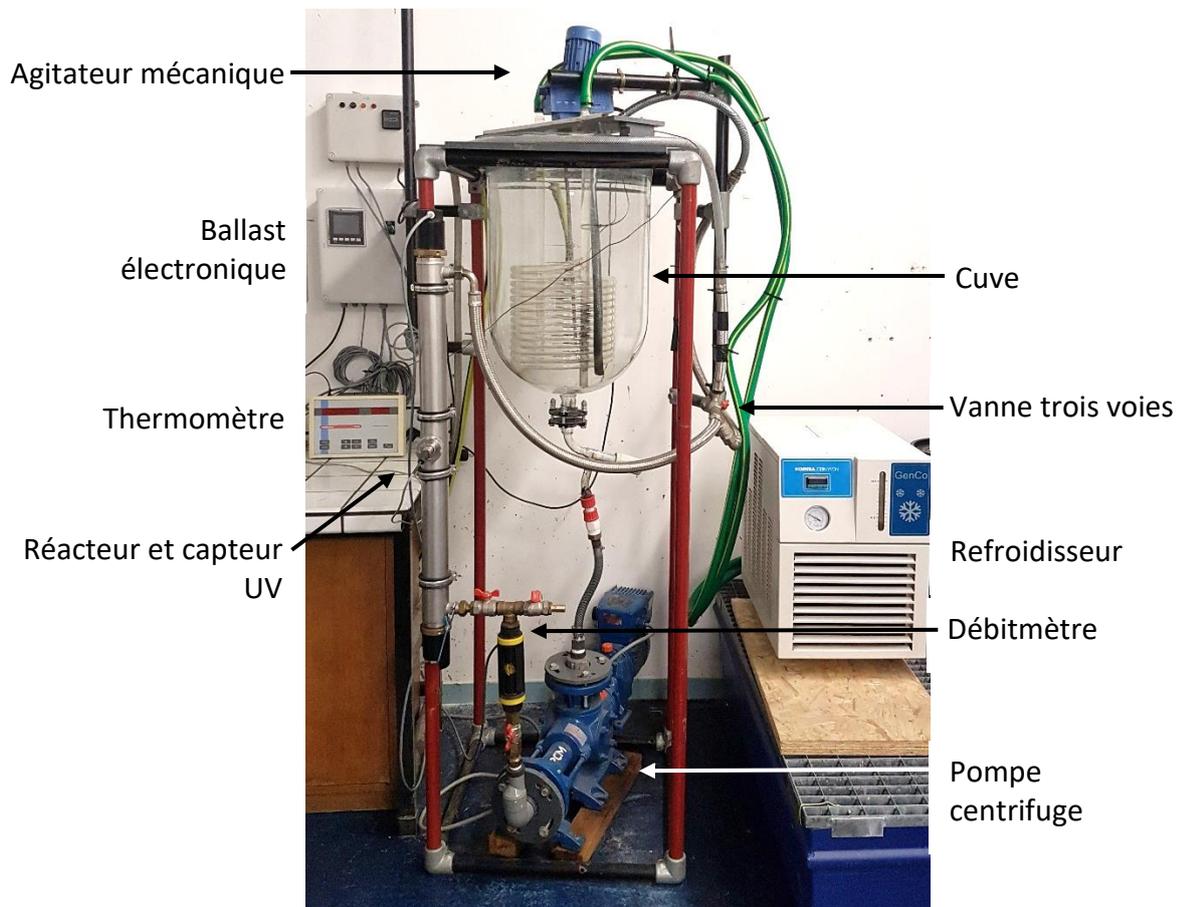


Figure II.5 : Pilote de laboratoire utilisé lors des expérimentations à échelle intermédiaire.

Le Tableau II.6 rassemble les caractéristiques techniques des lampes UVA et UVC utilisées dans le pilote de laboratoire. Ce sont des lampes à mercure à basse pression. La lampe UVA est une lampe polychromatique qui émet entre 345 et 410 nm avec un maximum à 365 nm (Actinic BL TL-DK 36W/10 1SL/25, Philipps). Son spectre d'émission est présenté Figure II.6. La lampe UVC est une lampe monochromatique qui émet à 253,7 nm (TUV 55W HO 1SL/6, Philipps). Les deux lampes sont équipées de ballasts ferromagnétiques permettant d'apporter un voltage suffisant à l'allumage de la lampe.

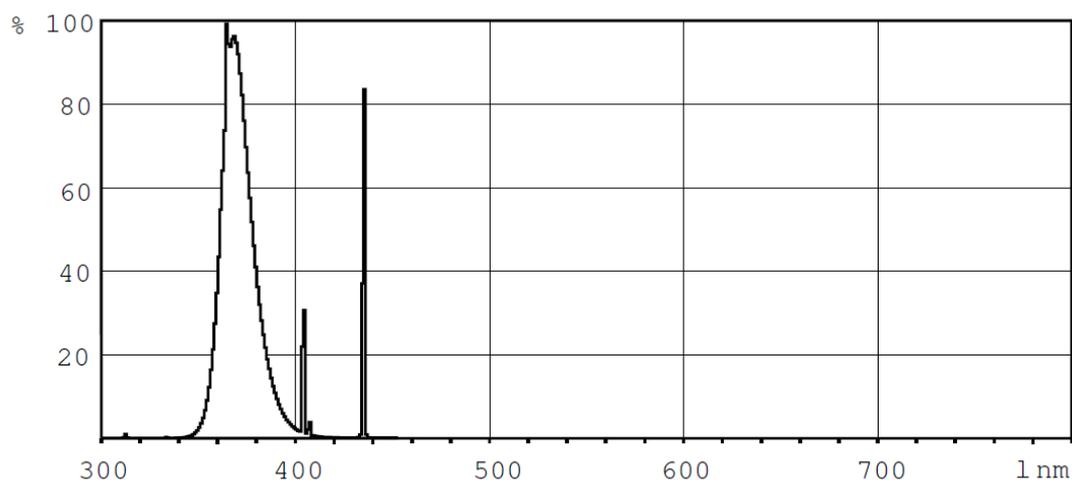


Figure II.6 : Spectre d'émission de la lampe UVA utilisée dans le pilote de laboratoire à échelle intermédiaire (fourni par le constructeur).

Tableau II.6 : Caractéristiques techniques des lampes UVA et UVC utilisées lors de l'étude à l'échelle intermédiaire.

Radiation	UVA	UVC
Type de radiation	Polychromatique	Monochromatique
λ_{\max}	365 nm	253,7 nm
Puissance nominale	36 W	54 W
Puissance effective	8,8 W	17,5 W
Voltage	50 V	86 V
Ampérage	0,865 A	0,77 A
Taux de mercure	8,0 mg	2,0 mg
Durée de vie utile	5000 h	9000 h
Longueur	60,0 cm	89,5 cm

4.2. Détermination de la dose UV

La dose UV (mJ/cm^2) (définie dans la section 5.1. de la synthèse bibliographique) reçue par les polluants cibles dépend de la lampe, de la géométrie du réacteur, de la transmittance de l'effluent mais également du débit qui influence le temps de séjour dans le réacteur. Dans le cas du mode semi-continu, la dose UV dépend également du volume total à traiter contenu dans le pilote ainsi que du temps d'expérimentation qui définissent le nombre de cycles d'exposition de l'effluent. Ce dernier est défini d'après l'Équation II.3 :

$$Nb\ cycles = \frac{t_{exp} \times Q}{V} \quad \text{Équation II.3}$$

Avec : - t_{exp} le temps total d'expérimentation (min),

- Q le débit (L/min),

- V le volume total dans le système (L).

Les doses UV reçues par les cibles dans les effluents traités lors des expérimentations ont été calculées à l'aide du logiciel UVCalc® (Bolton Photosciences Inc.). Ce logiciel permet de calculer la dose UV par cycle. La dose UV totale reçue par l'effluent correspond à la dose UV par cycle multipliée par le nombre de cycle.

Il a été défini précédemment que ce logiciel permet de déterminer des doses UV très proches de celles obtenues par biodosimétrie, une technique très précise mais contraignante à mettre en place (Cédat, 2016). La comparaison des deux méthodes pour la lampe UVC a permis de déterminer qu'il est nécessaire d'appliquer un facteur de correction de 0,88 aux valeurs calculées par le logiciel afin d'obtenir la dose UV la plus juste possible. Le facteur de correction de 0,82 recommandé par le développeur du logiciel a été appliqué pour la lampe UVA étant donné que la comparaison avec la biodosimétrie n'a pas été réalisée pour cette lampe.

4.3. Mode opératoire

Les solutions mères de micropolluants et de $S_2O_8^{2-}$ sont préparées au préalable. Les sels d'ibuprofène et de diclofénac sont dissouts dans de l'eau déminéralisée et le naproxène dans l'acétonitrile pour atteindre des concentrations de 10 mM. Les trois solutions mères d'estrogènes sont également préparées dans l'acétonitrile pour des concentrations de 5 mM. Le persulfate, dont la solution mère a une concentration de 1 M, est dissout dans de l'eau déminéralisée. La solution de H_2O_2 commerciale (30% dans l'eau) ne subit pas de dilution préalable. Ces solutions sont toutes stockées à 4°C à l'abri de la lumière.

Le Tableau II.7 indique les concentrations des réactifs selon l'expérimentation (détermination des constantes de photolyse des micropolluants/précurseurs de radicaux ou POA). Avant chaque expérimentation, le système est rincé avec la matrice d'étude (eau du réseau ou effluent de STEU) en mode ouvert puis basculé en mode fermé (recirculation) et rempli à hauteur de 20 L. Un débit de 20 L/min est appliqué. L'agitateur mécanique et le refroidisseur sont allumés et la lampe est préchauffée pendant 15 min, puis éteinte avant l'ajout des réactifs. Les micropolluants sont d'abord introduits puis la solution est homogénéisée (par recirculation et agitation mécanique) pendant 1 minute (durée d'un cycle) et un prélèvement initial est effectué (sauf pour la détermination des constantes de photolyse des précurseurs de radicaux). Ensuite, un volume adéquat de solution de précurseur de radicaux est introduit (par exemple, 1,03 mL de H_2O_2 à 30 % pour obtenir une concentration de 0,5 mM) et le système est de nouveau homogénéisé pendant 1 minute (sauf pour la détermination des constantes de photolyse des micropolluants). Dans le cas de la détermination des constantes de photolyse de H_2O_2 ou $S_2O_8^{2-}$, du méthanol est également ajouté à la solution (voir section 3.2. de ce chapitre) et le prélèvement initial est effectué après homogénéisation de cette solution. L'expérimentation débute lorsque la lampe est allumée puis des prélèvements d'environ 1 mL sont effectués à différents intervalles de temps selon l'expérimentation permettant de suivre la dégradation en polluant. Ceux-ci sont analysés par UHPLC dont les méthodes sont décrites dans la section 4.4 ci-dessous. À t_0 et t_{final} , les solutions sont également analysées par spectroscopie UV-visible (2450, Shimadzu) afin de mesurer la transmittance du

milieu à 254 ou 365 nm selon la lampe utilisée. Environ 5 mL de solution sont nécessaires pour cette analyse. Dans le cas de la détermination des constantes de photolyse de H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, des échantillons de 5 mL sont prélevés tout au long de l'expérimentation et la quantification est également effectuée par spectroscopie UV-visible à 240 et 230 nm respectivement pour H_2O_2 ($\epsilon_{240\text{nm}} = 38,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($\epsilon_{230\text{nm}} = 38,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). La gaine en quartz est nettoyée toutes les deux à trois expérimentations dans le cas d'utilisation d'effluents de STEU.

Tableau II.7 : Concentrations des estrogènes (E1, E2 et EE2) ou des AINS (IBU, NAP et DCF) et des précurseurs de radicaux (H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) dans les solutions préparées pour l'étude POA à l'échelle intermédiaire (pilote de laboratoire).

Réactif	Détermination des constantes de photolyse		POA	
	Micropolluants	Précurseur de radicaux	Comparaison UVA/UVC	Impacts matrice sur POA UVC
[Micropolluants] E1, E2 et EE2 ou IBU, NAP et DCF	5 μM chacun	\emptyset	5 μM chacun (estrogènes ou AINS)	5 μM IBU, NAP et DCF
[Précurseur de radicaux]	\emptyset	0,5 mM	1 mM	0,5 mM
Méthanol	\emptyset	0,5 % (v/v)	\emptyset	\emptyset

4.4. Analyse des micropolluants par UHPLC-UV

Les analyses chromatographiques pour le suivi des micropolluants dans le pilote de laboratoire à l'échelle intermédiaire ont été réalisées grâce à une UHPLC ultimate 3000+ (Thermo Fischer) couplée à un détecteur à barrette de diode et équipée d'une colonne chromatographique X-Bridge BEH (75 × 4,6 mm × 2,5 μm). Une première méthode permet d'analyser le mélange IBU, NAP, DCF et une seconde méthode permet d'analyser le mélange des trois estrogènes E1, E2 et EE2. Pour les deux méthodes, la phase mobile utilisée est un mélange d'acétonitrile (ACN) et d'eau Milli-Q® avec 0,1 % d'acide formique. Le débit est de 1,5 mL/min et la température de colonne est maintenue à 40 °C. Le Tableau II.8 récapitule les volumes d'injection, les phases mobiles, les longueurs d'onde de détection (λ), les temps de rétention (T_r), les limites de détection (LD) et les limites de quantification (LQ) des différents polluants analysés par UHPLC lors de ces expérimentations.

Tableau II.8 : Paramètres des deux méthodes utilisées pour l'analyse par UHPLC des micropolluants étudiés à l'échelle intermédiaire.

Méthode	Composé	Volume d'injection	Phase mobile	λ détection (nm)	t_r (min)	LD (μM)	LQ (μM)
1	IBU	20 μL	ACN/ H_2O 60/40	226	2,02	0,12	0,40
	NAP			226	1,17	0,10	0,33
	DCF			281	1,77	0,09	0,42
2	E1	40 μL	ACN/ H_2O 50/50	280	1,91	0,28	0,92
	E2			280	1,44	0,25	0,83
	EE2			280	1,71	0,26	0,86

5. Evaluation du procédé UVC/H₂O₂ sur le pilote *in situ*

Le pilote situé en sortie de la STEU de Vercia (Jura, France) permet l'évaluation du procédé à échelle et géométrie réelles sur un effluent réel. Deux types d'échantillonnages ont été choisis pour évaluer l'efficacité du procédé. Dans un premier temps, un échantillonnage passif des micropolluants a été effectué en amont et en aval du pilote grâce à des POCIS. Des campagnes d'échantillonnage de 14 jours ont été réalisées sur les 4 saisons en duplicat au cours de l'année 2021-2022 dans le but d'évaluer l'éventuelle saisonnalité des polluants d'intérêt et l'efficacité du pilote pour leur dégradation au cours des saisons avec une concentration initiale en H₂O₂ constante. Dans un second temps, l'efficacité de traitement à quatre concentrations différentes de H₂O₂ a été évalué par analyses chimiques et écotoxicologiques grâce à un échantillonnage actif.

5.1. Description de la STEU de Vercia

La station de traitement des eaux usées de Vercia a une capacité de traitement de 1100 équivalent-habitant (EH). Elle a été mise en service en 2004 par l'entreprise SCIRPE pour traiter les effluents domestiques des communes de Rotalier et Vercia (39190, Jura) ainsi que des effluents viticoles de manière saisonnière.

La charge organique des effluents domestiques représente 470 EH, soit la totalité de la charge organique de la station en dehors de la période de vendanges. En revanche, la charge organique totale peut augmenter jusqu'à 1020 EH de fin août à fin octobre, en période de vendanges, dû à un apport de près de 550 EH, soit près de 54 % de la charge totale. Pourtant, le volume des effluents viticoles ne représente que 10 % du volume total en entrée de STEU.

Les capacités de traitement ainsi que la composition de l'effluent à traiter sont des critères déterminants pour envisager la mise en place d'un procédé d'oxydation avancée photo-activé en tant que traitement tertiaire ou quaternaire. A Vercia, la qualité des eaux entrantes ainsi que celle du traitement contribuent à l'obtention d'effluents de sortie compatibles avec un traitement par UVC/H₂O₂ du fait de leur transmittance relativement élevée (habituellement entre 60 et 75 %) et leur faible teneur en matière organique (COT compris entre 5 et 12 mg/L).

Le traitement des micropolluants organiques par UVC/H₂O₂ permettrait le rejet d'un effluent de meilleure qualité dans le milieu naturel mais aussi de favoriser sa réutilisation localement, notamment en agriculture. La nouvelle réglementation adoptée en 2020 par le parlement européen (règlement UE 2020/741 du 25 mai 2020) et applicable dès le 26 juin 2023 a en effet pour objectif d'encourager l'utilisation d'eaux usées traitées afin de diminuer la pression sur le milieu hydrique. L'ambition affichée est de passer d'ici 2025 de 1,7 à 6,6 milliards de m³ d'eaux réutilisées en Europe. En France en particulier, moins de 1 % des eaux usées traitées sont aujourd'hui recyclées. Pourtant, face au changement climatique et aux épisodes répétés et accentués de sécheresse, cette pratique est appelée à se développer notamment au niveau des territoires les plus exposés au stress hydrique. D'après le schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE) 2022-2027 du bassin Rhône-Méditerranée-

Corse (RMC), la STEU de Vercia se trouve dans une zone vulnérable au changement climatique par rapport au niveau trophique des eaux (SDAGE 2022-2027, 2022). Elle est également située dans un sous-bassin nécessitant des mesures pour réduire les émissions de pesticides et des actions de préservation de l'équilibre quantitatif des eaux superficielles.

5.2. Technologie de traitement utilisée à la STEU de Vercia

La STEU de Vercia est équipée d'un système de traitement AZOE®-NP développé et commercialisé par l'entreprise SCIRPE. Le système est décrit Figure II.7. Les eaux usées subissent d'abord un dégrillage visant à éliminer les déchets solides les plus volumineux. Elles sont ensuite dirigées vers un lit bactérien qui facilite le traitement des eaux usées et plus particulièrement des effluents vinicoles en créant les conditions oxydantes nécessaires à la nitrification et à la précipitation du phosphore particulaire sur le filtre. Deux étages de filtres plantés de roseaux à écoulement vertical constituent ensuite le traitement principal. Après répartition de l'effluent sur la surface du filtre, le système racinaire des roseaux ainsi que la granulométrie croissante des particules du filtre permettent un traitement physique et biologique. Des ouvrages d'alimentation situés en amont de chaque étage permettent d'alimenter les filtres par bâchées. Des photographies du lit bactérien de la STEU de Vercia et du premier étage de filtration en hiver (après la coupe des roseaux) sont présentés Figure II.8.

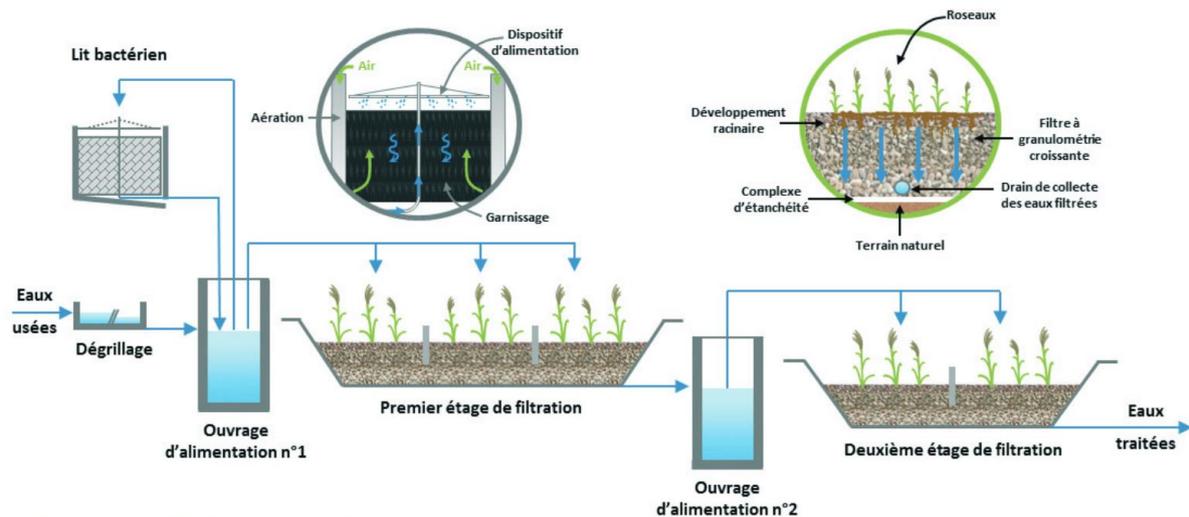


Figure II.7 : Schéma du système de traitement des eaux usées AZOE®-NP mis en œuvre à la STEU de Vercia.



Figure II.8 : Photos du lit bactérien (à gauche) et du premier étage de filtration de la STEU de Vercia en hiver après la coupe des roseaux (à droite).

5.3. Description du pilote *in situ*

Le pilote UVC/H₂O₂ se situe en aval du deuxième étage de filtration de la STEU de Vercia et en amont d'un canal de comptage et du rejet dans le milieu naturel. Il a été positionné à un niveau inférieur à celui de la canalisation d'arrivée permettant à l'effluent d'être acheminé par gravité dans le réacteur. Il a été construit en 2015 en tant que prototype et dimensionné sur les bases d'une étude technique et économique pour traiter 10 m³/h d'effluent (Cédat, 2016). L'ouvrage abritant le pilote est enterré et protégé par une couverture. Des pompes vide cave ont été mises en place afin d'évacuer l'eau en cas de pluie ou de vidange du réacteur. L'installation est présentée en Figure II.9 et schématisée en Annexe 3. Le pilote est constitué d'un réacteur en inox d'un volume de 89 L (COMAP) comprenant 14 lampes UVC de 325 W chacune protégées par une gaine en quartz et alimentées par des ballasts pour une puissance totale de 4,55 kW. Une pompe doseuse prélevant dans un réservoir de 200 L est asservie au débit de l'effluent et permet l'injection du peroxyde d'hydrogène en amont du réacteur grâce à un piquage. L'effluent est homogénéisé en aval du piquage grâce à un mélangeur statique puis dirigé dans le réacteur. L'asservissement du débit de la pompe doseuse au débit de l'effluent à traiter rend la concentration en peroxyde d'hydrogène constante. En revanche, les fluctuations de débit et de qualité d'effluent induisent des variations de la dose UV reçue par l'effluent à travers l'évolution de son temps de séjour dans le réacteur et de sa transmittance. La sortie d'eau située à un niveau supérieur par rapport au réacteur permet une mise en eau permanente du réacteur et évite ainsi une surchauffe des lampes en cas de faible débit. L'eau traitée est ensuite rejetée vers le canal de comptage puis dans le milieu naturel.

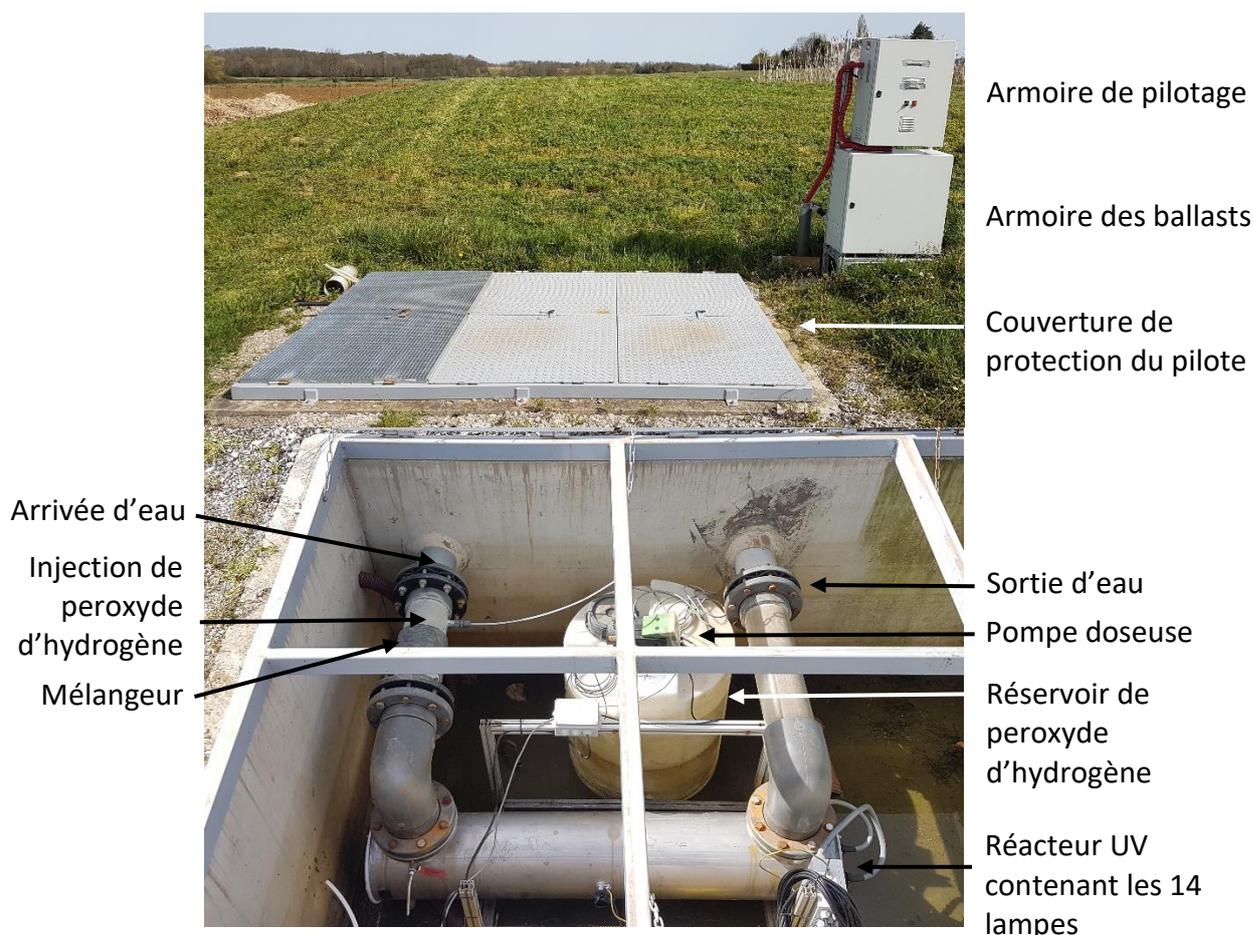


Figure II.9 : Photographie du pilote UVC/H₂O₂ fermé (en haut) et découvert (en bas).

5.4. Echantillonnage passif par POCIS

L'échantillonnage passif est une technique alternative aux échantillonnages ponctuel ou automatisé. A Vercia, des échantillonneurs passifs intégratifs pour les composés organiques polaires (POCIS, de l'anglais Polar Organic Chemical Integrative Sampler) ont été utilisés. Ils permettent d'obtenir des concentrations intégrées dans le temps sur la durée d'exposition (C_{TWA} pour time-weighted average concentration). L'accumulation des micropolluants sur l'échantillonneur au cours du temps permet également de s'affranchir d'une préconcentration préalable à l'analyse, nécessaire dans le cas d'un échantillonnage ponctuel au vu des faibles concentrations dans les effluents (Pinasseau, 2020).

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire de chimie des milieux aquatiques de l'unité RiverLy de L'Institut National de la Recherche pour l'Agriculture, l'Alimentation et l'Environnement (INRAE) de Lyon qui est expert pour l'extraction et l'analyse des polluants piégés dans les POCIS (voir paragraphes 5.4.3. et 5.4.4. de ce chapitre).

5.4.1. Théorie des POCIS

Les POCIS sont composés d'environ exactement 200 mg de phase adsorbante Oasis® HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) protégée par deux membranes en polyéther sulfone

maintenues de part et d'autre par des disques en acier inoxydable. Leur structure est présentée Figure II.10.

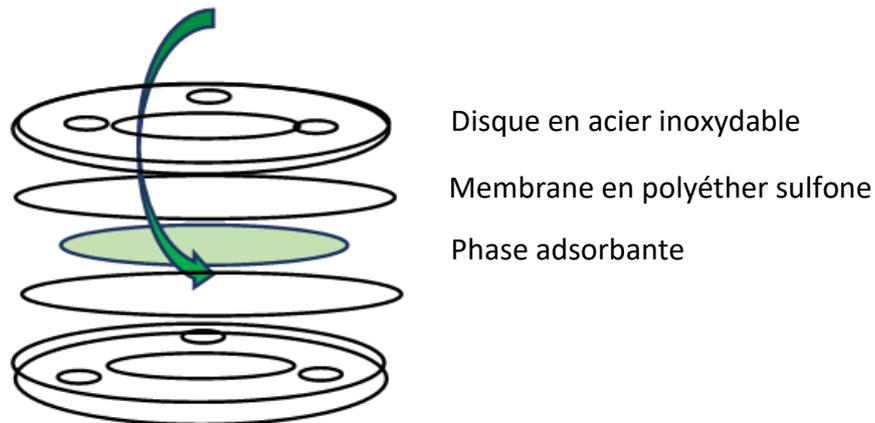


Figure II.10 : Structure d'un POCIS.

Les POCIS sont immergés dans l'effluent à échantillonner pendant une durée déterminée. La cinétique d'échantillonnage est présentée Figure II.11 (Bonnaud, 2020). Elle comprend trois phases : le régime intégratif, le régime curvilinéaire et le régime d'équilibre. L'Équation II.4 présente cette cinétique de premier ordre :

$$FC = \frac{C_s}{C_w} = \frac{k_u}{k_e} \times 1 - e^{-k_e t} \quad \text{Équation II.4}$$

Avec : - FC le facteur de concentration (L/g),

- C_s la concentration dans l'échantillonneur (ng/g),
- C_w la concentration dans l'effluent à échantillonner (ng/L),
- k_u la constante d'accumulation (L/g/j),
- k_e la constante de désorption (j^{-1}),
- t le temps d'exposition (j).

L'accumulation des composés s'effectue de manière linéaire lors du régime intégratif alors que la désorption est négligeable. Le facteur de concentration est alors égal à $k_u \times t$. En revanche, le régime d'équilibre représente la stabilité de la concentration en micropolluant due à un rapport k_u/k_e constant.

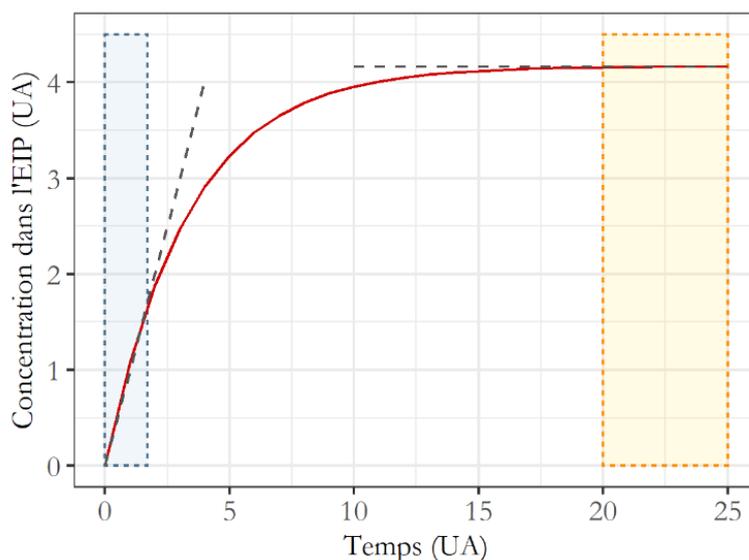


Figure II.11 : Cinétique d'échantillonnage des micropolluants sur POCIS. Les trois parties représentent les trois phases d'échantillonnage : le régime intégratif (bleu), le régime curvilinéaire (non coloré) et le régime d'équilibre (jaune). EIP signifie Echantillonnage Intégratif Passif.

Lors d'un régime intégratif, la constante d'accumulation k_u permet de calculer le taux d'échantillonnage d'après l'Équation II.5 :

$$Rs = M_{phase} \times k_u \quad \text{Équation II.5}$$

Avec : - Rs le taux d'échantillonnage (L/j),

- M_{phase} la masse de phase adsorbante (g).

Le taux d'échantillonnage correspond au volume d'eau épuré par unité de temps. Il permet de calculer la concentration en micropolluants dans l'effluent d'intérêt d'après l'Équation II.6 :

$$C_w = C_{POCIS} \times Rs \quad \text{Équation II.6}$$

Avec : - C_w la concentration en micropolluant dans l'effluent étudié (ng/L),

- C_{POCIS} la concentration en micropolluant adsorbée sur l'échantillonneur (ng/g).

Le taux d'échantillonnage est propre à chaque composé. En effet, il dépend du coefficient de partage octanol-eau de chaque espèce corrigé avec le pH (log Dow). Des taux d'échantillonnage moyens peuvent être mesurés en laboratoire grâce à un système dédié (Morin et al., 2013). Cependant, différents facteurs environnementaux tels que la température et la vitesse de l'effluent, l'encrassement de la membrane et la géométrie du système sont susceptibles de les faire varier lors d'un déploiement sur site. Afin d'évaluer l'influence de ces facteurs sur le taux d'échantillonnage, les POCIS peuvent être dopés avec une concentration connue de composé de référence et de performance (PRC) avant l'exposition. Le PRC est sélectionné pour sa structure similaire aux composés d'intérêt et son absence dans l'environnement échantillonné. Ainsi, des composés deutérés sont habituellement choisis. L'objectif est de suivre la désorption des PRC qui suit une cinétique de

premier ordre. Le taux d'échantillonnage déterminé en laboratoire peut être corrigé d'après l'Équation II.7 :

$$RS_{in\ situ} = RS_{lab} \times \frac{k_{e\ in\ situ}}{k_{e\ lab}} \quad \text{Équation II.7}$$

Avec : - $RS_{in\ situ}$ le taux d'échantillonnage observé lors du déploiement sur site (L/j),

- RS_{lab} le taux d'échantillonnage mesuré en laboratoire,

- $k_{e\ in\ situ}$ la constante de désorption sur site,

- $k_{e\ lab}$ la constante de désorption déterminée en laboratoire (Bonnaud, 2020).

5.4.2. Déroulement des campagnes

Des POCIS hydrophiles dédiés à l'échantillonnage de composés pharmaceutiques fournis par Exposmeter ont été utilisés. Lors de certaines campagnes, des POCIS provenant du fournisseur Affinisep contenant un PRC, le désisopropylatrazine-d5 (DIA-d5) à 2 ng/g ont été utilisés afin de s'assurer du comportement similaire entre les POCIS situés en amont et ceux situés en aval du pilote concernant l'échantillonnage des micropolluants.

Les POCIS sont conservés dans des pochettes hermétiques à -20 °C. Quelques heures avant l'exposition, ils sont mis à température ambiante puis sortis des pochettes avec précaution (port de gants, manipulation sur papier aluminium, etc) juste avant l'exposition puis placés en triplicat dans des cages prévues à cet effet. Pour chaque campagne, une cage est positionnée en amont du pilote dans le regard de sortie du deuxième étage de filtre planté de roseaux et une cage est positionnée en aval dans un regard situé avant le canal de comptage. La mise en eau des deux cages est quasiment simultanée. Les deux regards ont été sélectionnés car ils sont constamment en eau. Dans le regard en amont d'une section circulaire de 0,76 m², l'effluent circule verticalement du bas vers le haut. En revanche, l'effluent circule horizontalement dans le regard situé en aval, dont la section carrée est d'environ 0,25 m². La Figure II.12 illustre le positionnement des cages. Le regard aval est montré Figure II.13.

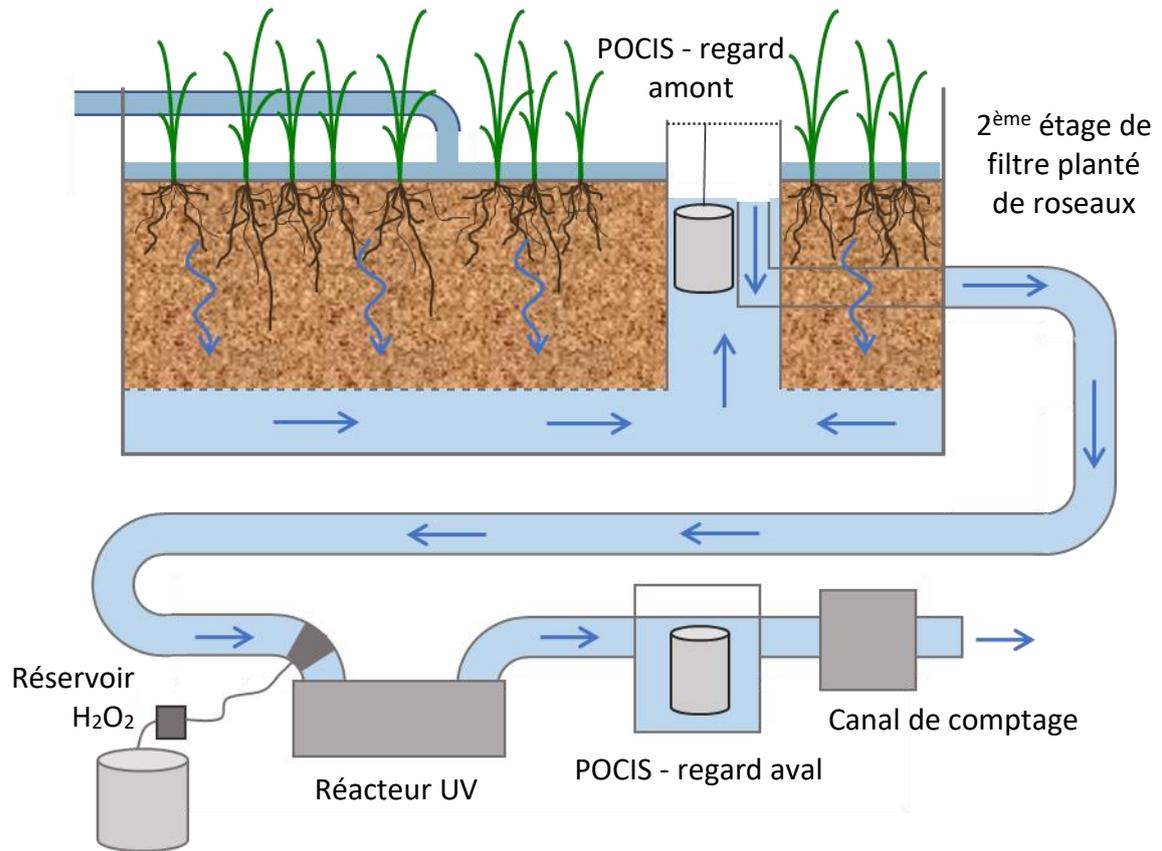


Figure II.12 : Schéma de l'installation des cages de POCIS sur la STEU de Vercia.



Figure II.13 : Photographies visualisant les positionnements de la cage dans le regard aval, à gauche avant immersion et à droite pendant l'échantillonnage.

Les échantillonneurs sont exposés pendant 14 jours. La température de l'eau, le débit ainsi que la pluviométrie sont relevés pendant ces périodes. Comme pour la mise en eau, le retrait

des cages amont et aval est simultané. Les POCIS sont manipulés avec les mêmes précautions que lors de la mise en place. Ils sont rincés à l'eau déminéralisée, emballés dans du papier d'aluminium puis protégés à l'aide de papier bulle. Ils sont transportés en glacière jusqu'au laboratoire puis congelés jusqu'à leur extraction. Au total, huit campagnes d'échantillonnage ont été réalisées pendant un an soit deux campagnes par saison. Elles sont récapitulées dans le Tableau II.9. Des POCIS non dopés ont été exposés lors des campagnes d'été (septembre 2021) et d'automne (novembre – décembre 2021) ainsi que lors de la première campagne d'hiver (février 2022). Des triplicats de POCIS contenant du DIA-d5 ont été exposés lors de la seconde campagne d'hiver (février – mars 2022) en amont et en aval du pilote. Lors des deux campagnes de printemps (avril – mai 2022), un POCIS dopé et deux POCIS non dopés ont été exposés par cage et par campagne. Au moins un POCIS témoin a été utilisé par saison. Ils ont été transportés sur site et laissés à l'air libre lors de la mise en place des autres échantillonneurs sur les cages. Ils ont été manipulés avec les précautions décrites précédemment puis ramenés au laboratoire et congelés à -20 °C jusqu'à leur extraction.

Tableau II.9 : Dates des campagnes d'échantillonnage passif et POCIS utilisés.

Campagne	Date de début	Date de fin	Composition des triplicats	
			POCIS non dopé	POCIS avec PRC
C1	02/09/2021	16/09/2021	3	0
C2	16/09/2021	30/09/2021	3	0
C3	16/11/2021	30/11/2021	3	0
C4	30/11/2021	14/11/2021	3	0
C5	08/02/2022	22/02/2022	3	0
C6	22/02/2022	08/03/2022	0	3
C7	12/04/2022	26/04/2022	2	1
C8	26/04/2022	10/05/2022	2	1

5.4.3. Extraction des POCIS

Les POCIS sont décongelés puis déshumidifiés sur du papier absorbant pendant 30 min. Ils sont ensuite ouverts puis la phase adsorbante de chaque échantillonneur est transférée à l'aide d'eau Milli-Q® dans une cartouche SPE en verre contenant un verre fritté et préalablement tarée. Les phases adsorbantes sont séchées à l'aide d'une pompe à vide puis les cartouches sont pesées afin de connaître la masse exacte de phase HLB récupérée. En parallèle, un blanc de protocole et un témoin de dopage sont préparés en pesant environ exactement 200 mg de phase adsorbante non exposée dans une cartouche SPE contenant un verre fritté. Le blanc permet de s'assurer de l'absence de contamination durant le protocole d'extraction et le témoin de dopage est dopé en molécules cibles afin d'évaluer le taux de recouvrement de chacune lors du protocole d'extraction. Après préparation des cartouches SPE des échantillons, du blanc et du témoin, un nouveau verre fritté est déposé sur chaque cartouche puis l'élution des phases HLB est réalisée à l'aide de 2 × 5 mL de MeOH, 2 × 5 mL d'un mélange MeOH/DCM (dichlorométhane) 50/50 (v/v) et 2 × 5 mL de DCM. Tous les solvants utilisés sont de qualité HPLC. L'élution des solvants dans les cartouches est réalisée

par une pompe à vide. Deux méthodes d'analyses des micropolluants différentes (l'une pour les hormones, l'autre pour les composés pharmaceutiques et pesticides) requièrent la séparation des éluats en deux sous-échantillons qui sont ensuite évaporés à sec sous azote à 30°C (Turbovap). Le premier extrait, destiné à analyser les composés pharmaceutiques et pesticides, est repris dans 250 µL d'une solution de H₂O/acétonitrile 95/5 (v/v) contenant 10 µg/L de diuron-d6. Le second, dédié à l'analyse des hormones, est redissout dans une solution de H₂O/MeOH 50/50 (v/v) contenant 10 µg/L de diuron-d6. Le diuron-d6 est un traceur d'injection permettant de vérifier la sensibilité et la stabilité de l'appareil lors des analyses chromatographiques. Après extraction, les échantillons sont conservés à -20°C jusqu'à l'analyse. Les résultats portant sur les hormones ne seront pas traités dans ce manuscrit pour cause de non disponibilité au moment de la rédaction de ce manuscrit.

5.4.4. Analyse des micropolluants par UHPLC-MS

Les analyses des molécules pharmaceutiques et des pesticides extraits des POCIS ont été réalisées avec un système de chromatographie liquide ultra haute performance (UHPLC) Acquity UPLC H Class couplé à un spectromètre de masse en tandem XECO TQ-XS (Waters) équipé d'une source d'ionisation par électrospray (ESI). Elle nécessite une colonne C18 HSS T3 (2,1 × 100 mm × 1,8 µm) (Waters) à la température de 30 °C. La phase mobile a un débit de 0,5 mL/min. C'est un mélange d'eau Milli-Q® et d'acétonitrile (ACN) (0,1 % v/v d'acide formique) dont la composition évolue selon le gradient décrit dans le Tableau II.10. Le volume d'injection est de 10 µL.

Tableau II.10 : Gradient de phase mobile pour l'analyse des composés pharmaceutiques et des pesticides lors de l'évaluation du pilote *in situ* (échantillonnage passif).

Temps (min)	Eau Milli-Q® (%)	ACN (%)
0	98	2
2	98	2
18	1	99
19	1	99
19,5	98	2
23	98	2

Pour chaque analyse, une injection en mode d'ionisation positif à 3 kV ainsi qu'une injection en mode d'ionisation négatif à -2,5 kV sont réalisées. La source est maintenue à 150°C tandis que la sonde est chauffée à 600°C. Les débits de gaz de cône (N₂) et de gaz de désolvatation (N₂) sont respectivement 150 et 1200 L/h et l'acquisition est réalisée en mode MRM/RADAR. Les paramètres de détection du diuron-d6 utilisé comme traceur d'injection ainsi que des composés recherchés sont présentés en Annexe 4.

5.5. Echantillonnage actif

L'échantillonnage actif mis en œuvre lors de cette étude est un échantillonnage ponctuel. Il a l'avantage d'être peu coûteux et a permis d'étudier l'influence de la concentration en H₂O₂ sur l'abattement des micropolluants dans des conditions de débit et de qualité d'effluent

similaires, contrairement à l'échantillonnage passif. En revanche, il est uniquement représentatif du milieu échantillonné à un instant t.

5.5.1. Déroulement des prélèvements

Les prélèvements ont été effectués dans les regards décrits dans la section 5.4.5.4.22. de ce chapitre. Les concentrations nominales en H₂O₂ suivantes ont été choisies d'après la thèse de Bruno Cédât (Cédât, 2016) et les données habituelles de la littérature : 8 ; 12 ; 20 et 34 mg/L. Les concentrations réelles étaient : 7,5 ; 11,2 ; 18,4 et 31,3 mg/L soit 0,22 ; 0,33 ; 0,54 et 0,92 mM, d'après le dosage du peroxyde d'hydrogène contenu dans la cuve lors de l'échantillonnage. Après réglage de la pompe au débit requis, les prélèvements ont été effectués dans le regard situé en amont du pilote puis 15 à 20 minutes plus tard dans le regard situé en aval du pilote. Le débit a été relevé et les concentrations en H₂O₂ dans la cuve et en sortie du pilote mesurées.

5.5.2. Analyses des micropolluants

L'analyse des 58 micropolluants organiques listés en Annexe 5 a été sous-traitée au laboratoire de la Drôme. Les trois méthodes d'analyse utilisées selon les composés sont la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS), la chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse (HPLC-MS) et la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC-MSMS). Certains paramètres tels que le COT, la DBO₅, la DCO, les MES, le NTK et le phosphore total ont également été sous-traités à ce laboratoire. Chaque prélèvement a été conditionné dans un flacon de 2 L en verre ambré en vue de l'analyse des micropolluants et dans deux flacons de 1 L en PEHD pour l'analyse des autres paramètres. Des bacs réfrigérés et isothermes ont été utilisés pour l'acheminement des échantillons jusqu'au laboratoire d'analyse où ils ont été réceptionnés moins de 24 heures après les prélèvements. A réception, les températures d'échantillons étaient d'environ 5°C.

5.5.3. Analyses écotoxicologiques

Des analyses écotoxicologiques ont été sous-traitées à la société Toxem. Les prélèvements ont été effectués dans des flacons en verre ambré de 2 L et le transport a été assuré dans des contenants réfrigérés et isothermes pour une réception sous 24 heures également.

Dans un premier temps, des analyses ont été effectuées sur un échantillon brut prélevé en amont du pilote dans l'objectif de choisir les tests les plus adaptés aux échantillons. Ce sont :

- le test YES (Yeast Estrogenic Screen) ISO 19040-1 permettant de déterminer l'activité œstrogénique d'un échantillon,

- le test de cytotoxicité n°249 de l'OCDE réalisé sur la lignée cellulaire de truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) RTgill-W1,

- le test des comètes adapté des lignes directrices de l'essai n°489 de l'OCDE permettant de déterminer la génotoxicité d'un échantillon par détection et quantification

du taux d'ADN endommagé après exposition d'un organisme à l'échantillon. Ici, le test a été mis en œuvre sur les lignées cellulaires RTgill-W1 et TK6 (lignée de cellules humaines lymphoblastoïdes),

- le test SOS chromotest permettant également de mesurer la génotoxicité d'un échantillon.

Au vu des résultats des tests préliminaires ne permettant pas de détecter d'écotoxicité dans l'échantillon brut prélevé en amont du pilote, le test YES (non ISO car effectué sur des extraits) et le test SOS chromotest ont été effectués sur les échantillons prélevés en amont et en aval du pilote après concentration sur cartouches SPE-HLB (solid phase extraction-hydrophilic lipophilic balanced) afin de diminuer les limites de quantification des tests.

5.6. Analyses complémentaires

Avant et après chaque campagne, la concentration en H₂O₂ dans la cuve du pilote est mesurée au moyen de kits Spectroquants® (Merck) pour peroxyde d'hydrogène (0,015 – 6 mg/L) dont l'absorbance est mesurée avec un spectromètre Spectroquant® Prove 100 (Merck). Les échantillons sont dilués par 10⁷ avant analyse.

Lors de prélèvements ponctuels, diverses analyses ont été effectuées. Elles sont listées ci-dessous ainsi que les appareils utilisés :

- mesure de la transmittance par spectromètre UV-visible 2450 (Shimadzu) avec des cuves en quartz Suprasil™ (Hellma),
- dosage du carbone organique total par combustion catalytique TOC-L (Shimadzu),
- dosage des anions inorganiques par chromatographie ionique ICS5000+ (Thermo Scientific).

6. Tests écotoxicologiques

Les analyses chimiques par chromatographie liquide permettent de s'assurer de la dégradation des micropolluants cibles. Cependant, différents produits de dégradation susceptibles d'avoir une activité biologique peuvent être générés lors de traitement par POA. Si des méthodes d'analyses plus poussées que celles utilisées lors de cette étude pourraient permettre d'identifier et de quantifier certains produits de dégradation, il semble plus pertinent et moins complexe d'effectuer un suivi de l'écotoxicité des échantillons traités grâce à des tests écotoxicologiques.

Le test YES a été utilisé pour évaluer l'efficacité des procédés UVB/H₂O₂ et UVB/S₂O₈²⁻ sur l'activité estrogénique d'un mélange de E1, E2 et EE2 lors de l'étude des radiations UVB pour la photo-activation de H₂O₂ et S₂O₈²⁻ à l'échelle du laboratoire. Ensuite, différents tests ont été mis en œuvre lors de l'étude de l'efficacité du traitement UVC/H₂O₂ *in situ* en sortie de la STEU de Vercia. Ce sont le test YES (Yeast Estrogen Screen), les tests de génotoxicité des comètes et SOS-chromotest et le test de cytotoxicité.

6.1. Test yeast estrogen screen

Le test Yeast Estrogenic Screen (YES) a été initialement développé par Routledge et Sumpter (1996). Il permet de suivre l'activité estrogénique d'une solution à partir d'une levure (*Sacharomyces cerevisiae*) génétiquement modifiée par l'addition dans son génome du gène α hER codant pour le récepteur humain aux estrogènes. L'activité estrogénique est exprimée en « équivalent E2 ». Les essais réalisés dans le cadre de l'évaluation de l'efficacité du pilote *in situ* par échantillonnage actif ont été sous-traités au laboratoire Toxem et effectués sur des échantillons bruts (selon la norme ISO 19040-1) et extraits sur cartouche SPE-HLB.

Lors du suivi de l'activité estrogénique à l'échelle du laboratoire, le kit prêt à l'emploi *Arxula*-Yeast Estrogenic Screen® (A-YES®) développé par la société New-diagnostics a été utilisé au laboratoire. Ce kit est basé sur le principe du test YES mais concerne la modification génétique de la levure *Arxula adenivorans* par l'insertion dans son génome du gène α hER. La fixation de composés estrogéniques aux récepteurs aux estrogènes exprimés par le gène α hER va engendrer la production de phytase, une enzyme dont la concentration est corrélée avec la concentration en estrogènes de l'échantillon. Celle-ci est quantifiée par spectroscopie UV-visible à 405 nm grâce à l'ajout de para-nitrophénylphosphate qui produit un chromophore, le para-nitrophénolate, en présence de phytase. La Figure II.14 présente le principe de ce test.

Les expérimentations ont été réalisées en plaques 96 puits. Chaque plaque comprend deux gammes de 7 étalons ainsi qu'un blanc aux extrémités et les mesures de chaque échantillon sont réalisées en triplicats. La gamme d'étalonnage se situe de 1 à 80 ng/L soit $3,67 \times 10^{-3}$ à 0,29 nM. Pour cette étude, les irradiations ont été effectuées sur des solutions d'estrogènes et de précurseurs de radicaux à 0,5 μ M et 0,1 mM respectivement. Les échantillons ont été

dilués par 4000 pour que les valeurs d'activité estrogénique soient comprises dans l'étalonnage.

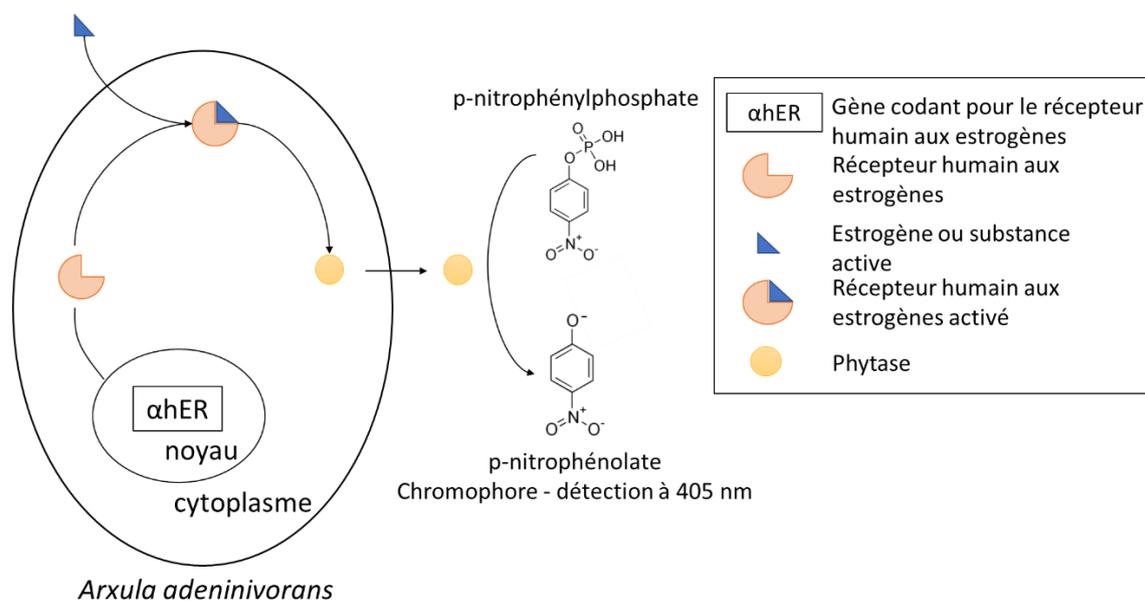


Figure II.14 : Principe du test A-YES® développé par la société New-diagnostics (d'après Routledge et Sumpter (1996)).

6.2. Test SOS chromotest

Le test SOS chromotest est un test de génotoxicité développé en 1994 par Quillardet et Hofnung. Bien qu'il existe de nombreuses méthodes pour évaluer la génotoxicité d'une espèce, le test SOS chromotest a été choisi pour sa simplicité et sa sensibilité. Il permet d'évaluer quantitativement et potentiellement qualitativement les dommages causés à l'acide désoxyribonucléique (ADN) d'une cellule par un agent génotoxique. Une souche génétiquement modifiée de la bactérie *Escherichia coli* (PQ37) est utilisée comme cellule modèle lors de ce test. En effet, cette bactérie représente un modèle simplifié de cellules d'organismes supérieurs, le matériel génétique étant de même nature chez cette bactérie que chez tous les êtres vivants.

Les lésions de l'ADN peuvent être réversibles ou compensables. La structure de la cellule est alors restaurée et il n'y a pas d'impact sur l'organisme. En revanche, elles peuvent aussi être létales pour la cellule, provoquant la mort de l'organisme si un grand nombre de cellules est touché, ou encore mutagènes, dans le cas où des changements de séquence ou mutations ont lieu dans le message génétique. Ces lésions mutagènes peuvent avoir des conséquences graves même si elles touchent un faible nombre de cellules. Un système enzymatique complexe permet de détecter les lésions mutagènes pour les traiter : c'est le système SOS dont l'activité dépend du nombre de lésions de l'ADN mais aussi de leur nature chimique.

Le test SOS chromotest permet de quantifier la génotoxicité d'un échantillon via l'activité du système SOS qu'il engendre. L'unité de mesure est le « SOS Induction Factor ». Cette quantification repose sur le suivi de l'enzyme β -galactosidase qui est produite lors de

l'expression du gène codant pour la protéine SfiA qui est l'une des protéines du système enzymatique. L'enzyme est quantifiée en présence d'ortho-nitrophénylgalactoside grâce à la production d'un composé jaune dont la concentration est mesurée par spectrophotométrie. La phosphatase alcaline, une enzyme dont l'activité n'est pas affectée par les agents génotoxiques, est utilisée comme témoin de la synthèse protéique et de la survie cellulaire (Quillardet et Hofnung, 1994). Le principe du test SOS chromotest est décrit Figure II.15.

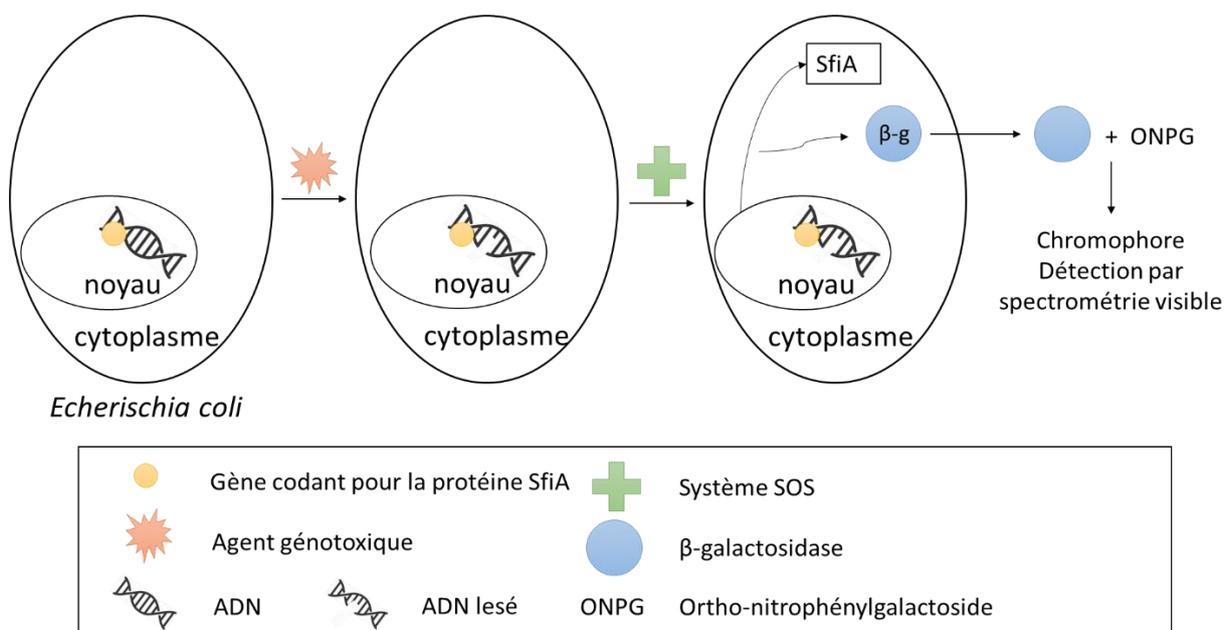


Figure II.15 : Principe du test SOS chromotest.

6.3. Test des comètes

Le test des comètes a pour objectif d'évaluer la génotoxicité d'un milieu en mesurant le taux d'ADN endommagé sur une cellule contaminée. C'est un test *in vitro* réalisé habituellement sur des cellules de mammifère en conditions alcalines (pH > 13) mis en place selon le test n°489 de la ligne directrice de l'OCDE pour les essais de produits chimiques. Il consiste en la mise en évidence de cassures de brins d'ADN liées à la génotoxicité de l'échantillon.

Les cellules utilisées sont le plus souvent des cellules de foie, l'organe le plus actif concernant le métabolisme des substances chimiques, ou des cellules d'estomac, le premier organe en contact avec les substances chimiques en cas d'exposition orale. Dans un premier temps, les cellules sont exposées à l'échantillon dont on souhaite évaluer la génotoxicité pendant une durée déterminée. Elles sont ensuite déposées sur un gel d'agarose puis lysées sous l'action d'un détergent et de sels à forte concentration. Les membranes cellulaires et nucléaires sont alors digérées et les fragments d'ADN libérés. Ceux-ci sont soumis à une électrophorèse à pH élevé durant laquelle les fragments d'ADN migrent selon leur taille : plus l'ADN contenu dans le noyau a été endommagé, plus la structure de ce dernier va ressembler à une comète comprenant une « queue » et une « tête » (voir Figure II.16). Ainsi, plus la « queue » observée est importante, plus l'échantillon testé est génotoxique. Les noyaux sont colorés à l'aide de

colorants fluorescents appropriés et peuvent être observés par microscopie à fluorescence (Test N°489, OCDE, 2016).

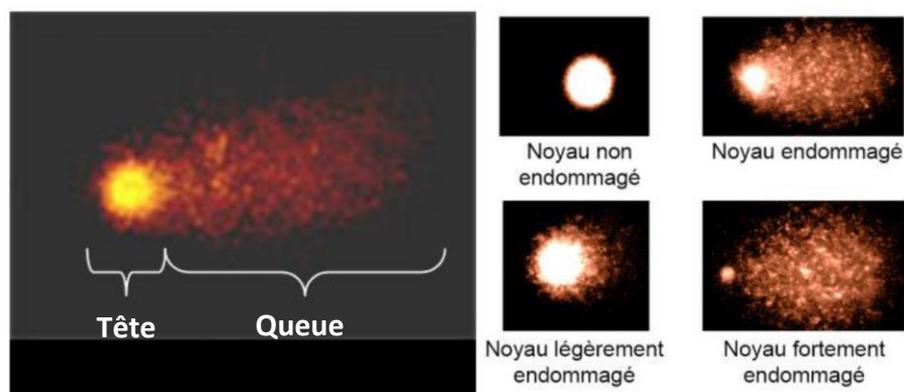


Figure II.16 : Structures obtenues lors du test des comètes (Lemière, 2004).

Le test des comètes, sous-traité à la société Toxem, a été réalisé sur des cellules RTgill-W1 de truite arc-en-ciel afin d'évaluer la génotoxicité des échantillons sur des cellules d'une espèce animale qui pourrait être en contact dans son milieu naturel avec des micropolluants provenant d'effluents de STEU après leur rejet.

6.4. Test de cytotoxicité

Le test de cytotoxicité pratiqué par la société Toxem est adapté des lignes directrices de l'OCDE n°249 : « essai de toxicité aiguë sur lignée cellulaire de poisson – essai sur lignée cellulaire RTgill-W1 ». C'est un test *in vitro* qui consiste à déterminer la viabilité des cellules après leur exposition à différentes concentrations d'échantillon pendant 24 heures. Cette détermination se fait par ajout de trois indicateurs de viabilité fluorescents : la résazurine, le 5-CFDA, AM (diacétate de 5-carboxyfluorescéine, ester acétoxyméthyle) et le rouge neutre, qui permettent respectivement de mesurer l'activité métabolique, l'intégrité de la membrane cellulaire et l'intégrité de la membrane lysosomale (le lysosome étant une vésicule située dans le cytoplasme des cellules permettant la digestion cellulaire). Le résultat est exprimé en pourcentage de viabilité cellulaire et est calculé par le rapport entre la fluorescence de l'échantillon et la fluorescence d'un échantillon témoin (Test n°249, OCDE, 2021). Le déroulement du test est illustré Figure II.17.

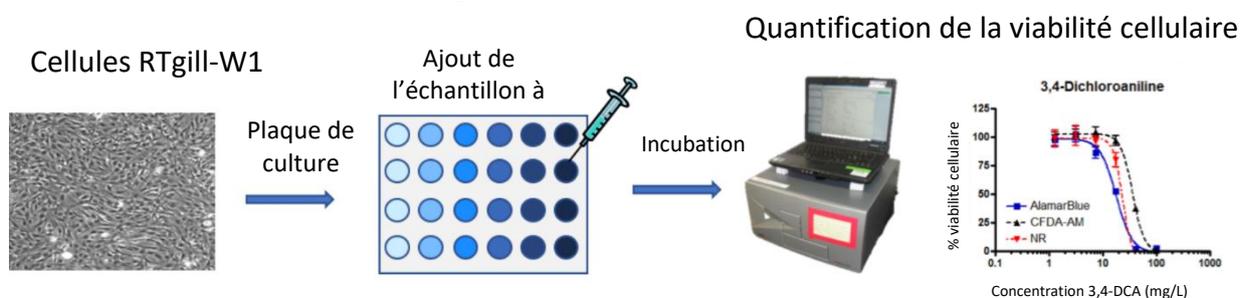


Figure II.17 : Déroulement du test de cytotoxicité aiguë sur la lignée cellulaire RTgill-W1 (www.aQuatox-solutions.ch, 2018).

Références

- Adeel, M., Song, X., Wang, Y., Francis, D., Yang, Y. (2017). Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life : A critical review. *Environment International*, 99, 107-119. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.010>
- Bonnaud, B. (2020). Développement de la DGT-organique pour l'échantillonnage intégratif passif de micropolluants organiques, dont les ionisables, dans les eaux.
- Cédat, B. (2016). Evaluation du procédé UV/H₂O₂ pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration.
- He, B., Wang, J., Liu, J. Hu, X. (2017). Eco-pharmacovigilance of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Necessity and opportunities. *Chemosphere*, 181, 178-189. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.084>
- Huang, W., Bianco, A., Brigante, M., Mailhot, G. (2018). UVA-UVB activation of hydrogen peroxide and persulfate for advanced oxidation processes: Efficiency, mechanism and effect of various water constituents. *Journal of Hazardous Materials*, 347, 279-287. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.006>
- Ilyas, H., van Hullebusch, E. D. (2020). A review on the occurrence, fate and removal of steroidal hormones during treatment with different types of constructed wetlands. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103793. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103793>
- Janex-Habibi, M.-L., Huyard, A., Esperanza, M., Bruchet, A. (2009). Reduction of endocrine disruptor emissions in the environment: The benefit of wastewater treatment. *Water Research*, 12.
- Jobling, S., Nolan, M., Tyler, C. R., Brighty, G., Sumpter, J. P. (1998). Widespread Sexual Disruption in Wild Fish. *American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/es9710870>
- Kidd, K. A., Blanchfield, P. J., Mills, K. H., Palace, V. P., Evans, R. E., Lazorchak, J. M., Flick, R. W. (2007). Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(21), 8897-8901. <https://doi.org/10.1073/pnas.0609568104>
- Lemière, S. (2004). *Intérêt du test des Comètes pour l'évaluation de la génotoxicité environnementale*. 284.
- 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*, 473-474, 619-641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Miller, W. L., Kester, D. R. (1988). Hydrogen peroxide measurement in seawater by (p-hydroxyphenyl)acetic acid dimerization. *Analytical Chemistry*, 60(24), 2711-2715. <https://doi.org/10.1021/ac00175a014>

- Morin, N., Camilleri, J., Cren-Olivé, C., Coquery, M., Miège, C. (2013). Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using “pharmaceutical” POCIS. *Talanta*, 109, 61-73. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.01.058>
- OCDE (2016), Test No. 489. In Vivo Mammalian Alkaline Comet Assay, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals.
- OCDE (2021), Test No. 249. Validation report for the Test Guideline 249 on Fish cell line acute toxicity—The RTgill-W1 cell line.
- Parolini, M. (2020). Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review. *Science of The Total Environment*, 740, 140043. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140043>
- Pinasseau, L. (2020). Développement et déploiement d'échantillonnage passif pour l'analyse par spectrométrie de masse de polluants organiques émergents dans les systèmes aquatiques souterrains.
- Quillardet, P., Hofnung, M. (1994). Le SOS chromotest: Des cellules bactériennes pour détecter et caractériser produits et radiations génotoxiques. *Radioprotection*, 29(4), 539-556. <https://doi.org/10.1051/radiopro/1994005>
- Routledge, E. J., Sumpter, J. P. (1996). Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(3), 241-248. <https://doi.org/10.1002/etc.5620150303>
- Schilirò, T., Pignata, C., Rovere, R., Fea, E., & Gilli, G. (2009). The endocrine disrupting activity of surface waters and of wastewater treatment plant effluents in relation to chlorination. *Chemosphere*, 75(3), 335-340. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.028>
- SDAGE 2022-2027. (2022). *Bassin Rhône-Méditerranée*

CHAPITRE III

IMPACT DES UVA ET UVB ET COMPARAISON ENTRE H_2O_2 ET $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ POUR L'ÉLIMINATION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES

Préambule

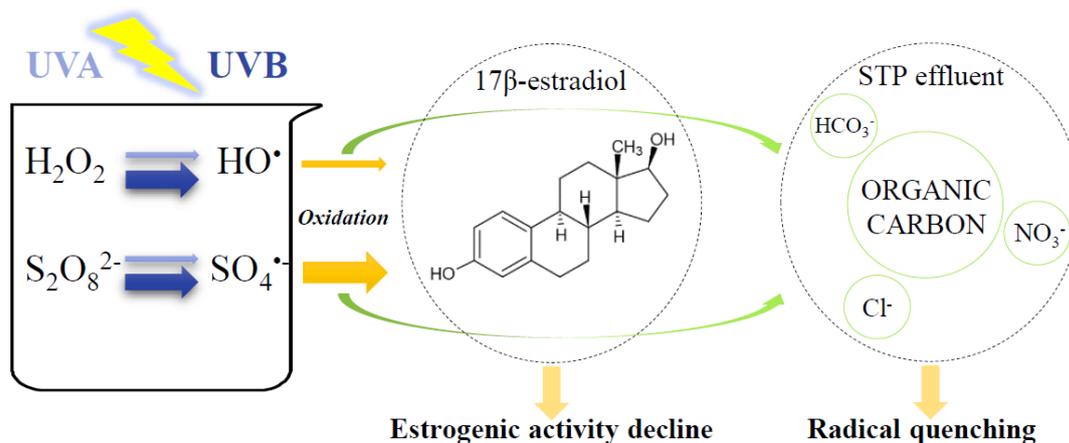
Ce chapitre porte sur l'évaluation des UVA et des UVB pour la photo-activation de H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ainsi que sur la comparaison de ces deux précurseurs de radicaux dans le but d'éliminer les micropolluants organiques en sortie de petites et moyennes STEU. L'objectif est d'étudier leur efficacité et leur viabilité en tant qu'alternatives aux lampes UVC à vapeur de mercure qui sont habituellement utilisées pour les POA photo-activés et qui représentent l'un des coûts principaux du procédé. Trois estrogènes fréquemment détectés dans les STEU sont étudiés comme polluants modèles dans ce chapitre. Ce sont l'estrone (E1), le 17β -estradiol (E2) et le 17α -éthynylestradiol (EE2). Ce chapitre se divise en deux parties présentées sous forme d'article.

Dans un premier article, les capacités des UVA et des UVB pour l'activation de H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont étudiées à l'échelle du laboratoire (100 mL) en conditions contrôlées. Le suivi de la cinétique de dégradation de E2 permet d'abord de comparer les quatre procédés et d'évaluer l'influence de la concentration en précurseur de radicaux. Les cinétiques de photolyse de E2 et des précurseurs sont mesurées sous les deux types de rayonnements et permettent de comparer et discuter des résultats. Ensuite, l'impact de la matrice d'un effluent de STEU (matière organique, anions inorganiques) sur les cinétiques de dégradation des composés organiques est évalué sur le mélange de trois estrogènes. Les constantes de second ordre de réaction entre les estrogènes et les radicaux hydroxyles et sulfates et entre la matière organique et ces radicaux sont déterminées. Enfin, le suivi de l'activité estrogénique au cours de la dégradation des composés cibles a été effectué dans le but de s'assurer de l'efficacité des procédés d'un point de vue écotoxicologique.

L'objectif du deuxième article est de comparer l'efficacité des rayonnements UVA (pouvant être produits par des sources peu ou non-énergivores) aux rayonnements UVC pour l'activation de H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et d'évaluer leur viabilité pour la mise en œuvre de procédés de traitement en sortie d'une petite ou moyenne STEU. Cette étude est menée en pilote de laboratoire à échelle intermédiaire (20 L), permettant de travailler à une hydraulique proche des conditions réelles et également d'évaluer les doses UV nécessaires à chaque procédé. Dans un premier temps, la dégradation du mélange d'estrogènes est suivie dans une matrice simple, puis les procédés UVA/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, UVC/ H_2O_2 et UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont mis en œuvre dans un effluent de STEU contenant les estrogènes afin de comparer leur efficacité dans des conditions proches de la réalité. Enfin, les performances de ces trois procédés sont évaluées sur un mélange d'anti-inflammatoires non-stéroïdiens et les cinétiques de dégradation sont comparées à celles des estrogènes.

Partie 1

Research paper 1: Hydrogen peroxide and persulfate activation using UVA-UVB radiation: degradation of estrogenic compounds and application in wastewater treatment plant waters



Journal: Journal of Hazardous Materials (Vol. 405)

Date of acceptance: 24th November, 2020

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124693>

1. Introduction

Whilst estrogens are known to be hydrophobic and have significantly high partition coefficients ($\log K_{ow} = 4$) (Pal et al., 2010), their presence in surface waters and river sediments has been widely reported around the world (Anderson et al., 2012; Praveena et al., 2016; Valdés et al., 2015; Zuo et al., 2013). The most commonly detected estrogens are estrone (E1) and 17 β -estradiol (E2), which are naturally excreted by humans and animals, as well as 17 α -ethinylestradiol (EE2), a synthetic hormone used in contraceptive pills. It has been reported that these three hormones are the main estrogenic compounds found in domestic sewage treatment plant (WWTP) effluents (Amin et al., 2018; Desbrow et al., 1998; Huang et al., 2014). Laurenson et al. (2014) reported that one human being excretes on average 19.00 μg of E1, 7.70 μg of E2 and 0.41 μg of EE2 per day. As a consequence, these hormones tend to reach concentrations up to tens of ng L^{-1} in domestic WWTP effluents, particularly in urban areas where their impact is significant. The current treatment processes are not sufficient to provide appropriate degradation rates. Therefore, WWTP effluents that are released into the environment are likely to contain E1, E2 and EE2 at concentrations up to several ng L^{-1} (Amin et al., 2018; Desbrow et al., 1998; Huang et al., 2014).

When entering the human or animal body via external sources, these hormones are considered as endocrine disrupting chemicals because their biological activity can interfere with natural hormone activities. It has been reported that these estrogens have a negative impact on river wildlife, particularly downstream from WWTPs. Purdom et al. (1994) have highlighted that the exposure of rainbow trout to EE2 concentrations of approximately 1 ng L^{-1} resulted in an abnormal production of vitellogenin, a protein normally synthesized only during female gestation. A study carried out on several British rivers has shown that surface water estrogens can cause varying degrees of feminisation in male fish populations (Jobling et al., 1998). These observations were also reported by Kidd et al. (2007) in an *in situ* study in Canada on fathead minnow. They observed that concentrations around 5 ng L^{-1} of EE2 impacted the gonadal development of males. Each of these reported effects have led to a disruption in reproduction, and ultimately a decline in the population of wild species within impacted areas. To avoid the contamination of surface waters by estrogens, the efficacy of various quaternary treatments on domestic WWTPs is under investigation. There are two categories of treatment: physical and chemical. Physical treatments include the adsorption of micropollutants on activated carbon and membrane processes (microfiltration, nanofiltration, ultrafiltration or reverse osmosis) whereas chemical treatments include advanced oxidation processes (AOPs) such as ozonation and UV based processes (Bui et al., 2016). The former processes are costly and require specialist treatment facilities. This is a barrier to their use on small and medium domestic WWTP effluents (< 10 000 inhabitant equivalent). In order to remove estrogen from these effluents, chemical treatments are necessary.

Cédat et al. (2016) have highlighted the efficiency of a UVC/H₂O₂ process to remove the estrogenic activity of estrogen spiked water samples. Numerous recent studies have also shown the ability of sulfate radicals (SO₄^{•-}), generated through the photo-activation of persulfate under UVA or UVC radiation, to degrade micropollutants in wastewater (Al Hakim

et al., 2020; Li et al., 2017; Olmez-Hanci et al., 2015; Palharim et al., 2020), including estrogens (Angkaew et al., 2019). In the majority of cases, the photo-activation in AOPs is carried out with UVC radiation (254 nm). However, they have several disadvantages compared to UVA and UVB radiations: UVC lamps are more expensive and can be hazardous to manipulate. The use of UVA or UVB radiations also aims at more sustainable processes. They are less energy-consuming and could even be replaced by solar light for real-scale application. Lamps are nevertheless easier to use and to control for research purposes than solar light.

In this work we investigated the ability of UVA and UVB activation of H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ processes to degrade three commonly found hormones in wastewaters: 17β -estradiol, estrone and 17α -ethinylestradiol. Preliminary degradation studies were carried out on 17β -estradiol in milli-Q water and few parameters such as oxidant dosage were investigated. Subsequent studies were conducted to establish the efficacy of the technique on WWTP effluent spiked with the three estrogens. Moreover, estrogenic activity assays were performed during degradation process to follow the harmfulness evolution during irradiation.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

17 β -estradiol (E2), estrone (E1) and 17 α -ethinylestradiol (EE2) were purchased from Sigma-Aldrich, as well as hydrogen peroxide (H₂O₂) (30% in water) and sodium persulfate (Na₂S₂O₈). Acetonitrile was supplied by Carlo Erba Reagents. Ultrapure water was obtained from a milli-Q system. Wastewaters were collected at the outlet of the treatment from the “3 rivières” urban WWTP, Clermont-Ferrand, France in September (WWTPW1) and December (WWTPW2) 2019. This WWTP is equipped with a conventional activated sludge process. WWTP waters were filtered on a paper filter followed by a filtration on a CHROMAFIL® Xtra RC-45/25 syringe filter from Macherey-Nagel. Main physico-chemical parameters after filtration are reported in Table SM1.

2.2. Irradiation experiments

UVA and UVB irradiations were carried out in a 150 mL Pyrex reactor, magnetically stirred and kept at room temperature (20°C) by a cooling system. The reactor was placed in a home-made rectangular box equipped on the top with four polychromatic fluorescence tubes (UVA F15W/350BL, Sylvania Blacklight, Germany, or UVB G15T8E, Sanyo Denki, Japan). The UVA ($\lambda_{\max} = 352$ nm) and UVB ($\lambda_{\max} = 308$ nm) lamp emission spectra were measured on top of the reactor using an optical fibre and a charge-coupled device spectrophotometer (Ocean Optics USD 2000 + UV-vis), calibrated using a DH-2000-CAL Deuterium Tungsten Halogen reference lamp (Figure SM1). UV-visible spectra of the estrogens, oxidants and WWTPW2 were carried out with a Cary 300 scan UV-visible spectrophotometer and reported in Figures SM2, SM3 and SM4. H₂O₂ concentration was followed using p-hydroxyphenylacetic acid (HPAA, purity > 98%) and horseradish peroxidase (POD), according to the spectrofluorimetric quantification method (Miller & Kester, 1988) with a Varian Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer setting excitation wavelengths at 320 nm and emission maximum at 408 nm. The formation of the dimer of HPAA was correlated with the concentration of H₂O₂ using standard solutions. Estrogen stock solutions (1 mM) were prepared in acetonitrile and stored in the dark at 4°C. Solutions of 100 mL containing 5 μ M of estrogens and different oxidant precursor concentrations (from 0 to 5 mM) were irradiated under polychromatic wavelengths (UVA or UVB). Such concentration of estrogens do not require the use of pre-concentration techniques before HPLC analysis which avoids a source of errors while using relatively low concentration. 1 mL of solution was withdrawn at fixed interval times for HPLC quantification of estrogen concentrations. However, small volume variations did not impact the irradiation efficacy.

2.3. Sample analysis and data processing

Estrogen concentrations were followed using a Waters Acquity Ultra High Performance Liquid Chromatography (UPLC) system equipped with a BEH C18 column (100 \times 2.1 mm, 1.7 μ m), coupled to a diode array detector (200-400 nm) and a fluorescence detector ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 305$ nm). Elution flow rate was 0.6 mL min⁻¹ and eluents were a mixture of milli-Q water

and acetonitrile. A gradient raising the acetonitrile percentage from 30% to 70% in 4 minutes and then 1 min constant at 70% was used. Injection volume was 6 μL and column temperature was fixed at 40°C.

Concentration of estrogen during irradiation was fitted by the following first order equation:

$C_t/C_0 = \exp(-k't)$ where C_0 and C_t are respectively the initial concentration and the concentration at time t and k' is the pseudo-first order rate constant.

The error bars associated to the rate data represent 3σ , derived from the scattering of the experimental data around the fit curves (intra-series variability).

2.4. Laser flash photolysis

A time resolved spectroscopy was used to determine the second order rate constant of hydroxyl and sulfate radicals with E1, E2 and EE2 but also with the organic and inorganic carbon of the WWTP effluents. The second order rate constants allowed to estimate the radical selectivity between the various species in solution.

All experiments were carried out using the fourth harmonic ($\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$) of a Quanta Ray GCR 130-01 Nd:YAG laser system instrument and an energy of $\sim 45 \text{ mJ/pulse}$. The experimental setup has been described before (Wu et al., 2015). Briefly, for hydroxyl radical reactivity, a competition kinetic method using thiocyanate anion was used and reactivity was determined following the absorption at 450 nm of $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ transient (Huang et al., 2018). For sulfate radical, the decay (k' , s^{-1}) of $\text{SO}_4^{\bullet-}$ signal at 370 nm was plotted as a function of quencher concentration (i.e. estrogen or carbon from WWTPW) concentration. The slope of the linear correlation gives the value of the second order rate constant (k'' , $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$).

2.5. Estrogenic activity removal

The Arxula Yeast Estrogen Screen assay (A-YES) ready-to-use test kit was provided by New-diagnostics (Germany). This assay allows to quantify the estrogenic activity caused by estrogen-active substances in aqueous samples. The results are obtained in E2 equivalent concentration. It includes the use of genetically modified *Arxula adenivorans* yeast cells which contain the gene for human estrogenic receptor. The estrogenic activity of the aqueous solution is correlated to the chromogenic activity of the final solution (Hettwer et al., 2018). The assays were carried out in 96-well plates. The calibration standards were analysed in duplicates, in the range of 1 to 80 ng L^{-1} , along with two blanks. The samples were diluted to fit in the studied range and analysed in triplicates.

3. Results and discussion

3.1. Effects of H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ under UVA and UVB radiations on the degradation of E2

In Figure 1, E2 degradations were followed under UVA and UVB radiations in the presence of different H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ concentrations (from 0 to 5 mM). Despite no photolysis was observed under UVA only, about 15% degradation of E2 was observed after 4 hours under UVB. In all the systems, E2 undergoes faster disappearance in the presence of H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. This trend was attributed to the photoactivation of both radical precursors (reactions R1 and R2) leading to the generation of highly oxidative species such as hydroxyl (HO^\bullet) and sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) radicals in solution. Faster degradation of E2 in the presence of UVB compared to the UVA lamp was predicted considering higher absorption of both oxidant precursors at shorter irradiation wavelengths (Figure SM3).

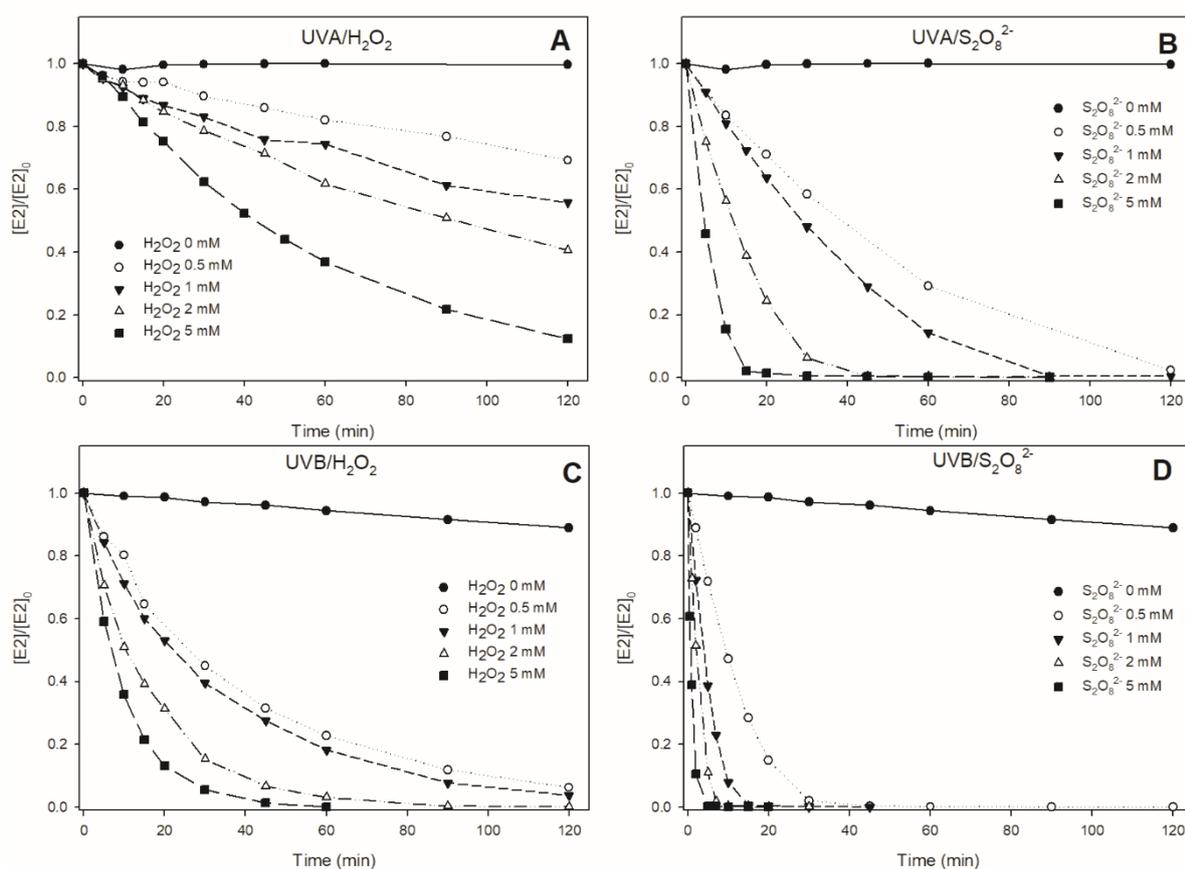


Figure 1 : Effect of the oxidant precursor concentration (from 0 to 5 mM) on the degradation of E2 (5 μM) in milli-Q water at pH 6 under various conditions: UVA/ H_2O_2 (A), UVA/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (B), UVB/ H_2O_2 (C) and UVB/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (D).

As clearly depicted on Figure 1, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ allows for faster degradation than H_2O_2 under both UVA and UVB radiation. Degradation of E2 up to 99% was achieved after 45 min under UVB and

5 mM H_2O_2 and after 5 min under UVB and 5 mM $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. In fact, E2 degradation can be attributed to the higher photolysis yield of radicals in the $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system compared to H_2O_2 . The photolysis yield of oxidant precursors under the polychromatic UVA and UVB lights were determined by following their degradations in solutions containing respectively H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ as the only species. 1 mL of methanol (hydroxyl and sulfate radical quencher) was added to the solutions (100 mL) to prevent self-quenching between the radicals and the oxidant precursors (i.e. radical reactivity) and ensure photolysis as the only degradation path. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ photolysis constants ($k'_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$) were determined to be $1.93 \pm 0.09 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ under UVA radiation and $2.72 \pm 0.13 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ under UVB radiation while for H_2O_2 lower constants ($k'_{\text{H}_2\text{O}_2}$) of $1.48 \pm 0.07 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ under UVA radiation and $6.08 \pm 0.33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ under UVB radiation were measured.

In Figure 2, the correlation between E2 pseudo-first order rate constant and oxidant precursor concentrations is presented. An increase in E2 degradation was observed when the concentration of radical precursors (H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) increases. However, no linear correlation can be established in the different system. This effect is mainly observed on the H_2O_2 systems. It can be explained considering the competition undergone by the photogenerated radical HO^\bullet between E2 and H_2O_2 (R3 and R4). Hydrogen peroxide plays a role of hydroxyl radical scavenger, enhanced at high concentrations (Table SM2). Considering the H_2O_2 initial concentration and the second order rate constants between HO^\bullet and E2 (Table 1) ($k''_{\text{HO}^\bullet, \text{E2}} = 2.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and between HO^\bullet and H_2O_2 ($k''_{\text{HO}^\bullet, \text{H}_2\text{O}_2} = 2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Buxton et al., 1988), we can estimate that in the presence of H_2O_2 at 5 mM, about 48% of the hydroxyl radicals react through reaction R3 leading to the strong decrease of reactivity towards E2 and the formation of less reactive species i.e. $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ ($\text{pKa} = 4.88$).

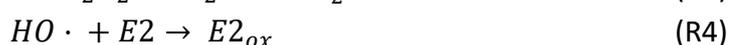
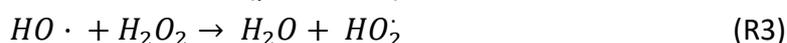


Table 1 : Second order rate constant of HO^\bullet and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ with estrogens or WWTPW2 carbon, at neutral pH. Data are in $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for estrogens and in $\text{M}_\text{C}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for WWTPW2. TOC constants were determined after acidification of WWTPW2 to pH 4 to remove the inorganic carbon.

	E2	EE2	E1	WWTPW2 TC	WWTPW2 TOC
k''_{HO^\bullet}	$2.91 \pm 0.09 \times 10^{10}$	$1.81 \pm 0.02 \times 10^{10}$	$2.85 \pm 0.03 \times 10^{10}$	$2.8 \pm 0.1 \times 10^8$	$2.5 \pm 0.1 \times 10^8$
$k''_{\text{SO}_4^{\bullet-}}$	$2.66 \pm 0.03 \times 10^9$	$1.84 \pm 0.02 \times 10^9$	$4.11 \pm 0.04 \times 10^9$	$2.4 \pm 0.1 \times 10^8$	$2.2 \pm 0.2 \times 10^8$

On the contrary, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ scavenging effect is minor due to the lower reactivity constant between $\text{SO}_4^{\bullet-}$ and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($k''_{\text{SO}_4^{\bullet-}, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = 6.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (McElroy & Waygood, 1990) whereas $k''_{\text{SO}_4^{\bullet-}, \text{E2}} = 2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. In the presence of 5 mM of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, the quenching of the photogenerated sulfate radical can be estimated to only 18%. The calculations for all oxidant

precursor concentrations and competition reactivity are presented in the Supplementary material section.

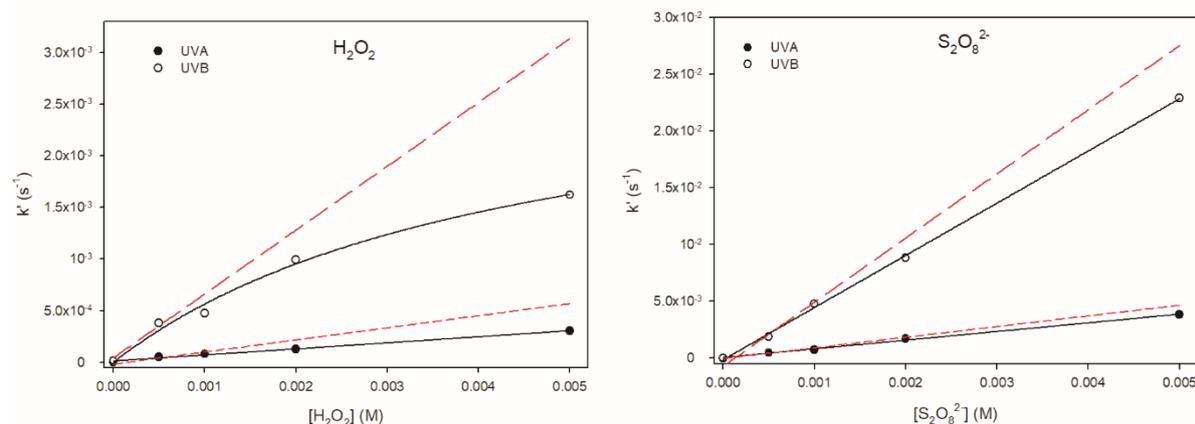


Figure 2 : E2 pseudo-first order rate constants (s^{-1}) depending on the oxidant precursor concentrations at pH 6: H_2O_2 (A) and $S_2O_8^{2-}$ (B), under UVA and UVB radiations. Dashed red lines estimate the curves without the oxidant precursors scavenging effects.

3.2. Effect of WWTP effluent on the degradation of E2 in the different systems

In this work, two WWTP effluents sampled at different times of the year were characterised. Similar E2 degradation rates were obtained when spiked into WWTPW1 and WWTPW2. WWTPW2 will be considered for the rest of this study. In Table 2, E2 pseudo-first order degradation rate constants in WWTP effluent (WWTPW2) are compared to the results obtained in milli-Q water. E2 removal inhibition was about $90 \pm 3\%$ in WWTPW using 2 mM of H_2O_2 or $S_2O_8^{2-}$ under both UVA or UVB. Such effect can be attributed to the presence of naturally occurring scavengers in WWTPW able to react with the photogenerated radicals. Chloride (Cl^-), bicarbonates (HCO_3^-) and occasionally nitrate (NO_3^-) ions are known as possible interfering species during radical based degradation processes (Tao et al., 2020; Zhang et al., 2018). The inhibition effect on E2 degradation was tested for each individual ion to their concentration measured in WWTPW2 (Table SM1) and no significant impact was observed (Figure SM5). Only in the presence of chloride ions a slight inhibition ($< 5\%$) of E2 degradation can be observed and attributed to the formation of less oxidant species such as dichloride radical ions ($Cl_2^{\bullet-}$) (Armstrong et al., 2015).

The composition of the organic matter in WWTPW2 has not been determined. Several studies highlighted that effluent compositions have a large variation range, depending on the influent characteristics but also on the type of treatment process upstream (Imai et al., 2002; Ma et al., 2001; Yu et al., 2012; Zhang et al., 2009). In this work, the organic matter reactivity has been standardised on the organic carbon reactivity.

Considering that the second order rate constants of organic carbon with hydroxyl and sulfate radicals are $k''_{HO^{\bullet},TOC} = 2.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k''_{SO_4^{\bullet-},TOC} = 2.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectively (Table 1), we can estimate that about 82% and 74% of HO^{\bullet} and $SO_4^{\bullet-}$ are scavenged by organic matter of WWTPW2 in the H_2O_2 and $S_2O_8^{2-}$ systems respectively. The inhibition effect is not far from the experimental value reported in Table 2 and shows that the organic matter is

mainly responsible for slowing down E2 degradation in WWTPW2. In their study on the degradation of bisphenol A, Olmez-Hanci et al. (2015) have also determined that the natural organic matter from raw freshwaters was the main HO[•] and SO₄^{•-} scavengers, and Ghauch et al. (2017) reported that inorganic anions had a minor implication in the degradation inhibition. However, Ma et al. (2018) observed that carbonates were also significant scavengers, whereas the scavenging effect of chloride ions depended on the studied pollutants and their concentration.

Table 2 : E2 pseudo-first order degradation rate constants in milli-Q water or WWTPW2 in the presence of H₂O₂ or S₂O₈²⁻ (2 mM) under UVA/UVB radiations at neutral pH.

	UVA/H ₂ O ₂	UVA/S ₂ O ₈ ²⁻	UVB/H ₂ O ₂	UVB/S ₂ O ₈ ²⁻
<i>k'</i> (s ⁻¹) in milliQ water	1.3 × 10 ⁻⁴	1.7 × 10 ⁻³	9.9 × 10 ⁻⁴	8.8 × 10 ⁻³
<i>k'</i> (s ⁻¹) in WWTPW2 effluent	1.4 × 10 ⁻⁵	1.2 × 10 ⁻⁴	1.2 × 10 ⁻⁴	1.1 × 10 ⁻³
Inhibition (%)	89	93	88	87

3.3. Comparison between E1, E2 and EE2 degradation under UVB radiation

Figure 3 illustrates E1, E2 and EE2 degradations in a mixture (5 μM each) in milliQ water and in WWTPW2 under UVB radiation. For the same reasons as explained about E2 in section 3.1., E1 and EE2 degradations are faster when using S₂O₈²⁻ than in the presence of H₂O₂ due to the higher sulfate radical formation rate. The study was carried out with 2 mM of oxidant precursors in order to minimize the quenching effect of the oxidant precursors (see section 3.1.). It was also seen that all the degradations are inhibited in a wastewater matrix.

In all the studied systems, E1 degradation was faster than E2 and EE2 degradations, which are similar. The three hormones are subjected to photolysis and photo-induced degradation with oxidant S₂O₈²⁻ or H₂O₂. As seen in Table 1, second order reaction rate constants between each hormone and HO[•] or SO₄^{•-} have the same order of magnitude. Therefore, E1 faster degradation is explained by its faster photolysis. In milli-Q water only, Figure 4 shows that E1 reached 95% degradation after 4 hours under UVB radiation while E2 and EE2 degradations were around 15%.

This phenomenon also advantaged E1 degradation in WWTP effluent. As seen on Figure 3, its degradation was less inhibited than E2 and EE2 degradations by WWTP water constituents, particularly when using H₂O₂ (inhibition of 33%). Because hydrogen peroxide has a slower degradation effect compared to persulfate, photolysis is effective in larger proportion. It also allows E1 degradation to be less impacted by the inhibition effect from the WWTP effluent scavengers.

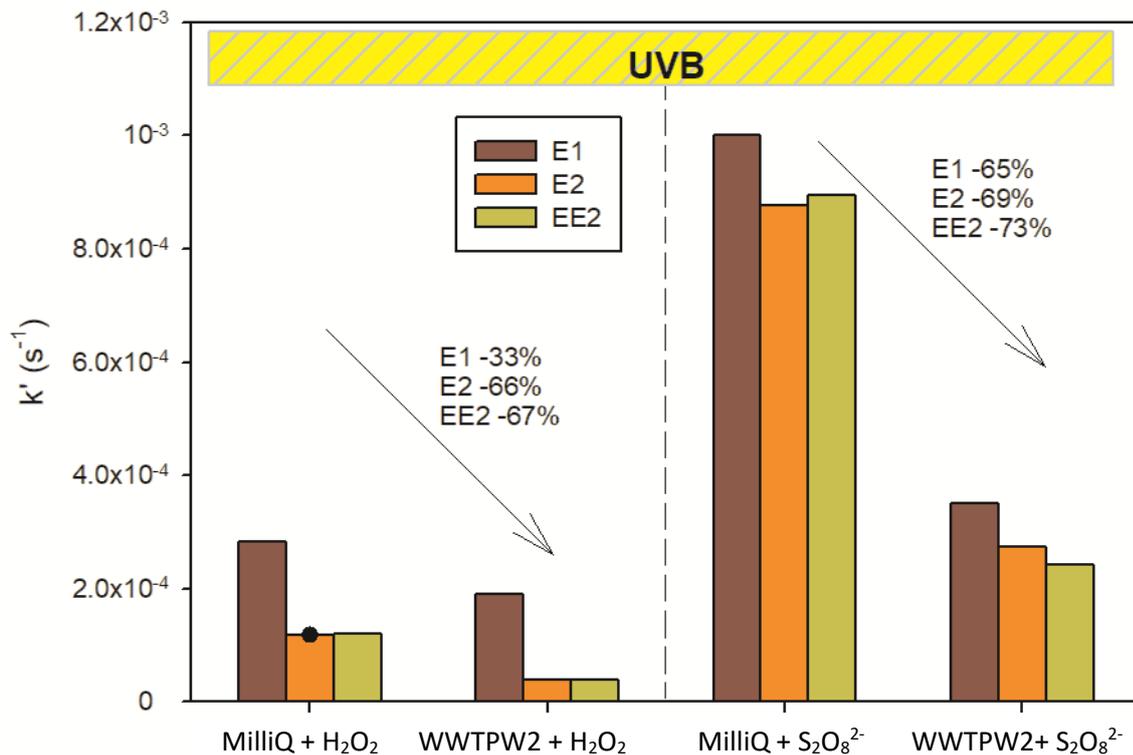


Figure 3 : E1, E2 and EE2 pseudo first-order degradation rate constants in a mixture (5 μM each) under UVB radiation. Comparison between the use of H₂O₂ and S₂O₈²⁻ (2 mM) as an oxidant precursor and milli-Q water (pH 6) and WWTP wastewater (pH 8) as a matrix. Inhibition percentages between milli-Q water and WWTPW2 are mentioned.

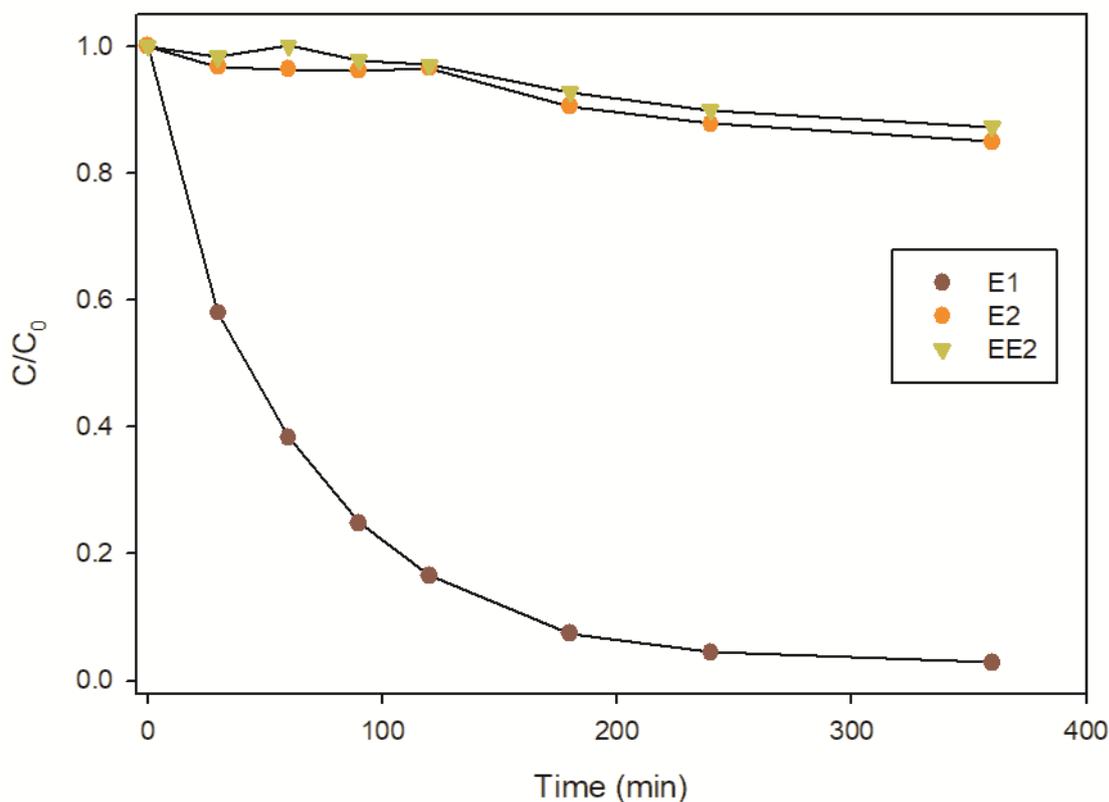


Figure 4 : E1, E2 and EE2 photolysis under UVB radiation in milli-Q water (pH 6.5).

3.4. Estrogenic activity removal and effect of hormone mixture under UVB radiation

The aim of the YES assay was to ensure that the estrogen degradations go along with a decline in the estrogenic activity of the sample, responsible for its ecotoxicity. The estrogenic activity of a sample was expressed in E2 equivalent concentration. The degradation of a mixture of the three hormones (0.5 μM each) in milli-Q water under UVB radiation and oxidant precursors (0.1 mM) was investigated. Concentrations of hormones were lower than that in previous experiments in order to get closer to environmental concentrations. However, the ratio estrogen/oxidant precursor was similar to keep consistency. The estrogenic activity of the mixture is reported in Figure 5 and compared to the degradation of each estrogen during UVB radiation. The use of both oxidant precursors shows a concordance between the decrease in E2 and EE2 concentrations and the decline in estrogenic activity. E1 faster degradation seems to have a minor effect on the estrogenic activity of the solution, which is mainly governed by E2 and EE2 concentrations because of their higher estrogenic potencies. Considering that the estrogenic potency of E2 is 1, those of E1 and EE2 are respectively 0.1 and 1.2 in agreement with the literature (Murk et al., 2002). Theoretical estrogenic activity of the solution based on the estrogenic potencies of each estrogen and on their concentrations have the same order of magnitude than experimental values. Therefore, degradation products do not seem to have a significant impact on the total estrogenic activity of the solutions. This could be due to a low estrogenic activity of the by-products or to the fast disappearance of potentially high estrogenic activity compounds.

However, while more than 99.9% of the initial estrogen concentration has been degraded after 24 hours when using H_2O_2 and after 3 hours when using $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, the estrogenic activity remains around 30 nM which, representing around 3% of the initial estrogenic activity. It is unknown whether this is due to the persisting estrogenic activity potentially caused by degradation by-products, to the proximity of the result with the limit of quantification (about 15 nM), or to an experimental contamination. Nevertheless, a strong decrease of estrogenic activity (> 97%) is obtained after 24 hours of treatment using H_2O_2 and 3 hours using persulfate.

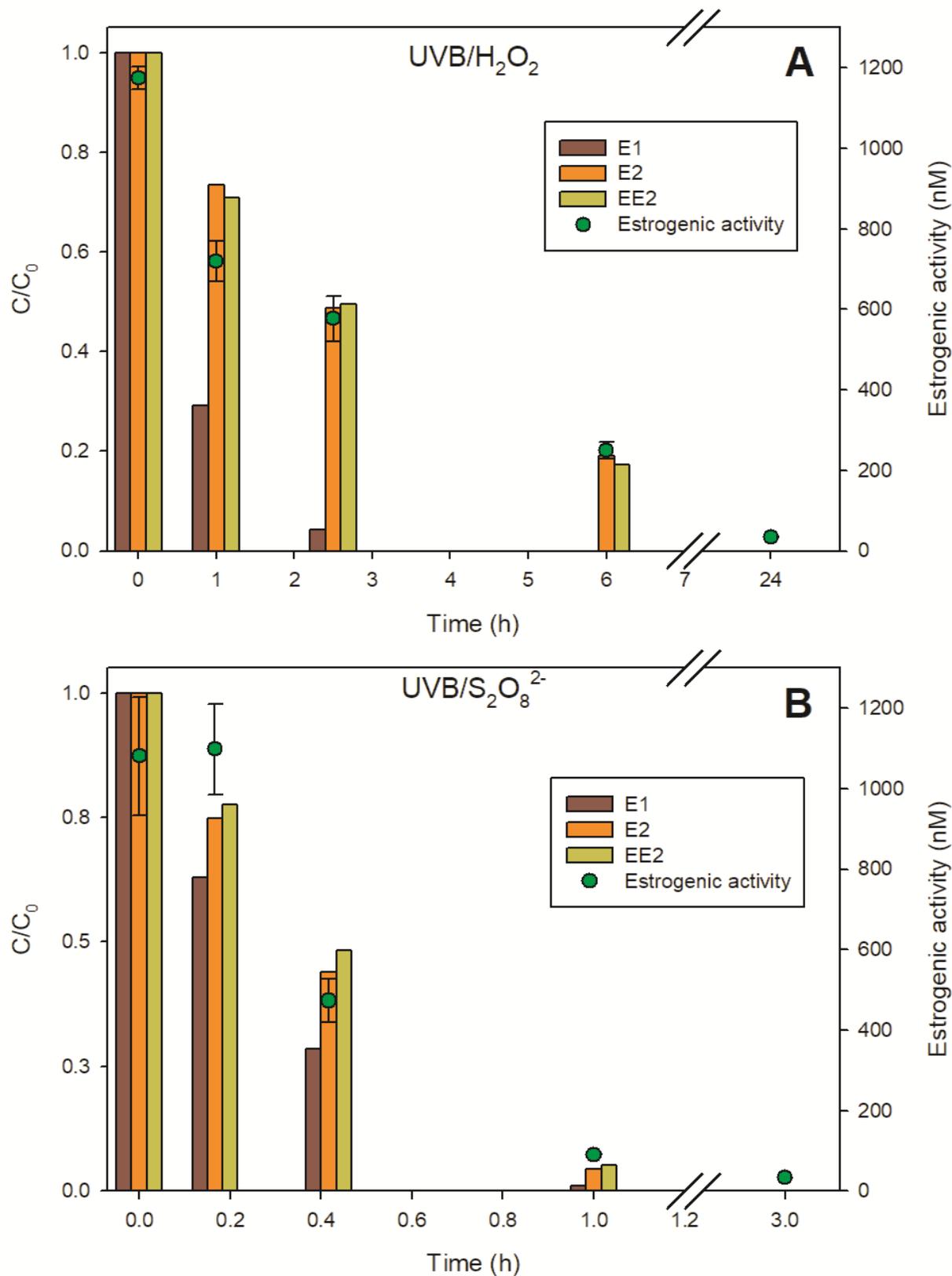


Figure 5 : Estrogenic activity assessment of a mixture of E1, E2 and EE2 (0.5 μM each) depending on UVB irradiation time. H₂O₂ 0.1 mM in A, S₂O₈²⁻ 0.1 mM in B, pH 6.

4. Conclusion

In this work, UVA and UVB photoactivation of hydrogen peroxide and persulfate were tested for the degradation of three common estrogens: E2, E1 and EE2. It was seen that UVA and UVB radiations are both efficient to generate hydroxyl and sulfate radicals, although photo-induced degradation is faster under UVB radiation. However, higher efficiency of sulfate radical formation was observed compared to the hydroxyl radicals under both wavelengths. Although an increase in the oxidant precursor concentration produced faster degradation, this phenomenon did not follow a linear trend because the radicals are quenched by the oxidant precursors, particularly with H₂O₂.

In a mixture, E2, E1 and EE2 are competing to react with the generated radicals because the different reaction constants are similar. E1 was seen to degrade faster because it undergoes higher photolysis than E2 and EE2 under UVB radiation. E2 degradation speed was slowed down by approximately 90% in a WWTP effluent. Experiments have shown that the dissolved carbon and particularly the organic carbon present in the matrix was the main quencher of the hydroxyl and sulfate radicals. The YES assay was seen to give very enriching data confirming that the studied processes allow to remove efficiently the estrogenic activity responsible for the harmfulness of the estrogens in the environment. These experiments were carried out on a lab-scale. However, further experiments on a pilot or real scale are required to fully assess the efficiency of the different processes on real wastewaters.

References

- Al Hakim, S., Jaber, S., Zein Eddine, N., Baalbaki, A., & Ghauch, A. (2020). Degradation of theophylline in a UV254/PS system: Matrix effect and application to a factory effluent. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122478. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122478>
- Amin, M. M., Bina, B., Ebrahimi, A., Yavari, Z., Mohammadi, F., & Rahimi, S. (2018). The occurrence, fate, and distribution of natural and synthetic hormones in different types of wastewater treatment plants in Iran. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(5), 1132-1139. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.09.005>
- Anderson, P. D., Johnson, A. C., Pfeiffer, D., Caldwell, D. J., Hannah, R., Mastrocco, F., Sumpter, J. P., & Williams, R. J. (2012). Endocrine disruption due to estrogens derived from humans predicted to be low in the majority of U.S. surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(6), 1407-1415. <https://doi.org/10.1002/etc.1824>
- Angkaew, A., Sakulthaew, C., Satapanajaru, T., Poapolatthep, A., & Chokejaroenrat, C. (2019). UV-activated persulfate oxidation of 17 β -estradiol : Implications for discharge water remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 102858. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102858>
- Armstrong, D. A., Huie, R. E., Koppenol, W. H., Lyman, S. V., Merényi, G., Neta, P., Ruscic, B., Stanbury, D. M., Steenken, S., & Wardman, P. (2015). Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1139-1150. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0502>
- Bui, X. T., Vo, T. P. T., Ngo, H. H., Guo, W. S., & Nguyen, T. T. (2016). Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. *Science of The Total Environment*, 563-564, 1050-1067. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.191>
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988). Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17(2), 513-886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>
- Desbrow, C., Routledge, E. J., Brighty, G. C., Sumpter, J. P., & Waldock, M. (1998). Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. *American Chemical Society*, 32(11), 1549-1558. <https://doi.org/10.1021/es9707973>
- Cédat, B., de Brauer, C., Métivier, H., Dumont, N., & Tutundjan, R. (2016). Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale. *Water Research*, 100, 357-366. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.040>
- Ghauch, A., Baalbaki, A., Amasha, M., El Asmar, R., & Tantawi, O. (2017). Contribution of persulfate in UV-254 nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water. *Chemical Engineering Journal*, 317, 1012-1025. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.133>

- Hettwer, K., Jähne, M., Frost, K., Giersberg, M., Kunze, G., Trimborn, M., Reif, M., Türk, J., Gehrmann, L., Dardenne, F., De Croock, F., Abraham, M., Schoop, A., Waniek, J. J., Bucher, T., Simon, E., Vermeirssen, E., Werner, A., Hellauer, K., Wallentis, U., Drewes, J., Dietzmann, D., Routledge, E., Beresford, N., Zietek, T., Siebler, M., Simon, A., Bielak, H., Hollert, H., Müller, Y., Harff, M., Schiwy, S., Simon, K., & Uhlig, S. (2018). Validation of Arxula Yeast Estrogen Screen assay for detection of estrogenic activity in water samples: Results of an international interlaboratory study. *Science of The Total Environment*, 621, 612-625. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.211>
- Huang, B., Li, X., Sun, W., Ren, D., Li, X., Li, X., Liu, Y., Li, Q., & Pan, X. (2014). Occurrence, removal, and fate of progestogens, androgens, estrogens, and phenols in six sewage treatment plants around Dianchi Lake in China. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(22), 12898-12908. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3236-6>
- Huang, W., Bianco, A., Brigante, M., & Mailhot, G. (2018). UVA-UVB activation of hydrogen peroxide and persulfate for advanced oxidation processes : Efficiency, mechanism and effect of various water constituents. *Journal of Hazardous Materials*, 347, 279-287. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.006>
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.-H., & Choi, K. (2002). Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research*, 36(4), 859-870. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00283-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00283-4)
- McElroy, W. J., & Waygood, S. J. (1990). Kinetics of the reactions of the SO₄•⁻ radical with SO₄²⁻, S₂O₈²⁻, H₂O and Fe²⁺. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(14), 2557-2564. <https://doi.org/10.1039/FT9908602557>
- Kidd, K. A., Blanchfield, P. J., Mills, K. H., Palace, V. P., Evans, R. E., Lazorchak, J. M., & Flick, R. W. (2007). Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(21), 8897-8901. <https://doi.org/10.1073/pnas.0609568104>
- Laurenson, J. P., Bloom, R. A., Page, S., & Sadrieh, N. (2014). Ethinyl estradiol and other human pharmaceutical estrogens in the aquatic environment: A review of recent risk assessment data. *The American Association of Pharmaceutical Scientists Journal*, 16(2), 299-310. <https://doi.org/10.1208/s12248-014-9561-3>
- Li, W., Jain, T., Ishida, K., & Liu, H. (2017). A mechanistic understanding of the degradation of trace organic contaminants by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/free chlorine for water reuse. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 3(1), 128-138. <https://doi.org/10.1039/C6EW00242K>
- Ma, H., Allen, H. E., & Yin, Y. (2001). Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research*, 35(4), 985-996. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00350-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00350-X)
- Ma, J., Yang, Y., Jiang, X., Xie, Z., Li, X., Chen, C., & Chen, H. (2018). Impacts of inorganic anions and natural organic matter on thermally activated persulfate oxidation of BTEX in water. *Chemosphere*, 190, 296-306. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.148>

- Miller, W. L., & Kester, D. R. (1988). Hydrogen peroxide measurement in seawater by (p-hydroxyphenyl)acetic acid dimerization. *Analytical Chemistry*, 60(24), 2711-2715. <https://doi.org/10.1021/ac00175a014>
- Murk, A. J., Legler, J., Lipzig, M. M. H. van, Meerman, J. H. N., Belfroid, A. C., Spenkeliink, A., Burg, B. van der, Rijs, G. B. J., & Vethaak, D. (2002). Detection of estrogenic potency in wastewater and surface water with three in vitro bioassays. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(1), 16-23. <https://doi.org/10.1002/etc.5620210103>
- Olmez-Hanci, T., Dursun, D., Aydin, E., Arslan-Alaton, I., Girit, B., Mita, L., Diano, N., Mita, D. G., & Guida, M. (2015). S2O8²⁻/UV-C and H2O2/UV-C treatment of Bisphenol A: Assessment of toxicity, estrogenic activity, degradation products and results in real water. *Chemosphere*, 119, S115-S123. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.020>
- Pal, A., Gin, K. Y.-H., Lin, A. Y.-C., & Reinhard, M. (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of The Total Environment*, 408(24), 6062-6069. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026>
- Palharim, P. H., Graça, C. A. L., & Teixeira, A. C. S. C. (2020). Comparison between UVA- and zero-valent iron-activated persulfate processes for degrading propylparaben. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(18), 22214-22224. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08141-4>
- Praveena, S. M., Lui, T. S., Hamin, N., Razak, S. Q. N. A., & Aris, A. Z. (2016). Occurrence of selected estrogenic compounds and estrogenic activity in surface water and sediment of Langat River (Malaysia). *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(7), 442. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5438-5>
- Purdom, C. E., Hardiman, P. A., Bye, V. V. J., Eno, N. C., Tyler, C. R., & Sumpter, J. P. (1994). Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chemistry and Ecology*, 8(4), 275-285. <https://doi.org/10.1080/02757549408038554>
- Jobling, S., Nolan, M., Tyler, C., Brighty, G., & Sumpter, J. P. (1998). Widespread Sexual Disruption in Wild Fish, 32(17), 2498-2506. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/es9710870>
- Tao, Y., Monfort, O., Brigante, M., Zhang, H., & Mailhot, G. (2020). Phenanthrene decomposition in soil washing effluents using UVB activation of hydrogen peroxide and peroxydisulfate. *Chemosphere*, 127996. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127996>
- Valdés, M. E., Marino, D. J., Wunderlin, D. A., Somoza, G. M., Ronco, A. E., & Carriquiriborde, P. (2015). Screening Concentration of E1, E2 and EE2 in Sewage Effluents and Surface Waters of the "Pampas" Region and the "Río de la Plata" Estuary (Argentina). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94(1), 29-33. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1417-0>
- Wu, Y., Bianco, A., Brigante, M., Dong, W., de Sainte-Claire, P., Hanna, K., & Mailhot, G. (2015). Sulfate Radical Photogeneration Using Fe-EDDS: Influence of Critical Parameters and

- Naturally Occurring Scavengers. *Environmental Science & Technology*, 49(24), 14343-14349. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03316>
- Yu, J., Lv, L., Lan, P., Zhang, S., Pan, B., & Zhang, W. (2012). Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 225-226, 99-106. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.073>
- Zhang, H., Qu, J., Liu, H., & Zhao, X. (2009). Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from sewage treatment plant and the related disinfection by-products formation potential. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 1433-1438. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.057>
- Zhang, W., Zhou, S., Sun, J., Meng, X., Luo, J., Zhou, D., & Crittenden, J. (2018). Impact of Chloride Ions on UV/H₂O₂ and UV/Persulfate Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*, 52(13), 7380-7389. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01662>
- Zuo, Y., Zhang, K., & Zhou, S. (2013). Determination of estrogenic steroids and microbial and photochemical degradation of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in lake surface water, a case study. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(8), 1529-1535. <https://doi.org/10.1039/C3EM00239J>

Supplementary Materials

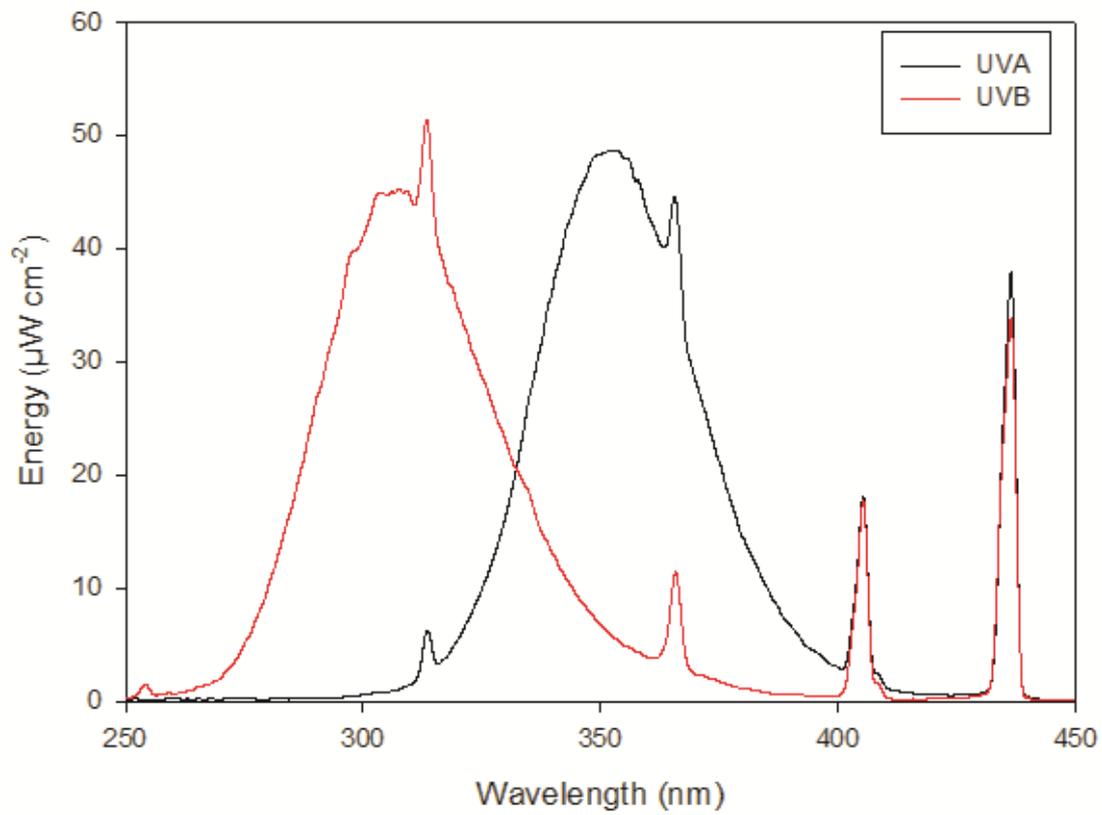


Figure SM1 : UVA and UVB lamp emissions.

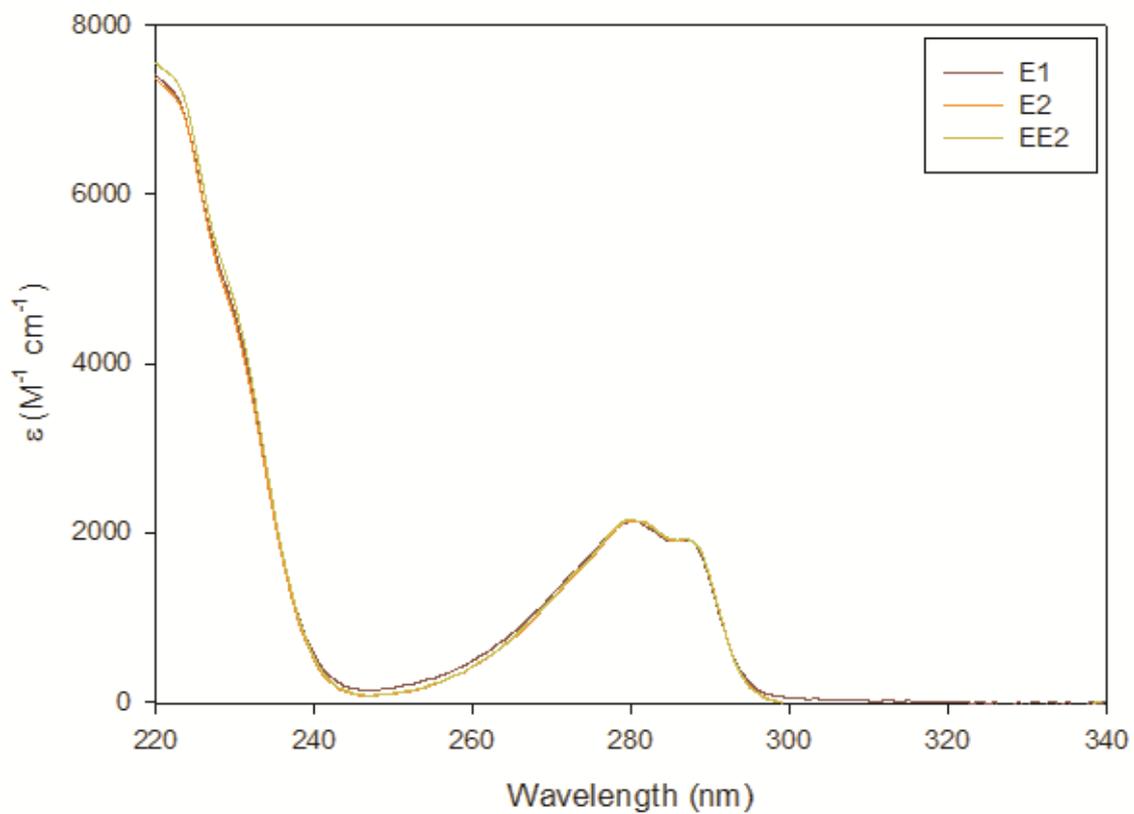


Figure SM2 : Estrogen UV-visible spectra.

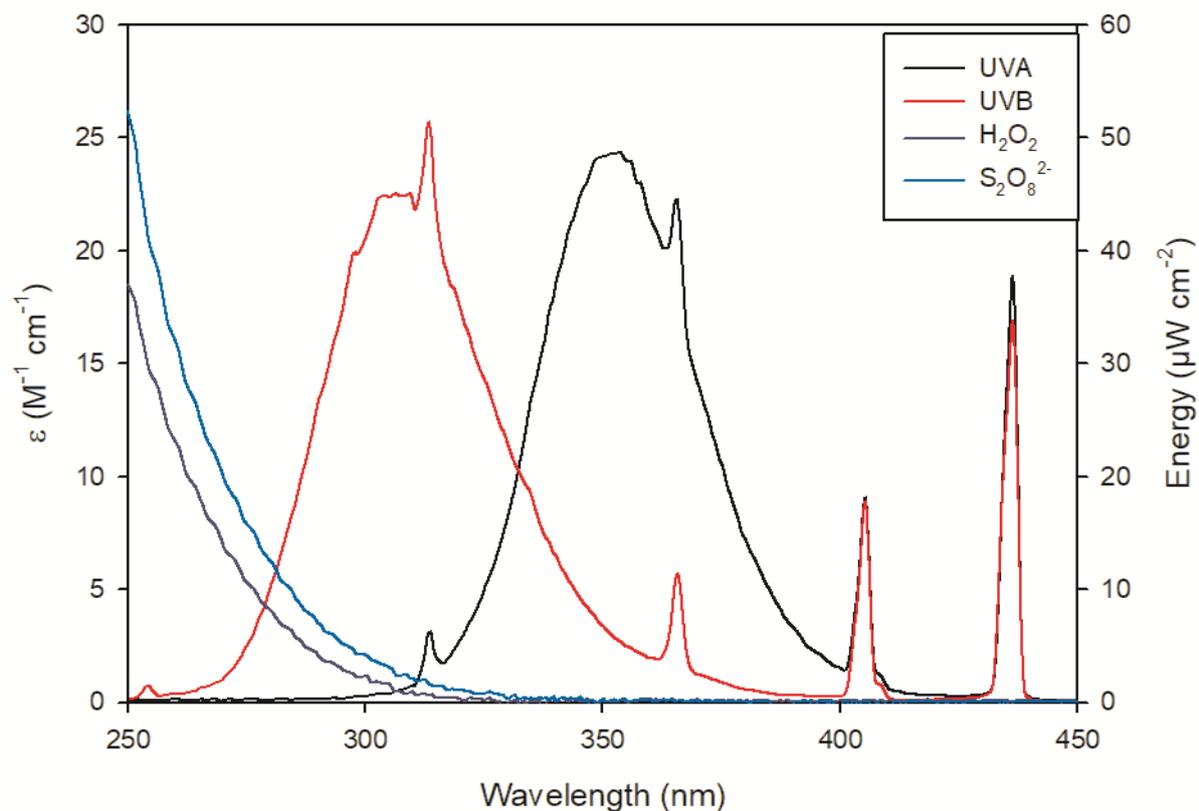


Figure SM3 : Lamp emissions compared to the oxidant precursors absorbance.

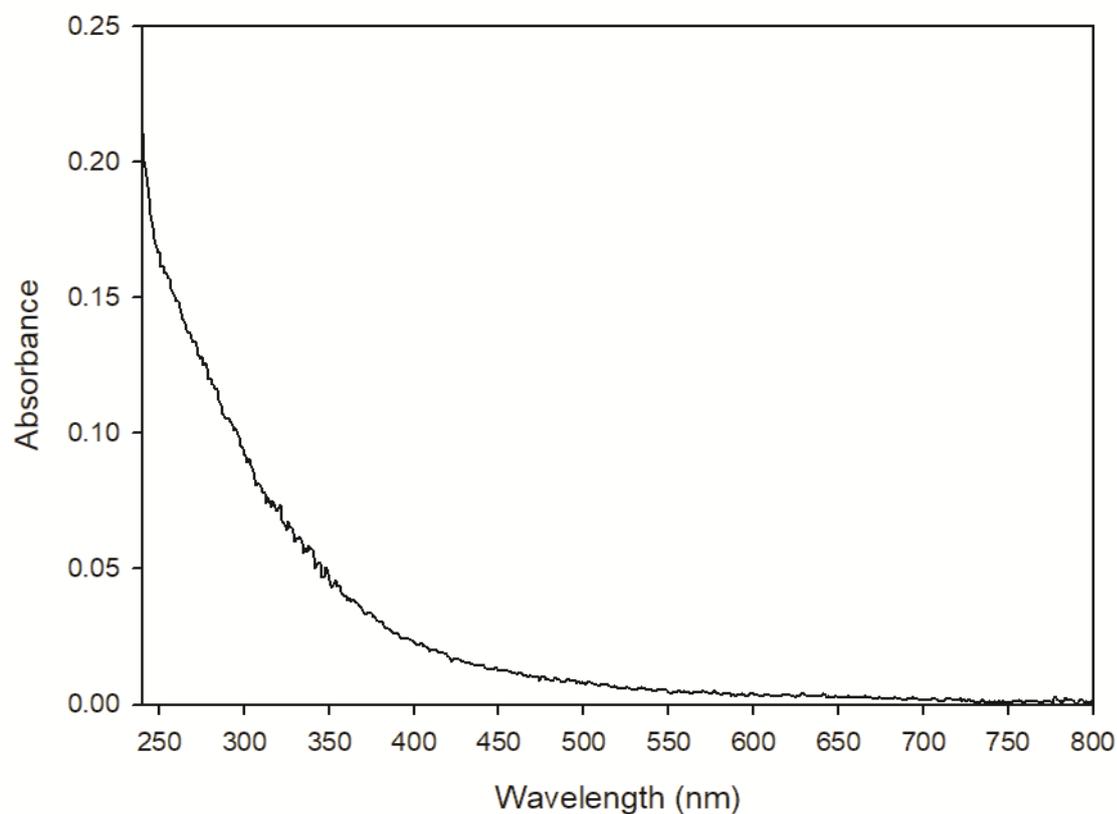


Figure SM4 : WWTPW2 UV-visible absorption spectrum.

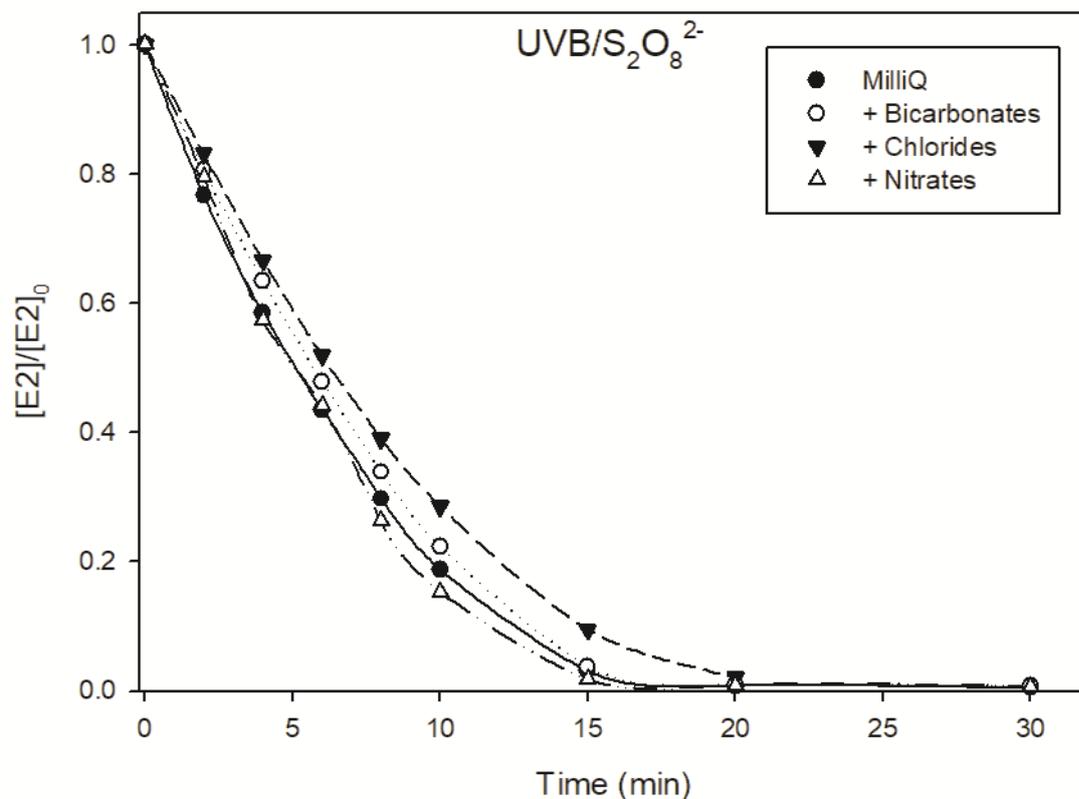
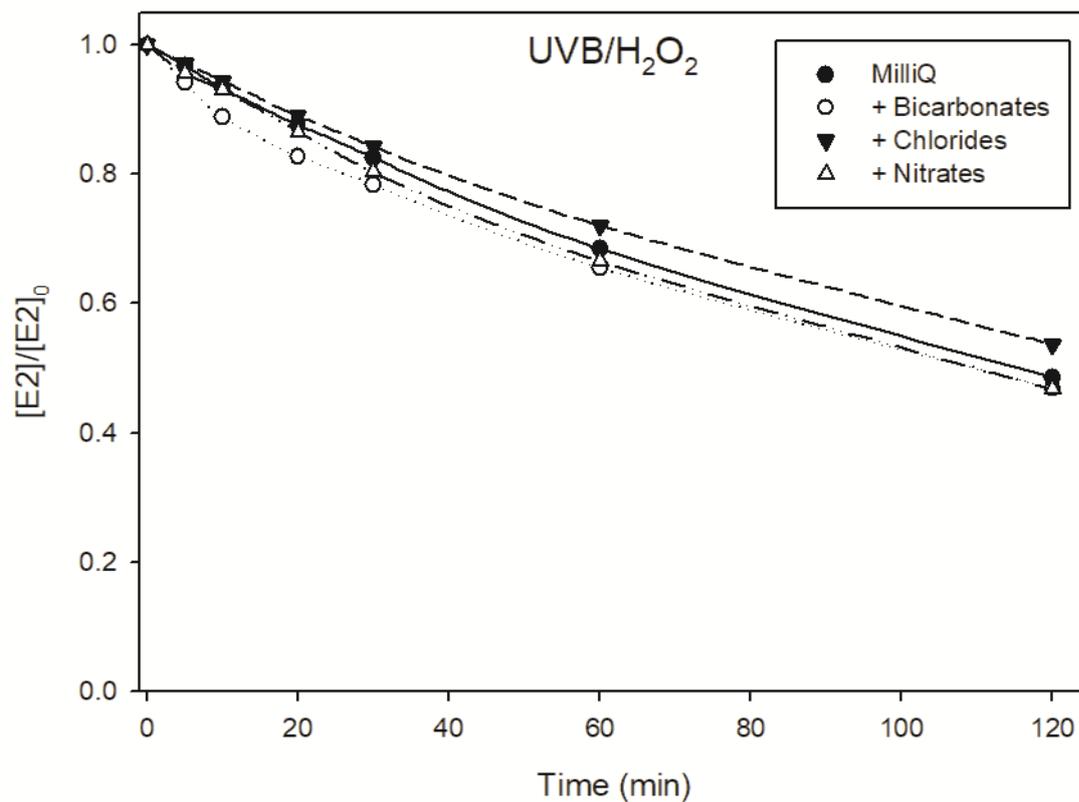


Figure SM5 : E2 degradation in the presence of chlorides, nitrates or bicarbonates at the WWTPW2 concentrations: [Cl⁻] = 1.63 mM ; [NO₃⁻] = 0.18 mM ; [HCO₃⁻/CO₃²⁻] = 2.6 mM.

Table SM1 : Main WWTP waters physico-chemical parameters. ND: not determined.

	WWTPW1	WWTPW2
pH	8.3	8.2
Conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	ND	590
Total organic Carbon (mM _C)	2.9	2.3
Inorganic Carbon (mM _C)	2.1	2.6
Nitrates (mM)	0.16	0.18
Chlorides (mM)	2.64	1.63

Table SM2 : Radical reactivity towards the oxidant precursors in a solution of E2 (5 μM) in milli-Q water.

H₂O₂ (mM)	0.5	1	2	5
HO• reactivity towards H₂O₂	9 %	16 %	27 %	48 %
S₂O₈²⁻ (mM)	0.5	1	2	5
SO₄•- reactivity towards S₂O₈²⁻	2 %	4 %	8 %	18 %

Calculations of the oxidant precursors quenching of their radicals:

$$H_2O_2 \text{ radical quenching} = \frac{k''_{HO^\bullet, H_2O_2} \times [H_2O_2]}{k''_{HO^\bullet, H_2O_2} \times [H_2O_2] + k''_{HO^\bullet, E2} \times [E2]}$$

$$S_2O_8^{2-} \text{ radical quenching} = \frac{k''_{SO_4^{\bullet-}, S_2O_8^{2-}} \times [S_2O_8^{2-}]}{k''_{SO_4^{\bullet-}, S_2O_8^{2-}} \times [S_2O_8^{2-}] + k''_{SO_4^{\bullet-}, E2} \times [E2]}$$

Partie 2

Research paper 2: Pilot-scale assessment of the viability of UVA radiation for H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ activation in advanced oxidation processes

1. Introduction

Water scarcity is about to be one of the major challenges of the next decades. The European Union Water Framework Directive adopted in 2000 by the European Union aims at protecting the quality and the quantity of water bodies in Europe. Although significant improvements were observed within the last decades, the presence of anthropogenic micropollutants in surface and ground waters is increasingly reported. Wastewater treatment plants (WWTPs), whether they are conventional or wetlands, are one of the major gateways of micropollutants to the environment: a large panel of compounds is refractory to the treatments used in WWTPs. As a consequence, micropollutants are released in effluents at concentrations up to several tens of $\mu\text{g L}^{-1}$ (Gallé et al., 2019; Luo et al., 2014; Pasquini et al., 2014). Improving the removal of micropollutants by adding an appropriate treatment to WWTPs would allow better quality water to be discharged into the environment, or treated wastewater to be reused for crop fields irrigation or industrial use for example, decreasing the pressure on aquatic environments.

In France, more than 90% of the WWTPs are small and medium (< 10,000 population equivalent). They are often rural and a large number of their epuration systems are nature-based such as Constructed Wetlands (CWs) (Assainissement collectif, 2022.). These plants have different human and technical resources and therefore different needs than large-scale WWTPs. They require cheap, reliable and low-maintenance processes. Among the existing treatments for micropollutants, advanced oxidation processes (AOPs) seem to meet these criteria. They consist in the generation of highly oxidising species such as HO^\bullet ($E_{\text{HO}^\bullet/\text{HO}^-}^0 = 2.80 \text{ V/SHE}$ at 25 °C) by the photolysis of an oxidant (typically H_2O_2), able to oxidise and hence degrade the micropollutants. The abilities of the UVC/ H_2O_2 process in particular were previously reported by Cédât et al. (2016), who demonstrated the degradation of a mixture of three estrogens (5 μM each) and of their estrogenic activity in a natural matrix and estimated the cost of the technology to less than 0.3 € m^{-3} . In these processes, UVC radiation is generally produced by mercury lamps which is an energy consuming UV source. According to Cédât et al. (2016), they constitute the overwhelming majority of the electrical cost which would represent 14 to 38 % of the total cost of the UVC/ H_2O_2 treatment. H_2O_2 supply is another important cost item of the treatment since it was estimated to 47 to 62% of the total cost.

With a view to optimising treatment cost, alternatives to the UVC/ H_2O_2 treatment were presented in the literature. For example, the abilities of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ as an oxidant precursor for the removal of micropollutants in AOPs has been widely shown (Chen et al., 2007; Song et al., 2019; Zhang et al., 2018). Its photolysis generates two $\text{SO}_4^{\bullet-}$ free radicals which also have a high oxidising potential ($E_{\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2.5 - 3.1 \text{ V/SHE}$ at 25 °C, depending on the solution pH). Then, another alternative is the use of solar light as a UV source. Incident solar radiation on earth is a free and renewable energy, composed of 95% of UVA and 5% of UVB. It was previously reported in the literature that UVA radiation is able to photolyse H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Gabet et al., 2021; Moreira et al., 2016). Fernandes et al. (2021) also recently demonstrated

that natural solar radiation is efficient in activating these oxidant precursors. Kowalska et al. (2020) and Moreira et al. (2018) observed complete degradation of carbamazepine and diclofenac in spiked effluents under solar radiation coupled to H_2O_2 . Finally, Rizzo et al. (2018) and Velo-Gala et al. (2017) both compared the efficiency of a solar simulator to UVC radiation for the activation of H_2O_2 in order to remove antibiotics in small volumes (0.5 and 6 L respectively). In both studies, the lower efficiency of solar light compared to UVC radiation was observed. However, the reported degradation rates were time-dependent and no comparison of the energy required (UV fluence) in each process was made.

Since UVA radiation constitutes the majority of the UV solar light, it seems essential to evaluate its abilities for the activation of oxidant precursors in AOPs. To the best of our knowledge, no previous study has compared UVA to UVC radiation for the photo-activation of H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

In the present work, an intermediate-scale pilot (20 L) is used to compare UVA to UVC radiation for the activation of H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. H_2O_2 was chosen for its ease of implementation and the large number of studies identified in the literature. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ is studied for its high efficiency, in order to assess whether its use instead of H_2O_2 could balance the expected loss of efficiency when replacing UVC by UVA. Mercury lamps are used for the production of both types of radiation for technical reasons, allowing UV fluence calculation and comparison. Three estrogens, estrone (E1), 17β -estradiol (E2) and 17α -ethinylestradiol (EE2), were first chosen as model pollutants for process efficiency assessment. According to Ilyas and van Hullebusch (2020), they are removed between 30 and 80% in constructed wetlands, due to biodegradation, plant uptake and adsorption, leading to concentrations from ng L^{-1} to several $\mu\text{g L}^{-1}$ in the released effluent. Similar removal is also achieved in conventional WWTPs (Janex-Habibi et al., 2009; Schilirò et al., 2009). Nevertheless, their occurrence in surface waters and river sediments as well as their ecotoxicity have been widely reported (Adeel et al., 2017). Then, a mixture of ibuprofen, (IBU), naproxen (NAP) and diclofenac (DCF), three commonly detected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), was used in order to confirm the results on another type of micropollutants.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

Estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethinylestradiol (EE2), ibuprofen (IBU) sodium salt, diclofenac (DCF) sodium salt and naproxen (NAP) were purchased from Sigma-Aldrich, as well as hydrogen peroxide (H₂O₂) (30% in water) and sodium persulfate (Na₂S₂O₈). Persulfate stock solutions were prepared in drinking water (1 M). E1, E2, EE2 and NAP stock solutions were prepared at 5 mM in acetonitrile. IBU and DCF stock solutions were made in drinking water at 10 mM. Acetonitrile (ACN) was supplied by VWR Chemicals (HPLC grade). Ultrapure water was obtained from a milli-Q system. Formic acid was purchased from Chimie-plus Laboratoires.

2.2. Irradiation experiments

2.2.1. Description of the laboratory pilot

The experimental set-up has previously been described in the literature (Cédât et al., 2016). It is composed of a glass tank (50 L) linked to a 1.12-L UV reactor (supplied by COMAP) by a centrifugal pump. In the reactor, the UV lamp is protected by a quartz tube. The effluent flows through a 1-cm layer around the tube. Effluent recirculation allows to increase the contact time with the UV lamp and therefore the UV fluence. Two low pressure mercury lamps (Philips) were used for the generation of UVC and UVA radiation. Their technical features are presented in Table 1 where it can be seen that the UVC lamp is monochromatic while the UVA lamp is polychromatic and emits from 345 to 410 nm with a maximum at 365 nm (spectrum to be seen in Figure SM1).

Table 1: Technical characteristics of UVA and UVC lamps.

UV type	Lamp power (W)	Power efficiency	Wavelength (nm)	Length (cm)	Hg (mg)
UVC	54	32%	254	60.0	8.0
UVA	36	24%	345 – 410	89.5	2.0

For both lamps, the UV fluence was calculated with the UVCalc[®]2A software (Bolton Photosciences Inc., Canada). On the advice of the software designer, the UVA lamp was considered monochromatic, given its narrow emission spectra. After calculation, a correction factor of 0.88 for UVC radiation (Cédât et al., 2016) and 0.82 for UVA radiation (according to the recommendations of the software designer) was applied.

2.2.2. Matrix compositions

The main physico-chemical parameters of solution matrices used to investigate the degradation of micropollutants are presented in Table 2. At first, drinking water collected directly to tap in the city of Villeurbanne (France) was used as a simple matrix. Then, WWTP effluents were collected in 30-L plastic containers at the outlet of a conventional WWTP based on activated sludge (Feyssine, Lyon, France) designed to treat a population equivalent of 300,000. Samples were collected in the morning and used within 30 hours after collection.

Table 2: Main physico-chemical parameters of drinking water and WWTP effluents.

	Drinking water	WWTP effluent 1	WWTP effluent 2
pH	7.7	7.8	7.9
UV _{254nm} transmittance	98%	62%	61%
UV _{365nm} transmittance	> 99%	90%	87%
Conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	395	913	912
Suspended solids (mg L^{-1})	-	4	4
Chemical Oxygen Demand (COD) (mg L^{-1})	< 5	29	26
Total Organic Carbon (TOC) ($\text{mg}_\text{C} \text{L}^{-1}$)	-	7.5	5.8
Cl ⁻ (mg L^{-1})	10	107	98
NO ₃ ⁻ (mg L^{-1})	5.1	21.2	24.6
HCO ₃ ⁻ (mg L^{-1})	220	208	252

2.2.3. Experimental procedures

The laboratory pilot was used to determine the photolysis constants of oxidant precursors, the photolysis first order rate constants of estrogens and the overall degradation pseudo-first order rate constant of estrogens or pharmaceuticals obtained through the UV-based AOPs. Operating conditions are summarized in Table 3 and experimental procedures were quite similar. The experimental set-up was filled in to 20 ± 0.5 L with drinking water or WWTP effluent. Then, the recirculation flow was set at 20 ± 0.5 L min^{-1} . The UV lamp was pre-heated during 10 minutes and the temperature was adjusted and stabilised at 22 ± 2 °C. The lamp was turned off after pre-heating and the solution was spiked with the micropollutants of interest, 3 estrogens or 3 pharmaceuticals at 5 μM each (except for oxidant precursor photolysis experiments). Although this concentration is higher than real concentrations in WWTP effluents, it was selected because it does not require pre-concentration prior to UHPLC analysis and therefore allows small volumes to be sampled which are suitable for kinetic experiments. Then, an appropriate volume of oxidant precursor was added to reach the aimed concentration in the final solution: 10.3 mL of H₂O₂ 30% or 100 mL of a 1 M stock solution of S₂O₈²⁻ were added to reach a concentration of 5 mM for photolysis of oxidant precursors experiments, 2.06 mL of H₂O₂ 30% and 20 mL of S₂O₈²⁻ 1 M were added to reach a concentration of 1 mM for UV-based AOPs experiments, no oxidant precursor was added for estrogen photolysis experiments. For the photolysis of oxidant precursors only, 100 mL of methanol (0.5% v/v) were also added. Methanol indeed quenches the hydroxyl or the sulfate radicals formed by photolysis to prevent them from reacting in turn with H₂O₂ or S₂O₈²⁻. The solution was homogenised for 2 minutes, afterwards the light was turned on to start the experiment. 5 mL of the solution were withdrawn before the start and at the end of the experiment to measure the transmittance of the solution by UV-visible spectrophotometry. During estrogen photolysis experiments and UV-based AOP experiments, 1 mL of sample was withdrawn at fixed interval times for the UHPLC quantification of micropollutants. During

oxidant precursor photolysis experiments, the volume of samples was extended to 5 mL to determine H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ concentrations using a UV-visible spectrophotometer. In any case, volume variations in the pilot were less than 0.25% during irradiation experiments. All experiments were carried out with UVA and UVC except UV-based AOPs applied to WWTP effluents: based on results obtained in drinking water, the UVA/ H_2O_2 process was not selected because of its expected too low efficiency.

Table 3: Operating conditions in the pilot.

	Photolysis experiments		UV-based AOP experiments	
	Oxidant precursors	Estrogens	Estrogens	Pharmaceuticals
Total volume	20 ± 0.5 L			
Recirculation flow rate	20 ± 0.5 L min ⁻¹			
Solution	Drinking water	Drinking water	Drinking water or WWTP1	WWTP2
Micropollutants	None	E1 + E2 + EE2 5 µM each	E1 + E2 + EE2 5 µM each	IBU + NAP + DCF 5 µM each
Oxidant precursor	H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 5 mM	None	H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 1 mM	H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 1 mM
Methanol	0.5% V/V	None	None	None

2.3. Sample analysis

2.3.1. UV-visible spectrophotometry

A Shimadzu 2450 UV-visible spectrophotometer was used to:

- measure the transmittance at 254 nm and 365 nm (required for UV fluence calculation),
- acquire the UV-visible spectra of the micropollutants and of the oxidant precursors,
- quantify H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ for the determination of their photolysis constants, measurements were carried out at 240 nm ($\epsilon_{240\text{nm}} = 38.1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and 230 nm ($\epsilon_{230\text{nm}} = 38.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) respectively.

2.3.2. Quantification of micropollutants

Samples were filtered before Ultra High-Performance Liquid Chromatography (UHPLC) analysis through 0.45 µm PVDF filters (Millex HV). The analysis of the micropollutants were performed using an UHPLC ultimate 3000+ (Thermo Fischer) system equipped with a X-Bridge BEH column (75 × 4.6 mm × 2.5 µm) and coupled to a diode array detector. The mobile phase was a mixture of acetonitrile (ACN) and milli-Q water both acidified with 0.1% formic acid in isocratic mode. The flow rate was 1.5 mL min⁻¹. One method was used to analyse the estrogens and another method was used to analyse the mixture of pharmaceuticals. The parameters of both methods are described in Table 4. Limits of detection were determined by calculation

and limits of quantification were calculated as $3.3 \times \text{LOD}$. All the samples were analysed in duplicate.

Table 4: UHPLC method parameters for the analysis of the micropollutants.

UHPLC method	Estrogen method			Pharmaceutical method		
	E1	E2	EE2	IBU	NAP	DCF
Mobile phase ACN/H ₂ O	50/50			60/40		
Injection volume (μL)	40			20		
Column temperature (°C)	40			40		
Detection wavelength (nm)	280			226	226	281
Retention times (min)	1.91	1.44	1.71	2.02	1.17	1.76
Limit of detection (μM)	0.28	0.25	0.26	0.12	0.10	0.09

2.4. Data processing

2.4.1. UV fluence

UV fluence (F , mJ cm^{-2}) corresponds to the total radiant energy incident from all directions onto an infinitesimally small sphere of cross-sectional area dA , divided by dA according to Bolton and Stefan (2002). In the studied system, the infinitesimally small sphere of cross-sectional area can be considered to be the targeted micropollutants or the oxidant precursors. UV fluence is based on the characteristics of the lamp but also on the structure of the system and on the transmittance of the matrix. Therefore, it allows to compare various lamps, processes or effluents. In the present study, fluence was used as a reference unit for degradation rates.

2.4.2. Degradation rate constants

The direct photolysis of the estrogens (degradation under UV only) and the oxidant precursors followed first order rates that were fitted by the following equation: $\ln \frac{C}{C_0} = -k'_p F$, where C_0 and C are respectively the initial concentration and the concentration at UV fluence F of the compound of interest (μM) and k'_p the photolysis first order rate constant ($\text{cm}^2 \text{mJ}^{-1}$) which is dependent on the UV fluence received by the effluent.

In UV-based AOPs, the degradation of the micropollutants followed pseudo-first order rates. Targets can be degraded by both photolysis due to UV radiation and oxidation by the free radicals. In the present study, the radicals are HO^\bullet or $\text{SO}_4^{\bullet-}$, generated by the homolytic cleavage of H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ respectively (each of them generate two identical radicals). The two modes of degradation can be distinguished in the following pseudo-first order rate equation, as proposed by Sharpless et Linden (2003) : $\ln \frac{C}{C_0} = -(k'_p + k'_{ox}) F = -k' F$, where C_0 and C are respectively the initial concentration and the concentration at UV fluence F of the micropollutant of interest, k'_p is its photolysis first order rate constant, k'_{ox} is the pseudo-first order rate constant of the radical-based oxidation and k' is the overall pseudo-first order rate constant. k'_{ox} depends on both the steady-state concentration of the radical and the

second order reaction rate between the oxidative radical and the compound of interest (Shu et al., 2016). In the present study, k' values were determined from UV-based AOP experiments and k'_{ox} values were calculated as the difference between k' and k'_p .

The error bars associated to the degradation constants equal to 3σ , derived from the scattering of the experimental data around the fit curves (intra-series variability).

3. Results and discussion

3.1. Photolysis of estrogens and oxidant precursors

The molar absorption coefficients of the oxidant precursors H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and of the targeted estrogens (E1, E2 and EE2) within the UV range are depicted in Figure 1. Molar absorption coefficient values at the wavelengths of interest ($\epsilon(\lambda)$, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) and quantum yields for the production of HO^\bullet and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($\Phi(\lambda)$) (from H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ photolysis respectively) found in the literature are reported in Table 5. These two parameters are indeed key parameters in light absorption and subsequent change in a molecule. The absorption of photons is governed by the molar absorption coefficient of the molecule at the wavelength of interest and the photochemical change depends on its photolysis quantum yield at this wavelength, which equals to the number of photolysed molecules divided by the number of photons absorbed (Hokanson et al., 2016). The photolysis quantum yield influences the quantum yield for the generation of photolysis by-products.

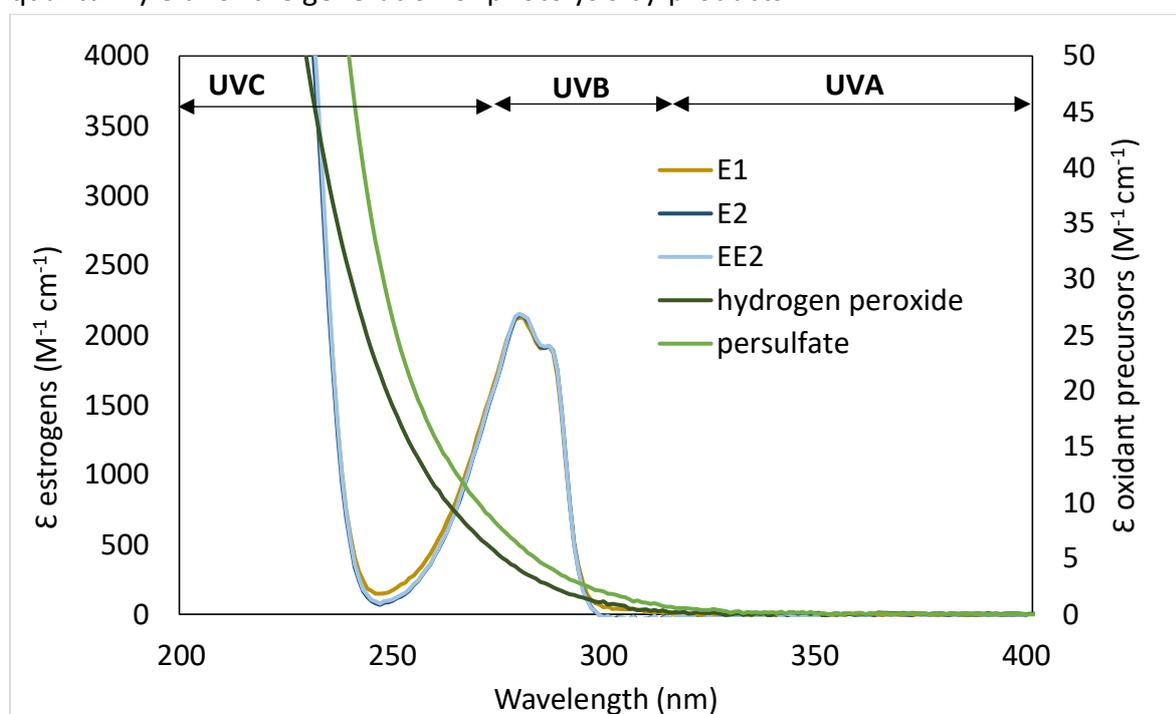


Figure 1: Molar absorption coefficients (ϵ) of E1, E2 and EE2 and the oxidant precursors H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ in the UV range.

Table 5: Molar absorption coefficients (ϵ) of estrogens and oxidant precursors and quantum yields for radical production (Φ) from the photolysis of oxidant precursors at specific wavelengths.

	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)						Φ (mol ein^{-1})	
	H_2O_2	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	E1	E2	EE2		HO^\bullet	$\text{SO}_4^{\bullet-}$
UVA (365 nm)	< 0.3	< 0.5	< 10	< 10	< 10	UVA (351 nm)	0.96 ± 0.04^1	0.5 ± 0.1^1
UVC (254 nm)	15.4	21.3	261	175	175	UVC (254 nm)	1.15 ± 0.05^2	1.4 ± 0.05^3

1. Herrmann (2007), 2. Goldstein et al. (2007), 3. Mark et al. (1990).

3.1.1. Photolysis rate constants of oxidant precursors

From Figure 1, the molar absorption coefficients of both H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ in the UV range follow the same trend: they are not significant from 400 to around 350 nm and then increase exponentially until 200 nm. According to Table 5, both oxidant precursors allow higher quantum yields for the production of oxidizing radicals under UVC compared to UVA. Therefore, faster photolysis is expected under UVC radiation for both molecules, although it was reported in the literature that UVA radiation is efficient for their activation (Gabet et al., 2021; Moreira et al., 2016).

Regarding the comparison between the two oxidant precursors at 254 nm, the molar absorption coefficient of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ is 1.4 times higher than that of H_2O_2 and the quantum yield for the production of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ is 1.2 times higher than that of HO^{\cdot} . Therefore, faster production of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ is expected (Table 5). Under UVA radiation, a higher quantum yield for the production of HO^{\cdot} was reported in the literature compared to $\text{SO}_4^{\cdot-}$. However, the molar absorption coefficients were too low to be determined, not allowing for predicting the photolysis outcomes.

Photolysis first order rate constants of the oxidant precursors calculated in the experimental set up are reported in Table 6. As expected, they are higher under UVC than UVA radiation (3.5 and 8.8 times for H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ respectively), causing faster generation of the subsequent free radicals under UVC radiation. Regarding $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, its photolysis is about 1.2 and 3.4 times faster than that of H_2O_2 , under UVA and UVC respectively. Therefore, the generation of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ will be faster than that of HO^{\cdot} regardless of the wavelength.

Table 6: Photolysis first order rate constants (k'_p) of H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ in the system.

	H_2O_2	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
UVA	$4.36 \pm 0.30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$	$5.25 \pm 0.51 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$
UVC	$1.54 \pm 0.02 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$	$4.61 \pm 0.26 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$

3.1.2. Photolysis rate constants of estrogens

According to Figure 1, E1, E2 and EE2 molar absorption coefficients are very similar at all wavelengths. The three compounds have an absorption band from 300 to 250 nm and their ϵ increase exponentially from 250 to 200 nm. At 254 nm, the molar absorption coefficient of E1 is 1.5 times higher than those of E2 and EE2. Moreover, according to Huang et al. (2022), E1 has a 3 to 4 time higher quantum yield than E2 and EE2 at 254 nm. Therefore, faster photolysis of E1 is expected under UVC radiation compared to E2 and EE2. In the UVA range ϵ are not significant for the three compounds. As for those of the oxidant precursors, they were too low to be determined. Moreover, their quantum yields at such wavelengths were not reported in the literature, to the best of our knowledge.

Table 7: Photolysis first order rate constants (k'_p) of E1, E2 and EE2 in the system.

	E1	E2	EE2
UVA	$8.4 \pm 3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$	$1.2 \pm 0.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$	$1.9 \pm 0.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$
UVC	$9.6 \pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$	$4.8 \pm 0.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$	$6.4 \pm 0.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$

The first order rate constants of E1, E2 and EE2 in the pilot are reported in Table 7. First of all, the photolysis of estrogens under UVA radiation could be demonstrated despite very low molar absorption coefficients. Photolysis constants are of the same order of magnitude for the three estrogens, ranging from 8.4×10^{-6} for E1 to $1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ for EE2. This reflects very slow photolysis: less than 2% of estrogens are degraded at 1000 mJ.cm^2 which is the maximum relevant UV fluence in AOPs (Rosenfeldt and Linden, 2004), corresponding to 41 min in the pilot. Higher photolysis rates are observed for the three estrogens under UVC compared to UVA radiation. The photolysis of E2 and EE2 are 3 to 4 times faster and that of E1 is 113 times faster. As seen previously, the faster photolysis of E1 under UVC radiation was expected given its higher $\epsilon_{254\text{nm}}$ and $\Phi_{254\text{nm}}$. Nevertheless, the degradation of estrogens by photolysis under UVC remains slow with only 3 to 4% of degradation for E2 and EE2 at 1000 mJ cm^2 and 62 % for E1. If photolysis may take part in the global degradation of estrogens during AOPs, UV irradiation cannot be considered as an effective degradation process whether it is under UVA or UVC radiation.

3.2. Advanced oxidation of estrogens in drinking water: comparison of UVA and UVC radiation

The pseudo-first order rate constants (k') of the estrogens are depicted in Figure 2 where first order photolysis rate constants (k'_p) are represented with striped areas and the pseudo-first order oxidation rate constants (k'_{ox}) in plain colour area. The percentages indicated correspond to the contribution of oxidation to global degradation of the targets. It is important to notice the difference in scale of y-axis in Figure 2 (a) and (b). The data is also available in Table SM1.

The range of k' values differs significantly according to UV radiation with faster degradation obtained under UVC and also according to the oxidant precursor with higher k' values obtained when $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ is used regardless of the wavelength. Pseudo-first order rate constants range from $2.2 \pm 0.2 \times 10^{-5}$ to $3.0 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ under UVA and from $9.4 \pm 0.4 \times 10^{-4}$ to $1.1 \pm 0.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ under UVC so that k' values are about 30 to 80% higher under UVC, depending on the oxidant precursor and the targeted estrogen. The comparison of results based on oxidant precursors shows that k' values are about 8 to 11 times higher with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ for both UV radiations, except for E1 under UVC for which the degradation is only about 5 times faster with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

To go into further detail, the degradation of targeted components by a photoactivated AOP can be due to both photolysis and oxidation. It has already been shown that the photolysis of studied estrogens is a limited phenomenon under UVA and UVC radiation (see Section 3.2.1).

Under UVA, pseudo-first order rate constants obtained with H_2O_2 as oxidant precursor are quite low (from $2.2 \pm 0.2 \times 10^{-5}$ to $3.5 \pm 0.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$) and the contributions of photolysis and oxidation are more or less of the same order of magnitude so that 45 to 62% of estrogens degradation is achieved by oxidation (Figure 2 (a)). This is attributed to both similar photolysis constants (Table 6) and similar second order rate constants (from 1.8 to $2.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) between HO^\cdot and the three estrogens, as seen in our previous work (Gabet et al., 2021). When using $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, pseudo-first order rate constants increase by 88 to 90% compared to UVA/ H_2O_2 , ranging from $2.1 \pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ to $3.0 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$. Again, similar k' values are attributed to close second order rate constants (from 1.8 to $4.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) between $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and the three estrogens (Gabet et al., 2021). The increase in k' values is attributed to the higher k'_{ox} values. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ is indeed photolysed faster than H_2O_2 ($k'_p(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 1.2 \times k'_p(\text{H}_2\text{O}_2)$ under UVA radiation, see Table 6). As a result, a larger concentration of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals is formed at a given fluence compared with HO^\cdot obtained from H_2O_2 photolysis. Hence, this favours the oxidation of the targets, which are not in competition with other compounds in the simple matrix. With higher k'_{ox} values, the contribution of oxidation to the degradation of estrogens increases reaching about $95 \pm 1\%$ in the presence of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. For both oxidant precursors under UVA radiation, the ranking of estrogens according to their pseudo-first order rate constants is similar: $\text{E1} < \text{E2} < \text{EE2}$.

Using UVC radiation rather than UVA to photoactivate AOPs improves the degradation of estrogens. k' values obtained with H_2O_2 as an oxidant precursor are 27 to 77 times higher than those obtained under UVA. As previously discussed, the photolysis of estrogens is enhanced under UVC (slightly for E2 and EE2, more strongly for E1), but k' values are also much higher due to a faster production of oxidative radicals (HO^\cdot). The photolysis of H_2O_2 is indeed 3.5 times faster under UVC (Table 6). The k' values obtained for E2 and EE2 are quite similar with k'_{ox} about 28 times higher than those obtained under UVA and a contribution of oxidation to degradation reaching $94 \pm 1\%$. However, E1 is degraded almost twice as fast as the other estrogens, especially because this molecule is very photosensitive under UVC: its k'_{ox} value is more or less equal to the k' value of E2 and EE2. The comparison of UVA and UVC for AOPs using $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ as an oxidant precursor shows quite similar trends: the degradation of estrogens is faster under UVC with 39 to 52 times higher k' values and the change in UV radiation results in a greater enhancement of oxidation than photolysis. For E2 and EE2, the increase in k'_{ox} obtained under UVC is so high that the photolysis of estrogens becomes negligible compared to oxidation. For E1, the contribution of photolysis to the overall degradation remains noticeable (about 10%), but compared to E2 and EE2 the lower part of oxidation (k'_{ox}) leads to similar values of k' . At last, the comparison of the two oxidant precursors implemented with UVC shows that the degradation of estrogens is faster when $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ is used with 12-fold higher k' values for E2 and EE2 and 7-fold higher k' values for E1. Oxidation plays a major role in E2 and EE2 degradation under UVC regardless of the nature of the oxidant precursor whereas the predominant phenomenon in the degradation of E1 (photolysis or oxidation) varies depending on whether H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ is used.

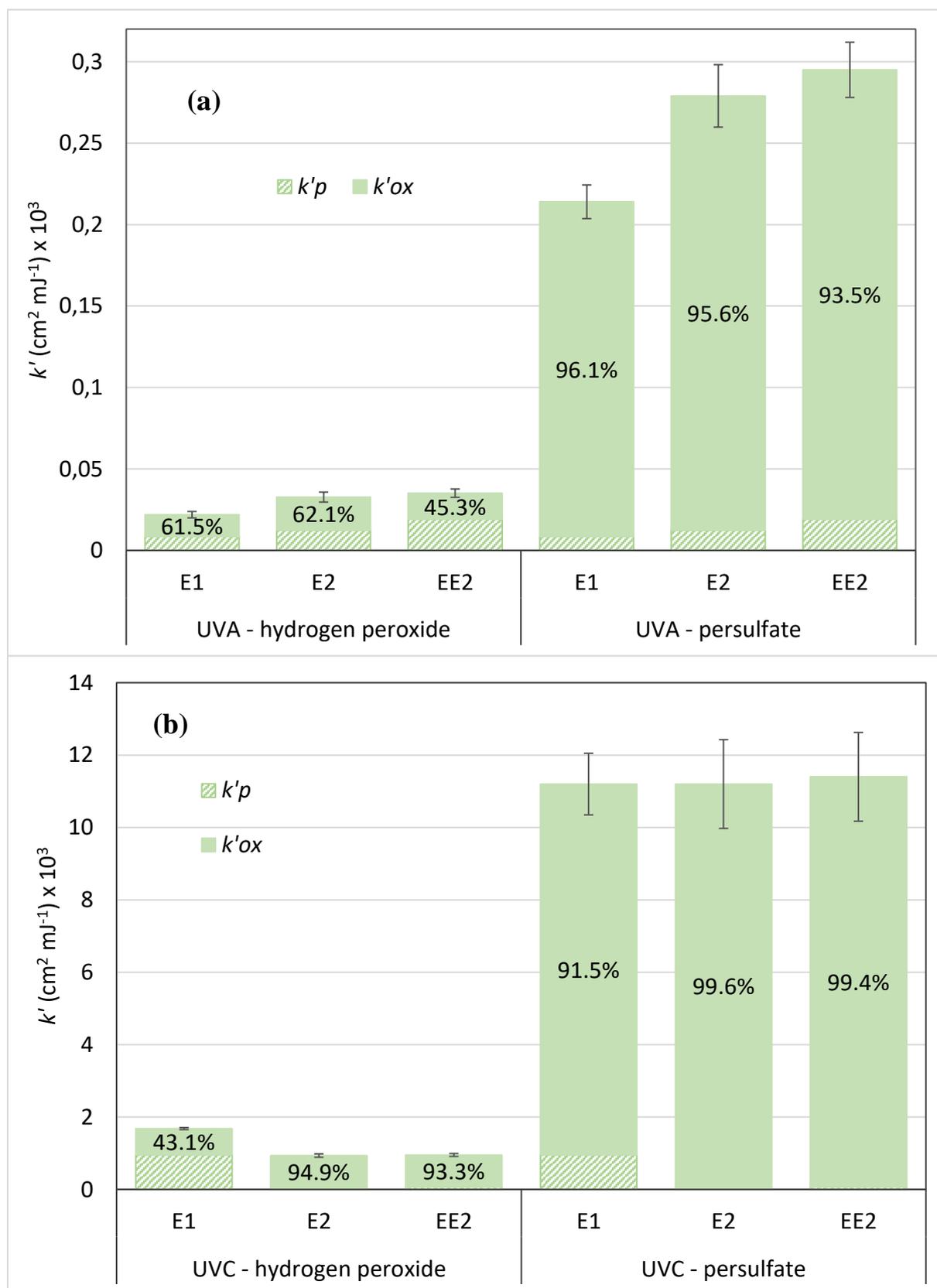


Figure 2: Pseudo-first order degradation rate constants of E1, E2 and EE2 (5 μM) in drinking water at circumneutral pH under UVA (a) or UVC (b) radiation in the presence of H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (1 mM) with k'_p the first order degradation constant attributed to photolysis and k'_{ox} the pseudo-first order degradation constant attributed to oxidation.

The performance of the different AOPs is reported in Table SM1 in terms of estrogen degradation obtained at a UV fluence of 1000 mJ cm^{-2} . Coupling UVC to $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ seems to be the most interesting process among those studied. In this process, 100% degradation of the three estrogens is obtained at 1000 mJ cm^{-2} . On the other hand, the UVA/ H_2O_2 process which provides less than 4% degradation at 1000 mJ cm^{-2} does not seem viable. Contrasted results are observed with UVA/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and UVC/ H_2O_2 where 19 to 26% and 61 to 81% degradation of the estrogens are reached respectively. With the aim of promoting the use of UVA rather than UVC in photoactivated AOPs, coupling UVA radiation to $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ could be relevant, especially compared to H_2O_2 , since it induces degradation rates of the same order of magnitude as the UVC/ H_2O_2 process, although they are 3 to 3.5 times lower for E2 and EE2 and 7.9 times lower for E1.

3.3. Comparison of UVA and UVC radiation in a WWTP effluent

After the study of UV-based AOPs in a simple matrix, it is necessary to implement the degradation of micropollutants in a real matrix. Real effluents may indeed contain species that can absorb UV, react with the radical precursors and/or with the produced radicals, leading to poorer performance of the process. Furthermore, it has been shown that all estrogens are neither photolysed nor oxidised in the same way. Then, it seems interesting to assess the degradation of another kind of micropollutants. This part dedicated to the degradation of micropollutants in WWTP effluents firstly focuses on estrogens and then on pharmaceuticals.

3.3.1. Degradation rates of the estrogens

An effluent collected at the outlet of a conventional WWTP (see WWTP effluent 1 in Table 2 for more details) and spiked with the three estrogens was used to assess the performance of three UV-based AOPs, namely UVA/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, UVC/ H_2O_2 and UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (operating conditions in Table 3). Pseudo-first order degradation rate constants of the estrogens are presented in Figure 3 where they are compared to those measured in drinking water (data is available in Table SM2).

First of all, the degradation of the estrogens in WWTP effluent follows the same behaviours as described previously in drinking water: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ induces faster degradation than H_2O_2 and UVC is more efficient than UVA radiation with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ as oxidant precursor (UVA/ H_2O_2 was not implemented). However, k' obtained in WWTP effluent are lower than those determined in drinking water. The percentages of inhibition of estrogen degradation presented in Figure 3 were calculated by comparing the degradation rate constants obtained in the WWTP effluent with those obtained in drinking water. It is seen that they are similar for the three estrogens in the processes with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ where k' are reduced by 76 to 80% under both types of radiation. However, degradation rates are only inhibited by 12% for EE2, 27% for E1 and 30% for E2 with UVC/ H_2O_2 . Based on these results, the performances of UV-based AOPs seem to be much more affected in complex matrix when $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ is used as an oxidant precursor rather than H_2O_2 .

In the literature, the reactivity of the two oxidant precursors towards the components of the complex matrix (organic matter and inorganic anions) has not been reported to be significant

compared to the reactivity of radicals. The inhibition of estrogen degradation observed in a WWTP effluent is rather probably due to the scavenging of the oxidative radicals by the organic matter and inorganic anions such as Cl^- , NO_3^- and HCO_3^- (Gabet et al., 2021; Ma et al., 2018; Olmez-Hanci et al., 2015). Results obtained in the present study suggest that the effect of free radical scavenging by the matrix components is stronger for sulfate radicals than for hydroxyl radicals. In both matrices under study, the carbonate concentrations are similar. However, the total organic carbon of the WWTP effluent is $7.5 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$ whereas that of drinking water is not significant. In addition, the conductivity, the chloride and nitrate concentrations are 2.3, 10 and 4.2 times higher in the WWTP effluent respectively. These differences in matrix composition could induce the scavenging of hydroxyl or sulfate radicals. Wang and Wang (2021) reported in a literature review that both radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\text{HO}\cdot$) have similar second order reaction rate constants with HCO_3^- ($9 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), that Cl^- have negligible effect and that NO_3^- could have a scavenging impact, although its second order reaction rate with $\text{HO}\cdot$ is not reported and that with $\text{SO}_4^{\cdot-}$ is negligible ($k''_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{NO}_3^-} = 2.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Therefore, the significant decrease in efficiency of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ observed in the present study under both UV radiation could rather be attributed to radical scavenging by organic matter, which would be stronger for $\text{SO}_4^{\cdot-}$ than for $\text{HO}\cdot$. This is governed by the competition between the micropollutants of interest and the organic matter to react with the free radicals. Regarding the second order rate constants between the radicals and the organic matter, they were not determined in the present study. In the literature, Lutze et al. (2015) reported higher reaction rates of natural organic matter with $\text{HO}\cdot$ than with $\text{SO}_4^{\cdot-}$. However, they only considered humic acids whereas it was previously reported in the literature that the composition of organic matter in WWTP effluents has a large variation range which also includes fulvic acids, hydrophilic acids, bases and neutral or hydrophobic neutrals for example (Imai et al., 2002; Ma et al., 2001; Yu et al., 2012). The second order rate constants between the three estrogens and the free radicals were previously reported in the literature and the reactivity is lower with $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (from 1.8×10^9 to $4.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) than with $\text{HO}\cdot$ (from 1.8×10^{10} to $2.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Gabet et al., 2021). As a consequence, the sulfate radical is more likely to be scavenged by organic matter than the hydroxyl radical (depending on its second order reaction rates with the organic matter).

Based on results obtained in drinking water, $\text{UVA}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ seemed to have potential in degrading estrogens with degradation rates only 3 to 7.9 times slower than $\text{UVC}/\text{H}_2\text{O}_2$. This is no longer the case in WWTP effluent: $\text{UVA}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ provides k' values 12-fold to 24-fold lower. Regarding UVC-based processes, the $\text{UVC}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process was by far the most competitive in drinking water since the degradations were 7 to 12 times faster than with H_2O_2 . Nevertheless, they are only 1.9 to 3.4 times faster in a WWTP effluent. So, even if $\text{UVC}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ still gives the best results in a WWTP effluent, the performance indicators become of the same order of magnitude as those obtained with $\text{UVC}/\text{H}_2\text{O}_2$. Regarding the degradation rates at 1000 mJ cm^{-2} (Table SM2), $\text{UVA}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ does not provide more than 6% degradation of the estrogens, E1 reaches 71% degradation with $\text{UVC}/\text{H}_2\text{O}_2$ where E2 and EE2 are respectively degraded by 48 and 43% and the $\text{UVC}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process degrades the three estrogens by $90 \pm 1\%$ where they were completely degraded in drinking water.

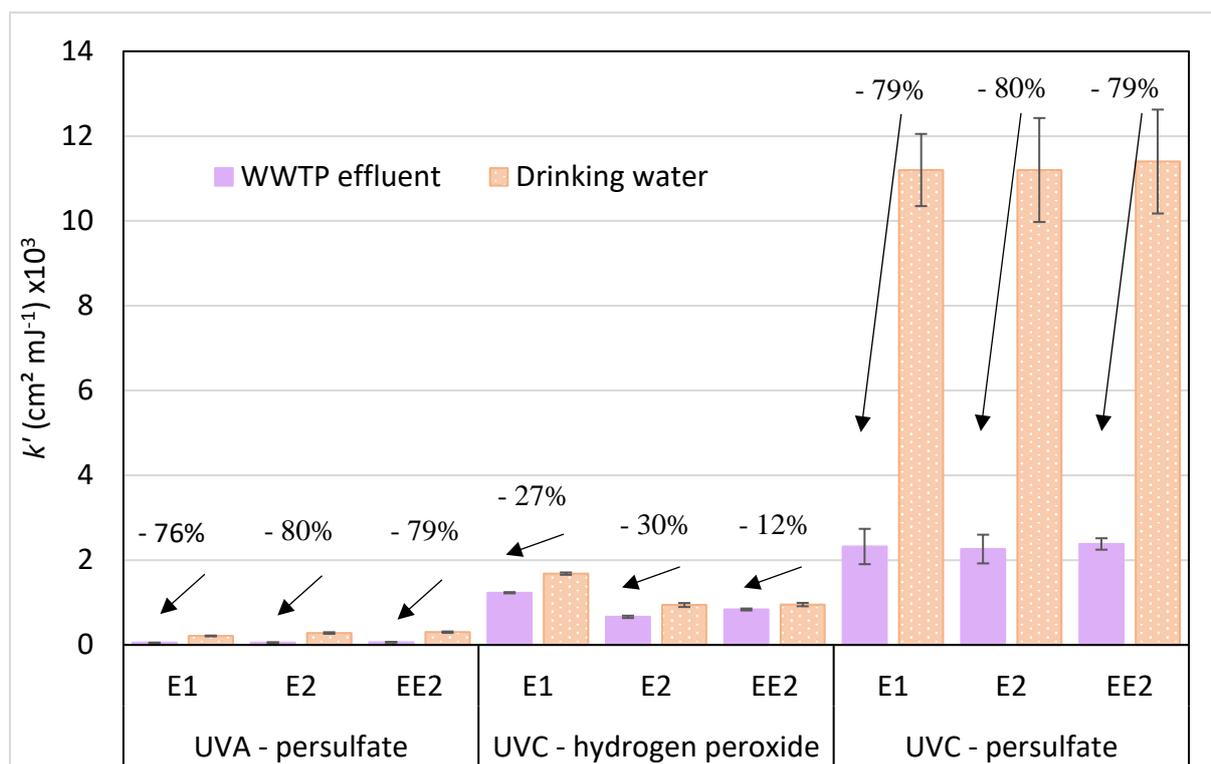


Figure 3: Pseudo-first order degradation rate constants of E1, E2 and EE2 (5 μM) in a WWTP effluent compared to those in drinking water, H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 1 \text{ mM}$.

3.3.2. Degradation rates of a mixture of pharmaceuticals

A second effluent collected at the outlet of the conventional WWTP (see WWTP effluent 2 in Table 2 for more details) was spiked with a mixture of three non-steroidal anti-inflammatory drugs, namely ibuprofen (IBU), naproxen (NAP) and diclofenac (DCF). The UVA/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, UVC/ H_2O_2 and UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ processes were carried out in the same conditions as previously. The pseudo-first order degradation rates of the mixture of pharmaceuticals are depicted in Figure 4 and data is available in Table SM3.

In all the processes, k' are significantly different between the pharmaceuticals and their ranking is similar in the three processes: $k'_{\text{IBU}} < k'_{\text{NAP}} < k'_{\text{DCF}}$. k'_{DCF} is 7 and 11 times higher than k'_{IBU} with H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ respectively and it is 5.5 times greater than k'_{NAP} with H_2O_2 whereas it is less than twice k'_{NAP} with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. As observed for the estrogens, both UVC processes provide faster degradation rates than UVA/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (from 10 to 63 times with H_2O_2 and from 38 to 56 times with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). However, the degradation rates of the pharmaceuticals are of the same order of magnitude under UVC radiation with the two oxidant precursors: the degradations of DCF and NAP are 1.3 and 3.7 times faster with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ respectively and the degradation of IBU is on the contrary 1.2 times slower with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ than with H_2O_2 .

The difference in degradation rates between the three pharmaceuticals is firstly going to be discussed. Under UVC radiation, DCF is highly photolysable: Fu et al. (2019) reported a high photolysis rate of DCF with 92% degradation after 600 s of exposure in their system whereas NAP and IBU were degraded by 52 and 28% respectively. However, the photolysis of these pharmaceuticals under UVA radiation has not been reported so far, to the best of our

knowledge, although low photolysis is expected in view of the global degradation results reported in Figure 4. Regarding oxidation by the free radicals, second order rate constants (k'') reported in the literature are depicted in Table 8. They all are of the same order of magnitude. However, they follow the same trend as k' : those of DCF are equal to or higher than those of NAP which are higher than those of IBU. Therefore, the differences in pseudo-first order degradation rates between the pharmaceuticals are attributed to both their different photo-sensitivities and their second order rate constants with $\text{HO}\cdot$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

Table 8: Second order rate constants between the free radicals and IBU, NAP and DCF.

	IBU	NAP	DCF
$k''_{\text{HO}\cdot} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	5.57×10^9 [1]	9.05×10^9 [2]	9.29×10^9 [3]
$k''_{\text{SO}_4^{\cdot-}} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	1.32×10^9 [1]	5.64×10^9 [2]	9.2×10^9 [4]

1. Kwon et al., 2015; 2. Dong et al., 2020; 3. Yu et al., 2013; 4. Mahdi Ahmed et al., 2012.

Regarding process efficiency, faster degradation under UVC radiation is attributed to both faster pharmaceutical photolysis and radical generation and better degradation in the presence of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ is attributed to its faster photolysis under UVC radiation than that of H_2O_2 , as seen previously. Only the degradation of IBU is faster in the presence of H_2O_2 than with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ under UVC radiation. This is attributed to $k''_{\text{HO}\cdot, \text{IBU}}$ which is more than 4 times higher than $k''_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{IBU}}$. The same trend is observed with NAP whose second order rate constant is 1.6 times higher with $\text{HO}\cdot$ compared to $\text{SO}_4^{\cdot-}$. However, the competition between the different species or the faster generation of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ allows NAP to be degraded faster in the UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process compared to UVC/ H_2O_2 .

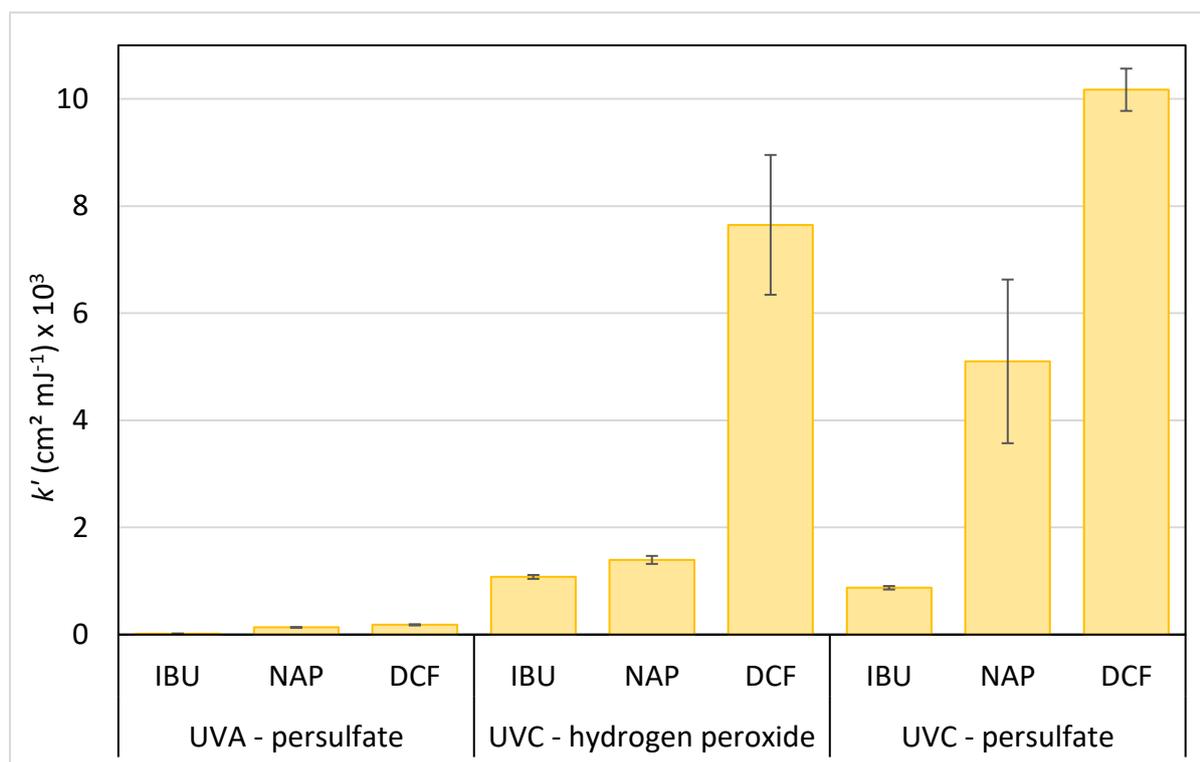


Figure 4: Pseudo-first order degradation rate constants of IBU, NAP and DCF (5 μM) in a WWTP effluent, H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 1 \text{ mM}$.

As seen for estrogens in Section 3.2., coupling UVA to $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ seems uncompetitive to degrade the three pharmaceuticals under study compared to UVC-based processes. At 1000 mJ cm^{-2} , the degradation rates are equal to or under 17%. However, close results are observed under UVC radiation: with H_2O_2 , IBU, NAP and DCF reach 66%, 75% and 100% degradation respectively and they are degraded by 58%, 99% and 100% with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (see Table SM3). When studying the estrogens, the better performances of UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ were clear. With the mixture of pharmaceuticals, the trend is reversed for one of the compounds (IBU), depicting the importance of the nature of the target in the process efficiency assessment.

4. Conclusion

The aim of this study was to compare UVA and UVC radiation on a pilot scale for the degradation of organic micropollutants that may remain in effluents discharged from small or medium-sized WWTPs by photoactivated AOP. The degradation of a mixture of three estrogens in a simple matrix (drinking water) shows that UVA radiation is less efficient in photolyzing both radical precursors (H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) and targeted compounds. As a result, slower global degradations are achieved using UVA compared to UVC. For both radiations, up to 12-fold faster degradation rates were obtained using $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ as a radical precursor compared to H_2O_2 . Based on the degradation achieved at 1000 mJ cm^{-2} , UVA/ H_2O_2 was considered not viable for further experiments with less than 4% of estrogens degraded. The three other AOPs were implemented to treat a WWTP effluent spiked with the mixture of estrogens. The degradation rates of estrogens were inhibited by 76 to 80 % in processes using $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ regardless of the radiation (UVA or UVC), whereas inhibition was under 30% with UVC/ H_2O_2 , showing that the scavenging effect of organic matter is more pronounced for $\text{SO}_4^{\cdot-}$ than for $\text{HO}\cdot$. These experiments in a real matrix showed that the UVA radiation, even with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ as a radical precursor, is not competitive with UVC radiation. The degradation of three pharmaceuticals in a WWTP effluent was also studied and led to the same conclusion related to UVA: its performances (less than 20% degradation at 1000 mJ cm^{-2}) are not competitive with UVC-based processes (40 to 100% and 60 to 100% degradation at 1000 mJ cm^{-2} for UVC/ H_2O_2 and UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ respectively for both estrogens and pharmaceuticals). These results seem to rule out the use of mercury-based UVA lamps.

However, UVA-light emitting diodes (LEDs) could allow implementing low-energy consumption processes. LEDs have been an emerging light source over the past years. They are known for their high energy efficiency, robustness, clean composition and potential for long lifetimes (Autin et al., 2013) and UVA-LEDs are particularly interesting. They can be up to 15 times more energy efficient than UVA mercury lamps (Rodríguez-Chueca et al., 2015), on the contrary to UVC-LEDs which have low energy efficiency (Matafonova and Batoev, 2018). Thus, this technology would allow considering the use of greater UV fluences than 1000 mJ cm^{-2} (defined for UVC mercury-based lamps).

Another solution for UVA-based processes is the use of solar-driven systems. Because solar light is a free and clean energy, it would also allow considering greater energy requirements for the degradation of the compounds. However, its major drawback remains the implementation of the process. Despite the availability of solar light concentrator, designing a system able to provide appropriate UV fluence for the degradation of micropollutants with solar radiation seems challenging.

In the present study, mercury-based UVC lamps seem to be the most appropriate UV source. Although higher $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ efficiency was observed under this radiation, this seems to be compound- and matrix-dependent. Thus, further experiments on a large panel of micropollutants in a real effluent would be required to confirm this trend. Moreover, while $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -based processes seem to be the most interesting regarding degradation performance, economic considerations could lead to a compromise in favour of H_2O_2 .

References

- Adeel, M., Song, X., Wang, Y., Francis, D., & Yang, Y. (2017). Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environment International*, *99*, 107-119. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.010>
- Bolton, J. R., Mayor-Smith, I., & Linden, K. G. (2015). Rethinking the Concepts of Fluence (UV Dose) and Fluence Rate: The Importance of Photon-based Units – A Systemic Review. *Photochemistry and Photobiology*, *91*(6), 1252-1262. <https://doi.org/10.1111/php.12512>
- Bolton, J. R., & Stefan, M. I. (2002). Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions. *Research on Chemical Intermediates*, *28*(7-9), 857-870. <https://doi.org/10.1163/15685670260469474>
- Cédat, B., de Brauer, C., Métivier, H., Dumont, N., & Tutundjan, R. (2016). Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale. *Water Research*, *100*, 357-366. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.040>
- Chen, P.-J., Rosenfeldt, E. J., Kullman, S. W., Hinton, D. E., & Linden, K. G. (2007). Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H₂O₂ oxidation. *Science of The Total Environment*, *376*(1-3), 18-26. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.051>
- Dong, S., Zhai, X., Pi, R., Wei, J., Wang, Y., & Sun, X. (2020). Efficient degradation of naproxen by persulfate activated with zero-valent iron: Performance, kinetic and degradation pathways. *Water Science and Technology*, *81*(10), 2078-2091. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.263>
- Fernandes, C. H. M., Silva, B. F., & Aquino, J. M. (2021). On the performance of distinct electrochemical and solar-based advanced oxidation processes to mineralize the insecticide imidacloprid. *Chemosphere*, *275*, 130010. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130010>
- Fu, Y., Gao, X., Geng, J., Li, S., Wu, G., & Ren, H. (2019). Degradation of three nonsteroidal anti-inflammatory drugs by UV/persulfate: Degradation mechanisms, efficiency in effluents disposal. *Chemical Engineering Journal*, *356*, 1032-1041. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.013>
- Gabet, A., Métivier, H., de Brauer, C., Mailhot, G., & Brigante, M. (2021). Hydrogen peroxide and persulfate activation using UVA-UVB radiation: Degradation of estrogenic compounds and application in sewage treatment plant waters. *Journal of Hazardous Materials*, *405*, 124693. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124693>
- Gallé, T., Pittois, D., Bayerle, M., & Braun, C. (2019). An immission perspective of emerging micropollutant pressure in Luxembourgish surface waters: A simple evaluation scheme for wastewater impact assessment. *Environmental Pollution*, *253*, 992-999. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.080>

- Goldstein, S., Aschengrau, D., Diamant, Y., Rabani, J. (2007). Photolysis of Aqueous H₂O₂: Quantum Yield and Applications for Polychromatic UV Actinometry in Photoreactors. *Environmental Science & Technology*, 41(21), 7486-7490. <https://doi.org/10.1021/es071379t>
- Herrmann, H. (2007). On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O⁻ /OH, SO_x⁻ and Cl in aqueous solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(30), 3935-3964. <https://doi.org/10.1039/B618565G>
- Hokanson, D. R., Li, K., & Trussell, R. R. (2016). A photolysis coefficient for characterizing the response of aqueous constituents to photolysis. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(3), 428-437. <https://doi.org/10.1007/s11783-015-0780-3>
- Huang, F., Gao, F., Li, C., & Campos, L. C. (2022). Photodegradation of free estrogens driven by UV light: Effects of operation mode and water matrix. *Science of The Total Environment*, 835, 155515. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155515>
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.-H., & Choi, K. (2002). Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research*, 36(4), 859-870. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00283-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00283-4)
- Janex-Habibi, M.-L., Huyard, A., Esperanza, M., & Bruchet, A. (2009). Reduction of endocrine disruptor emissions in the environment: The benefit of wastewater treatment. *Water Research*, 43(6), 1565-1576. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.051>
- Kowalska, K., Maniakova, G., Carotenuto, M., Sacco, O., Vaiano, V., Lofrano, G., & Rizzo, L. (2020). Removal of carbamazepine, diclofenac and trimethoprim by solar driven advanced oxidation processes in a compound triangular collector based reactor: A comparison between homogeneous and heterogeneous processes. *Chemosphere*, 238, 124665. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124665>
- Kwon, M., Kim, S., Yoon, Y., Jung, Y., Hwang, T.-M., Lee, J., & Kang, J.-W. (2015). Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ processes for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 269, 379-390. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.125>
- 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*, 473-474, 619-641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Lutze, H. V., Bircher, S., Rapp, I., Kerlin, N., Bakkour, R., Geisler, M., von Sonntag, C., & Schmidt, T. C. (2015). Degradation of Chlorotriazine Pesticides by Sulfate Radicals and the Influence of Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 49(3), 1673-1680. <https://doi.org/10.1021/es503496u>
- Ma, H., Allen, H. E., & Yin, Y. (2001). Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research*, 35(4), 985-996. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00350-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00350-X)

- Ma, J., Yang, Y., Jiang, X., Xie, Z., Li, X., Chen, C., & Chen, H. (2018). Impacts of inorganic anions and natural organic matter on thermally activated persulfate oxidation of BTEX in water. *Chemosphere*, *190*, 296-306.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.148>
- Mahdi Ahmed, M., Barbati, S., Doumenq, P., & Chiron, S. (2012). Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination. *Chemical Engineering Journal*, *197*, 440-447. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.040>
- Mark, G., Schuchmann, M. N., Schuchmann, H.-P., & von Sonntag, C. (1990). The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of tert-butanol: A simple actinometer for 254 nm radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *55*(2), 157-168. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(90\)80028-V](https://doi.org/10.1016/1010-6030(90)80028-V)
- Moreira, F. C., Soler, J., Alpendurada, M. F., Boaventura, R. A. R., Brillas, E., & Vilar, V. J. P. (2016). Tertiary treatment of a municipal wastewater toward pharmaceuticals removal by chemical and electrochemical advanced oxidation processes. *Water Research*, *105*, 251-263. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.036>
- Moreira, N. F. F., Narciso-da-Rocha, C., Polo-López, M. I., Pastrana-Martínez, L. M., Faria, J. L., Manaia, C. M., Fernández-Ibáñez, P., Nunes, O. C., & Silva, A. M. T. (2018). Solar treatment (H₂O₂, TiO₂-P25 and GO-TiO₂ photocatalysis, photo-Fenton) of organic micropollutants, human pathogen indicators, antibiotic resistant bacteria and related genes in urban wastewater. *Water Research*, *135*, 195-206.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.064>
- Olmez-Hanci, T., Dursun, D., Aydin, E., Arslan-Alaton, I., Girit, B., Mita, L., Diano, N., Mita, D. G., & Guida, M. (2015). S₂O₈²⁻/UV-C and H₂O₂/UV-C treatment of Bisphenol A: Assessment of toxicity, estrogenic activity, degradation products and results in real water. *Chemosphere*, *119*, S115-S123.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.020>
- Pasquini, L., Munoz, J.-F., Pons, M.-N., Yvon, J., Dauchy, X., France, X., Le, N. D., France-Lanord, C., & Görner, T. (2014). Occurrence of eight household micropollutants in urban wastewater and their fate in a wastewater treatment plant. Statistical evaluation. *Science of The Total Environment*, *481*, 459-468.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.075>
- Portail assainissement collectif*. [online], consulted in 2022,
https://www.assainissement.developpement-durable.gouv.fr/PortailAC/liste_inc_new2
- Rizzo, L., Lofrano, G., Gago, C., Bredneva, T., Iannece, P., Pazos, M., Krasnogorskaya, N., & Carotenuto, M. (2018). Antibiotic contaminated water treated by photo driven advanced oxidation processes: Ultraviolet/H₂O₂ vs ultraviolet/peracetic acid. *Journal of Cleaner Production*, *205*, 67-75. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.101>
- Schilirò, T., Pignata, C., Rovere, R., Fea, E., & Gilli, G. (2009). The endocrine disrupting activity of surface waters and of wastewater treatment plant effluents in relation to chlorination. *Chemosphere*, *75*(3), 335-340.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.028>

- Sharpless, C. M., & Linden, K. G. (2003). Experimental and Model Comparisons of Low- and Medium-Pressure Hg Lamps for the Direct and H₂O₂ Assisted UV Photodegradation of N-Nitrosodimethylamine in Simulated Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, 37(9), 1933-1940. <https://doi.org/10.1021/es025814p>
- Shu, Z., Singh, A., Klammerth, N., McPhedran, K., Bolton, J. R., Belosevic, M., & Gamal El-Din, M. (2016). Pilot-scale UV/H₂O₂ advanced oxidation process for municipal reuse water: Assessing micropollutant degradation and estrogenic impacts on goldfish (*Carassius auratus* L.). *Water Research*, 101, 157-166. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.079>
- Song, W., Li, J., Wang, Z., & Zhang, X. (2019). A mini review of activated methods to persulfate-based advanced oxidation process. *Water Science and Technology*, 79(3), 573-579. <https://doi.org/10.2166/wcc.2018.168>
- Velo-Gala, I., Pirán-Montaño, J. A., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., & Mota, A. J. (2017). Advanced Oxidation Processes based on the use of UVC and simulated solar radiation to remove the antibiotic tinidazole from water. *Chemical Engineering Journal*, 323, 605-617. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.102>
- Wang, J., & Wang, S. (2021). Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 411, 128392. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128392>
- Yu, H., Nie, E., Xu, J., Yan, S., Cooper, W. J., & Song, W. (2013). Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments. *Water Research*, 47(5), 1909-1918. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.016>
- Yu, J., Lv, L., Lan, P., Zhang, S., Pan, B., & Zhang, W. (2012). Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 225-226, 99-106. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.073>
- Zhang, W., Zhou, S., Sun, J., Meng, X., Luo, J., Zhou, D., & Crittenden, J. (2018). Impact of Chloride Ions on UV/H₂O₂ and UV/Persulfate Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*, 52(13), 7380-7389. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01662>

Supplementary Materials

Figure SM1: Emission spectrum of the UVA lamp.

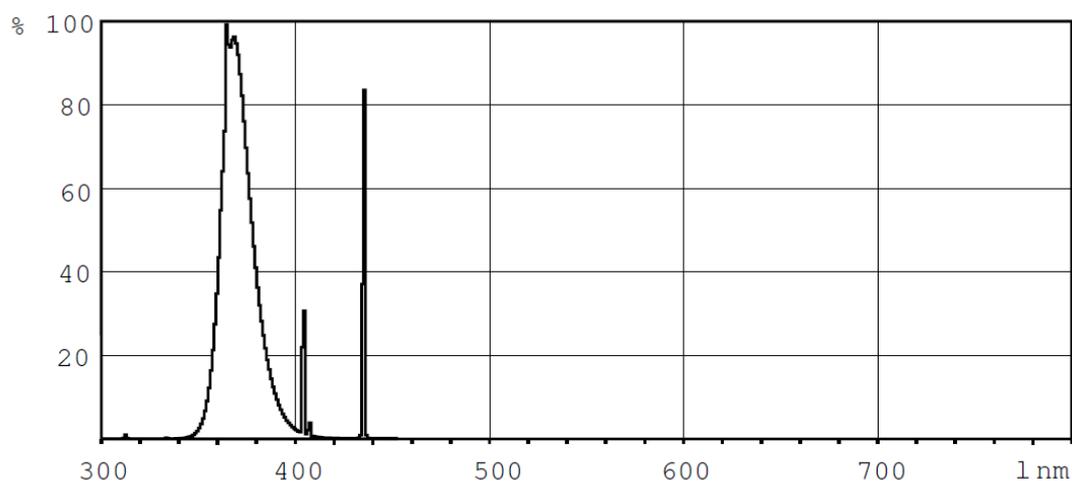


Table SM1 : Pseudo-first order degradation constants of E1, E2 and EE2 in the different processes with the associated photolysis and oxidation constants and their degradation rates at 1000 mJ cm⁻².

Radiation type	Oxidant precursor	Estrogen	Rate constants (cm ² mJ ⁻¹)				Degradation at 1000 mJ cm ⁻²
			k'	k' _p	k' _{ox}	% ox	
UVA	H ₂ O ₂	E1	2.2 × 10 ⁻⁵	8.4 × 10 ⁻⁶	1.4 × 10 ⁻⁵	61.5%	2.2%
		E2	3.3 × 10 ⁻⁵	1.2 × 10 ⁻⁵	2.0 × 10 ⁻⁵	62.1%	3.2%
		EE2	3.5 × 10 ⁻⁵	1.9 × 10 ⁻⁵	1.6 × 10 ⁻⁵	45.3%	3.4%
	S ₂ O ₈ ²⁻	E1	2.1 × 10 ⁻⁴	8.4 × 10 ⁻⁶	2.1 × 10 ⁻⁴	96.1%	19%
		E2	2.8 × 10 ⁻⁴	1.2 × 10 ⁻⁵	2.7 × 10 ⁻⁴	95.6%	24%
		EE2	3.0 × 10 ⁻⁴	1.9 × 10 ⁻⁵	2.8 × 10 ⁻⁴	93.5%	26%
UVC	H ₂ O ₂	E1	1.7 × 10 ⁻³	9.6 × 10 ⁻⁴	7.2 × 10 ⁻⁴	43.1%	81%
		E2	9.4 × 10 ⁻⁴	4.8 × 10 ⁻⁵	8.9 × 10 ⁻⁴	94.9%	61%
		EE2	9.5 × 10 ⁻⁴	6.4 × 10 ⁻⁵	8.9 × 10 ⁻⁴	93.3%	61%
	S ₂ O ₈ ²⁻	E1	1.1 × 10 ⁻²	9.6 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻²	91.5%	100%
		E2	1.1 × 10 ⁻²	4.8 × 10 ⁻⁵	1.1 × 10 ⁻²	99.6%	100%
		EE2	1.1 × 10 ⁻²	6.4 × 10 ⁻⁵	1.1 × 10 ⁻²	99.4%	100%

Table SM2. Pseudo-first order degradation constants of E1, E2 and EE2 in the different processes with two different matrices and the degradation rates at 1000 mJ cm⁻² in WWTP effluent 1.

			Drinking water	WWTP effluent 1	
Radiation type	Oxidant precursor	Estrogen	Rate constants k' (cm ² mJ ⁻¹)		Degradation at 1000 mJ cm ⁻²
UVA	S ₂ O ₈ ²⁻	E1	2.1 × 10 ⁻⁴	5.2 × 10 ⁻⁵	5%
		E2	2.8 × 10 ⁻⁴	5.5 × 10 ⁻⁵	5%
		EE2	3.0 × 10 ⁻⁴	6.3 × 10 ⁻⁵	6%
UVC	H ₂ O ₂	E1	1.7 × 10 ⁻³	1.2 × 10 ⁻³	71%
		E2	9.4 × 10 ⁻⁴	6.6 × 10 ⁻⁴	48%
		EE2	9.5 × 10 ⁻⁴	8.4 × 10 ⁻⁴	43%
	S ₂ O ₈ ²⁻	E1	1.1 × 10 ⁻²	2.3 × 10 ⁻³	90%
		E2	1.1 × 10 ⁻²	2.3 × 10 ⁻³	90%
		EE2	1.1 × 10 ⁻²	2.4 × 10 ⁻³	91%

Table SM3. Pseudo-first order degradation constants of IBU, NAP and DCF in in the different processes with WWTP effluent 2 as a matrix and the degradation rates at 1000 mJ cm⁻².

Radiation type	Oxidant precursor	Pharmaceutical	Rate constants k' (cm ² mJ ⁻¹)	Degradation at 1000 mJ cm ⁻²
UVA	S ₂ O ₈ ²⁻	IBU	1.7 × 10 ⁻⁵	2%
		NAP	1.3 × 10 ⁻⁴	13%
		DCF	1.8 × 10 ⁻⁴	17%
UVC	H ₂ O ₂	IBU	1.1 × 10 ⁻³	66%
		NAP	1.4 × 10 ⁻³	75%
		DCF	7.7 × 10 ⁻³	100%
	S ₂ O ₈ ²⁻	IBU	8.7 × 10 ⁻⁴	58%
		NAP	5.1 × 10 ⁻³	99%
		DCF	1.0 × 10 ⁻²	100%

CHAPITRE IV

TRANSPOSITION DES POA PHOTO-ACTIVÉS PAR UVC À ÉCHELLE RÉELLE

Préambule

Ce quatrième chapitre étudie la mise en œuvre des procédés UVC/H₂O₂ et UVC/S₂O₈²⁻ en sortie de petites et moyennes STEU. Les POA activés par irradiation sous UVC présentent une grande efficacité pour la dégradation des micropolluants organiques en conditions contrôlées. Néanmoins, de nombreux paramètres impactent la qualité du traitement. Ainsi, l'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'influence de la variation des différentes conditions sur l'efficacité des procédés, puis d'optimiser le procédé UVC/H₂O₂ dont la mise en œuvre est plus accessible que celle du procédé UVC/S₂O₈²⁻. Ce chapitre est composé de trois parties, dont deux articles.

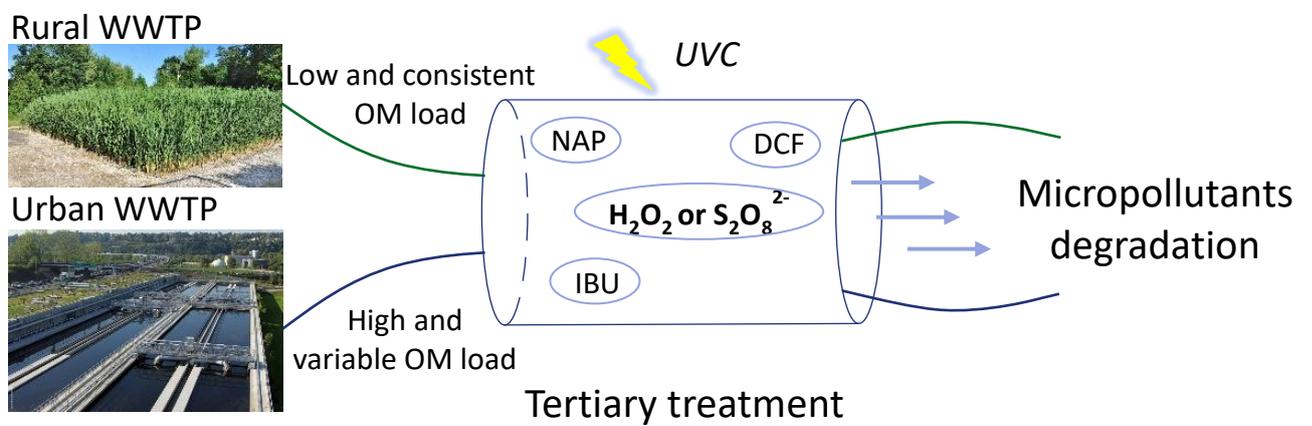
La première partie présente un article de recherche dans lequel est étudiée l'influence de la composition de la matrice sur l'efficacité des deux POA. Les expérimentations sont effectuées à une échelle intermédiaire (20 L) permettant de travailler en conditions contrôlées, avec des effluents caractérisés et une hydraulique proche de la réalité. Un mélange de trois anti-inflammatoires non-stéroïdiens est utilisé comme polluants modèles. Ce sont l'ibuprofène (IBU), le naproxène (NAP) et le diclofénac (DCF). Dans un premier temps, les cinétiques de dégradation des molécules modèles sont suivies dans une matrice simple dans le but d'identifier leurs mécanismes de dégradation (photolyse ou oxydation). Ensuite, la dégradation du mélange est suivie dans quatre effluents de STEU différents. Ceux-ci ont été prélevés dans une STEU urbaine conventionnelle et une STEU rurale fonctionnant par filtres plantés de roseaux, par temps sec et temps de pluie. La caractérisation de ces quatre effluents permet d'acquérir des connaissances sur la variabilité de la composition des rejets de STEU, puis leur impact sur les cinétiques de dégradation des trois molécules modèles est évalué.

La deuxième partie de ce chapitre est également un article de recherche dont l'objectif est de suivre les performances d'une installation UVC/H₂O₂ *in situ* à échelle réelle pour l'élimination des micropolluants organiques. Celle-ci se situe en sortie d'une STEU rurale de 1100 équivalent-habitants équipée d'un filtre planté de roseaux. Lors de cette étude, des échantillonneurs intégratifs passifs (POCIS) sont utilisés pour le suivi des concentrations moyennes pondérées. En effet, l'arrêté du 26 avril 2022 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux présente les échantillonneurs intégratifs passifs comme support de surveillance pour la matrice eau pour l'évaluation des concentrations moyennes annuelles. Les POCIS ont été exposés pendant huit campagnes d'échantillonnage (14 jours/campagne) en amont et en aval de l'installation permettent d'estimer les concentrations de 51 médicaments et pesticides en sortie de la STEU, puis d'évaluer l'efficacité du procédé au cours des différentes saisons et de la fluctuation des conditions de traitement. Enfin, le coût d'un tel procédé est estimé.

La dernière partie porte sur l'évaluation de l'influence la concentration en H₂O₂ sur les performances de l'installation UVC/H₂O₂ *in situ* à échelle réelle, dans un objectif d'optimisation coût/efficacité du procédé. Un échantillonnage actif ponctuel a été réalisé dans le but de travailler en conditions stables avec pour seule variable la concentration en précurseur de radicaux. Les résultats d'analyses chimiques et écotoxicologiques des échantillons prélevés en amont et en aval de l'installation sont présentés et discutés.

Partie 1

Research paper 3: Pilot-scale study of the degradation of ibuprofen, naproxen and diclofenac by UVC-based AOPs towards an application in WWTPs



1. Introduction

Pharmaceuticals and their metabolites are ubiquitous in surface and groundwater around the world (Charuaud et al., 2019; Massima Mouele et al., 2021). Although concentrations are mostly under $\mu\text{g/L}$, adverse effects on aquatic plants and wildlife have been reported (Patel et al., 2019). They are commonly alterations in the reproduction or development of organisms and changes in behaviour. Moreover, the development of antibiotic resistance is an increasing issue (Klimaszyk and Rzymiski, 2018). The ecotoxicity of pharmaceuticals is generally assessed for isolated substances. Environmental concentrations are mostly under no observed effect concentrations (Zhou et al., 2019). However, a high number of substances is present in water resources and many studies have shown that the toxicity of pharmaceutical cocktails is very complex, including additive and synergistic effects (Vasquez et al., 2014). While there is still a need to develop knowledge about mixture effects, ways to prevent the spread of pharmaceuticals into aquatic ecosystems must also be explored.

It has been widely established that wastewater treatment plants (WWTPs) are one of the major sources of pharmaceuticals in the environment because they are not designed to treat micropollutants. Although the average removal rate of micropollutants is between 50 and 60%, it varies widely depending on the molecule and from one study to another (0-70% for diclofenac, 60-96% for ibuprofen and over 70% for naproxen (Coquery et al., 2009; Dagot, 2018). The French project 'AMPERES' concluded that 90% of incoming pharmaceuticals were still found at the outlet of 21 WWTPs and at concentrations above $100 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (Coquery et al., 2010). Treatment efficiency mainly depends on the size of the WWTP, on the treatment processes, on the inlet stream flow composition and on the environmental conditions (weather, season), especially in nature-based technologies (Li et al., 2014). As a result, rivers downstream from WWTPs face higher contamination levels than other surface waters (Comber et al., 2018; Li et al., 2016). It is therefore necessary to increase WWTPs performances.

Many methods have been evaluated to improve organic micropollutant removal. Adsorption technologies (Mansour et al., 2018) or membrane processes have shown efficiency, mostly at laboratory scale (Bui et al., 2016). Some on-site implementations of activated carbon and reverse osmosis processes led to almost complete elimination of polar micropollutants (Angeles et al., 2020; Choubert et al., 2011). However, these processes require maintenance and financial resources due to the activated carbon saturation (El Gamal et al., 2018) and membrane fouling (Liao et al., 2018). Degradative processes such as ozonation (Lim et al., 2022) or advanced oxidation processes (AOPs) such as photocatalysis (Constantin et al., 2022; Mestre and Carvalho, 2019), UV/H₂O₂ or UV/S₂O₈²⁻ (Kwon et al., 2015; Starling et al., 2019) and solar photo-Fenton (Durán et al., 2018; Starling et al., 2021) have also been widely investigated, mostly in pure water or synthetic matrices (Chen et al., 2019; Tan et al., 2013; Yang et al., 2017).

AOPs are based on the generation of highly oxidative species. Although they may generate toxic by-products in the case of incomplete mineralization of the micropollutants (Sharma et al., 2018), they are promising techniques due to their effectiveness against refractory micropollutants and pathogens, their low cost and low maintenance requirements and the easy integration at the outlet of existing WWTPs (Starling et al., 2019). Processes that do not require pH adjustment such as UVC/H₂O₂ and UVC/S₂O₈²⁻ are particularly attractive. The photolysis of these oxidants under UV radiation lead to the generation of HO• and SO₄•⁻ ($E_{HO^{\bullet}/HO^-}^0 = 2.80$ V/SHE and $E_{SO_4^{\bullet-}/SO_4^{2-}}^0 = 2.60$ V/SHE at neutral pH). As they are not selective, the degradation rates of micropollutants can be affected by the presence of organic matter or inorganic ions in wastewaters.

As the goal of our research program is to provide solutions to improve the quality of the effluents in small and medium-sized WWTPs that require low maintenance and cheap treatments, the performances of UVC/H₂O₂ and UVC/S₂O₈²⁻ processes for the degradation of a mixture of three nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in drinking water and in WWTP effluents is evaluated.

The chosen pharmaceuticals are ibuprofen (IBU), naproxen (NAP) and diclofenac (DCF) which are among the mostly detected pharmaceuticals in domestic wastewaters. According to Garcia-Rodríguez et al. (2014), IBU is biodegradable, DCF is photolabile and NAP is both (Garcia-Rodríguez et al., 2014). Nonetheless, they have been widely detected in surface waters at concentrations higher than tens of ng L⁻¹ (Lindholm-Lehto et al., 2016; Madikizela and Chimuka, 2017; Patrolecco et al., 2015). Moreover, IBU and DCF are prioritized as high-risk pharmaceuticals (Palma et al., 2020; Zhou et al., 2019).

Their degradation by UVC-based AOPs has already been investigated in the literature (between 0.1 and 10 μM) (Fu et al., 2019; Gao et al., 2017; Kwon et al., 2015) at a lab scale on small volumes (around 50 mL) and degradation pathways were suggested (Fu et al., 2019). However, to the best of our knowledge, no comparative study of UVC/H₂O₂ and UVC/S₂O₈²⁻ was carried out on a mixture of the three NSAIDs at a pilot scale on real effluents.

The present study investigates their degradation (5 μM each) by UVC photolysis, UVC/H₂O₂ and UVC/S₂O₈²⁻ on a laboratory pilot which represents a scaled down and simplified version of a tests pilot installed at the outlet of a rural constructed wetland WWTP. The main goals are to compare both oxidants for the degradation of the mixture, to study the impact of various WWTP effluents on the degradation rates and to gain knowledge for process scaling towards real scale implementation in WWTP.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

Ibuprofen sodium salt (98.5%), diclofenac sodium salt (98.5%) and naproxen (98.5%) were purchased from Sigma-Aldrich, as well as sodium persulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (> 98%). Acetonitrile and methanol were supplied by VWR Chemicals (HPLC grade). Ultrapure water was obtained from a milli-Q system. Formic acid was purchased from Chimie-plus Laboratoires. Hydrogen peroxide (H_2O_2) (30% in water) was supplied by ITW reagents. Persulfate solutions were prepared in milli-Q water (1 M) as well as IBU and DCF stock solutions (10 mM). NAP stock solution (5 mM) was prepared in acetonitrile.

2.2. Irradiation experiments

2.2.1. UV pilot unit

Experimental apparatus is shown in Figure 1. The system is composed of a cylindrical UVC reactor (COMAP WT, 1.12 L, 81.5 cm) connected to a 50-L thermoregulated and mechanically stirred glass tank. The flow rate is measured by a flow meter and monitored. The reactor contains a 54 W (operating power = 17.5 W) monochromatic ($\lambda = 254 \text{ nm}$) low pressure lamp (Philips) placed in a quartz sleeve. The effluent runs through a 1-cm layer around the sleeve. Its recirculation allows to increase the contact time with the UV lamp and therefore to increase the UV fluence.

The UV fluence was calculated with the UVCalc[®]2A software which considers the geometry of the reactor, the effluent transmittance and the lamp characteristics (Bolton Photosciences Inc., Canada). A correction factor of 0.88 was applied thereafter (Cédât et al., 2016).

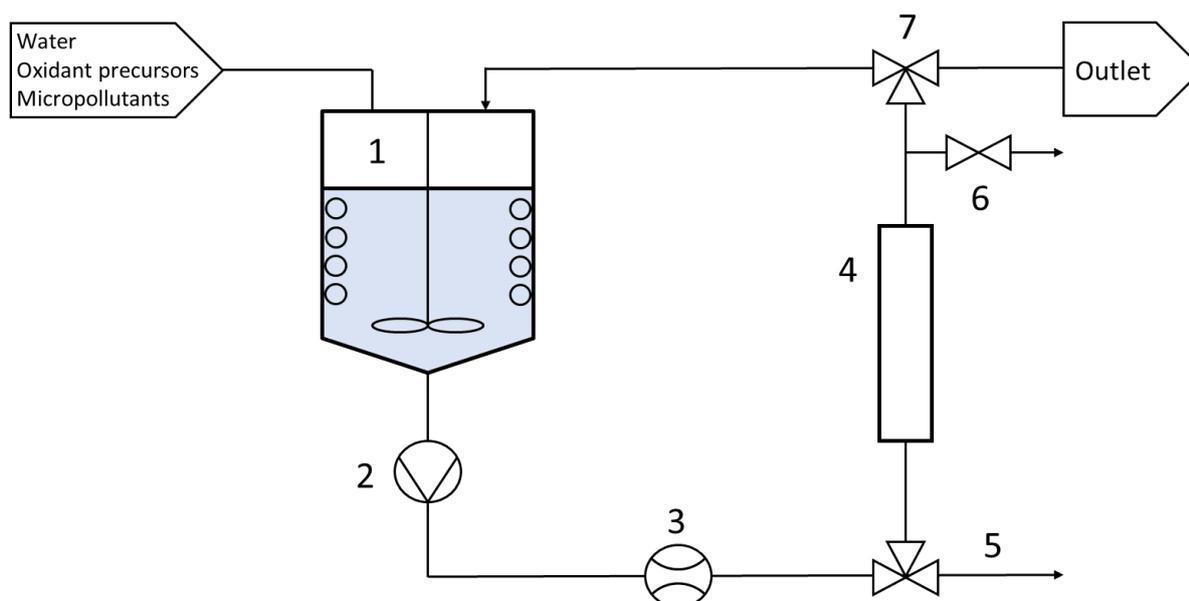


Figure 1 : Diagram of the apparatus used during experiments. 1) Thermoregulated and mechanically stirred glass tank ; 2) Pump ; 3) Flow meter ; 4) UVC reactor and UV intensity measurement ; 5) and 6) Sampling points ; 7) Recirculation valve.

2.2.2. Aqueous matrices composition

Local drinking water was used as a simple matrix to perform first irradiation experiments. It was collected directly to tap (Villeurbanne, France). Then, experiments were performed on spiked WWTP effluents. They were collected on two different types of WWTP. Urban wastewaters were collected in the morning at the outlet of a conventional WWTP based on an activated sludge process (300,000 population equivalent, Feysine, Lyon, France). Rural wastewaters were collected at the outlet of a vertical flow constructed wetland preceded by a trickling filter (1,100 population equivalent, Vercia, France). Samples were collected during dry and wet weather in 30-L plastic containers and used within 24 hours after collection. The rural wet weather effluent was collected after 28 mm of rainfall over 24 hours whereas the urban one was collected after 24 hours of severe rain leading to 106 mm of rainfall. Main physico-chemical parameters of the matrices are depicted in Table 1.

Table 1 : Main physico-chemical parameters of the local drinking water and the WWTP effluents used in the study.

	Local drinking water	Urban – dry weather	Urban – wet weather	Rural – dry weather	Rural – wet weather
pH	7.7	7.9	7.4	7.1	7.2
UV _{254nm} transmittance	98%	55%	64%	65%	60%
Conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	395	964	250	994	911
COD ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	< 5	46.4	31.8	14.5	14.6
HCO ₃ ⁻ (mg L^{-1})	220	231	63	203	189
Cl ⁻ (mg L^{-1})	10	66	50	183	151
NO ₃ ⁻ (mg L^{-1})	5.1	22.6	7.1	19.0	25.2
NO ₂ ⁻ (mg L^{-1})	-	1.33	0.30	0.06	0.07

2.2.3. Experimental procedure

The total volume introduced into the system was 20.0 ± 0.5 L and the recirculation flow was fixed at 20.0 ± 0.5 L min^{-1} . In these conditions, the hydraulic retention time in the reactor per cycle was 3.5 seconds. Experiments were carried out at 22 ± 2 °C. The UVC lamp was preheated for 10 minutes and turned off during the solution preparation.

Matrices were first spiked with IBU, NAP and DCF at 5 μM each. Although it is higher than environmental concentrations, it does not require the use of a pre-concentration technique before ultra high-performance liquid chromatography (UHPLC) analysis. Then, an appropriate volume of oxidant precursor was added to reach 0.5 mM and the light was turned on at the start of the experiment.

5 mL of solutions were withdrawn at fixed interval times for UHPLC quantification of the pharmaceuticals. Volume variations in the system were under 0.1% during irradiation experiments.

A Shimadzu 2450 UV-visible spectrophotometer was used to measure the aqueous matrices transmittances at 254 nm and pharmaceuticals and oxidant precursors spectra (Figures SM1 and SM2 respectively).

2.2.4. Determination of the photolysis constants of H₂O₂ and S₂O₈²⁻

Experiments were performed in the same conditions as above. The only changes are related to the concentrations of H₂O₂ or S₂O₈²⁻ which become 5 mM and the addition of 0.5% v/v of MeOH (100 mL) before the experiment in order to quench the hydroxyl and sulfate radicals and avoid quenching reactions of the oxidant precursors. 5 mL of solutions were withdrawn at fixed interval times for the quantification of H₂O₂ and S₂O₈²⁻. H₂O₂ concentrations in the pilot were followed by Spectroquant® test kits (Merck) and CHEMets visual kits (Chemetrics) were used for S₂O₈²⁻ concentration.

2.3. Micropollutant analysis

Samples were filtered through 0.45 µm PVDF filters (Millex HV) before analysis. IBU, NAP and DCF analysis were performed in duplicate using an UHPLC ultimate 3000+ (Thermo Fischer) system equipped with a X-Bridge BEH column (75 × 4.6 mm × 2.5 µm) and coupled to a diode array detector (detection wavelengths: λ_{IBU} = λ_{NAP} = 226 nm, λ_{DCF} = 281 nm).

The mobile phase was a mixture of acetonitrile and milli-Q water (60/40) both acidified with 0.1% formic acid and the flow rate was 1.5 mL min⁻¹. The column temperature was fixed at 40°C and the injection volume was 40 µL. Limits of detection (LOD) were 0.12, 0.10 and 0.09 µM for IBU, NAP and DCF respectively and limits of quantification (LOQ) were calculated as 3.3 × LOD.

2.4. Data processing

In this study, UV fluence (mJ cm⁻²) was used as a reference unit for degradation rate constants. It is defined as the total radiant power incident from all directions onto an infinitesimally small sphere of cross-sectional area dA , divided by dA according to Bolton and Stefan (2002) (Bolton and Stefan, 2002). It depends on the configuration of the system and the absorbance of the matrix which causes a decrease in the number of photons available for photolysing the targets. Under UVC photolysis, IBU, NAP and DCF degradation kinetics followed first order rates. They were fitted by the following equation: $\ln \frac{C}{C_0} = -k'_p F$, where C_0 and C are respectively the initial concentration and the concentration at UV fluence F of the compound of interest (µM) and k'_p is its first order rate constant (cm² mJ⁻¹).

k'_p depends on two main physical properties of the compound of interest: the molar absorption coefficient (ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹) and the photolysis quantum yield (Φ) at the studied wavelength. ϵ determines the ability of the compound to absorb photons and therefore

quantifies the photons available for photolysis. Φ equals to the number of photolysed molecules divided by the number of absorbed photons (Hokanson et al., 2016).

H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ photolysis generate hydroxyl and sulfate radicals by homolytic cleavage respectively (reactions R1 and R2). Both radicals are very reactive species able to degrade the targets.



Therefore, in the presence of H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, the degradation kinetics of the pollutants include both their photolysis and their oxidation caused by the presence of HO^\bullet or $\text{SO}_4^{\bullet-}$. According to Sharpless and Linden (2003), these degradation kinetics are governed by the following pseudo-first order equation: $\ln \frac{C}{C_0} = -(k'_p + k'_{ox})F = -k'F$, where C_0 and C are respectively the initial concentration and the concentration at UV fluence F of the compound of interest, k'_p is its photolysis first order rate constant and k'_{ox} is the pseudo-first order rate constant for the radical-based oxidation. This constant depends on both the steady-state concentration of the radical and the second order reaction rate between the oxidant radical and the compound of interest (Shu et al., 2016). k' is the overall pseudo-first order rate constant.

The error bars associated to the degradation constants equal to 3σ , derived from the scattering of the experimental data around the fit curves (intra-series variability).

3. Results and discussion

3.1. IBU, NAP and DCF degradation in drinking water

3.1.1. UVC photolysis

IBU, NAP and DCF photolysis follows first order rate under UV_{254nm} radiation. Table 2 depicts their photolysis rate constants (k'_p) in drinking water (5 μ M each). $k'_{p,DCF}$ is around 17 times higher than $k'_{p,NAP}$ and 50 times higher than $k'_{p,IBU}$. This is attributed to the photosensitivity of the compounds which is mainly based on their molar absorption coefficient (ϵ) and their quantum yield (Φ). As seen in Table 2, ϵ_{NAP} and ϵ_{DCF} are much higher than ϵ_{IBU} (established in this work). As a consequence, their photolysis is faster than IBU photolysis. However, Φ_{NAP} is around 3 times lower than Φ_{DCF} which could explain NAP slower degradation compared to DCF.

Table 2 : First order degradation rate constants in drinking water, quantum yields and molar absorption coefficients of the three micropollutants at 254 nm.

	IBU	NAP	DCF
k'_p ($\text{cm}^2 \text{mJ}^{-1}$)	$1.15 \pm 0.15 \times 10^{-4}$	$3.34 \pm 0.09 \times 10^{-4}$	$5.65 \pm 0.31 \times 10^{-3}$
$\Phi_{254\text{nm}}$	0.086 - 0.192 (Luo et al., 2018)	0.036 (Packer et al., 2003)	0.094 (Packer et al., 2003)
$\epsilon_{254\text{nm}}$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	320 and 256 (Kwon et al., 2015)	4400	5520

DCF and NAP require respectively around 400 and 8,000 mJ cm^{-2} to reach more than 90% degradation. However, IBU is only degraded by 64% at 9,580 mJ cm^{-2} despite its higher quantum yield than DCF and NAP. This is attributed to its much lower molar absorption coefficient. UVC radiation seems to be appropriate to degrade DCF, a very photosensitive molecule. Kim et al. (2009) have shown that it allows complete DCF traces removal in wastewater under 923 mJ cm^{-2} whereas NAP required 2,768 mJ cm^{-2} to reach 90% degradation (Kim et al., 2009). Based on these results, UVC radiation would be irrelevant and energy inefficient for NAP and IBU removal. Zupanc et al. (2012) also shown that it is not appropriate for IBU degradation (Zupanc et al., 2013).

3.1.2. Influence of oxidant precursors

In the presence of H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, IBU, NAP and DCF degradations follow pseudo-first order rates. Figure 2 represents their degradation rate constants without oxidant precursor or with H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0.5 mM) in drinking water. All experiments were carried out in duplicate with acceptable relative standard deviations between 2 and 17%. The use of H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ enhances the degradation rate of the compounds of interest compared to UVC photolysis due to the generation of HO^\bullet and $\text{SO}_4^{\bullet-}$. As seen in section 2.4., $k' = k'_p + k'_{ox}$. The results show that $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ is more efficient than H_2O_2 . This is attributed to its photolysis constant ($k'_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$)

$5.21 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$) which is almost 3.4 times higher than $k'_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ($1.54 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$) in the pilot.

However, the presence of oxidant precursor has a different impact on each pollutant. They have a moderated impact on DCF because photolysis is prevailing in a UVC/ H_2O_2 system, as observed by Packer et al. (2003). In this study, $k'_{p\text{ DCF}} = 5.65 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ whereas $k'_{ox\text{ DCF}}$ equals to 1.24×10^{-3} and $3.63 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ for HO^\bullet and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ respectively. Degradation rate constants are multiplied by 1.2 when using H_2O_2 and 1.6 with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ which means that the UV fluence can be divided by 1.2 and 1.6 respectively to reach complete degradation in the same conditions compared to photolysis only.

The use of oxidant precursors significantly increases the degradation rates of IBU and NAP. k'_{IBU} is multiplied by almost 11, giving similar results with both H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. The required UV fluences for NAP to reach complete degradation rates is divided by 20 in the presence of 0.5 mM of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ whereas it is approximately divided by 6 in the presence of 0.5 mM of H_2O_2 . Therefore, coupling oxidant precursors to UVC radiation can significantly reduce the energy consumption of the process. For example, IBU complete degradation requires around $4,000 \text{ mJ cm}^2$ and $2,500 \text{ mJ cm}^2$ in the presence of H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ respectively whereas it is degraded by less than 35% at $4,000 \text{ mJ cm}^2$ under UVC only.

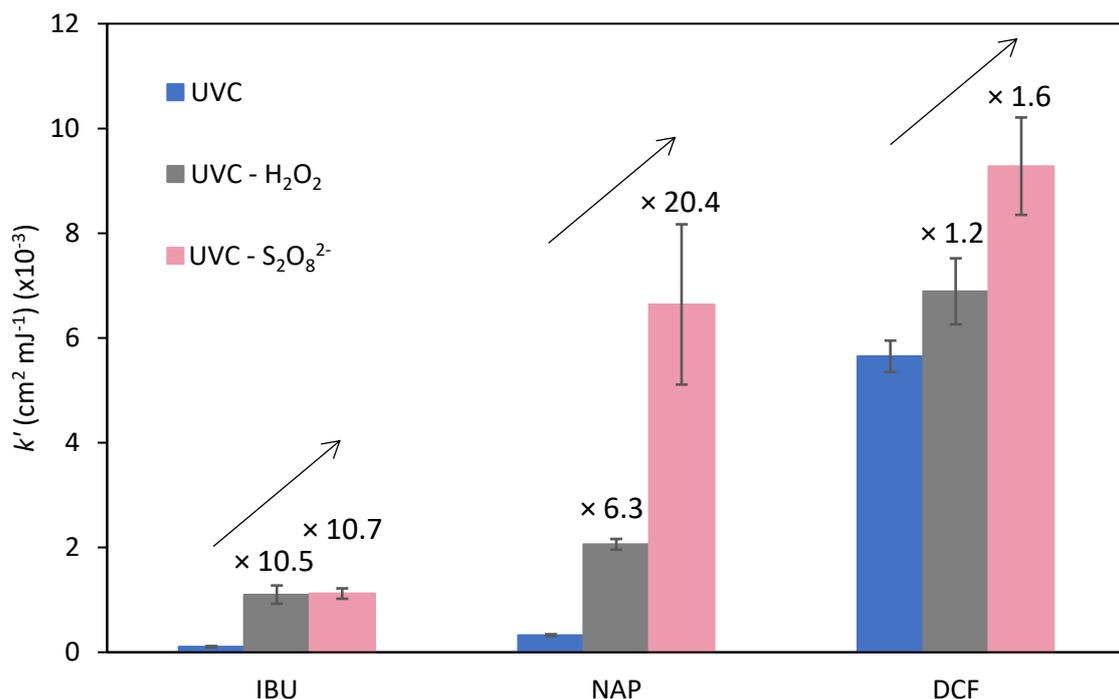


Figure 2 : IBU, NAP and DCF ($5 \mu\text{M}$ each) first order degradation rate constants (k') in drinking water under UVC radiation. H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 0.5 \text{ mM}$.

3.2. Influence of aqueous matrix on the degradation of IBU, NAP and DCF

The previous UV/ H_2O_2 and UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ experiments were carried out in effluents from a rural constructed wetland (rural effluent) and an urban conventional WWTP (urban effluent). Their compositions are reported in Table 1 (dry weather effluents).

Figure 3 compares the pseudo-first order degradation rate constants by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ in drinking water and WWTP effluents collected in summer during dry weather. These matrices lower the degradation rate constants of the micropollutants compared to drinking water with both oxidant precursors. IBU and NAP are more impacted than DCF which is mainly photolysed (see section 3.1.2.).

The required UV fluence to reach complete degradation of NAP, DCF with H₂O₂ 0.5 mM equals to 2,093 mJ cm⁻² in drinking water (T_{254nm} = 98%) whereas there are 6,579 and 3,775 mJ cm⁻² in the urban (T_{254nm} = 55%) and the rural (T_{254nm} = 65%) effluents respectively. In the same conditions, IBU is degraded by 90%. In the presence of S₂O₈²⁻ 0.5 mM, the UV fluence are 2,056 mJ cm⁻² in drinking water, 6,059 mJ cm⁻² in the urban effluent and 5495 mJ cm⁻² in the rural effluent. The variability of these results is attributed to the matrices composition.

Both effluents have higher chemical oxygen demands (COD), conductivities, NO₃⁻ and Cl⁻ concentrations than drinking water whereas the concentrations of inorganic carbon (HCO₃⁻) are comparable (Table 1). The urban effluent induces a stronger decline of the degradation rates. Its COD, directly linked to the organic matter concentration, is three times higher (46.4 mg L⁻¹) than that of the rural effluent (14.5 mg L⁻¹). On the contrary, the concentration of Cl⁻ is almost three times higher in the rural effluent, NO₃⁻ concentrations are similar and NO₂⁻ concentrations are minor.

Organic and inorganic matters are both likely to quench HO• and SO₄•⁻, causing the decrease in the degradation rate constants of the micropollutants. This has been investigated over the past years and various conclusions were made, depending on the nature and the concentration of the organic and inorganic matter, on the targeted micropollutants and on the oxidant. Gabet et al. (2021) and Olmez-Hanci et al. (2015) observed that the inhibition of the degradation rates is mainly attributed to the presence of natural organic matter, a strong HO• and SO₄•⁻ scavenger (Gabet et al., 2021; Olmez-Hanci et al., 2015). Sharma et al. (2015) also concluded that organic matter and particularly humic acids would quench both radicals at concentrations higher than 20 mg L⁻¹ and that Cl⁻ decreases the degradation rate of bisphenol A in most conditions. Fu et al. (2019) reported that the degradation of a mixture of IBU, NAP and DCF by UV/S₂O₈²⁻ was inhibited by the presence of humic acids and inorganic carbon whereas other anions such as NO₃⁻ and Cl⁻ had minor effect.

According to Kilic (2019), Cl⁻ did not influence the degradation of the target in the presence of H₂O₂ but caused a decrease in the degradation rate with S₂O₈²⁻, the contrary was observed with NO₃⁻.

It can be concluded from this work that the organic matter concentration, via the COD, is the most important quencher of radicals and therefore has the strongest influence on the degradation rates of the micropollutants. As the inorganic carbon concentrations are similar in the three matrices, the influence of this compound is not significant in the present study. Although, the Cl⁻ concentrations in the urban and the rural effluents are 6.6 and 18 times higher than that of drinking water, their impacts on the presented results have not been studied.

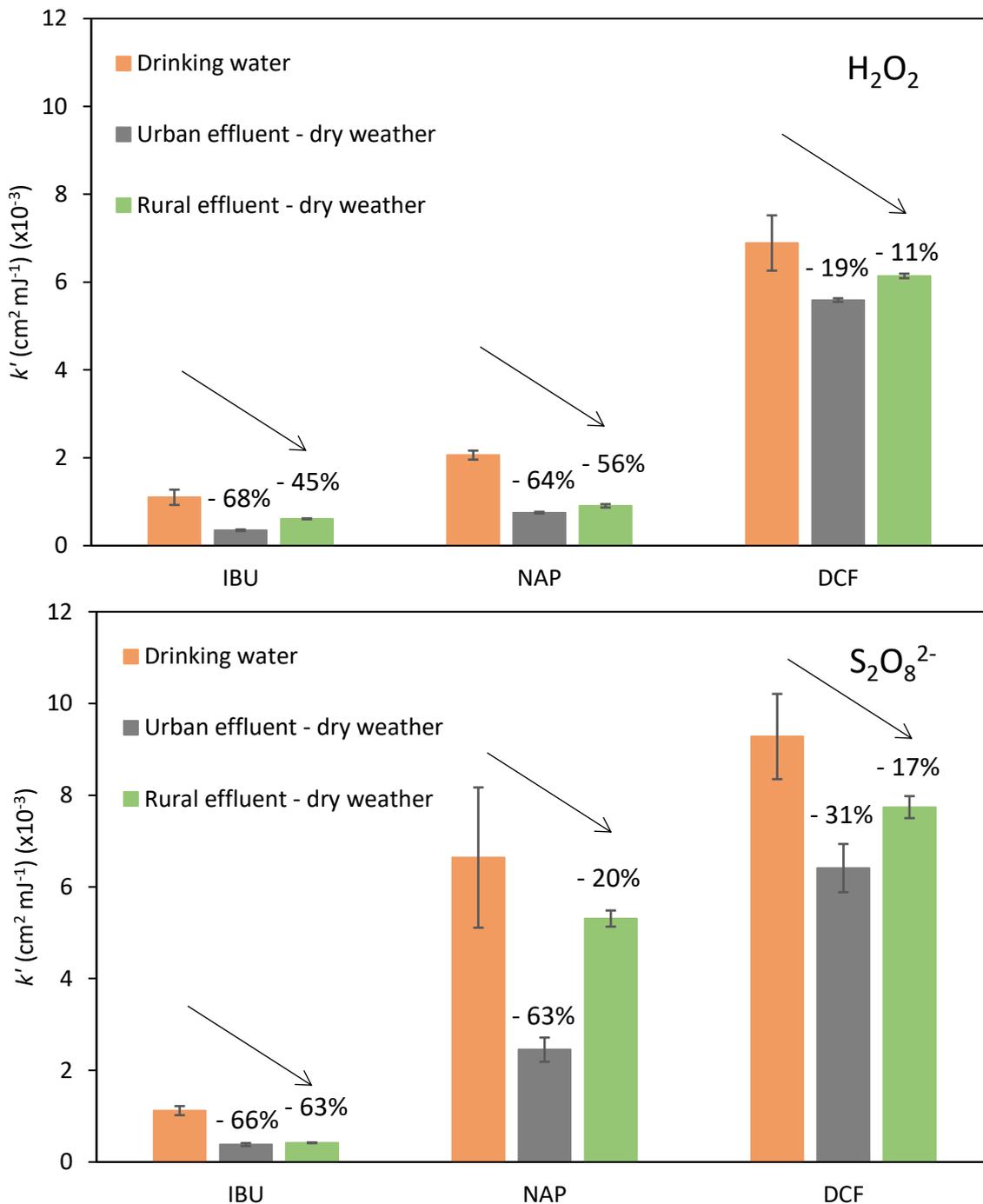


Figure 3 : Degradation rate constants of IBU, NAP and DCF ($5 \mu\text{M}$ each) in various matrices under UVC radiation and H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0.5 mM). Indicated values represent the inhibition percentage from drinking water to the WWTP effluents.

3.3. Towards process scaling in a small or medium-sized WWTP

The previous experiments on WWTP effluents were repeated on effluents collected during wet weather. This aimed at gaining knowledge about the potential variations in the effluent composition and their impact on the treatment. As seen in Table 1, the pollution load decreased from dry to wet weather in the urban WWTP effluent leading to an increase in the $\text{UV}_{254\text{nm}}$ transmittance by 9%. This is attributed to the dilution of domestic effluents by

stormwater leaks received during wet weather, particularly after a strong rainfall of 106 mm in 24 hours.

The composition of the rural WWTP effluent collected after 28 mm of rainfall in 24 hours showed minor variations (Table 1) which could indicate good stability of the pollution load over time and good resilience of the system. A 5% transmittance decrease was also observed which could be attributed to the leaching of organic and suspended matter by the rainfall water. However, this variation is in the average of the fluctuations observed in the transmittance of the rural WWTP effluents during this work and in Cédat's thesis (2016) (Cédat, 2016).

3.3.1. UV fluence scaling

UV fluence is critical for the photolysis of the micropollutants and the generation of radicals. It is strongly impacted by the transmittance of the solution which usually depends on the presence of organic and suspended matter that absorbs part of the photons and therefore decreases the UV fluence. In this study, the UV_{254nm} transmittance of the WWTP effluents is $60 \pm 5\%$ whereas that of drinking water is 98%. From 98 to 60% transmittance, the UV fluence is divided by 1.33 in the pilot. Hence, the exposure time has to be extended or the energy delivered by the system has to be multiplied by 1.33 in order to reach similar UV fluence.

As seen previously, the transmittance of the effluent is related to the treatment performance of the WWTP and to the weather. For example, the urban effluent was clearer during wet weather and the transmittance increased by 9% by dilution effect. On the contrary, that of the rural effluent decreased by 5%, due to increased leaching of organic and inorganic matter. Hence, full-scale facility designs have to be based on the potential lowest transmittance to ensure the required treatment efficiency and consistency.

3.3.2. Impact of the weather on the process efficiency

Pseudo-first order degradation rate constants (k') of the micropollutants in dry and wet weather effluents are depicted in Figure 4. They are significantly enhanced in the effluent collected during wet weather in the urban WWTP. k'_{IBU} and k'_{NAP} are multiplied by around 2.5 and 1.6 respectively with both H_2O_2 and $S_2O_8^{2-}$ whereas k'_{DCF} is only multiplied by 1.3 and 1.5 with H_2O_2 and $S_2O_8^{2-}$ respectively. This is attributed to the effluent composition variation. During wet weather the COD decreased by more than 30% while HCO_3^- and NO_3^- concentrations were divided by more than 3 and Cl^- decreased by 25%.

On the other hand, neither the matrix composition nor the process efficiency is significantly impacted by the weather in the rural effluent. k' are similar between both weathers with H_2O_2 and k'_{NAP} and k'_{DCF} are slightly higher (+ 6% and + 12% respectively) with $S_2O_8^{2-}$ during wet weather. Although rainfall increases the water flow to be treated by the rural WWTP ($3.8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ during dry weather and $7.8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ during wet weather), both dry and wet weather effluents have similar concentrations in organic and inorganic carbon, although NO_3^- is slightly higher and Cl^- is slightly lower in the wet effluent. The pollution load stability in the rural effluent seems to enable consistent and efficient removal of the micropollutants by

UVC-based processes regardless of weather conditions. However, the wet weather rural effluent was collected after regular rain.

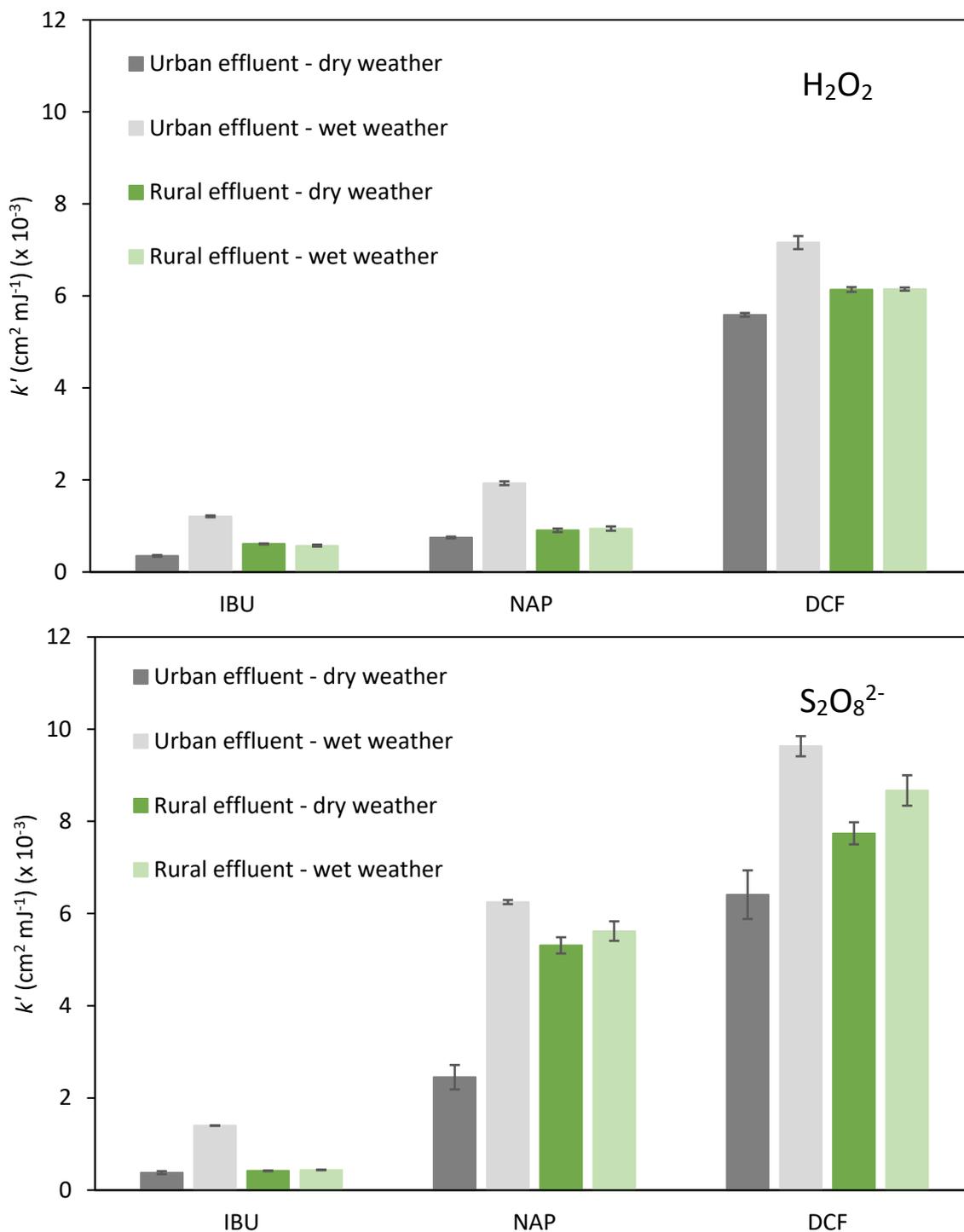


Figure 4 : Degradation rate constants of IBU, NAP and DCF (5 μM each) in effluents collected during dry and wet weather in an urban and a rural WWTP and H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0.5 mM).

3.3.3. Application in a WWTP

Although the degradation of IBU, NAP and DCF was observed in all the studied effluents, those collected in the rural constructed wetland seem to be easier to treat by UVC-based AOPs

because of the stability of their composition and the lower organic matter load during dry weather, causing less radical quenching (Figure 3). García et al. (2010) also observed that the organic matter load of effluents from constructed wetlands are generally better than those from conventional WWTPs.

Moreover, Besnault et al. (2014) compared several processes for the removal of micropollutants and observed an impact on the treatment costs depending on the size of the WWTP (Besnault et al., 2014). UVC-based processes are economically and technically competitive with other processes like ozone-based ones for their implementation in medium-sized WWTPs (> 60,000 population equivalent) whereas they are less economically and technically interesting in large WWTPs (> 200,000 population equivalent) because of the high number of UVC lamps required leading to a large footprint and elevated investment costs. Therefore, it is assumed that UVC-based processes are even more competitive for small-sized WWTPs and their implementation seems technically more relevant. The efficiency, technical feasibility and affordability of a UVC/H₂O₂ process at the outlet of a rural constructed wetland was shown by Cédât (2016) who studied it on a real-scale pilot and observed the degradation of 98% of DCF at 1000 mJ cm⁻² and 0.44 mM (Cédât, 2016).

4. Conclusion

This work aimed at assessing the abilities of UVC/H₂O₂ and UVC/S₂O₈²⁻ for the removal of micropollutants in various WWTP effluents towards an implementation in small or medium-sized WWTPs. It was carried out in a 20-L pilot and IBU, NAP and DCF were used as model micropollutants. Required UV fluences to degrade the cocktail of pollutants at 5 µM were determined.

Firstly, the experiments indicated that DCF is photolabile enough to be degraded in a UVC process. However, IBU and NAP require the use of H₂O₂ or S₂O₈²⁻ to reach satisfactory degradation. In the UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ processes, DCF is mostly photodegraded, whereas IBU and NAP are mainly oxidised. S₂O₈²⁻ was more efficient than H₂O₂ for the degradation of the studied pharmaceuticals because its photolysis rate under UVC is higher than that of H₂O₂. Nevertheless, the release of sulfate ions in the environment with a persulfate-based process can cause ecotoxicological issues and may be regulated for environmental and sanitary reasons.

In WWTP effluents, degradation rates are slowed down by the presence of organic and potentially inorganic matters that quench the hydroxyl and the sulfate radicals. Effluents collected at the outlet of a constructed wetland during wet and dry weather allowed higher degradation rates than the effluent collected at the outlet of a conventional urban WWTP during dry weather. This was attributed to their lower organic matter loads. In the rural effluent, the degradation rates of the micropollutants seemed consistent throughout various weather conditions thanks to the organic matter concentration and transmittance stability. However, higher concentration variations occurred in the urban effluent from dry to wet weather. Much faster degradation rates were observed in the wet weather effluent which had a significantly lower organic matter load. However, the wet weather urban effluent was collected after unusual rain. Moreover, it was seen that UVC-based AOPs are economically and technically attractive for the removal of micropollutants in small and medium-sized WWTP.

The pilot was designed to allow the use of WWTP matrices in controlled conditions yet close enough to a real-scale plant to extrapolate the results. This work complements the study carried out by Cédât et al. (2016) on the degradation of estrogens which led to the implementation of a real-scale pilot at the outlet of a rural constructed wetland WWTP. This pilot allowed complete removal of the estrogenic activity of the effluent through the implementation of yeast estrogenic screen assay.

References

- Angeles, L. F., Mullen, R. A., Huang, I. J., Wilson, C., Khunjar, W., Sirotkin, H. I., McElroy, A. E., Aga, D. S. (2020). Assessing pharmaceutical removal and reduction in toxicity provided by advanced wastewater treatment systems. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(1), 62-77. <https://doi.org/10.1039/C9EW00559E>
- Besnault, S., Martin, S., Baig, S., Budzinski, H., Ménach, K. L., Esperanza, M., Noyon, N., Gogot, C., Miege, C., Dherret, L., Galle, A. R., Coquery, M. (2014). *Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : Procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif (ARMISTIQ – Action A)*.
- Bolton, J. R., Stefan, M. I. (2002). Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions. *Research on Chemical Intermediates*, 28(7-9), 857-870. <https://doi.org/10.1163/15685670260469474>
- Bui, X. T., Vo, T. P. T., Ngo, H. H., Guo, W. S., Nguyen, T. T. (2016). Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. *Science of The Total Environment*, 563-564, 1050-1067. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.191>
- Cédat, B. (2016). Evaluation du procédé UV/H₂O₂ pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration.
- Cédat, B., de Brauer, C., Métivier, H., Dumont, N., Tutundjan, R. (2016). Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale. *Water Research*, 100, 357-366. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.040>
- Charuaud, L., Jarde, E., Jaffrezic, A., Thomas, M.-F., Le Bot, B. (2019). Veterinary pharmaceutical residues from natural water to tap water: Sales, occurrence and fate. *Journal of Hazardous Materials*, 361, 169-186. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.075>
- Chen, T., Ma, J., Zhang, Q., Xie, Z., Zeng, Y., Li, R., Liu, H., Liu, Y., Lv, W., Liu, G. (2019). Degradation of propranolol by UV-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics, mechanisms, reactive sites, transformation pathways and Gaussian calculation. *Science of The Total Environment*, 690, 878-890. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.034>
- Choubert, J. M., Martin Ruel, S., Esperanza, M., Budzinski, H., Miège, C., Lagarrigue, C., Coquery, M. (2011). Limiting the emissions of micro-pollutants: What efficiency can we expect from wastewater treatment plants? *Water Science and Technology*, 63(1), 57-65. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.009>
- Comber, S., Gardner, M., Sörme, P., Leverett, D., Ellor, B. (2018). Active pharmaceutical ingredients entering the aquatic environment from wastewater treatment works: A cause for concern? *Science of The Total Environment*, 613-614, 538-547. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.101>

- Constantin, M. A., Chiriac, F. L., Gheorghe, S., Constantin, L. A. (2022). Degradation of Carbamazepine from Aqueous Solutions via TiO₂-Assisted Photo Catalyze. *Toxics*, 10(4), 168. <https://doi.org/10.3390/toxics10040168>
- Coquery, M., Choubert, J. M., Ruel, S. M., Esperanza, M., Miege, C., Gourlay-Francé, C., Budzinski, H. (2010). *Synthèse du projet ANR AMPERES. Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles. 2006-2009*. 8.
- Coquery, M., Choubert, J.-M., Miège, C. (2009). *Synthèse des travaux du projet AMPERES*.
- Dagot, C. (2018). Traitement des résidus de médicaments dans les ouvrages d'épuration des eaux. *Environ Risque Sante*, 17, 13.
- Durán, A., Monteagudo, J. M., San Martín, I. (2018). Operation costs of the solar photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water: A mini-review. *Chemosphere*, 211, 482-488. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.170>
- El Gamal, M., Mousa, H. A., El-Naas, M. H., Zacharia, R., Judd, S. (2018). Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 197, 345-359. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.015>
- Fu, Y., Gao, X., Geng, J., Li, S., Wu, G., Ren, H. (2019). Degradation of three nonsteroidal anti-inflammatory drugs by UV/persulfate: Degradation mechanisms, efficiency in effluents disposal. *Chemical Engineering Journal*, 356, 1032-1041. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.013>
- Gabet, A., Métivier, H., de Brauer, C., Mailhot, G., Brigante, M. (2021). Hydrogen peroxide and persulfate activation using UVA-UVB radiation: Degradation of estrogenic compounds and application in sewage treatment plant waters. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124693. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124693>
- Gao, Y., Gao, N., Yin, D., Chen, J. (2017). Comparative study of naproxen degradation in water by UV/persulfate and UV/H₂O₂ processes. *Desalination and Water Treatment*, 80, 317-325.
- García, J., Rousseau, D. P. L., Morató, J., Lesage, E., Matamoros, V., Bayona, J. M. (2010). Contaminant Removal Processes in Subsurface-Flow Constructed Wetlands: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(7), 561-661. <https://doi.org/10.1080/10643380802471076>
- Garcia-Rodríguez, A., Matamoros, V., Fontàs, C., Salvadó, V. (2014). The ability of biologically based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants—A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(20), 11708-11728. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2448-5>
- Hokanson, D. R., Li, K., Trussell, R. R. (2016). A photolysis coefficient for characterizing the response of aqueous constituents to photolysis. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(3), 428-437. <https://doi.org/10.1007/s11783-015-0780-3>
- Kilic, M. Y. (2019). Photochemical treatment of tyrosol, a model phenolic compound present in olive mill wastewater, by hydroxyl and sulfate radical-based advanced oxidation processes (AOPs). *Journal of Hazardous Materials*, 9.

- Kim, I., Yamashita, N., Tanaka, H. (2009). Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials*, 7.
- Klimaszyk, P., Rzymyski, P. (2018). Water and Aquatic Fauna on Drugs: What are the Impacts of Pharmaceutical Pollution? *Water Management and the Environment: Case Studies*, 86, 255-278. https://doi.org/10.1007/978-3-319-79014-5_12
- Kwon, M., Kim, S., Yoon, Y., Jung, Y., Hwang, T.-M., Lee, J., Kang, J.-W. (2015). Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ processes for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 269, 379-390. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.125>
- Li, J., Cheng, W., Xu, L., Jiao, Y., Baig, S. A., Chen, H. (2016). Occurrence and removal of antibiotics and the corresponding resistance genes in wastewater treatment plants: Effluents' influence to downstream water environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7), 6826-6835. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5916-2>
- Li, Y., Zhu, G., Ng, W. J., Tan, S. K. (2014). A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism. *Science of The Total Environment*, 468-469, 908-932. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.018>
- Liao, Y., Bokhary, A., Maleki, E., Liao, B. (2018). A review of membrane fouling and its control in algal-related membrane processes. *Bioresource Technology*, 264, 343-358. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.102>
- Lim, S., Shi, J. L., von Gunten, U., McCurry, D. L. (2022). Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review. *Water Research*, 213, 118053. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118053>
- Lindholm-Lehto, P. C., Ahkola, H. S. J., Knuutinen, J. S., Herve, S. H. (2016). Widespread occurrence and seasonal variation of pharmaceuticals in surface waters and municipal wastewater treatment plants in central Finland. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(8), 7985-7997. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5997-y>
- Luo, S., Gao, L., Wei, Z., Spinney, R., Dionysiou, D. D., Hu, W.-P., Chai, L., Xiao, R. (2018). Kinetic and mechanistic aspects of hydroxyl radical-mediated degradation of naproxen and reaction intermediates. *Water Research*, 137, 233-241. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.002>
- Madikizela, L. M., Chimuka, L. (2017). Occurrence of naproxen, ibuprofen, and diclofenac residues in wastewater and river water of KwaZulu-Natal Province in South Africa. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(7), 348. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6069-1>
- Mansour, F., Al-Hindi, M., Yahfoufi, R., Ayoub, G. M., Ahmad, M. N. (2018). The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: A review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 17(1), 109-145. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9456-8>

- Massima Mouele, E. S., Tijani, J. O., Badmus, K. O., Perea, O., Babajide, O., Zhang, C., Shao, T., Sosnin, E., Tarasenko, V., Fatoba, O. O., Laatikainen, K., Petrik, L. F. (2021). Removal of Pharmaceutical Residues from Water and Wastewater Using Dielectric Barrier Discharge Methods - A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(4), 1683. <https://doi.org/10.3390/ijerph18041683>
- Mestre, A. S., Carvalho, A. P. (2019). Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals Carbamazepine, Diclofenac, and Sulfamethoxazole by Semiconductor and Carbon Materials: A Review. *Molecules*, 24(20), 3702. <https://doi.org/10.3390/molecules24203702>
- Olmez-Hanci, T., Dursun, D., Aydin, E., Arslan-Alaton, I., Girit, B., Mita, L., Diano, N., Mita, D. G., Guida, M. (2015). S2O8²⁻/UV-C and H2O2/UV-C treatment of Bisphenol A: Assessment of toxicity, estrogenic activity, degradation products and results in real water. *Chemosphere*, 119, S115-S123. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.020>
- Packer, J. L., Werner, J. J., Latch, D. E., McNeill, K., Arnold, W. A. (2003). Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen. *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries*, 65(4), 342-351. <https://doi.org/10.1007/s00027-003-0671-8>
- Palma, P., Fialho, S., Lima, A., Novais, M. H., Costa, M. J., Montemurro, N., Pérez, S., & de Alda, M. L. (2020). Pharmaceuticals in a Mediterranean Basin: The influence of temporal and hydrological patterns in environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, 709, 136205. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136205>
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews*, 119(6), 3510-3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
- Patrolecco, L., Capri, S., Ademollo, N. (2015). Occurrence of selected pharmaceuticals in the principal sewage treatment plants in Rome (Italy) and in the receiving surface waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8), 5864-5876. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3765-z>
- Sharma, A., Ahmad, J., Flora, S. J. S. (2018). Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. *Environmental Research*, 167, 223-233. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.010>
- Sharma, J., Mishra, I. M., Kumar, V. (2015). Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H2O2 and UV/S2O8²⁻ oxidation systems. *Journal of Environmental Management*, 156, 266-275. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.048>
- Sharpless, C. M., Linden, K. G. (2003). Experimental and Model Comparisons of Low- and Medium-Pressure Hg Lamps for the Direct and H2O2 Assisted UV Photodegradation of N-Nitrosodimethylamine in Simulated Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, 37(9), 1933-1940. <https://doi.org/10.1021/es025814p>

- Shu, Z., Singh, A., Klamerth, N., McPhedran, K., Bolton, J. R., Belosevic, M., Gamal El-Din, M. (2016). Pilot-scale UV/H₂O₂ advanced oxidation process for municipal reuse water: Assessing micropollutant degradation and estrogenic impacts on goldfish (*Carassius auratus* L.). *Water Research*, *101*, 157-166. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.079>
- Starling, V. M., Souza, P. P., Le Person, A., Amorim, C. C., Criquet, J. (2019). Intensification of UV-C treatment to remove emerging contaminants by UV-C/H₂O₂ and UV-C/S₂O₈²⁻: Susceptibility to photolysis and investigation of acute toxicity. *Chemical Engineering Journal*, *376*, 120856. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.135>
- Starling, V. M., Costa, M. C., Souza, E. P., Machado, F. A., de Araujo, E. C., Amorim, J. C. (2021). Persulfate mediated solar photo-Fenton aiming at wastewater treatment plant effluent improvement at neutral pH: Emerging contaminant removal, disinfection, and elimination of antibiotic-resistant bacteria. *Environmental Science and Pollution Research*, *28*(14), 17355-17368. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11802-z>
- Tan, C., Gao, N., Deng, Y., Zhang, Y., Sui, M., Deng, J., Zhou, S. (2013). Degradation of antipyrine by UV, UV/H₂O₂ and UV/PS. *Journal of Hazardous Materials*, *260*, 1008-1016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.060>
- Vasquez, M. I., Lambrianides, A., Schneider, M., Kümmerer, K., Fatta-Kassinos, D. (2014). Environmental side effects of pharmaceutical cocktails: What we know and what we should know. *Journal of Hazardous Materials*, *279*, 169-189. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.069>
- Yang, Y., Lu, X., Jiang, J., Ma, J., Liu, G., Cao, Y., Liu, W., Li, J., Pang, S., Kong, X., Luo, C. (2017). Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate. *Water Research*, *118*, 196-207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.054>
- Zhou, S., Di Paolo, C., Wu, X., Shao, Y., Seiler, T.-B., Hollert, H. (2019). Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants – The case of pharmaceuticals in European surface waters. *Environment International*, *128*, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.034>
- Zupanc, M., Kosjek, T., Petkovšek, M., Dular, M., Kompare, B., Širok, B., Blazeka, Z., Heath, E. (2013). Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, *20*, 1104-1114. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.12.003>

Supplementary Materials

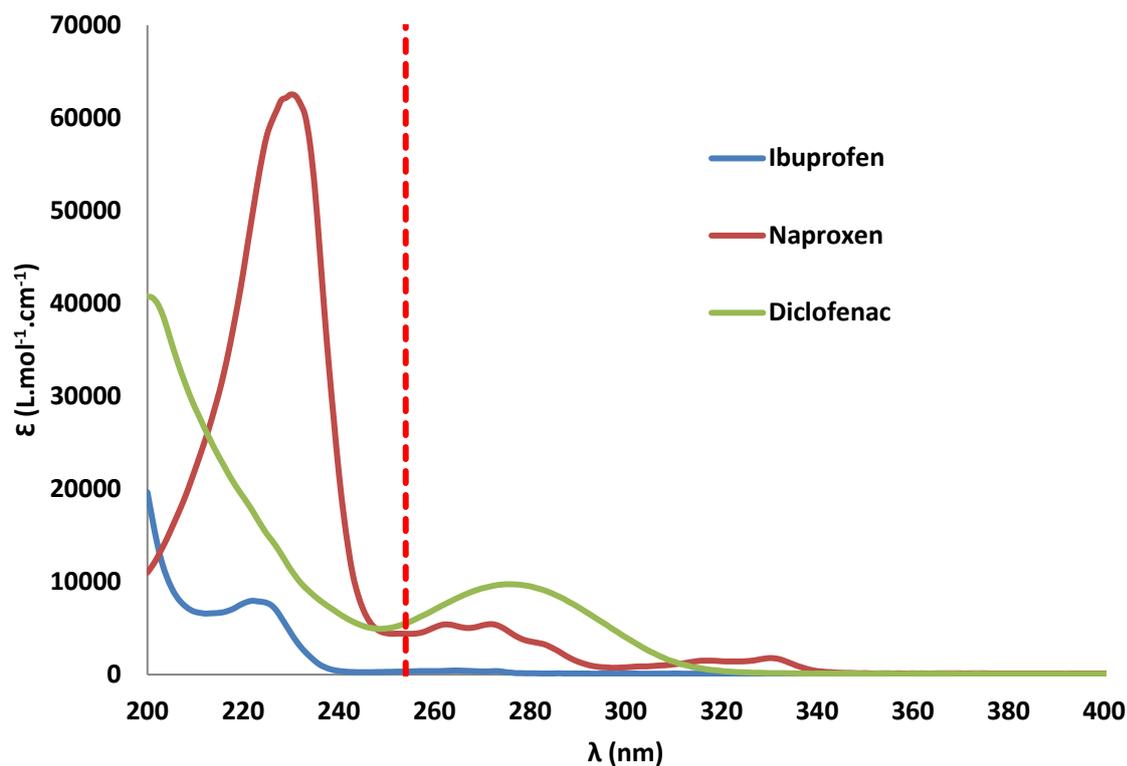


Figure SM1 : IBU, NAP and DCF UV spectra.

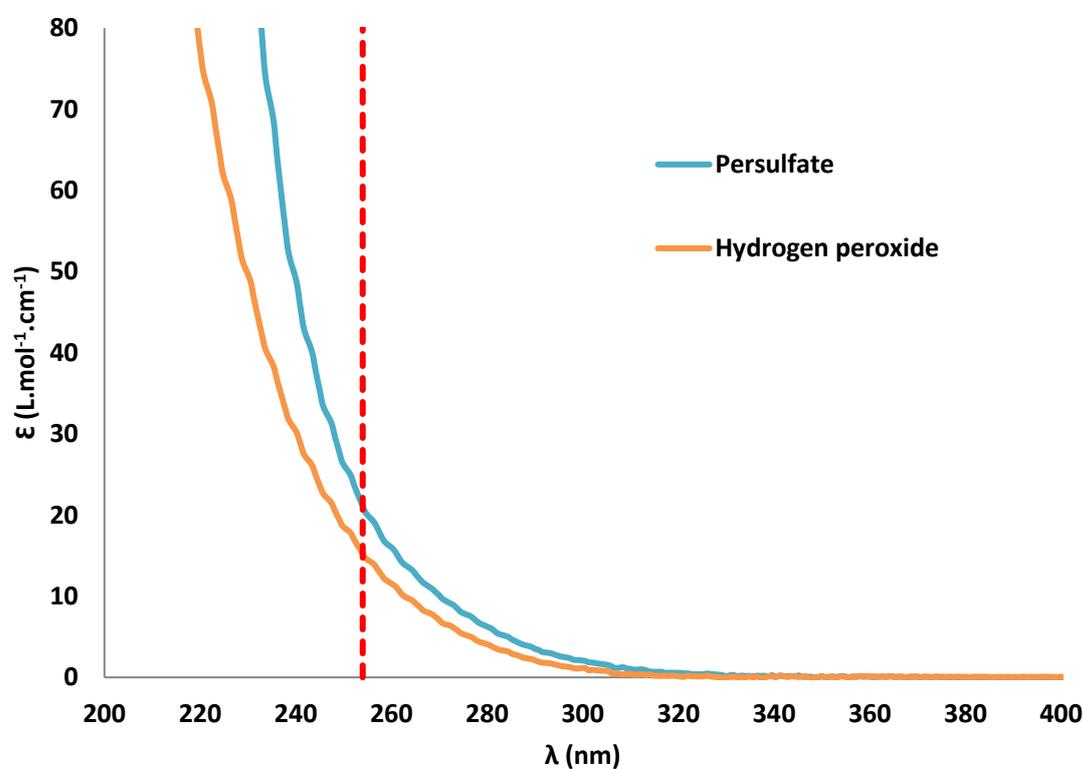


Figure SM2 : Persulfate and hydrogen peroxide UV spectra.

Partie 2

Research paper 4: Assessment of the removal of micropollutants in a constructed wetland effluent by a UVC/H₂O₂ real-scale pilot using POCIS passive samplers

1. Introduction

Organic micropollutants are quantified in wastewater treatment plants (WWTPs) at concentrations up to several tens of $\mu\text{g L}^{-1}$. They are typically synthetic products such as pharmaceuticals, pesticides, hormones or personal care products (Luo et al., 2014). Their main removal pathways in WWTPs are biodegradation and adsorption onto sludges or sediments but they are also likely to undergo hydrolysis, photolysis and volatilisation. These reactions depend on the physico-chemical properties of each compound, on the treatment type, on the quality of the influent, on the temperature and on the hydraulic retention time (HRT) in the reactor (Margot et al., 2015). Despite these reactions, a large number of refractory compounds are present in the output stream of WWTPs because they are usually not designed for the removal of micropollutants. As a consequence, WWTPs are one of the main sources of organic micropollutants in the environment (Couto et al., 2019; Gogoi et al., 2018; Reemtsma et al., 2016). In this respect, the addition of a dedicated treatment process for their removal at the outlet of WWTPs would improve the quality of the water released to the environment and therefore avoid its contamination. In addition to environmental pollution, the presence of micropollutants in WWTP effluents can be a limiting factor to the reuse of treated wastewaters in the industry or in agriculture as it could allow their spread.

Various tertiary treatments are under study or have been implemented at the outlet of WWTPs for the removal of micropollutants. In Switzerland, several large-scale urban WWTPs are equipped with ozonation or activated carbon processes in addition to the conventional treatment techniques (Bourgin et al., 2018; Hollender et al., 2009). Östman et al. (2019) also studied the abilities of ozonation in a 13,000-population equivalent (p.e.) conventional WWTP in Sweden and Rodríguez-Chueca et al. (2018) reported the use of a pilot for UV-based advanced oxidation processes (AOPs) on a large-scale conventional WWTP (270,000 p.e.). However, very few studies focus on tertiary treatments for small and medium-sized WWTPs (< 10,000 p.e.), particularly at the outlet of wetland WWTPs. To the best of our knowledge, only Cédât (2016) has reported a study on a UVC/H₂O₂ process at the outlet of a constructed wetland WWTP (1,100-p.e.). Yet, according to the French ministry in charge (*Portail assainissement collectif*, 2022), small and medium WWTPs constitute almost 95% of the plants in France. These require adapted, low-maintenance, robust and low-cost processes since they have limited technical, human and economic resources compared to large WWTPs.

The UVC/H₂O₂ process, as studied by Cédât (2016), seems to meet these criteria. It consists in the oxidation of the pollutants by hydroxyl radicals (HO•) which are non-selective radicals with a high oxidation potential ($E_{HO^{\bullet}/HO^{-}}^0 = 2.80 \text{ V/SHE}$) (Pesqueira et al., 2022), generated by the photolysis of H₂O₂ under UVC radiation. Moreover, direct photolysis of the photolabile micropollutants under UVC radiation is another degradation pathway of the targets, inherent in the process. The UVC/H₂O₂ process has been widely studied and has shown efficiency for the degradation of a wide range of micropollutants in effluents at the lab scale (Kim et al., 2009; Kwon et al., 2015; Nihemaiti et al., 2018; Starling et al., 2019; Yang et al., 2019). Several works also reported its implementation on a pilot-scale (Cerreta et al., 2019; De la Cruz et al.,

2013; Miklos et al., 2018; Miralles-Cuevas et al., 2017). In these studies, H₂O₂ concentrations were between 5 and 30 mg L⁻¹ (0.15 and 0.88 mM) and UVC lamps were mercury low-pressure lamps, except in Miralles-Cuevas et al.'s study (2017) who worked with medium-pressure lamps. Moreover, the process has also shown its abilities for effluent disinfection, providing another benefit to its use and it has shown good efficiency in gentler conditions than that required for the removal of micropollutants (Cédat, 2016; Pablos et al., 2013; Sánchez-Montes et al., 2020).

Studies reported that the process efficiency for the degradation of micropollutants depends on both the concentration of H₂O₂ and the UV fluence (mJ cm⁻²) which was defined by Bolton and Stefan (2002) as the total radiant energy incident from all directions onto an infinitesimally small sphere of cross-sectional area dA , divided by dA . The UV fluence is based on the power of the lamps, on the design of the UV reactor, on the transmittance of the solution and on the retention time of the effluent, governed by the flow rate. However, Miklos et al. (2018) reported degradation rates from 0 to 100% depending on the compound with 800 mJ cm⁻² and 10 mg L⁻¹ H₂O₂ in a pilot placed at the outlet of a conventional WWTP, highlighting the importance of the nature of the targets. It was also seen in the literature that the process efficiency varies with the matrix composition, first of all because it influences the transmittance of the solution and the UV fluence, secondly because of the quenching of HO• by organic and inorganic matter, reducing the oxidation of the targets (Gabet et al., 2021; Ma et al., 2018; Sharma, 2015). In WWTPs, variations in the composition and temperature of the effluent and fluctuations of the flow rate are significant and are time- and weather-dependent. Therefore, it seems essential to evaluate the treatment performances throughout the days and the seasons.

The present study assesses the efficiency of a UVC/H₂O₂ facility built at the outlet of a two-stage vertical flow constructed wetland WWTP for the removal of 51 commonly found organic compounds. Nominal H₂O₂ concentration is 12 mg L⁻¹ (0.35 mM) and fourteen 325-W lamps are used. Passive integrative sampling and more particularly polar organic chemical integrative samplers (POCIS) are used. Their use has already been validated for the sampling of organic micropollutants in WWTPs (Jacquet et al., 2012; Miège et al., 2012). They have the ability to integrate episodic changes in target concentrations (Togola and Budzinski, 2007) through the determination of time-weighted average (TWA) concentrations over the exposure period of 14 days (a common standard). Moreover, the accumulation of the micropollutants over time provides much lower detection limits than active sampling and avoids pre-concentration techniques (Morin et al., 2013). Sampling campaigns were carried out over the four seasons to study the seasonality of both the composition of the WWTP effluent and the efficiency of the UVC/H₂O₂ facility.

2. Materials and methods

2.1. Targeted micropollutants and POCIS used for passive sampling

A panel of 51 commonly found micropollutants was chosen for the present study. They are 12 pesticides including 3 metabolites and 39 pharmaceuticals including 7 antibiotics, 6 beta-blockers, 5 anti-inflammatory drugs, 4 benzodiazepines, 3 hypolipidemic agents, 1 analgesic, 1 anti-cancer drug, 1 antidepressant, 1 anti-diabetic, 2 anti-epileptic, 1 anti-hypertensive, 1 bronchodilator, 1 diuretic, 1 antipsychotic, 1 stimulant, 1 antiarrhythmic agent and 3 metabolites. They are listed in Table 1.

Table 1 : List of the 51 compounds of interest and molecular weight (MW) and sampling rates; DCPMU = N- (3,4-dichlorophenyl)-N-methylurea.

Compound	Chemical formula	MW (g.mol ⁻¹)	Type of compound	Rs (L/j)
Atrazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.68	Pesticide	0.24
Dimethoate	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229.26	Pesticide	0.2
Diuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.10	Pesticide	0.2
Imidacloprid	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255.66	Pesticide	0.23
Isoproturon	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206.30	Pesticide	0.22
Mecoprop	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	214.65	Pesticide	0.21
Pirimicarb	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	238.29	Pesticide	0.26
Simazine	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201.66	Pesticide	0.22
Dichloroaniline	C ₆ H ₅ Cl ₂ N	162.02	Pesticide	0.241
Deethylatrazine	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	187.63	Pesticide metabolite	0.21
Deisopropylatrazine	C ₅ H ₈ ClN ₅	173.60	Pesticide metabolite	0.18
DCPMU	C ₈ H ₈ Cl ₂ N ₂ O	219.06	Pesticide metabolite	0.2669
Clarithromycin	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃	747.95	Antibiotic	0.42
Clindamycin	C ₁₈ H ₃₃ ClN ₂ O ₅ S	424.98	Antibiotic	0.199
Erythromycin	C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃	733.93	Antibiotic	0.21
Metronidazole	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃	171.16	Antibiotic	0.2488
Ofloxacin	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄	361.37	Antibiotic	0.17
Sulfamethoxazole	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253.28	Antibiotic	0.11
Trimethoprim	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	290.32	Antibiotic	0.162
Acebutolol	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₄	336.43	Beta blocker	0.166
Atenolol	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	266.34	Beta blocker	0.025
Celiprolol	C ₂₀ H ₃₃ N ₃ O ₄	379.49	Beta blocker	0.244
Metoprolol	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	267.36	Beta blocker	0.195
Propranolol	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	259.34	Beta blocker	0.165
Sotalol	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	272.36	Beta blocker	0.036
Diclofenac	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296.15	Anti-inflammatory	0.17
Ketoprofen	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	254.28	Anti-inflammatory	0.23
Naproxen	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230.26	Anti-inflammatory	0.084

Niflumic acid	C ₁₃ H ₉ F ₃ N ₂ O ₂	282.22	Anti-inflammatory	0.3215
Alprazolam	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₄	308.77	Benzodiazepine	0.2
Diazepam	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O	284.70	Benzodiazepine	0.16
Nordiazepam	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O	270.71	Benzodiazepine	0.18
Oxazepam	C ₁₅ H ₁₁ N ₂ O ₂ Cl	286.71	Benzodiazepine	0.21
Fenofibric acid	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₄	361.82	Hypolipidemic agent	0.17
Bezafibrate	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₄	318.75	Hypolipidemic agent	0.146
Gemfibrozil	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	250.33	Hypolipidemic agent	0.27
Paracetamol	C ₈ H ₉ NO ₂	151.16	Analgesic	0.111
Cyclophosphamide	C ₇ H ₁₅ Cl ₂ N ₂ O ₂ P	261.09	Anti-cancer drug	0.1
Amitriptyline	C ₂₀ H ₂₃ N	277.40	Antidepressant	0.12
Metformin	C ₄ H ₁₁ N ₅	129.16	Anti-diabetic	0.21
Lamotrigine	C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₅	256.09	Anti-epileptic	0.3322
Carbamazepine	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.27	Anti-epileptic	0.29
Irbesartan	C ₂₅ H ₂₈ N ₆ O	428.53	Antihypertensive	0.21
Salbutamol	C ₁₃ H ₂₁ NO ₃	239.31	Bronchodilator	0.1423
Furosemide	C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ O ₅ S	330.75	Diuretic	0.129
Amisulpride	C ₁₇ H ₂₇ N ₃ O ₄ S	369.48	Antipsychotic	0.1728
Acetylsulfamethoxazole	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	295.32	Drug metabolites	0.1678
Carbamazepine-10,11-epoxide	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₁	252.27	Drug metabolites	0.23
Norfluoxetine	C ₁₆ H ₁₆ F ₃ NO	295.3	Drug metabolites	0.21
Caffeine	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194.19	Stimulant	0.08
Flecainide	C ₁₇ H ₂₀ F ₆ N ₂ O ₃	414.34	Antiarrhythmic agent	0.2703

POCIS are passive samplers composed of 200 mg of Oasis® HLB (hydrophilic-lipophilic balance) sorbent phase which is placed between two polyether sulfone membranes (diameter of 900 mm, pore size of 0.1 µm) maintained by two metal washers with an open surface of 45 cm². Non-spiked POCIS were supplied by Exposmeter and deisopropylatrazine-d5 (DIA-d5) spiked POCIS were supplied by Affinisep.

2.2. Description of the WWTP

The constructed wetland WWTP is located in Vercia (Jura, 39), France. It has a treatment capacity of 1,100 p.e.. Besides domestic effluents of 470 p.e., the WWTP collects effluents from wineries during and after harvesting (September and October). At this time of the year, the organic charge of the plant can reach 1,020 p.e.. Throughout the year, the average flow rate is around 5-6 m³ h⁻¹.

The WWTP is composed of a traveling screen, a trickling filter (30 m³) and two stages of vertical-flow constructed wetland. The first stage is divided into three units and the second stage is divided into two units. Each of them is 0.8-m deep and has a total surface of 600 m² and the filtration layers of the first and the second stage are composed of fine gravels and

sand, respectively. An alternating system allows to feed the units in 7-day periods. However, only one unit of the second stage was fed during the 14-day sampling periods.

2.3. Description of the UVC/H₂O₂ facility

The UVC/H₂O₂ facility was built in 2015-2016. Its design is the result of a technical and economic study carried out by Cédât et al. (2016) on a laboratory-scale pilot (50 L). Their work was based on the removal of 80% of a mixture of three estrogens used as model micropollutants (estrone, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol) at 5 μ M each and on the disinfection of the effluent. It allowed to determine the required UV fluence and H₂O₂ concentration to reach suitable degradation of the targets for a facility located at the outlet of a constructed wetland WWTP with an average flow rate of 10 m³ h⁻¹ (over-estimated).

The pilot is directly connected to the outlet of the WWTP. The effluent is first supplied with H₂O₂ (Dousselin, Couzon-au-mont-d'or, France) by a metering pump (Grundfos) connected to a 200-L H₂O₂ tank and controlled by the effluent flow.

Then, a static mixer homogenises the solution and the effluent is directed by gravity to the 89-L UV reactor (COMAP) composed of fourteen 325-W UVC low pressure lamps each powered by an electronic ballast and protected by a quartz sleeve.

2.4. Description of the sampling campaigns

POCIS were stored at -20°C. They were brought to room temperature before sampling and placed in triplicates in stainless steel canister (Exposmeter) upstream and downstream from the UVC/H₂O₂ pilot where they were exposed for 14 days. One site blank was added per campaign.

During exposure, the 14 UVC lamps and the H₂O₂ metering pump worked continuously. The metering pump was programmed to deliver a concentration of 12 mg L⁻¹ (0.35 mM) according to the nominal H₂O₂ concentration. Actual concentration in the pilot was calculated after measuring the concentration of hydrogen peroxide in the tank at the beginning and at the end of the campaign with Spectroquant® test kits (Merck).

After exposure, POCIS were rinsed with deionised water, wrapped in aluminium foil and kept at -20°C until extraction.

Two campaigns per season were carried out over one year. The campaign dates as well as the average inlet and outlet temperature, the mean flow rate, the total rainfall and the estimated UV fluence range are depicted in Table 2. The UV fluence was calculated with the UVCalc®2A software which considers the geometry of the reactor, the effluent transmittance and the lamp characteristics (Bolton Photosciences Inc., Canada). The range is for transmittances between 29 and 80%, the minimum and maximum values measured during the campaigns (only at specific points). The results of downstream POCIS from campaigns 2 and 4 (C2 and C4) will not be reported in the present study because technical issues were observed on the pilot during these campaigns.

Table 2 : Dates and characteristics of the eight sampling campaigns.

	Start date	End date	Average flow rate (m ³ h ⁻¹)	Average residence time (s)	Estimated UV fluence range (mJ cm ⁻²)	Average inlet temp. (°C)	Average inlet [H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)
C1	2/09/21	16/09/21	2.5	122	3,640-5,880	17.6	10.3
C2	16/09/21	30/09/21	4.4	-	2,070-3,340	17.3	-
C3	16/11/21	30/11/21	5.4	56	1,690-2,720	10.5	12.1
C4	30/11/21	14/12/21	11.8	-	770-1,240	7.9	-
C5	08/02/22	22/02/22	9.0	34	1,010-1,630	8.9	10.9
C6	22/02/22	08/03/22	4.7	65	1,940-3,130	9.3	10.9
C7	12/04/22	26/04/22	4.3	71	2,120-3,420	13.2	11.5
C8	26/04/22	10/05/22	3.8	80	2,400-3,870	14.3	11.3

2.5. POCIS extraction

First of all, the POCIS were brought to room temperature. Then, they were disassembled and each sorbent phase was transferred in a pre-weighted 6-mL glass SPE cartridge containing a PTFE frit with Milli-Q® water. The sorbent phases were dried under low vacuum and each cartridge was weighted out before its elution with 2 × 5 mL of methanol, 2 × 5 mL of a 50/50 (v/v) methanol/dichloromethane mixture and 2 × 5 mL of dichloromethane. Each eluate was separated into two fractions because two analytical methods were used to quantify the micropollutants (one for hormones and pesticides and another one for pharmaceuticals) and the fractions were evaporated to dryness under a gentle stream of N₂ at 30°C. Extracts were reconstituted in 250 µL of a mixture of H₂O/acetonitrile 95/5 (v/v) for the pesticides and pharmaceuticals analysis and 250 µL of a mixture of H₂O/methanol 50/50 (v/v) for the hormones, both containing 10 µg/L of diuron-d6 used as an injection tracer. Samples were stored at -23 ± 3°C before analysis and were diluted as required for analysis. The hormones results are not depicted nor discussed in the present study.

2.6. Sample analysis

Analysis were performed with an Acquity H Class ultra high-pressure liquid chromatography (UHPLC) coupled to a XECO TQ-XS tandem mass spectrometer equipped with an electrospray ionization (Waters). The analysis method for pesticides and pharmaceuticals required a C18 HSS T3 (2,1 × 100 mm × 1,8 µm) column. The flow rate was 0.5 mL.min⁻¹ and the mobile phase was a mixture of Milli-Q water and acetonitrile (ACN) with 0.1 % formic acid (v/v) (from 2 to 99% ACN over 18 minutes). Column temperature was set to 30°C and injection volume was 10 µL.

Positive and negative ionization modes were used for both analysis methods (-2.5 and 3 kV). The ionisation source and probe temperatures were fixed at 150°C and 600°C respectively.

2.7. Data processing

Results from POCIS campaigns were obtained in mass of compound per mass of HLB sorbent phase in the sampler (ng g^{-1}). The triplicates allowed to calculate average upstream and downstream concentrations and relative standard deviations for each compound during each campaign. Results were validated if more than 90% of the compounds had relative standard deviations lower than 30%. This was verified for every campaign apart from the upstream triplicate during C1 and both the upstream and downstream triplicates during C7, where only the results of two out of the three samplers were used to calculate the average concentrations. Then, only the compounds with concentrations equal to or higher than $5 \times \text{LQ}$ upstream from the pilot were taken into account: the uncertainty on lower concentrations was considered too high (Choubert et al., 2011). Moreover, downstream concentrations were considered as $\text{LQ}/2$ when under LQ for removal rates calculations (Choubert et al., 2011). When negative removal rates were observed, they were considered null. Then, concentrations of compounds per volume of effluent (ng L^{-1}) were estimated according to the following equation (Mathon et al., 2022) :

$$C_w = \frac{C_s \times M_s}{R_s \times t}$$

where C_w is the TWA concentration of a compound in the water (ng L^{-1}), C_s is the concentration of the same compound in the sorbent at time t (ng g^{-1}), M_s is the mass of sorbent in the sampler (g), R_s is the sampling rate (L d^{-1}) and t is the time of exposure (d). The sampling rates R_s are presented in Table 1. They were previously measured in laboratory or estimated by Morin et al. (2013).

POCIS containing a known concentration of DIA-d5 were exposed during C6 in triplicate upstream and downstream from the pilot. The quantification of DIA-d5 at the end of the exposure period allows to ensure similar behaviour of the micropollutants at the two sampling points. This was confirmed because the difference between upstream and downstream DIA-d5 concentration was under 10%.

3. Results and discussion

3.1. Composition of the effluent at the outlet of the constructed wetland

Table 3 depicts the TWA concentrations of the micropollutants quantified at the outlet of the constructed wetland WWTP during the eight sampling campaigns. It also corresponds to the effluent upstream from the UVC/H₂O₂ facility, which is released to the environment when the facility is not running.

Among the 51 targeted compounds (Table 1), 14 molecules were not quantified at concentrations above 5 × LQ (as recommended by Choubert et al., 2011) and hence were not considered hereafter. These molecules are six pesticides and metabolites (dimethoate, isoproturon, mecoprop, pirimicarb, dichloroaniline and DCPMU), four antibiotics and metabolites (metronidazole, ofloxacin, trimethoprim and acetylsulfamethoxazole), one benzodiazepine (diazepam), two lipid-lowering agents (bezafibrate and gemfibrozil) and one anti-cancer drug (cyclophosphamide). Results related to the 37 remaining micropollutants are discussed in the following paragraphs.

According to Table 3, most of the compounds (about 90%) are quantified in all sampling campaigns, even antibiotics for which a seasonal use could be first assumed. 11 compounds (30%) were quantified at least once at concentrations above 300 ng L⁻¹ and 20 compounds (54%) were quantified at concentrations above 30 ng L⁻¹. Concentrations of several orders of magnitude are measured from less than 1 ng L⁻¹ to several µg L⁻¹, depending on compounds and also on campaigns for several compounds. The highest reported concentration is 6,246 ng L⁻¹ for irbesartan, an antihypertensive drug, during summer (C2). Four compounds are always quantified above 300 ng L⁻¹: sotalol TWA concentrations vary between around 1,900 and 5,700 ng L⁻¹, those of oxazepam and irbesartan are always above 650 ng L⁻¹ with smaller fluctuation for the former, while TWA concentrations of celiprolol are constantly above 330 ng L⁻¹ without exceeding 650 ng L⁻¹. For the lowest TWA concentrations, four pesticides and two pesticide metabolites are quantified under 3 ng L⁻¹. Among them are atrazine and simazine, two herbicides banned from France since 2003, and two of their degradation products. It is worth noticing that only one pesticide reaches higher concentrations. It is imidacloprid which is quantified at concentrations between 8 and 18 ng L⁻¹. Three other compounds are always quantified under 5 ng L⁻¹. They are namely clarithromycin, alprazolam and amitriptyline.

For 28 compounds (75% of quantified compounds), the ratio between the highest and the lowest concentrations measured is less than 10. This ratio is between 12 and 25 for four molecules (furosemide, naproxen, clindamycin, erythromycin) and reaches 80 ; 90 ; 100 ; 250 and even 800 for amisulpride, caffeine, atenolol, sulfamethoxazole and metformin respectively. Highest and lowest TWA concentrations are not observed for the same campaigns suggesting a variability more compound-dependant than season-dependant.

Table 3 : Concentrations of the 37 selected compounds at the inlet of the UVC/H₂O₂ facility (ng L⁻¹).

	> 300 ng L ⁻¹	[30 ; 300] ng L ⁻¹	[1 ; 30] ng L ⁻¹	< 1 ng L ⁻¹	NA : non-analysed			
Micropollutant	C1	C2	C3	C4	C5	C5	C7	C8
Sotalol	4,001	5,703	4,270	4,629	2,167	1,924	2,390	2,163
Irbesartan	5,977	6,246	1,094	1,116	696	677	860	858
Oxazepam	872	775	651	703	874	1,021	1,038	981
Fenofibric acid	1,081	1,632	880	872	391	239	370	398
Celiprolol	551	407	610	589	338	396	419	415
Furosemide	794	691	68	57	353	307	608	583
Amisulpride	13	9	146	408	532	582	724	723
Caffeine	12	33	606	1,045	226	51	51	27
Ketoprofen	516	322	295	244	79	139	136	102
Diclofenac	293	292	143	146	190	182	275	245
Carbamazepine	507	439	153	136	114	101	144	130
Niflumic acid	132	111	83	69	79	92	74	75
Naproxen	< 0.4	13	142	206	102	15	56	78
Flecainide	22	16	71	63	97	100	135	114
Paracetamol	< 0.02	< 0.02	419	197	< 0.04	< 0.04	< 0.04	<0.04
Carbamazepine-10.11-epoxide	19	23	NA	NA	114	101	48	39
Lamotrigine	84	63	27	20	55	64	61	49
Clindamycin	20	21	7	5	116	89	69	79
Metformin	0.6	0.3	243	107	2	2	0.7	0.6
Propranolol	18	16	13	32	33	41	49	48
Acebutolol	30	21	24	61	28	23	29	26
Metoprolol	12	9	19	31	31	27	43	38
Erythromycin	NA	NA	3	28	26	34	25	24
Atenolol	1	2	44	110	12	3	4	3
Norfluoxetine	5	26	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Imidacloprid	18	15	13	14	12	8	13	12
Sulfamethoxazole	0.7	0.3	7	1	0.7	75	2	0.4
Nordiazepam	6	5	1	15	7	9	10	9
Amitriptyline	3	2	0.8	3	3	4	5	4
Alprazolam	0.7	0.6	2	0.9	3	4	5	4
Deethylatrazine	1	0.9	1	2	2	2	3	3
Clarithromycin	0.7	0.6	0.7	4	2	2	1	1
Diuron	2	1	0.6	1.2	0.4	0.4	0.5	0.6
Simazine	0.9	0.6	0.4	0.4	0.7	0.7	1	1
Atrazine	0.5	0.6	0.4	0.7	0.5	0.5	0.5	0.6
Salbutamol	0.2	0.6	NA	NA	0.3	0.1	0.5	0.5
Deisopropylatrazine	0.2	0.3	0.4	0.5	0.3	0.3	0.4	0.4

Cumulative concentrations of the 37 studied compounds for each sampling campaigns are depicted in Figure 1. The amounts of the 11 most concentrated compounds (namely celiprolol, sotalol, ketoprofen, oxazepam, fenofibric acid, paracetamol, carbamazepine, ibesartan, furosemide, amisulpride and caffeine) are depicted: they were quantified above 300 ng L⁻¹ in one campaign at least. The concentrations of the other 26 compounds were gathered and are referred as 'others'. They represent only 4 to 14 % of the total concentration of micropollutants quantified in the present study.

Total concentrations of the quantified compounds vary from 6,311 (C6) to 16,900 ng L⁻¹ (C2) ($\times 2.7$) and similar trends are observed between two successive campaigns from the same season. The most significant total concentrations were above 15,000 ng L⁻¹ in summer during C1 and C2 whereas they were under 11,000 ng L⁻¹ in the other campaigns. Irbesartan and sotalol were the most concentrated compounds in summer, among the studied compounds. Their sum represented 68 and 72% of the total concentrations in C1 and C2 respectively. In autumn (C3 and C4), they only represented 57% of the total concentrations and they were less than 50% during winter and spring campaigns. Without considering irbesartan and sotalol, the average total micropollutant concentration goes from 10,092 ng L⁻¹ to 4,496 ng L⁻¹ with relative standard deviations from 39 to 12%. As a consequence, these two compounds have a significant impact on the total concentration of micropollutants at the outlet of the constructed wetland WWTP. Both compounds are among the most widely used pharmaceuticals (Godoy et al., 2020; Ladhari et al., 2021) and according to the literature, they undergo limited removal in WWTPs, whether they are conventional or wetlands (Li, 2014; Ofrydopoulou et al., 2022). Regarding sotalol, Verlicchi et al. (2013) reported a 5% removal efficiency in a horizontal-flow constructed wetland and they described the molecule as a low-removal efficiency compound. According to Sánchez et al. (2022), this is attributed to its great stability and resistance to biodegradation. Petrie et al. (2018) reported that irbesartan did not undergo removal in a constructed wetland and was not quantified in sludges, indicating no adsorption. This compound was also found at concentrations above 1,000 ng L⁻¹ at the outlet of various conventional WWTPs (Guillossou et al., 2019; Ofrydopoulou et al., 2022) and represented up to 35% of the total pollution load.

Regarding concentration trends throughout the seasons, carbamazepine and ketoprofen were also more concentrated in summer. Carbamazepine reached concentrations above 430 ng L⁻¹ whereas it was under 160 ng L⁻¹ during the other campaigns and ketoprofen went from 516 ng L⁻¹ in summer to 79 ng L⁻¹ in winter. The concentrations of fenofibric acid were higher than 870 ng L⁻¹ from C1 to C4 (summer and autumn) whereas they were below 400 ng L⁻¹ during winter and spring campaigns. Furosemide concentrations were of the same order of magnitude during all the campaigns (from 307 to 794 ng L⁻¹) apart from the autumn campaigns where it was between 57 and 68 ng L⁻¹. Caffeine reached its highest concentrations in autumn where it was above 600 ng L⁻¹ whereas it was under 230 ng L⁻¹ during the other seasons. Amisulpride was the most concentrated in spring (> 700 ng L⁻¹) and went under 15 ng L⁻¹ in summer. Paracetamol was only analysed in the autumn campaigns for technical reasons and

was more than twice as high in C3 as in C4. Finally, the concentrations of celiprolol and oxazepam seem rather stable throughout time. They were quantified from 338 to 610 ng L⁻¹ and from 651 to 1,038 ng L⁻¹ respectively.

Important concentration variations per compounds were reported at the outlet of the constructed wetland WWTP. However, the highest overall concentrations are observed in summer and the lowest concentrations are observed in winter. The most concentrated compounds all follow this trend, apart from oxazepam, amisulpride and caffeine. Several studies reported that the inlet concentrations can be impacted by the seasonal variation of the consumption of pharmaceuticals or of the use of pesticides (Harman et al., 2011; Kasprzyk-Hordern and Baker, 2012). In the present study, inlet concentrations are not available, but the measured outlet concentrations do not seem to feedback such a trend, neither for individual concentrations (Table 3) nor for cumulative concentrations (Figure 1). It is worth noticing that the most concentrated compounds are only pharmaceuticals and most of them are non-seasonal drugs such as diuretic, beta-blocker or antihypertensive drugs. So, it is unlikely that higher outlet concentrations measured in summer could be due to higher inlet concentrations related to seasonal consumption of pharmaceuticals. Moreover, since all compounds are not removed to the same extent through the different processes of a WWTP, outlet concentrations do not necessarily reflect inlet ones. As far as treatment processes are concerned, it was seen in the literature that summer conditions can promote microbial activity which is one of the main degradation pathways of the micropollutant in a WWTP, along with adsorption (Margot et al., 2015). It can also be supposed that longer retention time in the WWTP due to slower flow rates increases the treatment performances. For instance, Dordio et al. (2010) reported lower removal rates by 9 ; 26 and 14% for carbamazepine, clofibric acid and ibuprofen respectively from summer to winter in a constructed wetland. In the present study, the mean effluent temperature was almost twice as high in summer as in winter and the flow rates were lower in summer causing higher retention time by comparison with winter. Nevertheless, higher concentrations are measured during summer while temperature and hydraulic conditions seem more favourable for treatment efficiency. Another aspect could explain our results: during winter, rainfall may lead to significant dilution of domestic wastewater, resulting in lower micropollutants concentration at the inlet and the outlet of the CW WWTP.

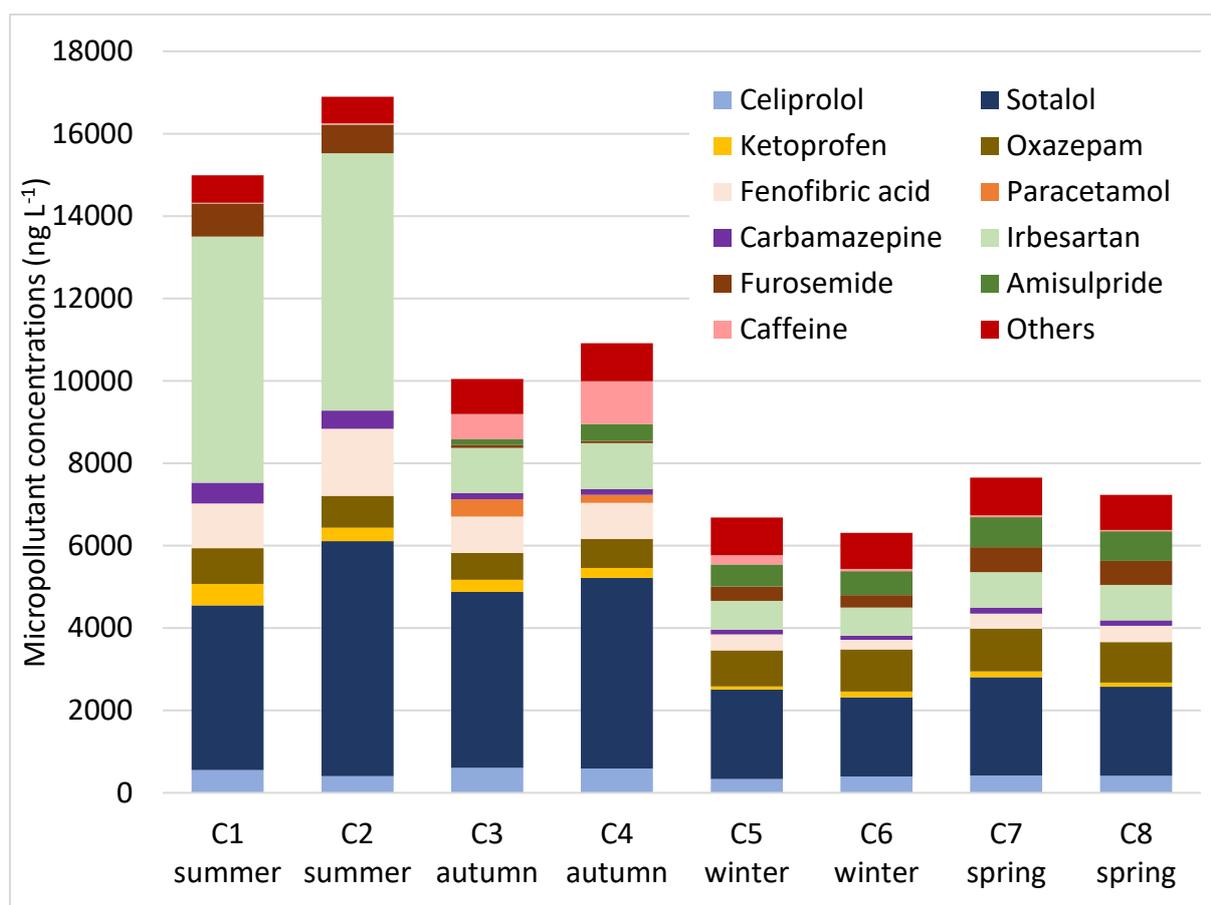


Figure 1 : Stacked bar chart of the 37 micropollutants quantified at the outlet of the constructed wetland WWTP including 11 compounds quantified above 300 ng L⁻¹ in one campaign at least and 26 remaining compounds named as 'others'.

3.2. UVC/H₂O₂ facility efficiency

3.2.1. Downstream micropollutant concentrations

Table 4 depicts the TWA concentrations of the 37 micropollutants at the outlet of the UVC/H₂O₂ facility. Because of technical issues on the pilot during C2 and C4, outlet concentrations during these campaigns are not reported.

Firstly, the vast majority of the compounds quantified upstream from the pilot were also measured downstream from the pilot. However, concentrations are lower for 85% of the compounds compared to inlet concentrations. 5 compounds (14%) were quantified at least once at concentrations higher than 300 ng L⁻¹ and 19 compounds (51%) were quantified at least once at concentrations higher than 30 ng L⁻¹. However, no compounds were always quantified above 300 ng L⁻¹. The concentrations of sotalol and irbesartan are under 1,200 and 1,100 ng L⁻¹ whereas they were up to 4,270 and 5,977 ng L⁻¹ respectively upstream from the facility (not including C2 and C4 results). Moreover, 17 compounds (46%) were never quantified above 30 ng L⁻¹ whereas they were 13 compounds (35%) at the outlet of the facility.

Table 4 : Concentrations of the 37 selected compounds at the outlet of the UVC/H₂O₂ facility (ng L⁻¹).

> 300 ng L⁻¹ [30 : 300] ng L⁻¹ [1 ; 30] ng L⁻¹ < 1 ng L⁻¹ NA : non-analysed

Micropollutant	C1	C3	C5	C6	C7	C8
Sotalol	512	989	621	174	947	1,176
Irbesartan	1,089	583	359	125	439	650
Oxazepam	182	283	475	220	612	879
Fenofibric acid	50	68	52	3	42	112
Celiprolol	118	267	178	107	225	371
Furosemide	113	16	98	27	177	285
Amisulpride	1	30	242	96	404	635
Caffeine	17	401	141	1	54	29
Ketoprofen	20	0.2	0.1	< 0.02	0.6	0.3
Diclofenac	12	6	11	0.6	29	54
Carbamazepine	84	56	5	17	60	101
Niflumic acid	30	41	34	17	34	63
Naproxen	< 0.4	50	45	2	30	54
Flecainide	8	36	53	33	89	136
Paracetamol	< 0.02	143	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
Carbamazepine-10.11-epoxide	1	NA	53	17	10	16
Lamotrigine	29	20	32	23	33	37
Clindamycin	1	2	21	4	25	44
Metformin	0.5	184	2	1	1	0.7
Propranolol	2	3	8	3	15	32
Acebutolol	6	10	14	5	15	24
Metoprolol	2	6	13	4	17	28
Erythromycin	NA	1	14	6	13	20
Atenolol	0.2	20	5	0.6	2	1
Norfluoxetine	< 0.5	NA	NA	NA	NA	NA
Imidacloprid	1	2	3	0.4	3	4
Sulfamethoxazole	0.2	2	0.6	3	1	0.7
Nordiazepam	2	7	5	3	6	10
Amitriptyline	0.3	< 0.4	1	0.3	1	3
Alprazolam	0.3	0.7	2	0.7	2	4
Deethylatrazine	0.3	1	2	0.8	2	2
Clarithromycin	0.2	0.4	1	0.4	0.7	1
Diuron	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.5
Simazine	0.2	0.2	0.5	0.2	0.6	1
Atrazine	0.2	0.3	0.4	0.2	0.4	0.7
Salbutamol	0.1	NA	0.1	0.04	0.4	0.5
Deisopropylatrazine	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3

3.2.2. Removal rates of the micropollutants

Mean, minimum and maximum removal rates calculated over the six campaigns are shown in Figure 2. These can be attributed to both the photolysis of the compounds and their oxidation by the hydroxyl radicals generated in the process.

Maximum degradation rates were above 50% removal for all the compounds, apart from metformin, an anti-diabetic. On the other hand, 16 micropollutants had minimum removal rates under 20% and six molecules were not degraded at all in one or more campaigns. To this extent, significant intra-compound degradation variations are observed.

Mean values were between 18 and 99% and 30 of the 37 compounds were on average removed by more than 50% while the mean removal rates of only 8 compounds were above 80%. Such a wide range was also observed by Miklos et al. (2018) in their study on the degradation of fifteen compounds by a UVC/H₂O₂ pilot placed at the outlet of a domestic WWTP (800 mJ cm⁻², H₂O₂ 10 mg L⁻¹).

Among the 8 compounds removed by more than 80% on average, norfluoxetine, a drug metabolite, was only analysed during C1 which provided the best removal results after C6. Diclofenac and ketoprofen were the only compounds to be degraded by more than 75% in all the campaigns and ketoprofen was even always removed by more than 90%. Hence, both compounds are known to be highly photolabile (De la Cruz et al., 2012; Kim et al., 2009). Moreover, among the second order rate constants known between the micropollutants and HO[•], $k''_{diclofenac,HO^{\bullet}}$ is the highest (Mathon et al., 2021). Regarding clindamycine, its significant removal rates are attributed to its high reactivity with hydroxyl radicals ($k''_{clindamycine,HO^{\bullet}} = 8.94 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) (Mathon et al., 2021). The other compounds, namely imidacloprid, propranolol, and fenofibric acid all have medium reaction constants with the hydroxyl radical. However, several studies reported their significant photolysis under UVC radiation (Acero et al., 2019; Dantas et al., 2010; Santiago et al., 2011).

7 compounds were removed by less than 50% on average. Among them, 3 are the least concentrated molecules upstream from the pilot (deisopropylatrazine, salbutamol and atrazine) and were quantified under 1 ng L⁻¹. Indeed, their sum represents less than 0.05% of the total mass of micropollutants upstream from the pilot. Deethylatrazine was removed on average by 37% and was also quantified at concentrations under 3 ng L⁻¹. As a result, these compounds had low influence on the total pollutant concentration degradation. Moreover, deethylatrazine and deisopropylatrazine are atrazine degradation products and their low removal rates can be attributed to their potential generation during the process. However, atrazine has a relatively low second order reaction rate constant with HO[•] ($1.62 \pm 0.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) and salbutamol has a medium reaction constant with HO[•] (Mathon et al., 2021). Caffeine, metformin and lamotrigine are the three other compounds degraded by less than 50% on average. The inlet concentration of lamotrigine was of the same order of magnitude between campaigns whereas caffeine and metformin inlet concentrations had large variation ranges. Metformin has a weak second order reaction rate constant with HO[•]

(< $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Mathon et al., 2021) and de la Cruz et al. (2012) observed a weak photolysis rate, causing its low degradation rates. Regarding lamotrigine, Keen et al. (2014) reported a photolysis quantum yield close to 0 under low-pressure UVC radiation and a relatively low reaction constant with the hydroxyl radical, resulting in its low removal rate in a UVC/H₂O₂ process. However, although Starling et al. (2019) reported insignificant photolysis of caffeine, it has a higher reaction constant with HO• than metformin and lamotrigine that would suggest higher oxidation rates but its mean removal rate was under 20% in the present study.

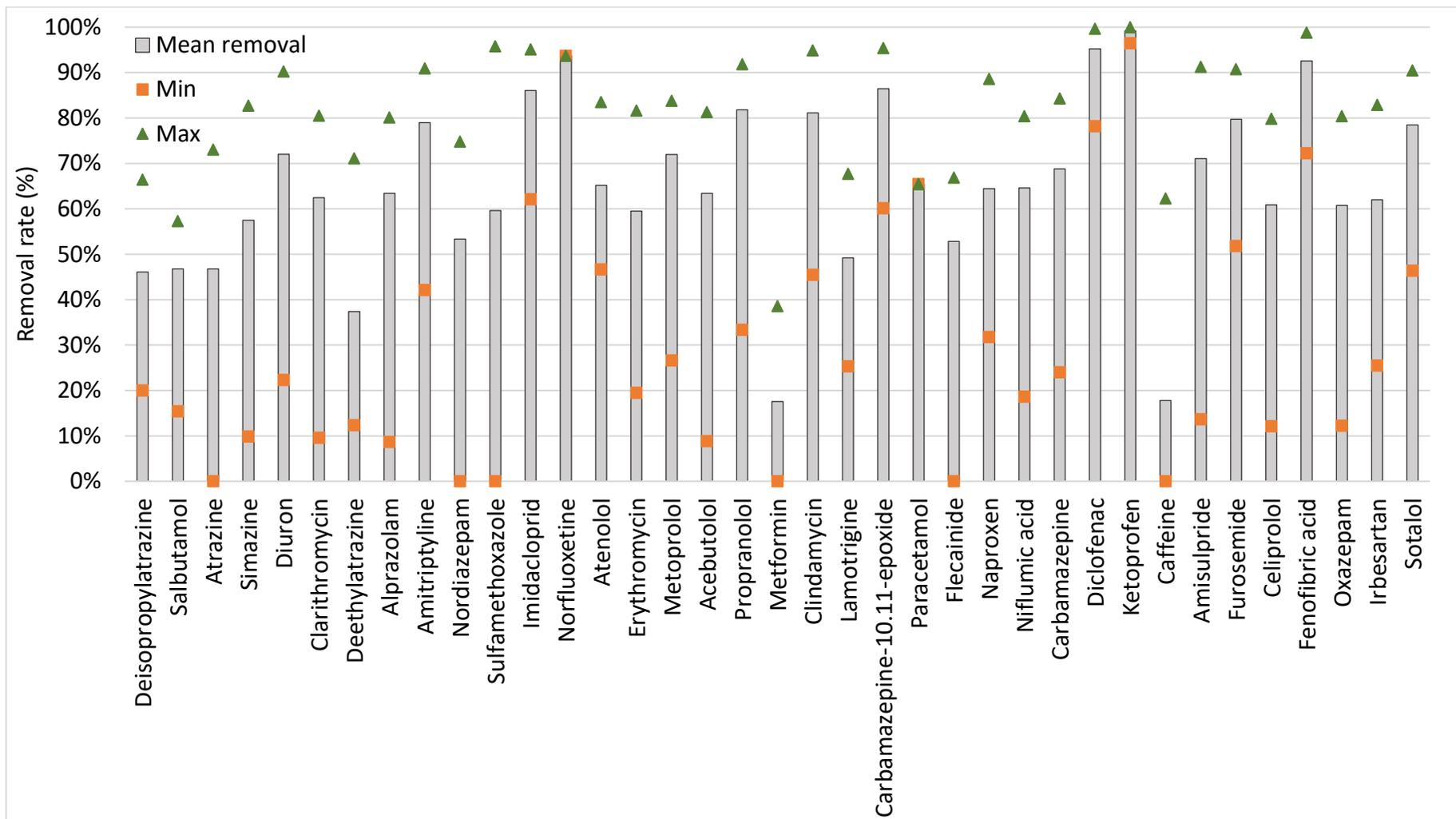


Figure 2 : Mean, minimum and maximum removal rates of the 37 micropollutants ranked from the least to the most concentrated compound upstream from the pilot on average.

3.2.3. Removal rates per campaign

As seen in Figure 2, large removal rate variations were observed in the six sampling campaigns. They are attributed to fluctuating efficiency of the UVC/H₂O₂ process between campaigns. The six campaigns are compared in Figure 3 where average concentration removals per campaign are depicted. They include the 37 studied compounds and were calculated as follows:

$$\bar{X} = \frac{\sum_i c_i r_i}{\sum_i c_i}$$

where c_i is the concentration of the compound upstream from the pilot (ng L⁻¹) and r_i is the removal rate of the compound (%).

The removal rates of the compounds in each sampling campaign are separated in three categories: compounds removed by less than 50% (< 50%), compounds removed between 50 and 80% (50-80%) and compounds removed by more than 80% (> 80%). The distribution is concentration-weighted: the amount in each category corresponds to the total concentration of the compounds included in the category divided by concentration of the totality of compounds.

Average concentration removals were above 60% in all the campaigns apart from that of C8 in spring which was under 40%. Comparable profiles are observed on the one hand in C1 (summer) and C6 (winter) which had the highest average removal rates (85 ± 1%) and on the other hand in C5 (winter) and C7 (spring) whose average concentration removal rates were 61 ± 1%. During C3 (autumn), the average concentration removal was intermediate (68%) and it was under 40% in C8 where more than 80% of the concentration-weighted compounds was degraded by less than 50% whereas only ketoprofen, which represents 1.4% of the total concentration of micropollutants, was degraded by more than 80%.

During C1, C3 and C6, more than 99.9% of the concentration-weighted micropollutants was removed by more than 50%. Moreover, more than 60% of the mass of micropollutants was degraded by more than 80% in C1 and C6 and it was less than 20% in C3.

These results show unstable removal results and therefore inconsistent treatment performances of the UVC/H₂O₂ facility, attributed to various fluctuating parameters.

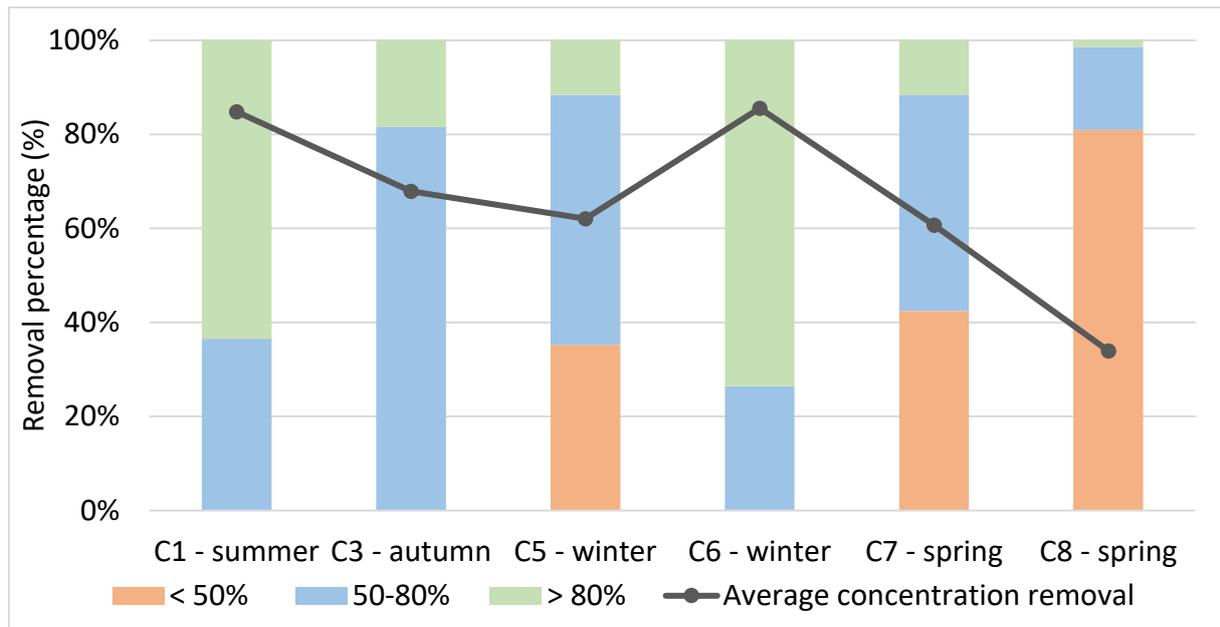


Figure 3 : Compounds distribution by removal rate: concentration weighting and average concentration removal.

Figure 4 compares the mean flow rates, average inlet temperatures, total rainfalls, total inlet concentrations and average concentration removals from the six sampling campaigns. As expected, the chart reports that the inlet effluent temperature is season-dependent: the highest values were recorded in summer and the lowest ones were recorded in winter. Similar temperatures were also recorded between the two successive campaigns in winter and in spring. Moreover, the flow rate is impacted by the amount of rainfall because higher flow rates were recorded in times of significant rainfall.

Regarding the comparison of campaigns, no similar profiles are observed. According to Figure 1, successive campaigns had similar inlet concentration profiles in winter and in spring. Spring campaigns (C7 and C8) also had similar rainfall amounts, inlet temperatures and mean flow rates. However, they had significantly different treatment efficiencies with average concentration removal rates of 61 and 34% for C7 and C8 respectively. On the other hand, no similarities were observed between the two winter campaigns apart from the inlet concentrations and temperatures, and the removal rates were significantly different (from 62 to 86%).

As seen in Figure 3, C1 (summer) and C6 (winter) had similar efficiencies. However, their profiles in Figure 4 differ: C6 total inlet concentration represents 42% of that of C1, its flow rate is almost twice as high as that of C1 whereas its inlet temperature is more than twice as low as that of C1. Moreover, little rainfall was measured during C6 (2.8 mm) compared to C1 (13.8 mm). During C1, it can be supposed that the high inlet temperature and the low flow rate, leading to a retention time of 122 s in the facility, provided efficient degradation. It is therefore assumed that lower total concentration of micropollutants helped in achieving

similar degradation in C6 as in C1, despite its lower inlet temperature and lower hydraulic retention time (65 s).

Comparable removal rates were also reported between C5 (winter) and C7 (spring) which had similar total inlet concentrations (only 8% higher in C7). However, the rainfall was four times higher during C5 than during C7, causing an average flow rate twice as high during the winter campaign.

Hence, no clear correlation is observed between the average removal and the inlet concentration, the inlet temperature or the flow rate. Yet, the flow rate is of major importance because it influences the hydraulic retention time of the effluent in the pilot and therefore the UV fluence. The UV fluence also depends on the transmittance of the solution. This parameter has not been recorded in real-time but a large variation range from 29 to 80% transmittance was measured at specific points during the campaigns. Although most of the transmittance values are between 60 and 75%, this leaves a significant uncertainty regarding the role of the effluent transmittance in the process efficiency. The matrix composition also plays a key role because the organic matter and inorganic anions can scavenge the hydroxyl radicals (Gabet et al., 2021; Ma et al., 2018).

As a consequence, the improvement of the transmittance and of the effluent quality by dilution is a hypothesis that can be made regarding the results reported in C5 and C7: both campaigns had similar degradation efficiencies whereas the retention time was twice as high in C7 as in C5. Yet, 60 mm of rainfall were recorded during C5, likely to increase the transmittance and decrease the organic matter and inorganic anion concentrations by dilutions, allowing improvements in the degradation performances.

Regarding C8 which was the lowest performing campaign, an unusually low transmittance of 29% was measured at its end. This could give indications regarding the remarkably low degradation results obtained during this campaign. However, the initial measured transmittance was 80%. These results emphasize the importance of monitoring the transmittance, which has a significant impact on the UV fluence and therefore on the treatment performances.

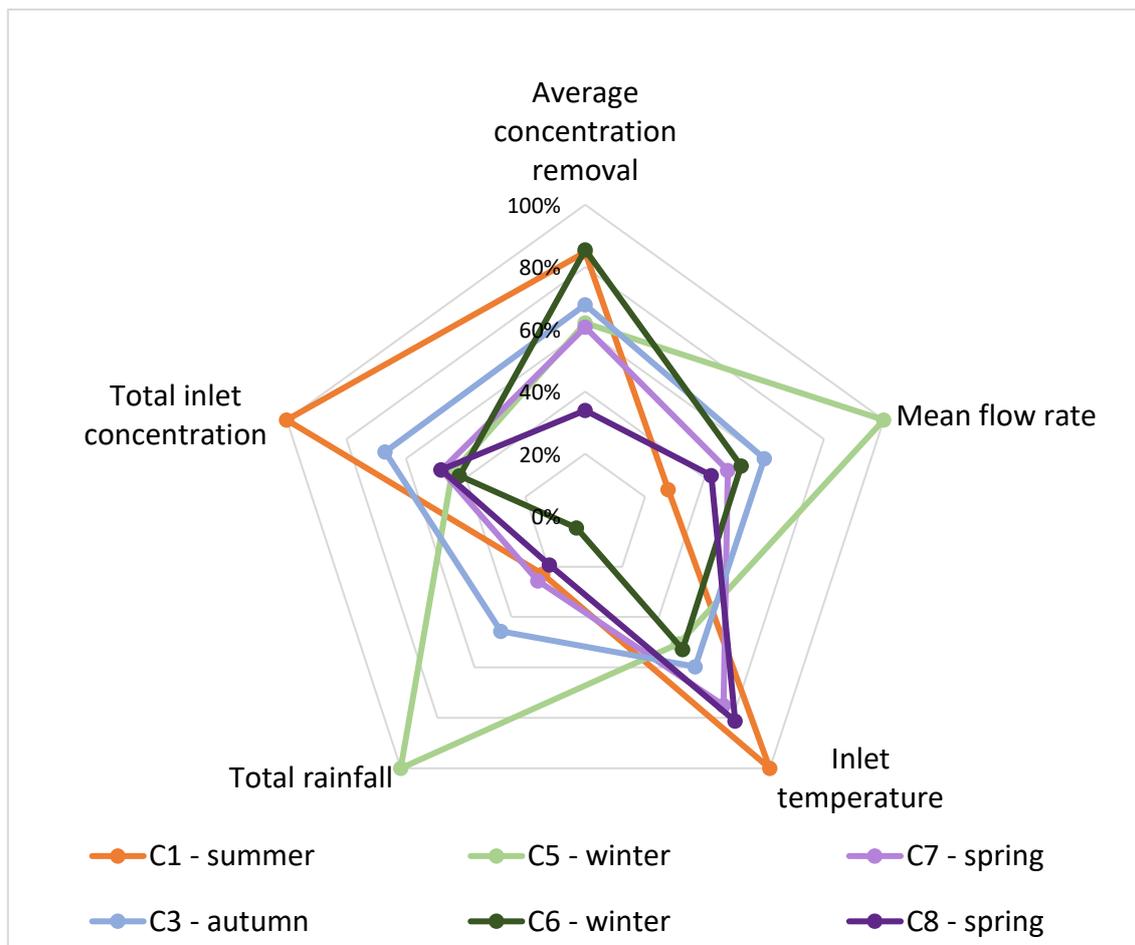


Figure 4 : Radar chart of the six sampling campaigns.

3.3. Economic study

The present study reports the efficiency of a UVC/H₂O₂ facility to degrade more than 60% of the concentration of micropollutants at the outlet of a constructed wetland WWTP in 5 of the 6 sampling campaigns throughout a year. Despite the benefits of the facility in terms of effluent quality released to the environment, the cost is the main limiting factor to the implementation of this technology at the outlet of WWTPs.

The estimated total (investment and operating) cost of the treatment used during the study in the conditions described in Section 2. is detailed in Table 5. The investment cost includes:

- the construction of the facility, around 8,000 € with an estimated amortization of 8 years (1,000 €/year),

- the 14 UVC low-pressure lamps (325 W), on average 4,200 € (300 €/lamp), which have a life span of 18,000 hours (≈ 2 years), i.e. 2,100 €/year.

The operating costs include daily functioning and maintenance. The costs are namely:

- electricity, including the energy consumption of 14 UVC lamps (325 W each) and the metering pump (24 W) for a total of 4.574 kW. The cost of electricity is estimated to 0.174 €/kWh (regulated electricity cost in France, August 2022),

- hydrogen peroxide which is estimated to 1.5 €.kg⁻¹ of pure H₂O₂ with a nominal consumption of 12 × 10⁻³ kg.m⁻³ of effluent,

- maintenance, estimated to a 2-day intervention by a technician per year, i.e. 1,000 €/year.

The studied pilot was built in 2016 and has only been used occasionally since then. Therefore, the construction cost corresponds to that spent in 2016. However, the prices of the lamps, electricity and H₂O₂ are those found in 2022. According to the sampling campaigns, the average flow rate is estimated to 6 m³ h⁻¹, representing 52,560 m³ year⁻¹.

The total cost is estimated to 0.23 €.m⁻³ of treated water. This represents the amount of 12,018 €/year for the treatment plant, including 58% of electricity and 8% of H₂O₂.

Table 5 : Estimated operating and investment costs of the UVC/H₂O₂ facility.

	Investment	Electricity	H ₂ O ₂	Maintenance	Total
Yearly cost (€/year)	3,100	6,972	946	1,000	12,018
Expenditure item percentage	26%	58%	8%	8%	100%
Cost per treated volume (€ m ⁻³)	0.059	0.133	0.018	0.019	0.23

4. Conclusion

The goal of this work was to assess the efficiency of a UVC/H₂O₂ full-scale facility downstream from of a 1,100-p.e. constructed wetland WWTP for the removal of organic micropollutants through eight passive sampling campaigns over a year.

First of all, 37 of the 51 targeted compounds (pharmaceuticals and pesticides) were quantified in the WWTP effluent and the total concentrations of micropollutants were between 6,311 and 16,900 ng L⁻¹. Although important concentration variations were observed over the year, most of the 37 compounds were detected in all the campaigns, showing their ubiquity and emphasising the need for a tertiary treatment able to remove them from the effluent.

The contaminants were mainly pharmaceuticals (31 compounds), since only 6 of the 12 pesticides (and metabolites) were quantified and their concentrations were under 20 ng L⁻¹. As a result, they represented less than 0.5% of the total inlet concentration of micropollutants. However, the sum of 11 pharmaceutical compounds represented 5,400 to 16,300 ng L⁻¹, i.e. 91 ± 5 % of the total concentration of quantified micropollutants.

The UVC/H₂O₂ facility provided degradation rates from 34 to 86% of the total concentration, more than 60% of the total concentration was removed in 5 of the 6 processed campaigns and more than 80% of the total concentration was removed in 2 of these campaigns. The majority of the compounds had significant removal rate disparity between campaigns. Although the flow rate, the rainfall and the effluent temperature were monitored, no clear correlation was established between the conditions and the degradation efficiency. The composition (organic matter and inorganic anions) and the transmittance of the effluent that are also likely to have a significant influence on the treatment performances were measured on a one-off basis. An unusually low transmittance (29%) was measured at the end of the campaign that provided only 34% overall degradation. This low transmittance caused lower UV fluence at the end of this campaign than during the other sampling periods, emphasising the need for transmittance and lamp power monitoring

In the studied conditions, the total cost (investment and operating) of the treatment was estimated to 0.23 €/m³, including 58% of electricity and 8% of H₂O₂ supply.

However, although the system has shown satisfactory results, the fluctuation of the flow rate, transmittance, temperature and effluent composition seems to have a significant impact on the treatment performances. In order to reach 80% degradation constantly, further investigations regarding the UV fluence and the H₂O₂ concentration would be required to improve the process. To this extent, Pesqueira et al. (2022) concluded that from an environmental perspective, it is usually more appropriate to increase the UV fluence in order to reach complete photolysis of H₂O₂ than increasing the H₂O₂ concentration.

References

- Acero, J. L., Real, F. J., Javier Benitez, F., & Matamoros, E. (2019). Degradation of neonicotinoids by UV irradiation: Kinetics and effect of real water constituents. *Separation and Purification Technology*, *211*, 218-226. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.076>
- Bolton, J. R., & Stefan, M. I. (2002). Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions. *Research on Chemical Intermediates*, *28*(7-9), 857-870. <https://doi.org/10.1163/15685670260469474>
- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H., & McArdell, C. S. (2018). Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research*, *129*, 486-498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>
- Cédat, B. (2016). *Evaluation du procédé UV/H₂O₂ pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration.*
- Cédat, B., de Brauer, C., Métivier, H., Dumont, N., & Tutundjan, R. (2016). Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale. *Water Research*, *100*, 357-366. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.040>
- Cerreta, G., Roccamante, M. A., Oller, I., Malato, S., & Rizzo, L. (2019). Contaminants of emerging concern removal from real wastewater by UV/free chlorine process: A comparison with solar/free chlorine and UV/H₂O₂ at pilot scale. *Chemosphere*, *236*, 124354. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124354>
- Choubert, J. M., Martin Ruel, S., Esperanza, M., Budzinski, H., Miège, C., Lagarrigue, C., & Coquery, M. (2011). Limiting the emissions of micro-pollutants: What efficiency can we expect from wastewater treatment plants? *Water Science and Technology*, *63*(1), 57-65. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.009>
- Choubert, J.-M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C., & Coquery, M. (2011). Évaluer les rendements des stations d'épuration : Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Techniques Sciences Méthodes*, *1/2*, 44-62. <https://doi.org/10.1051/tsm/201101044>
- Couto, C. F., Lange, L. C., & Amaral, M. C. S. (2019). Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review. *Journal of Water Process Engineering*, *32*, 100927. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100927>
- 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*(2), 143-147. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.017>

- de la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., de Alencastro, L. F., & Pulgarín, C. (2012). Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research*, 46(6), 1947-1957. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.014>
- de la Cruz, N., Esquius, L., Grandjean, D., Magnet, A., Tungler, A., de Alencastro, L. F., & Pulgarín, C. (2013). Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. *Water Research*, 47(15), 5836-5845. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.005>
- Dordio, A., Carvalho, A. J. P., Teixeira, D. M., Dias, C. B., & Pinto, A. P. (2010). Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. And LECA. *Bioresource Technology*, 101(3), 886-892. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.001>
- Gabet, A., Métivier, H., de Brauer, C., Mailhot, G., & Brigante, M. (2021). Hydrogen peroxide and persulfate activation using UVA-UVB radiation: Degradation of estrogenic compounds and application in sewage treatment plant waters. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124693. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124693>
- Godoy, A. A., Domingues, I., de Carvalho, L. B., Oliveira, Á. C., de Jesus Azevedo, C. C., Taparo, J. M., Assano, P. K., Mori, V., de Almeida Vergara Hidalgo, V., Nogueira, A. J. A., & Kummrow, F. (2020). Assessment of the ecotoxicity of the pharmaceuticals bisoprolol, sotalol, and ranitidine using standard and behavioral endpoints. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(5), 5469-5481. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07322-0>
- Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V. K., Tushara Chaminda, G. G., An, A. K., & Kumar, M. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development*, 6, 169-180. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>
- Guillossou, R., Le Roux, J., Mailler, R., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Gasperi, J., & Rocher, V. (2019). Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment? *Chemosphere*, 218, 1050-1060. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.182>
- Harman, C., Reid, M., & Thomas, K. V. (2011). In Situ Calibration of a Passive Sampling Device for Selected Illicit Drugs and Their Metabolites in Wastewater, And Subsequent Year-Long Assessment of Community Drug Usage. *Environmental Science & Technology*, 45(13), 5676-5682. <https://doi.org/10.1021/es201124j>
- 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. <https://doi.org/10.1021/es9014629>

- Jacquet, R., Miège, C., Bados, P., Schiavone, S., & Coquery, M. (2012). Evaluating the polar organic chemical integrative sampler for the monitoring of beta-blockers and hormones in wastewater treatment plant effluents and receiving surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(2), 279-288.
<https://doi.org/10.1002/etc.737>
- Kasprzyk-Hordern, B., & Baker, D. R. (2012). Estimation of community-wide drugs use via stereoselective profiling of sewage. *Science of The Total Environment*, 423, 142-150.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.019>
- Keen, O. S. (2014). *Degradation pathways of lamotrigine under advanced treatment by direct UV photolysis, hydroxyl radicals, and ozone.*
- Kim, I., Yamashita, N., & Tanaka, H. (2009). Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials*, 7.
- Kwon, M., Kim, S., Yoon, Y., Jung, Y., Hwang, T.-M., Lee, J., & Kang, J.-W. (2015). Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ processes for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 269, 379-390.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.125>
- Ladhari, A., La Mura, G., Di Marino, C., Di Fabio, G., & Zarrelli, A. (2021). Sartans: What they are for, how they degrade, where they are found and how they transform. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 20, 100409. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100409>
- Li, Y. (2014). A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism. *Science of the Total Environment*, 25.
- 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*, 473-474, 619-641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Ma, J., Yang, Y., Jiang, X., Xie, Z., Li, X., Chen, C., & Chen, H. (2018). Impacts of inorganic anions and natural organic matter on thermally activated persulfate oxidation of BTEX in water. *Chemosphere*, 190, 296-306.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.148>
- Margot, J., Rossi, L., Barry, D. A., & Holliger, C. (2015). A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *WIREs Water*, 2(5), 457-487.
<https://doi.org/10.1002/wat2.1090>
- Mathon, B., Coquery, M., Liu, Z., Penru, Y., Guillon, A., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.-M. (2021) ; Ozonation of 47 organic micropollutants in secondary treated municipal effluents: Direct and indirect kinetic reaction rates and modelling. *Chemosphere*, 262, 127969.

- Mathon, B., Ferreol, M., Togola, A., Lardy-Fontan, S., Dabrin, A., Allan, I. J., Staub, P.-F., Mazzella, N., & Miège, C. (2022). Polar organic chemical integrative samplers as an effective tool for chemical monitoring of surface waters – Results from one-year monitoring in France. *Science of The Total Environment*, *824*, 153549. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153549>
- Miège, C., Budzinski, H., Jacquet, R., Soulier, C., Pelte, T., & Coquery, M. (2012). Polar organic chemical integrative sampler (POCIS): Application for monitoring organic micropollutants in wastewater effluent and surface water. *J. Environ. Monit.*, *14*(2), 626-635. <https://doi.org/10.1039/C1EM10730E>
- Miklos, D. B., Hartl, R., Michel, P., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). UV/H₂O₂ process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, *136*, 169-179. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.044>
- Miralles-Cuevas, S., Darowna, D., Wanag, A., Mozia, S., Malato, S., & Oller, I. (2017). Comparison of UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻, solar/Fe(II)/H₂O₂ and solar/Fe(II)/S₂O₈²⁻ at pilot plant scale for the elimination of micro-contaminants in natural water: An economic assessment. *Chemical Engineering Journal*, *310*, 514-524. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.121>
- Morin, N., Camilleri, J., Cren-Olivé, C., Coquery, M., & Miège, C. (2013). Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using “pharmaceutical” POCIS. *Talanta*, *109*, 61-73. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.01.058>
- Nihemaiti, M., Miklos, D. B., Hübner, U., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Croué, J.-P. (2018). Removal of trace organic chemicals in wastewater effluent by UV/H₂O₂ and UV/PDS. *Water Research*, *145*, 487-497. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.052>
- Ofrydopoulou, A., Nannou, C., Evgenidou, E., Christodoulou, A., & Lambropoulou, D. (2022). Assessment of a wide array of organic micropollutants of emerging concern in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removals, mass loading and potential risks. *Science of The Total Environment*, *802*, 149860. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149860>
- Östman, M., Björleinius, B., Fick, J., & Tysklind, M. (2019). Effect of full-scale ozonation and pilot-scale granular activated carbon on the removal of biocides, antimycotics and antibiotics in a sewage treatment plant. *Science of The Total Environment*, *649*, 1117-1123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.382>
- Pablos, C., Marugán, J., van Grieken, R., & Serrano, E. (2013). Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H₂O₂, UV-A/TiO₂ and UV-A/TiO₂/H₂O₂. *Water Research*, *47*(3), 1237-1245. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.041>

- Pesqueira, J. F. J. R., Marugán, J., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2022). Selecting the most environmentally friendly oxidant for UVC degradation of micropollutants in urban wastewater by assessing life cycle impacts: Hydrogen peroxide, peroxymonosulfate or persulfate? *Science of The Total Environment*, 808, 152050. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152050>
- Petrie, B., Rood, S., Smith, B. D., Proctor, K., Youdan, J., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2018). Biotic phase micropollutant distribution in horizontal sub-surface flow constructed wetlands. *Science of The Total Environment*, 630, 648-657. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.242>
- Reemtsma, T., Berger, U., Arp, H. P. H., Gallard, H., Knepper, T. P., Neumann, M., Quintana, J. B., & Voogt, P. de. (2016). Mind the Gap: Persistent and Mobile Organic Compounds—Water Contaminants That Slip Through. *Environmental Science & Technology*, 50(19), 10308-10315. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03338>
- Rodríguez-Chueca, J., Laski, E., García-Cañibano, C., Martín de Vidales, M. J., Encinas, Á., Kuch, B., & Marugán, J. (2018). Micropollutants removal by full-scale UV-C/sulfate radical based Advanced Oxidation Processes. *Science of The Total Environment*, 630, 1216-1225. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.279>
- Sánchez, M., Ruiz, I., & Soto, M. (2022). *The Potential of Constructed Wetland Systems and Photodegradation Processes for the Removal of Emerging Contaminants—A Review*.
- Sánchez-Montes, I., Salmerón García, I., Rivas Ibañez, G., Aquino, J. M., Polo-López, M. I., Malato, S., & Oller, I. (2020). UVC-based advanced oxidation processes for simultaneous removal of microcontaminants and pathogens from simulated municipal wastewater at pilot plant scale. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(9), 2553-2566. <https://doi.org/10.1039/D0EW00279H>
- Santiago, J., Agüera, A., del Mar Gómez-Ramos, M., Fernández Alba, A. R., García-Calvo, E., & Rosal, R. (2011). Oxidation by-products and ecotoxicity assessment during the photodegradation of fenofibric acid in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, 194, 30-41. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.075>
- Sharma, J. (2015). Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ oxidation systems. *Journal of Environmental Management*, 10.
- Starling, M. C. V. M., Souza, P. P., Le Person, A., Amorim, C. C., & Criquet, J. (2019). Intensification of UV-C treatment to remove emerging contaminants by UV-C/H₂O₂ and UV-C/S₂O₈²⁻: Susceptibility to photolysis and investigation of acute toxicity. *Chemical Engineering Journal*, 376, 120856. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.135>
- Togola, A., & Budzinski, H. (2007). Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems. *Analytical Chemistry*, 79(17), 6734-6741. <https://doi.org/10.1021/ac070559i>

- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2013). Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed—Analysis of their respective contributions. *Science of The Total Environment*, 454-455, 411-425. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.044>
- Yang, Y., Cao, Y., Jiang, J., Lu, X., Ma, J., Pang, S., Li, J., Liu, Y., Zhou, Y., & Guan, C. (2019). Comparative study on degradation of propranolol and formation of oxidation products by UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS). *Water Research*, 149, 543-552. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.074>

Partie 3

Influence de la concentration en H₂O₂ sur l'abattement des micropolluants et amélioration des performances de traitement

1. Introduction

Les campagnes de suivi des performances du pilote UVC/H₂O₂ *in situ* par échantillonnage passif sur 14 jours ont montré l'intérêt de ce POA vis-à-vis du traitement des micropolluants organiques. En effet, à la concentration opérationnelle de 12 mg/L (0,35 mM) de peroxyde d'hydrogène, plus de 60 % de la concentration totale de micropolluants détectés a été éliminée lors de cinq des six campagnes et des abattements moyens supérieurs à 80 % ont même été observés pour deux d'entre elles. Cependant, des variations significatives d'efficacité ont été constatées selon la température, le débit et la qualité de l'eau à traiter. La dose UV effective varie en effet avec le temps de séjour de l'effluent dans le réacteur, donc avec le débit, et avec la transmittance du milieu. Cette dernière dépend de la charge organique et minérale de l'eau traitée qui contribue par ailleurs au piégeage des radicaux hydroxyle. Ainsi, de moins bons résultats (34 % d'abattement moyen) ont été enregistrés lors de la dernière campagne, à la fin de laquelle la transmittance relevée était exceptionnellement faible (29 %).

Deux voies possibles d'amélioration des performances de traitement ont été envisagées. La première consiste à augmenter la dose UV appliquée en augmentant le nombre de lampes ou en modifiant la géométrie du réacteur. La seconde est d'accroître la concentration opérationnelle de H₂O₂. Les deux options induisent un surcout d'investissement et de fonctionnement.

Dans le cadre de cette thèse, le financement et le temps imparti n'ont pas permis d'étudier la première solution, mais la seconde voie d'amélioration a été sondée dans des conditions exceptionnellement défavorables de transmittance permettant ainsi de mieux cerner les limites opérationnelles acceptables. C'est ce travail qui est présenté dans ce chapitre de la thèse.

Pour cette étude, réalisée sur une même matinée, des échantillonnages ponctuels actifs ont été effectués dans le but d'évaluer, par suivi chimique de polluants cibles, l'influence de la concentration en H₂O₂ sur les performances d'abattement du pilote UVC/H₂O₂ installé en sortie de la STEU de Vercia d'une capacité de 1100 équivalent-habitants.

En complément, des tests écotoxicologiques ont été mis en œuvre sur ces mêmes échantillons afin de suivre la qualité globale de l'effluent et de s'assurer que la dégradation des contaminants initialement présents s'accompagnait d'une diminution de l'écotoxicité de l'effluent et que par conséquent, les sous-produits générés n'étaient pas plus nocifs que les molécules mères. Cette étude écotoxicologique n'avait pas été faisable lors des campagnes avec échantillonnage sur POCIS puisqu'il n'était pas possible d'obtenir un prélèvement d'eau représentatif du flux sur 14 jours.

Comme les expérimentations de cette étude de l'influence de la concentration en H₂O₂ ont été réalisées immédiatement à la suite de la dernière campagne POCIS, les résultats des analyses des polluants identifiés lors des deux approches sont comparés dans cette partie.

2. Méthodologie

2.1. Choix de la méthode d'échantillonnage

L'échantillonnage passif intégratif par POCIS permet d'obtenir des concentrations en micropolluants pondérées et d'éviter ainsi les sur- ou sous-représentations de composés, contrairement à l'échantillonnage ponctuel (Alvarez et al., 2004). De plus, la « préconcentration » des polluants par adsorption sur un support solide a pour avantage d'abaisser considérablement les limites de quantification des composés. En revanche, l'échantillonnage passif intégratif ne permet pas de travailler en conditions stables puisque le débit, la transmittance, la température et la composition de l'effluent varient continuellement. L'échantillonnage actif ponctuel est, quant à lui, uniquement représentatif du milieu échantillonné au moment même du prélèvement. Dans l'objectif d'étudier l'influence de la concentration en H_2O_2 sur l'efficacité du procédé, il est nécessaire que celle-ci soit la seule variable. Ainsi, l'échantillonnage actif ponctuel a été choisi pour la présente étude.

2.2. Conditions expérimentales

L'échantillonnage a été réalisé en mai 2022 lors d'une journée ensoleillée avec une température extérieure supérieure à 20°C. L'ensemble des prélèvements a été effectué dans un intervalle de 2 heures afin d'assurer les conditions les plus stables possible. Un faible débit de $1,75 \pm 0,17 \text{ m}^3/\text{h}$ et une faible transmittance de $29 \pm 1 \%$ en aval de la STEU ont été mesurés au cours de cet intervalle. En effet, le débit moyen de la STEU est d'environ $6 \text{ m}^3/\text{h}$ et la transmittance est habituellement comprise entre 60 et 80 %.

Lorsque l'installation UVC/ H_2O_2 est en fonctionnement, le peroxyde d'hydrogène est injecté dans l'effluent grâce à une pompe doseuse dont le débit est asservi au débit de l'effluent. Ainsi, sa concentration en entrée du réacteur UV est stable. Elle peut être modifiée par l'ajustement de l'asservissement.

Pour une même dose UV, l'efficacité du procédé augmente avec la concentration en H_2O_2 . Ceci est attribué à l'augmentation de la concentration en radicaux hydroxyles générés. En revanche, comme observé dans la partie 1 du chapitre III du manuscrit, les cinétiques de dégradation des micropolluants cibles peuvent atteindre un palier à des concentrations élevées en H_2O_2 dû au piégeage des radicaux hydroxyle par le peroxyde d'hydrogène. Ainsi, il est nécessaire de trouver un équilibre pour limiter ce piégeage mais également pour des raisons de coût du procédé et d'impact du rejet sur le milieu en termes de concentration en H_2O_2 , malgré sa dismutation.

Lors de cette étude, 4 concentrations différentes en H_2O_2 ont été expérimentées. Les concentrations nominales sont 8 ; 12 ; 20 et 34 mg/L soit 0,24 ; 0,35 ; 0,59 et 1 mM. Elles ont été choisies d'après les résultats d'abattement observés lors de l'étude précédente à 12 mg/L (0,35 mM) (voir partie 2 du chapitre IV) et d'après ceux obtenus par Bruno Cédât pendant sa thèse (Cédât, 2016). Lors des expérimentations qu'il a menées sur le même pilote du site de Vercia, Bruno Cédât avait constaté des taux de dégradations de plus de 90 % sur les trois

molécules détectées dans l'effluent d'entrée du pilote, à savoir le diclofénac, la carbamazépine et la roxythromycine, avec une concentration en H₂O₂ de 15 mg/L (0,44 mM).

Des échantillons d'eau ont été prélevés en amont et en aval du pilote à chaque essai à une concentration donnée de H₂O₂. En plus du suivi des micropolluants et des mesures d'écotoxicité, les échantillons prélevés en aval ont permis de déterminer la concentration résiduelle en H₂O₂. La concentration en entrée du pilote a été calculée d'après la détermination de la concentration réelle dans la cuve de stockage de H₂O₂. Ces concentrations ont été mesurées au moyen de kits Spectroquants® (Merck) pour peroxyde d'hydrogène (0,015 – 6 mg/L) après acheminement des échantillons au laboratoire dans la journée dans des contenants opaques réfrigérés. Les échantillons de H₂O₂ prélevés dans la cuve ont été dilués 10⁷ fois avant analyse. La concentration réelle en entrée de l'installation ainsi que la transmittance de l'effluent en amont du réacteur, le débit, le temps de séjour et la dose UV estimée sont présentés dans le Tableau IV.1. Si la transmittance de l'effluent en amont du réacteur a été stable au cours des quatre prélèvements, une légère fluctuation de débit (de 1,5 à 1,9 m³/h) a été observée. Celle-ci a eu un impact sur le temps de séjour de l'effluent dans le réacteur UV et ainsi sur la dose UV reçue par les cibles qui a été estimée entre 5000 et 6200 mJ/cm² à l'aide du logiciel UVCalc® (Bolton Photosciences Inc.).

Tableau IV.1 : Conditions d'échantillonnage actif ponctuel.

N° prélèvement	1	2	3	4
[H ₂ O ₂] (mM)	0,22	0,33	0,54	0,92
[H ₂ O ₂] (mg/L)	7,4	11,1	18,3	31,4
Transmittance amont (%)	29	30	29	29
Temps de séjour dans le réacteur (s)	203	169	160	169
Débit moyen effluent (m ³ /h)	1,5	1,8	1,9	1,8
Dose UV estimée (mJ/cm ²)	6200	5300	5000	5250

2.3. Micropolluants organiques recherchés

58 molécules, listées en Annexe 5, ont été recherchées lors de cette étude. Ce sont 34 pesticides, 5 sous-produits de pesticides, 2 perturbateurs endocriniens (le 17β-estradiol et le bisphénol A) et 17 produits pharmaceutiques dont 4 antibiotiques, 4 anti-inflammatoires non-stéroïdiens et 3 bêtabloquants. Certains de ces polluants ont été ciblés car ils avaient été détectés sur la STEU de Vercia lors de la première campagne d'échantillonnage passif par POCIS en 2021 ou dans des prélèvements effectués en 2015-2016 (Cédat, 2016). Le choix de certaines molécules a été déterminé par leur inscription sur les listes de substances prioritaires et de vigilance de l'Union Européenne.

L'analyse des micropolluants dans les échantillons a été sous-traitée au Laboratoire de la Drôme. Des analyses chromatographiques par HPLC-MS, GC-MS et GC-MS/MS ont été effectuées. La préconcentration des échantillons avant leur analyse a permis d'obtenir des

limites de quantification égales à 10 ng/L pour la plupart des composés, mais pouvant aller jusqu'à 100 ng/L.

2.4. Tests écotoxicologiques

En théorie, les POA peuvent permettre une minéralisation complète des micropolluants organiques. Cependant, atteindre ces performances nécessite un temps de traitement, une consommation de réactifs et d'énergie non acceptable économiquement pour une application sur site. L'oxydation des micropolluants est donc souvent incomplète et peut donner naissance à des produits de dégradation présentant une toxicité égale ou supérieure à celle des composés parents. Il convient alors de vérifier que dans les conditions expérimentales choisies, des sous-produits plus nocifs ne sont pas générés ou alors qu'ils sont à leur tour dégradés. Alors que des méthodes d'analyse chimique ont été mises au point et sont couramment utilisées pour suivre la dégradation des micropolluants cibles, la traque de leurs produits de dégradation demeure extrêmement complexe de par leur nombre, leur variabilité, la difficulté à les identifier et à les quantifier en raison de leurs concentrations plus faibles encore que celle des molécules mères et de l'absence d'étalons. Ainsi, la mise en œuvre de tests écotoxicologiques représente une alternative aux analyses chimiques et permet de s'assurer de l'amélioration de la qualité globale de l'effluent au cours du traitement. Les bioessais présentent de plus l'avantage de prendre directement en compte le renforcement possible des effets nocifs des polluants lorsqu'ils sont présents simultanément (effet cocktail).

Trois tests *in vitro* ont été sélectionnés. Il s'agit du test de toxicité n°249 de l'OCDE (Test n°249, OCDE, 2021), du test des comètes (Lemière, 2004) et du test SOS Chromotest (Quillardet et Hofnung, 1993). Ils permettent d'obtenir des informations sur la toxicité globale de l'effluent à des coûts inférieurs à ceux des tests *in vivo*, mais aussi plus rapidement et avec des contraintes moindres.

Le test de cytotoxicité n°249 de l'OCDE réalisé sur la lignée cellulaire RTgill-W1 de truite arc-en-ciel a pour but d'estimer la toxicité aiguë d'un échantillon envers cette espèce de poisson d'eau douce susceptible d'être exposée aux rejets de STEU dans son milieu naturel et représentant une espèce modèle de la faune aquatique (Gagné, 1996).

Le test des comètes et le test SOS chromotest permettent d'évaluer la génotoxicité d'un échantillon, c'est-à-dire sa capacité à altérer l'ADN des cellules exposées. En plus de s'assurer de l'efficacité du procédé sur la dégradation d'espèces génotoxiques potentiellement présentes en amont du procédé, ces tests sont mis en œuvre pour vérifier que le procédé de traitement ne génère pas d'espèces génotoxiques, ce phénomène ayant déjà été observé dans plusieurs études (Heringa et al., 2011; Penders et al., 2012).

Le test YES (yeast estrogenic screen) a de plus été utilisé pour mesurer l'activité estrogénique des échantillons d'eaux prélevés lors de cette étude. En effet, il est souvent difficile d'évaluer chimiquement l'efficacité d'un procédé sur la concentration en estrogène d'un effluent de STEU car ceux-ci sont majoritairement présents à des concentrations inférieures aux limites

de quantification des méthodes d'analyse chimique, bien qu'ils soient susceptibles d'engendrer une activité biologique (Fang et al., 2012). Ainsi, le suivi de cette activité est un point clé de l'évaluation de l'écotoxicité d'un échantillon.

3. Résultats

3.1. Caractérisation de l'effluent en sortie de la STEU

3.1.1. Paramètres physico-chimiques de l'effluent

A chaque modification de la concentration en peroxyde d'hydrogène, un prélèvement en amont du pilote UVC/H₂O₂ a été effectué au début de l'essai afin de contrôler les paramètres physico-chimiques des eaux traitées issues de la STEU. Les concentrations en chlorures, nitrates, nitrites, sulfates, phosphates, phosphore ainsi que les matières en suspension (MES), le carbone organique total (COT), la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène (DBO₅) et l'azote total Kjeldahl (NTK) ont été mesurés par le Laboratoire de la Drôme selon des protocoles normalisés. Ces paramètres étant stables, les concentrations moyennes ainsi que les écart-types calculés d'après les 4 prélèvements sont présentés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Paramètres physico-chimiques moyennés des 4 échantillons de l'effluent prélevé en sortie de la STEU.

Paramètre	
pH	7,6 ± 0,5
T (°C)	15 ± 0,5
Conductivité (µS/cm)	1136
[Cl ⁻] (mg/L)	116 ± 2
[NO ₂ ⁻] (mg/L)	< 0,01
[NO ₃ ⁻] (mg/L)	0,12 ± 0,05
[SO ₄ ²⁻] (mg/L)	6,1 ± 0,2
[PO ₄ ³⁻] (mg/L)	16,2 ± 0,7
COT (mg _C /L)	11,25 ± 0,50
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	< 3
DCO (mgO ₂ /L)	28,6 ± 0,9
MES (mg/L)	15,0 ± 1,4
NTK (mg(N)/L)	6,40 ± 0,08
P _{tot} (mg/L)	7,9 ± 0,4

3.1.2. Micropolluants quantifiés

Sept des 58 molécules recherchées ont été détectées en aval de la STEU de Vercia lors de la campagne d'échantillonnage actif ponctuel. Ce sont toutes des composés pharmaceutiques, à savoir l'acide niflumique (NFL), la carbamazépine (CBZ), le diclofénac (DCF), l'oxazépam (OXA), le naproxène (NAP), l'ibuprofène (IBU) et la carbamazépine-10,11-époxyde (CBZ époxy), un métabolite et sous-produit de la carbamazépine. Parmi ces composés, 5 (CBZ, DCF, OXA, IBU, CBZ époxy) figurent dans la « liste des substances pertinentes à surveiller dans les eaux de surface continentales » de l'arrêté du 26 avril 2022 relatif à la surveillance des eaux

et sont classées en catégorie A, c'est-à-dire que ce sont des substances ayant vocation à être intégrées au suivi des émissions polluantes dans l'environnement. De plus, quatre molécules (CBZ, DCF, NAP, IBU) ont été classées par la Suisse, pays précurseur en termes de suivi et de traitement des micropolluants organiques, comme substances recommandées pour l'évaluation de la qualité des eaux.

Les concentrations en polluants mesurées en aval de la STEU de Vercia varient très peu d'un prélèvement à l'autre et sont même constantes pour NFL et pour CBZ époxy. Les concentrations moyennes et les écarts-types calculés sont montrées dans le Tableau IV.3. Si l'IBU et l'OXA atteignent des concentrations de 1808 et 1440 ng/L respectivement, les autres molécules ont été quantifiées à des concentrations comprises entre 70 et 333 ng/L. Ces concentrations sont largement inférieures à celles citées dans la littérature à la sortie de filtres plantés. La carbamazépine a notamment été quantifiée à des concentrations comprises entre 3000 et 5000 ng/L par Sossalla et al. (2021) et Carranza-Diaz et al. (2014) tandis qu'elle a été retrouvée à une concentration moyenne de 263 ng/L dans la présente étude. De même, le naproxène quantifié à 75 ng/L dans cette étude a été mesuré à des concentrations comprises entre 100 et 2000 ng/L par Sossalla et al. (2021) et a une concentration de 3580 ng/L par Carranza-Diaz et al. (2014). Cependant, les concentrations en sortie de traitement ne dépendent pas seulement de l'efficacité de traitement mais également de la composition de l'effluent en entrée de la STEU.

Tableau IV.3 : Moyennes des concentrations en micropolluants en aval de la STEU de Vercia lors de prélèvements actifs ponctuels et présence dans les listes Française et Suisse.

Composé	Concentration moyenne (ng/L)	Classification Française	Classification Suisse
NFL	90		
CBZ	263 ± 5	X	X
DCF	333 ± 10	X	X
OXA	1808 ± 46	X	
NAP	75 ± 4		X
IBU	1440 ± 54	X	X
CBZ époxy	70	X	

Classification Française : liste des substances pertinentes à surveiller dans les eaux de surface continentales (Annexe III de l'arrêté du 26 avril 2022) ; Classification Suisse : liste des substances recommandées pour l'évaluation de la qualité de l'eau en Suisse.

3.1.3. Comparaison avec l'échantillonnage passif

Au vu des similitudes observées entre deux campagnes successives d'échantillonnage passif de 14 jours, les concentrations en micropolluants en aval de la STEU sont relativement stables. L'échantillonnage actif ponctuel a été effectué à la suite de la 8^{ème} campagne d'échantillonnage passif intégratif (C8). Ainsi, la comparaison des concentrations résultant de l'échantillonnage actif avec celles obtenues lors de C8 permet de vérifier que les prélèvements ponctuels sont représentatifs de la qualité de l'effluent sur une période plus importante.

La liste des composés recherchés et quantifiés lors des échantillonnages actifs est différente de celle des composés analysés lors des échantillonnages passifs, dû aux propositions des laboratoires d'analyse. Le Tableau IV.4 regroupe les 17 composés de la liste « échantillonnage actif » qui ont été également recherchés et quantifiés lors de la campagne POCIS C8, ainsi que les concentrations mesurées et les limites de quantification de chaque polluant pour chaque protocole.

Tableau IV.4 : Comparaison des concentrations en micropolluants mesurées en aval de la STEU par échantillonnage passif (C8) et par échantillonnage actif.

Composé	C8 échantillonnage passif		Echantillonnage actif	
	Concentration (ng/L)	LQ (ng/L)	Concentration (ng/L)	LQ (ng/L)
Atrazine	0,58 ± 0,10	0,04	-	20
Diuron	0,62 ± 0,05	0,05	-	80
Imidaclopride	11,5 ± 1,2	0,03	-	20
Simazine	1,30 ± 0,04	0,04	-	30
Desethylatrazine	2,8 ± 0,3	0,04	-	20
Desisopropylatrazine	0,38 ± 0,06	0,04	-	50
Clarithromycine	1,4 ± 0,2	0,17	-	100
Sulfaméthoxazole	0,4 ± 0,1	0,08	-	50
Aténolol	2,7 ± 0,6	0,02	-	50
Diclofénac	245 ± 8	0,18	333 ± 10	50
Naproxène	78 ± 8	0,09	75 ± 4	10
Acide niflumique	75 ± 8	0,02	90	20
Oxazépam	981 ± 88	0,13	1808 ± 46	100
Metformine	0,6 ± 0,2	0,12	-	10
Carbamazépine	130 ± 6	0,04	263 ± 5	10
Carbamazépine-10,11-époyde	39 ± 2	0,04	70	50
Caféine	27 ± 5	0,06	-	50

Parmi ces 17 composés, seulement 6 ont été quantifiés suite à l'échantillonnage actif (l'ibuprofène n'ayant pas été recherché lors de l'analyse des POCIS). 11 des composés dont la quantification a été possible lors de C8 n'ont pas été détectés par les techniques d'analyse mises en œuvre après l'échantillonnage actif. En effet, l'échantillonnage passif intégratif permet d'atteindre des limites de quantification 80 à 2500 fois inférieures à celles de l'échantillonnage actif. Ainsi, il est supposé que les 11 molécules non quantifiées lors de la présente étude ne l'ont pas été car leurs concentrations étaient inférieures aux LQ.

Les concentrations des six composés quantifiés suite aux deux types d'échantillonnage sont du même ordre de grandeur. Elles sont même égales pour le naproxène, au vu des écart-types.

Cependant, il est notable que les concentrations résultant de l'échantillonnage actif sont supérieures à celles observées lors de la campagne C8 pour les 5 autres molécules. Ceci pourrait laisser penser à une sous-représentation des concentrations lors de l'échantillonnage par POCIS. Cependant, trop peu de données sont disponibles pour pouvoir confirmer cette hypothèse. Malgré tout, la comparaison entre les deux types d'échantillonnage semble montrer une certaine stabilité des concentrations en micropolluants en aval de la STEU sur une période donnée.

3.1.4. Ecotoxicité de l'effluent

L'écotoxicité de l'effluent de sortie de la STEU (et en amont du réacteur UVC/H₂O₂) a été évaluée au moyen de trois bioessais effectués dans un premier temps sur un échantillon brut d'effluent collecté en aval de la STEU. Dans ces conditions, le test *in vitro* de cytotoxicité adapté des lignes directrices de l'OCDE n°249 et réalisé sur une lignée cellulaire de truite (RTgill-W1) n'a pas révélé d'effet cytotoxique. Le test des comètes n'a pas mis en évidence de dégradation de l'ADN des cellules RTgill-W1 ou TK6, donc de génotoxicité des eaux usées traitées par la station de Vercia. Le test SOS chromotest non plus n'a pas dévoilé de potentiel génotoxique, que ce soit avec ou sans activation métabolique.

Par ailleurs, le test yeast estrogenic screen (YES) n'a pas détecté d'activité estrogénique de l'échantillon brut d'effluent supérieure à 6,6 ng/L équivalent E2 d'après la norme ISO 19040-1:2018.

Suite à ces résultats négatifs, le test SOS chromotest et le test YES ont été reconduits sur les échantillons après une préconcentration sur cartouches SPE-HLB permettant de diminuer les limites de quantification des effets mesurés dans l'effluent de la STEU. Ainsi, grâce à ces méthodes, un potentiel génotoxique faible mais néanmoins significatif équivalent à $203 \pm 80 \mu\text{g/L}$ de benzo(a)pyrène (B(a)P) a été observé, uniquement après activation métabolique S9, c'est-à-dire mise en contact avec un mélange biologique permettant de métaboliser les composés en présence. De plus, une activité estrogénique moyenne équivalant à $7,6 \pm 1,2 \text{ ng/L}$ de E2 a été détectée sur les effluents de sortie de la STEU par un test YES non-ISO puisqu'effectué sur des extraits et adapté à des échantillons préconcentrés.

3.2. Efficacité du procédé UVC/H₂O₂

3.2.1. Impact du procédé sur les paramètres physico-chimiques

Le Tableau IV.5 présente les concentrations en H₂O₂ quantifiées en amont et en aval du pilote UVC/H₂O₂ ainsi que la quantité et le pourcentage de peroxyde d'hydrogène consommé lors du traitement. Entre 0,13 et 0,69 mM (4,4 à 23,5 mg/L) de peroxyde d'hydrogène ont été quantifiées en sortie du pilote. Ainsi, les consommations en H₂O₂ étaient inférieures ou égales à 45 % de la concentration initiale. La consommation relative la plus importante a été observée lors du prélèvement n°1, lorsque la concentration initiale en H₂O₂ était la plus faible (0,22 mM – 7,4 mg/L) et la dose UV estimée la plus élevée (6200 mJ.cm⁻²) (voir Tableau IV.1). Dans les autres conditions, une consommation de 21 à 32 % a été constatée.

Lors de chaque expérimentation, les concentrations en anions inorganiques (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-}) ainsi que les paramètres COT, MES, NTK, P_{tot} et DCO sont restées stables (Tableau IV.2). En revanche, le procédé de traitement a entraîné une augmentation de la transmittance de l'effluent. Les valeurs mesurées en amont et en aval du pilote pour chaque concentration en H_2O_2 sont présentées dans le Tableau IV.5. Le gain de transmittance est compris entre 10 et 15 % et augmente avec la concentration en peroxyde d'hydrogène. Ce gain de transmittance pourrait être la conséquence de la dégradation partielle de la matière organique par les radicaux hydroxyles. Bien que cette matière organique soit peu dégradée puisque les concentrations en COT restent stables au cours du traitement, l'effet sur la transmittance est perceptible car la matière organique est la principale responsable de l'absorbance des eaux naturelles dans le domaine des UVC.

Tableau IV.5 : Concentration en peroxyde d'hydrogène et transmittance de l'effluent en amont et en aval de l'installation UVC/ H_2O_2 et dose UV estimée lors du traitement.

N° prélèvement	1		2		3		4	
Echantillonnage	Amont	Aval	Amont	Aval	Amont	Aval	Amont	Aval
[H_2O_2] (mM)	0,22	0,13	0,33	0,28	0,54	0,40	0,92	0,69
[H_2O_2] consommé (mM)	0,09 (45 %)		0,05 (21 %)		0,14 (32 %)		0,23 (30 %)	
Dose UV estimée (mJ/cm^2)	6200		5300		5000		5250	
Transmittance (%)	29	39	30	40	29	42	29	44
Gain de transmittance (%)	10		10		13		15	

3.2.2. Abattement des micropolluants

Les résultats d'abattement des 7 composés quantifiés en amont de l'installation UVC/ H_2O_2 sont présentés Figure IV.1. En aval du procédé, les concentrations en diclofénac étaient inférieures à la limite de quantification. Ainsi, elles ont été considérées égales à LQ/2 (soit 25 ng/L), d'après la méthode utilisée dans le projet ARMISTIQ (Besnault et al., 2013) et adaptée de Choubert et al. (2011).

Premièrement, 6 composés sur les 7 quantifiés ont subi des dégradations significatives. L'élimination du diclofénac est supérieure à 90 % (concentration aval < LQ) quelle que soit la concentration en H_2O_2 . Comme vu précédemment dans le manuscrit (partie 1 du chapitre IV), c'est un composé très photosensible qui est principalement photolysé dans le procédé UVC/ H_2O_2 . Il est donc peu sensible à la concentration en radicaux hydroxyles.

Du fait des incertitudes importantes sur les calculs des taux d'abattement, il est souvent difficile de différencier les résultats pour deux concentrations contiguës. Cependant, dans l'ensemble, les taux d'abattement de l'acide niflumique, de la carbamazépine, de l'ibuprofène, du naproxène et de l'oxazépam ont tendance à augmenter avec la concentration initiale en H_2O_2 . L'élimination de l'acide niflumique est notamment multipliée par 6 (de 11 à 67 % d'abattement) lorsque la concentration est multipliée par 4,2.

Néanmoins, il semble que les taux d'abattement du naproxène et de l'ibuprofène aient été plus importants lors de la première expérience à la concentration en H_2O_2 de 0,22 mM que lors de la seconde où cette concentration était de 0,33 mM. Cette tendance est à relier à la consommation de H_2O_2 qui a été sensiblement plus élevée lors de la première expérience (voir Tableau IV.5). Cette surconsommation de H_2O_2 peut s'expliquer par la dose UV estimée particulièrement importante lors de cet essai.

Pour finir, la carbamazépine-10,11-époxyde (CBZ époxy) voit sa concentration augmenter quelles que soient les conditions. Ce composé est un produit d'oxydation de la carbamazépine (CBZ) qui est elle-même dégradée de 54 à 81 %. La quantité de CBZ époxy générée correspond à environ 20 % de la quantité de CBZ éliminée et peut aller jusqu'à 30 % dans les conditions du prélèvement n°3 ($H_2O_2 = 0,54$ mM). Elle est à nouveau de l'ordre de 20% lorsque la concentration en H_2O_2 est de 0,92 mM alors que les taux d'élimination de la CBZ entre les deux conditions sont très proches. On peut alors envisager que la CBZ époxy subisse une cinétique de formation similaire dans les deux conditions mais qu'elle est éliminée plus rapidement lorsque la concentration en H_2O_2 est plus importante.

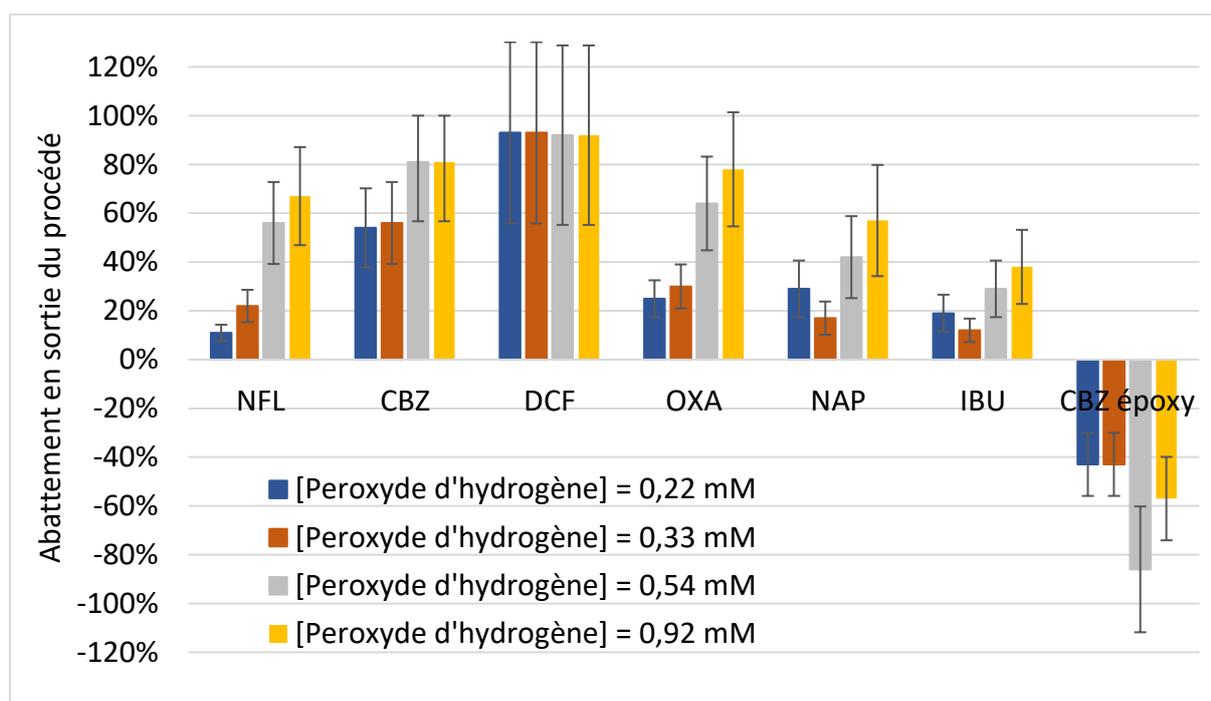


Figure IV.1 : Etude de l'influence de la concentration de H_2O_2 sur le taux d'élimination des sept composés quantifiés en amont du pilote UVC/ H_2O_2 de la STEU de Vercia.

Si l'augmentation de la concentration en précurseur d'oxydant entraîne une augmentation de la dégradation de la majorité des micropolluants détectés, le diclofénac et la carbamazépine, en présence de 0,54 et 0,92 mM de H_2O_2 , sont les seuls composés à atteindre 80 % de dégradation. L'acide niflumique, l'oxazépam, le naproxène et l'ibuprofène sont même éliminés à moins de 40 % pour une concentration inférieure ou égale à 0,33 mM de H_2O_2 tandis que l'élimination de la carbamazépine est comprise entre 50 et 60 %. Malgré la transmittance

particulièrement faible, le temps de séjour élevé de l'effluent dans le réacteur permet des doses UV élevées comprises entre 5000 et 6200 mJ cm^{-2} . Cette transmittance est probablement la conséquence d'une charge exceptionnellement élevée dans l'effluent. Cette charge constitue un écran aux UV mais inhibe aussi les radicaux hydroxyle et diminue la concentration disponible pour l'oxydation des micropolluants. Lors de la campagne POCIS C8 (0,33 mM de H_2O_2), l'acide niflumique, l'oxazépam, le naproxène et l'ibuprofène avaient également été éliminés à moins de 40 %, tandis qu'ils ont tous atteint des taux d'abattement de 80 % lors d'autres campagnes (voir partie 2 chapitre IV du manuscrit).

3.2.3. Evolution de l'écotoxicité

3.2.3.a. *Evolution du potentiel génotoxique*

Les potentiels génotoxiques de tous les échantillons étudiés ont été évalués par le bioessai SOS chromotest après préconcentration et activation métabolique S9. L'écotoxicité déterminée dans les concentrats a ensuite permis d'estimer le potentiel génotoxique des échantillons initiaux. La Figure IV.2 permet de comparer les potentiels génotoxiques des 8 échantillons prélevés en amont et en aval de l'installation UVC/ H_2O_2 . Aucune différence significative de potentiel génotoxique n'est observée entre les échantillons prélevés en amont et ceux prélevés en aval du réacteur, sauf lorsque la dose maximale de H_2O_2 (0,92 mM) a été utilisée. Dans ce cas, seulement une faible diminution du potentiel génotoxique de l'effluent est observée. En revanche, le potentiel génotoxique de l'effluent en aval de l'installation UVC/ H_2O_2 reste peu significatif quelle que soit la concentration initiale en H_2O_2 . En effet, l'effluent en amont du pilote n'a pas présenté de génotoxicité sans préconcentration de l'échantillon brut, induisant un potentiel génotoxique très faible avant traitement.

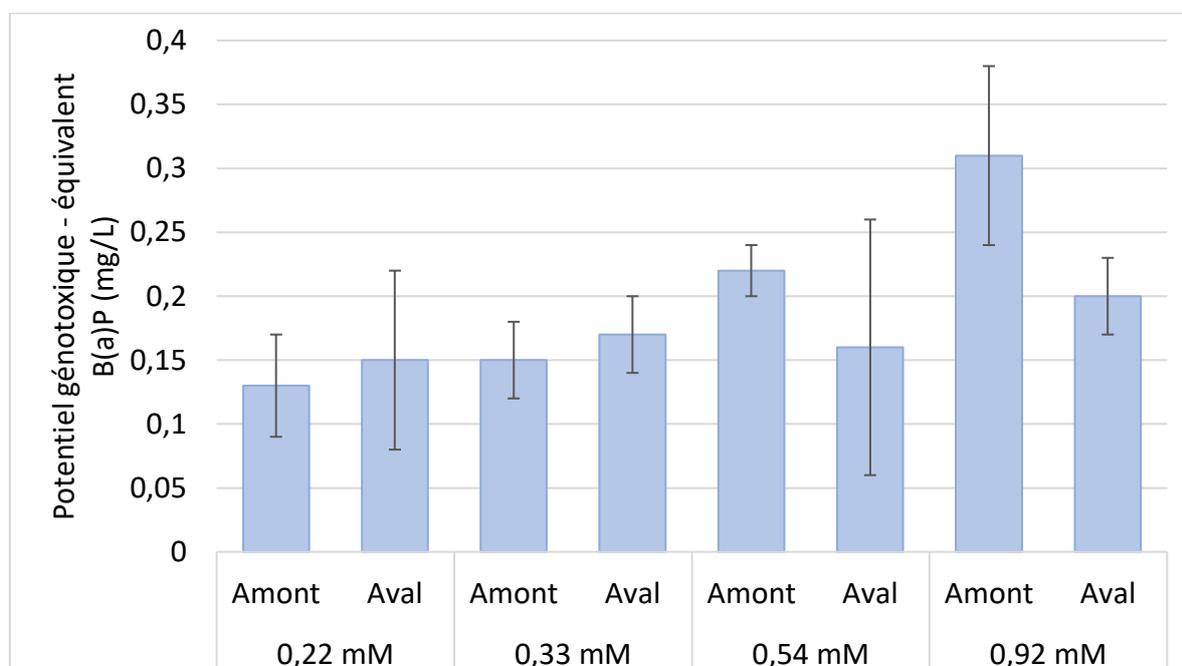


Figure IV.2 : Potentiel génotoxique de l'effluent mesuré par SOS chromotest en amont et en aval de l'installation UVC/ H_2O_2 pour chaque concentration en H_2O_2 (0,22 ; 0,33 ; 0,54 et 0,92 mM).

3.2.3.b. *Activité estrogénique*

D'après les données présentées dans la Figure IV.3, l'augmentation de la concentration en précurseur d'oxydant entraîne un meilleur abattement de l'activité estrogénique. En effet, si aucun abattement significatif de l'activité estrogénique n'a été observée lors du prélèvement à 0,22 mM de H₂O₂, une concentration de 0,33 mM a permis une élimination de près de 50 % de celle-ci et les concentrations supérieures l'ont abattue en totalité puisqu'aucune activité estrogénique significative n'a été détectée en aval du pilote après ces traitements. Par conséquent, il peut être conclu que l'élimination de l'activité estrogénique de l'effluent augmente avec la concentration en H₂O₂, dans les conditions expérimentales étudiées.

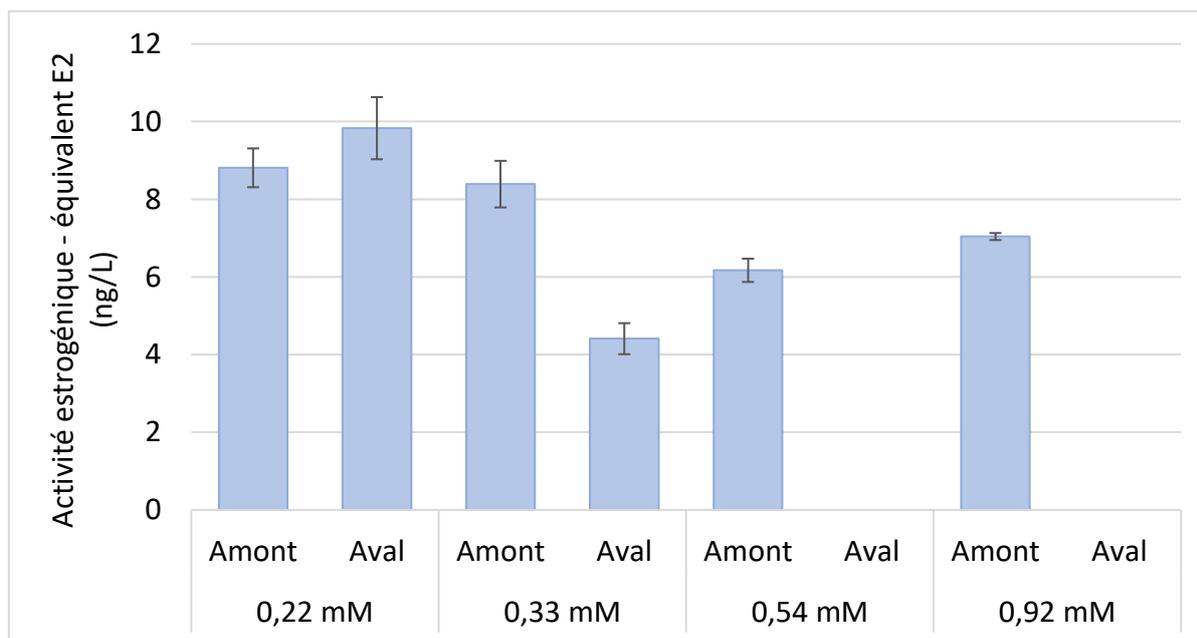


Figure IV.3 : Activité estrogénique de l'effluent quantifiée en amont et en aval de l'installation UVC/H₂O₂ pour les différentes concentrations en H₂O₂ (0,22 ; 0,33 ; 0,54 et 0,92 mM).

3.3. Estimation du coût pour chaque condition expérimentale

Dans les conditions étudiées lors de l'échantillonnage passif, soit à une concentration nominale de H₂O₂ de 0,35 mM (0,12 mg/L), la consommation en peroxyde d'hydrogène a été estimée à 8 % du coût total de l'installation (opérationnel et investissement). Le Tableau IV.6 contient les coûts estimés pour chacune des conditions expérimentales mises en œuvre lors de la présente étude par échantillonnage ponctuel (0,24 ; 0,35 ; 0,59 et 1 mM de H₂O₂). Ils comprennent les coûts d'investissement, de maintenance, de réactif (H₂O₂) et d'électricité (lampes UVC) nécessaires au fonctionnement de l'installation (voir partie 2 du chapitre IV pour le détail des coûts).

Une augmentation totale du coût de traitement de 0,23 à 0,26 €/m³, soit de 12 020 à 13 690 €/an pour un volume total d'effluent traité de 52 560 m³ par an, a été calculée lorsque la concentration en H₂O₂ est multipliée par 2,9, c'est-à-dire lorsqu'elle passe de 0,35 (concentration utilisée lors de l'échantillonnage passif) à 1 mM. Cette augmentation de la

concentration en peroxyde induit un surcoût de 14 % et un accroissement du budget en réactif de 8 à 20 %.

Si des performances de traitement satisfaisantes (> 60 % d'abattement global) avaient été observées lors de 5 campagnes d'échantillonnage passif sur 6, il semblerait que des conditions de dose UV ou de concentration en H₂O₂ plus efficaces soient nécessaire dans certains cas, selon la qualité de l'effluent de sortie de la STEU. Bien que de faibles quantités de H₂O₂ photolysé aient été constatées dans cette étude, l'élévation ponctuelle de la concentration initiale de réactif peut sembler être une alternative pertinente au vu de l'augmentation des performances de traitement qu'elle permet, pour une augmentation raisonnable du coût de traitement.

Tableau IV.6 : Coût estimé en réactif et coût total de traitement pour chaque condition expérimentale.

[H ₂ O ₂] nominale (mM)	0,24	0,35	0,59	1
Coût en H ₂ O ₂ (€/m ³)	0,012	0,018	0,030	0,051
Coût total de traitement (€/m ³)	0,22	0,23	0,24	0,26
Coût total de traitement par an (€/an)	11 580	12 020	12 640	13 690
Part du coût en H ₂ O ₂	5 %	8 %	13 %	20 %

4. Conclusion

Cette étude avait pour objectif premier d'évaluer la pertinence d'un accroissement de la concentration opérationnelle en H_2O_2 pour améliorer la dégradation de micropolluants par le procédé UVC/ H_2O_2 mis en œuvre en sortie d'une petite STEU pouvant traiter, par un filtre planté de roseaux complété d'un lit bactérien, les eaux usées de 1100 équivalent-habitants.

Des échantillonnages ponctuels en amont et aval du pilote UVC/ H_2O_2 ont été effectués pour suivre l'évolution des concentrations des 58 polluants recherchés. Seuls sept composés pharmaceutiques ont pu être détectés, leurs concentrations étant comprises entre 70 et 1808 ng/L. La présence parmi eux du diclofénac (DCF), de l'ibuprofène (IBU) et du naproxène (NAP) a de nouveau démontré l'importance de l'étude des AINS et leur légitimité en tant que micropolluants modèles pour des expérimentations en conditions contrôlées. Il est notable qu'aucun des 34 pesticides recherchés n'ait pu être détecté. Cela s'explique par leurs très faibles concentrations dans les effluents de cette STEU comme l'ont montré les campagnes d'échantillonnage passif opérées sur le même site pendant l'année précédente. Les concentrations des 7 résidus pharmaceutiques dans les échantillonnages ponctuels sont similaires à celles mesurées durant la campagne d'échantillonnage par POCIS n°8 (C8) qui s'est achevée le jour même de la présente étude.

Du fait que tous les polluants présents dans les effluents de la STEU ne peuvent être mis en évidence et quantifiés chimiquement, des tests écotoxicologiques ont été pratiqués afin de s'assurer que le traitement par UVC/ H_2O_2 ne génère pas de sous-produits plus nocifs. Ces tests mettent en évidence une faible écotoxicité des eaux émanant de la STEU à travers une activité estrogénique moyenne de 7,6 ng/L équivalent E2 et un potentiel génotoxique moyen de 208 μ g/L équivalent B(a)P.

L'étude de l'influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur les abattements des polluants identifiés a été conduite dans des conditions de transmittance particulièrement basse (29%), également mesurée en fin de la campagne d'échantillonnage passif C8. A la plus faible concentration en H_2O_2 testée (0,22 mM), seul le diclofénac a été totalement éliminé (concentration finale inférieure à la LQ). C'est un composé très photosensible et l'impact de l'oxydation sur sa dégradation dans le procédé UVC/ H_2O_2 est mineur. De manière générale, les taux d'élimination des composés pharmaceutiques identifiés augmentent avec la concentration en H_2O_2 . Seule la carbamazépine-10,11-époxyde, un produit de dégradation de la carbamazépine, affiche des concentrations plus importantes en sortie du pilote qu'en entrée. Sa vitesse de dégradation ne permet pas d'éliminer les molécules produites par la dégradation simultanée de la molécule mère. Cette étude montre qu'il n'a pas été possible d'éliminer totalement tous les composés quantifiés en amont du pilote même à la concentration la plus élevée en H_2O_2 étudiée (0,92 mM). A cette dose d'oxydant, les taux d'abattements (hors DCF) sont compris entre 40 et 80%. Les abattements insuffisants obtenus à 0,33 mM de H_2O_2 concordent avec ceux de la campagne d'échantillonnage passif par POCIS n°8. Pourtant, des taux d'abattement supérieurs à 80 % avaient été constatés dans

certaines des campagnes d'échantillonnage passif à la même concentration opérationnelle en H_2O_2 (0,33 mM – 11 mg/L) lorsque la transmittance, mesurée ponctuellement, était supérieure à 60%. Ainsi, la transmittance de l'eau à traiter est un paramètre clé à prendre en compte dans l'optimisation du traitement.

Les tests écotoxicologiques réalisés sur les échantillons prélevés en aval du pilote UVC/ H_2O_2 n'ont pas démontré de diminution significative de la faible génotoxicité détectée en amont du pilote sauf lorsque la concentration en H_2O_2 est la plus élevée (0,92 mM). Par contre, l'activité estrogénique disparaît totalement lorsque la concentration en H_2O_2 est égale ou supérieure à 0,54 mM.

Les conditions de qualité d'eau dans lesquelles cette étude a été menée ne sont pas représentatives des conditions moyennes observées sur l'effluent de cette STEU. Cependant, ces conditions défavorables ont pu être mises à profit pour proposer des pistes d'amélioration du procédé.

Lorsque la transmittance est faible (< 50 % par exemple), il pourrait être envisagé d'appliquer une concentration en peroxyde d'hydrogène supérieure ou égale à 0,92 mM pour atteindre des abattements satisfaisants ce qui impliquerait une augmentation du coût de traitement de 14 % au minimum si cette dose était appliquée en continu. Cependant, il ne paraît pas nécessaire d'utiliser une telle dose d'oxydant lorsque la transmittance est habituelle (60 – 80 %). Ainsi, l'asservissement de la concentration en H_2O_2 à la transmittance de l'effluent pourrait être une solution. D'autres pistes requérant des modifications de l'installation actuelle sont également envisageables comme l'asservissement de la puissance des lampes à la transmittance ou au débit d'effluent. Enfin, un système de « by-pass » vers un bassin de décantation ou de filtration pourrait également être imaginé dans le cas d'une transmittance trop faible. Dans tous les cas, il sera nécessaire d'évaluer le surcoût associé à ces adaptations.

Références

- Alvarez, D. A., Petty, J. D., Huckins, J. N., Jones-Lepp, T. L., Getting, D. T., Goddard, J. P., & Manahan, S. E. (2004). DEVELOPMENT OF A PASSIVE, IN SITU, INTEGRATIVE SAMPLER FOR HYDROPHILIC ORGANIC CONTAMINANTS IN AQUATIC ENVIRONMENTS. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(7), 1640. <https://doi.org/10.1897/03-603>
- Besnault, S., Martin, S., Baig, S., Budzinski, H., Le, K., Esperanza, M., Noyon, N., Gogot, C., Miège, C., Roussel-Galle, A., & Coquery, M. (2013). *Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : Procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif ARMISTIQ – Action A.*
- Carranza-Diaz, O., Schultze-Nobre, L., Moeder, M., Nivala, J., Kuschik, P., & Koeser, H. (2014). Removal of selected organic micropollutants in planted and unplanted pilot-scale horizontal flow constructed wetlands under conditions of high organic load. *Ecological Engineering*, 71, 234-245. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.048>
- Cédat, B. (2016). *Evaluation du procédé UV/H₂O₂ pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration.*
- Choubert, J.-M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C., & Coquery, M. (2011). Évaluer les rendements des stations d'épuration : Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Techniques Sciences Méthodes*, 1/2, 44-62. <https://doi.org/10.1051/tsm/201101044>
- Fang, Y.-X., Ying, G.-G., Zhao, J.-L., Chen, F., Liu, S., Zhang, L.-J., & Yang, B. (2012). Assessment of hormonal activities and genotoxicity of industrial effluents using in vitro bioassays combined with chemical analysis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(6), 1273-1282. <https://doi.org/10.1002/etc.1811>
- Gagné, F. (1996). *Intérêt de l'application de tests alternatifs en écotoxicologie : Cas des hépatocytes primaires de truite arc-en-ciel (Oncorhynchus mykiss).*
- Heringa, M. B., Harmsen, D. J. H., Beerendonk, E. F., Reus, A. A., Krul, C. A. M., Metz, D. H., & Ijpelaar, G. F. (2011). Formation and removal of genotoxic activity during UV/H₂O₂-GAC treatment of drinking water. *Water Research*, 45(1), 366-374. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.008>
- Lemière, S. (2004). *Intérêt du test des Comètes pour l'évaluation de la génotoxicité environnementale.* 284.
- OCDE (2021), Test No. 249. Validation report for the Test Guideline 249 on Fish cell line acute toxicity—The RTgill-W1 cell line.
- Penders, E. J. M., Martijn, A. J., Spenkelink, A., Alink, G. M., Rietjens, I. M. C. M., & Hoogenboezem, W. (2012). Genotoxicity testing of samples generated during UV/H₂O₂ treatment of surface water for the production of drinking water using the Ames test in vitro and the Comet assay and the SCE test in vivo. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 61(7), 435-445. <https://doi.org/10.2166/aqua.2012.069>

Quillardet, P., & Hofnung, M. (1994). The SOS chromotest: A review. *Mutation Research*, 297, 235-279.

Sossalla, N. A., Nivala, J., Reemtsma, T., Schlichting, R., König, M., Forquet, N., van Afferden, M., Müller, R. A., & Escher, B. I. (2021). Removal of micropollutants and biological effects by conventional and intensified constructed wetlands treating municipal wastewater. *Water Research*, 201, 117349.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117349>

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

La surconsommation et la contamination des ressources en eau douce par des activités industrielles, urbaines et agricoles de plus en plus importantes sont susceptibles de déstabiliser les écosystèmes aquatiques et de mettre en difficulté les populations locales. En parallèle, le changement climatique s'accélère et engendre de plus en plus d'épisodes de sécheresse qui augmentent la pression sur les milieux aquatiques déjà fragilisés. Par conséquent, la préservation de ces milieux par la diminution des prélèvements d'eau douce et des rejets de contaminants semble indispensable à leur résilience face aux phénomènes climatiques extrêmes.

Dans les pays développés à économie de marché comme la France, les micropolluants organiques représentent l'une des pollutions principales des eaux continentales et les STEU ont été identifiées comme l'un des points d'entrée majeurs de cette contamination. En effet, les procédés de traitement actuellement en fonctionnement dans les STEU, quelle que soit leur capacité de traitement, n'ont pas été conçus pour les abattre. L'ajout d'un traitement adapté à l'élimination des micropolluants organiques dans les STEU permettrait alors de limiter leur rejet dans l'environnement et ainsi la contamination des milieux aquatiques. D'autre part, la réutilisation des eaux usées traitées pour des usages industriels, urbains ou agricoles représente une solution pour la réduction des prélèvements d'eau douce. En France, seulement 1 % des eaux usées traitées sont aujourd'hui réutilisées. Le gouvernement a fixé un objectif national de tripler ce chiffre d'ici à 2025. Dans le cadre de l'accroissement de la REUT, l'élimination des micropolluants organiques semble donc nécessaire pour éviter leur dispersion dans le milieu naturel mais également la contamination de cultures lors d'une utilisation agricole par exemple.

L'objectif de la thèse était d'évaluer les performances et la mise en œuvre de procédés d'oxydation avancée photo-activés pour l'élimination des micropolluants organiques émergents en sortie de petites et moyennes STEU. En France, ces dernières constituent près de 95 % des STEU et ont des contraintes technico-économiques différentes de celles des grandes stations. Ainsi, les POA photo-activés peuvent représenter une technologie autonome, robuste, efficace et peu coûteuse pour répondre à leurs besoins. De plus, le procédé UVC/H₂O₂ présente une très grande capacité de désinfection de l'effluent, avantageuse dans le cas d'un traitement ayant pour objectif la REUT, et la lyse des bactéries nécessite une dose UV beaucoup plus faible que celle requise pour l'abattement des micropolluants.

Le travail de thèse s'est articulé en deux parties. Dans un premier temps, les capacités des rayonnements UVA et UVB pour l'activation de H₂O₂ ou S₂O₈²⁻ ont été étudiées au laboratoire.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif était d'évaluer leurs performances par rapport aux UVC habituellement utilisés pour les POA en vue de pouvoir mettre en œuvre des procédés moins énergivores et par conséquent moins coûteux. Une deuxième étude a consisté en la transposition des POA photo-activés par UVC à l'échelle réelle. Si ce procédé a largement été étudié en conditions contrôlées, il était indispensable d'évaluer les paramètres susceptibles d'influer sur ses performances de traitement en conditions réelles, mais également d'étudier son efficacité *in situ* ainsi que le coût de traitement associé. Les différentes conclusions tirées de ces études ainsi que les perspectives de travail envisagées sont décrites dans les paragraphes suivants.

Comparaison des rayonnements UVA et UVB pour l'activation de POA

Un premier travail mené en conditions contrôlées à l'échelle du laboratoire (100 mL, réacteur statique) a permis de conclure que les UVA et les UVB sont efficaces pour l'activation de H₂O₂ et de S₂O₈²⁻ et les 4 procédés ont permis de dégrader le 17β-estradiol (E2), étudié comme polluant modèle dans une matrice simple. Les expérimentations ont également permis de confirmer que les UVB sont plus efficaces que les UVA pour l'activation des précurseurs de radicaux et également pour la photolyse de E2. À une concentration de 2 mM en précurseurs de radicaux par exemple, des cinétiques de dégradation de E2 de 5 à 8 fois plus importantes en matrice simple et 9 fois plus importantes en effluent de STEU ont été observées, par rapport à l'utilisation des UVA.

En revanche, bien que les UVA aient montré une efficacité inférieure à celle des UVB, ils semblent présenter un intérêt énergétique plus important pour la mise en œuvre de POA. En effet, ils constituent 95 % des rayonnements UV du soleil sur terre, une énergie gratuite et renouvelable, contre 5 % pour les UVB. Par ailleurs, la technologie encore en développement des LED-UVA semble pouvoir fournir une grande efficacité énergétique, contrairement aux lampes à vapeur de mercure actuellement utilisées pour les POA. Enfin, des pertes énergétiques moins importantes sont attendues avec les UVA qu'avec les longueurs d'onde inférieures étant donné que la transmittance de la matière organique, principale espèce absorbant les UV dans les effluents de STEU, diminue avec la longueur d'onde.

Ainsi, une deuxième étude menée sur un pilote dynamique de 20 L permettant d'estimer les doses UV nécessaires à la dégradation des cibles a été mise en œuvre pour comparer les rayonnements UVA aux UVC pour l'activation de H₂O₂ et S₂O₈²⁻. Au vu des cinétiques de dégradation d'un mélange d'estrogènes, il a été conclu que les UVA ne sont pas compétitifs par rapport aux UVC pour une mise en œuvre du procédé dans une installation similaire à celle étudiée. En effet, une dégradation des estrogènes presque négligeable (< 4 %) a été obtenue à 1000 mJ/cm² avec le procédé UVA/H₂O₂ dans une matrice simple, tandis que les procédés UVC/H₂O₂ et UVC/S₂O₈²⁻ ont permis des taux de dégradation respectifs de 61 à 81 % et de 100 %. Quant au procédé UVA/S₂O₈²⁻, il semblait compétitif avec le procédé UVC/H₂O₂ dans une matrice simple mais a mené à des cinétiques de dégradation de 10 à 63 fois inférieures aux procédés activés par UVC pour les estrogènes et un mélange d'AINS dans une matrice

Conclusion générale et perspectives

complexe. Ceci a été attribué à un piégeage des radicaux sulfates bien plus significatif que celui des radicaux hydroxyles par la matrice.

En dépit du fait que l'utilisation des UVA ne semble pas adaptée à la substitution des UVC pour les procédés UV/H₂O₂ et UV/S₂O₈²⁻ tels qu'ils sont conçus actuellement, cette étude a permis de calculer les constantes cinétiques de dégradation d'un mélange d'estrogènes dans une matrice simple par le procédé UVA/H₂O₂ comprises entre 2,2 et 3,5 × 10⁻⁵ cm² mJ⁻¹ et des constantes cinétiques de dégradation du mélange d'estrogènes et du mélange d'AINS dans un effluent de STEU par le procédé UVA/S₂O₈²⁻ comprises entre 1,7 et 18 × 10⁻⁵ cm² mJ⁻¹. Ainsi, la mise en œuvre de POA photo-activés par UVA reste à explorer sous différentes formes. Les doses UV très élevées requises pour ces deux procédés semblent nécessiter le développement de systèmes à géométrie différente de celle des dispositifs d'irradiation conventionnels dans le cas de sources de rayonnement tels que les LED-UVA ou le rayonnement solaire. De plus, l'intérêt pour des procédés fonctionnant avec des LED-UVA est fortement dépendant de leur efficacité énergétique et il semble nécessaire de confirmer qu'elles pourraient permettre une diminution de la consommation du procédé. Enfin, l'estimation de la dose UV fournie par le soleil par diverses météo à nos latitudes semble nécessaire, bien que l'utilisation d'un concentrateur solaire puisse permettre de faciliter sa mise en œuvre. Par ailleurs, d'autres types de POA pourraient permettre le développement de procédés activés par UVA avec des doses UV moins importantes que celles requises pour les procédés UVA/H₂O₂ et UVA/S₂O₈²⁻. Le procédé de photo-Fenton, qui consiste à activer H₂O₂ par oxydation de Fe (II) puis à réduire Fe (III) sous rayonnements UVA, a notamment été étudié à l'échelle du laboratoire dans le cadre de cette thèse et semble être une alternative intéressante pour l'utilisation des UVA. En effet, l'ajout d'une source de fer au procédé UVA/H₂O₂ permet un second mécanisme de génération des radicaux hydroxyle et les rayonnements UVA ont également pour rôle la réduction du Fe (III) en Fe (II) afin d'alimenter le procédé.

Comparaison de H₂O₂ et S₂O₈²⁻ pour la mise en œuvre de POA

Les premières études ont également permis de comparer l'activation et l'efficacité des deux précurseurs de radicaux, notamment sous UVC. Les expérimentations menées aux deux échelles ont permis de conclure que S₂O₈²⁻ présente une efficacité supérieure pour la dégradation de trois estrogènes, quelle que soit la matrice et malgré le piégeage important des radicaux sulfate observé dans un effluent réel de STEU. De plus, si la première étude a permis de montrer que les cinétiques de dégradation des micropolluants cibles augmentent avec la concentration en précurseur de radicaux, attribué à la génération plus importante de radicaux, la cinétique de dégradation de E2 semble atteindre un palier avec H₂O₂ (proche de 5 mM dans cette étude). En revanche, des expérimentations effectuées avec un mélange d'AINS ont montré que H₂O₂ était plus efficace pour la dégradation de l'ibuprofène dans un effluent de STEU. En effet, les radicaux hydroxyles sont moins sélectifs que les radicaux sulfates et peuvent donc permettre la dégradation plus rapide d'un plus grand nombre de molécules, malgré la photolyse moins rapide de H₂O₂. Enfin, dans le cadre d'une mise en œuvre du procédé à échelle réelle, le piégeage important des radicaux sulfates observés avec

Conclusion générale et perspectives

le mélange d'estrogènes semble induire une plus forte sensibilité des POA avec $S_2O_8^{2-}$ à la composition de la matrice. On peut ainsi supposer une plus grande variabilité des performances d'un procédé *in situ*. De plus, les procédés au persulfate présentent des inconvénients technico-économiques plus importants que ceux avec H_2O_2 , tels que sa forme (poudre), son coût plus important ainsi que le rejet de sulfates dans le milieu naturel. Ainsi, H_2O_2 a été sélectionné pour la suite des expérimentations en vue d'une mise en œuvre à échelle réelle.

Mise en œuvre d'un procédé UVC/ H_2O_2 *in situ*

L'échantillonnage passif intégratif par POCIS effectué lors des quatre saisons d'une année sur une durée totale de près de 4 mois en aval de la STEU de Vercia (Jura, 1100 EH) fonctionnant par FPR a démontré la nécessité d'un traitement visant l'élimination des micropolluants organiques sur cette station. En effet, 37 molécules dont 31 composés pharmaceutiques ont été quantifiées à des concentrations allant jusqu'à plusieurs $\mu\text{g/L}$ et la récurrence de la présence de ces molécules a également été observée.

L'installation UVC/ H_2O_2 située en aval de cette STEU et fonctionnant à 12 mg/L de H_2O_2 (0,35 mM) avec une puissance totale de lampes de 4,55 kW a montré des performances d'abattement satisfaisantes. Plus de 60 % de la masse de micropolluants quantifiée en amont du pilote a été abattue lors de 5 des 6 campagnes d'échantillonnage et plus de 80 % a été éliminé lors de 2 de ces campagnes. Dans les conditions étudiées, le coût du traitement atteint 0,23 €/m³ d'effluent traité soit environ 12 000 €/an, avec les consommations électriques et de réactif représentant respectivement 58 % et 8 % du coût total.

En revanche, une hétérogénéité importante des performances de ce procédé a été observée : un abattement moyen de plus de 80 % a été observé lors de deux des campagnes tandis que l'une des campagnes a montré un faible abattement global de 34 %. Bien que le débit, la pluviométrie, la température d'effluent et la charge en micropolluants organiques en entrée de l'installation aient été suivis en temps réel, la fluctuation de ces résultats n'a pu être expliquée par ces paramètres. Néanmoins, les différentes études menées au laboratoire ont permis de conclure quant à l'importance du rôle de la matrice sur les cinétiques de dégradation des composés cibles. Lors de la première étude, il a été estimé que 82 % des radicaux hydroxyles générés par la photolyse de H_2O_2 étaient piégés par le carbone organique contenu dans la matrice, dans les conditions étudiées, et la troisième étude a permis de démontrer l'influence de la fluctuation de la composition d'un effluent de STEU sur les cinétiques de dégradation des micropolluants cibles. Enfin, la composition de la matrice a une influence sur la transmittance de l'effluent à 254 nm et il est nécessaire de la prendre en considération lors du dimensionnement d'une installation UVC/ H_2O_2 et d'adapter le procédé en fonction (puissance des lampes ou concentration en H_2O_2), compte tenu du lien existant entre la transmittance et la dose UV.

Au vu des résultats obtenus, différentes solutions d'amélioration des performances de l'installation UVC/ H_2O_2 peuvent être proposées. Dans l'état actuel du pilote, l'augmentation

Conclusion générale et perspectives

de la concentration en H_2O_2 semble être la seule piste envisageable. Si celle-ci permet d'améliorer les capacités de traitement du procédé à moindre coût (de 0,23 à 0,26 €/m³ traité pour une concentration comprise entre 0,33 et 0,92 mM) dans le cas de conditions de traitement exceptionnellement défavorables (transmittance et composition de la matrice), les concentrations résiduelles importantes en H_2O_2 en sortie du procédé posent question quant à son rejet dans le milieu naturel, malgré sa dismutation, mais également quant à la perte de réactif engendrée par une dose UV qui semble trop faible pour permettre la photolyse de la totalité du réactif.

En revanche, l'augmentation de la dose UV fournie au système nécessiterait la modification du pilote et notamment un dimensionnement différent et un nombre de lampes plus important. Par ailleurs, le suivi de la transmittance de l'effluent en temps réel et l'asservissement de la puissance des lampes à celle-ci permettrait au système de fournir une dose UV constante et pourrait être le moyen d'obtenir des performances d'abattement du procédé plus stables. De plus, il est supposé que la transmittance inhabituellement faible de 29 % mesurée à la fin de la campagne induisant une efficacité globale de 34 % d'abattement a joué un rôle dans les faibles performances de traitement de cette campagne. Dans ce contexte, il semble intéressant d'envisager une étape supplémentaire de filtration (ultrafiltration ou microfiltration) en amont de l'installation UVC/ H_2O_2 qui serait en fonctionnement lorsque la transmittance serait jugée trop faible (< 50 % par exemple).

ANNEXES

Annexe 1 :

ANNEXE
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	Chloroalcane, 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

Conclusion générale et perspectives

(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
(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

Conclusion générale et perspectives

(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	Quinoxifène	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	Adonifène		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

(1) CAS : Chemical Abstracts Service.

(2) Numéro UE : inventaire européen des produits chimiques commercialisés (EINECS) ou liste européenne des substances chimiques notifiées (ELINCS).

(3) Lorsque des groupes de substances ont été sélectionnés, sauf indication expresse, des représentants typiques de ce groupe sont définis aux fins de l'établissement des normes de qualité environnementale.

(4) Uniquement le tétrabromodiphényléther (n° CAS 40088-47-9), le pentabromodiphényléther (n° CAS 32534-81-9), l'hexabromodiphényléther (n° CAS 36483-60-0) et l'heptabromodiphényléther (n° CAS : 68928-80-3).

(5) Nonylphénol (n° CAS 25154-52-3 ; n° UE 246-672-0), y compris les isomères 4-nonylphénol (n° CAS 104-40-5 ; n° UE 203-199-4) et 4-nonylphénol (ramifié) (n° CAS 84852-15-3 ; n° UE 284-325-5).

(6) Octylphénol (n° CAS 1806-26-4 ; n° UE 217-302-5), y compris l'isomère 4-(1,1', 3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol (n° CAS 140-66-9 ; n° UE 205-426-2).

(7) Y compris le benzo (a) pyrène (n° CAS 50-32-8 ; n° UE 200-028-5), le benzo (b) fluoranthène (n° CAS 205-99-2 ; n° UE 205-911-9), le benzo (g, h, i) perylène (n° CAS 191-24-2 ; n° UE 205-883-8), le benzo (k) fluoranthène (n° CAS 207-08-9 ; n° UE 205-916-6) et l'indéno (1,2,3-cd) pyrène (n° CAS 193-39-5 ; n° UE 205-893-2), mais à l'exception de l'anthracène, du fluoranthène et du naphthalène, qui sont énumérés séparément.

(8) Y compris le tributylétain-cation (n° CAS : 36643-28-4).

(9) Se rapporte aux composés suivants :

Sept dibenzo-p-dioxines polychlorées (PCDD) : 2,3,7,8-T4CDD (n° CAS 1746-01-6), 1,2,3,7,8-P5CDD (n° CAS 40321-76-4), 1,2,3,4,7,8-H6CDD (n° CAS 39227-28-6), 1,2,3,6,7,8-H6CDD (n° CAS 57653-85-7), 1,2,3,7,8,9-H6CDD (n° CAS 19408-74-3), 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD (n° CAS 35822-46-9), 1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDD (n° CAS 3268-87-9) ;

Dix dibenzofurannes polychlorés (PCDF) : 2,3,7,8-T4CDF (n° CAS 51207-31-9), 1,2,3,7,8-P5CDF (CAS 57117-41-6), 2,3,4,7,8-P5CDF (n° CAS 57117-31-4), 1,2,3,4,7,8-H6CDF (n° CAS 70648-26-9), 1,2,3,6,7,8-H6CDF (n° CAS 57117-44-9), 1,2,3,7,8,9-H6CDF (n° CAS 729 18-21-9), 2,3,4,6,7,8-H6CDF (n° CAS

Annexe 2 :

8.2020

FR

Journal officiel de l'Union européenne

L 257/3

ANNEXE

Liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union, établie conformément à l'article 8 ter de la directive 2008/105/CE

Nom de la substance/du groupe de substances	Numéro CAS ⁽¹⁾	Numéro UE ⁽²⁾	Méthode d'analyse indicative ⁽³⁾ ⁽⁴⁾	Limite maximale acceptable de détection de la méthode (en ng/l)
Métaflumizone	139968-49-3	604-167-6	LLE-LC-MS-MS ou SPE-LC-MS-MS	65
Amoxicilline	26787-78-0	248-003-8	SPE-LC-MS-MS	78
Ciprofloxacine	85721-33-1	617-751-0	SPE-LC-MS-MS	89
Sulfaméthoxazole ⁽⁵⁾	723-46-6	211-963-3	SPE - LC-MS-MS	100
Triméthoprim ⁽⁵⁾	738-70-5	212-006-2	SPE - LC-MS-MS	100
Venlafaxine et O-desméthylvenlafaxine ⁽⁶⁾	93413-69-5 93413-62-8	618-944-2 700-516-2	SPE - LC-MS-MS	6
<i>Composés azolés ⁽⁷⁾</i>			SPE - LC-MS-MS	
Clotrimazole	23593-75-1	245-764-8		20
Fluconazole	86386-73-4	627-806-0		250
Imazalil	35554-44-0	252-615-0		800
Ipconazole	125225-28-7	603-038-1		44
Metconazole	125116-23-6	603-031-3		29
Miconazole	22916-47-8	245-324-5		200
Penconazole	66246-88-6	266-275-6		1 700
Prochloraz	67747-09-5	266-994-5		161
Tébuconazole	107534-96-3	403-640-2		240
Tétraconazole	112281-77-3	407-760-6		1 900
Dimoxystrobine	149961-52-4	604-712-8	SPE - LC-MS-MS	32
Famoxadone	131807-57-3	603-520-1	SPE - LC-MS-MS	8,5

⁽¹⁾ Chemical Abstracts Service⁽²⁾ Numéro Union européenne⁽³⁾ Pour assurer la comparabilité des résultats obtenus par les différents États membres, la surveillance de toutes les substances doit avoir lieu sur des échantillons d'eau entiers.⁽⁴⁾ Méthodes d'extraction:

LLE – extraction liquide-liquide

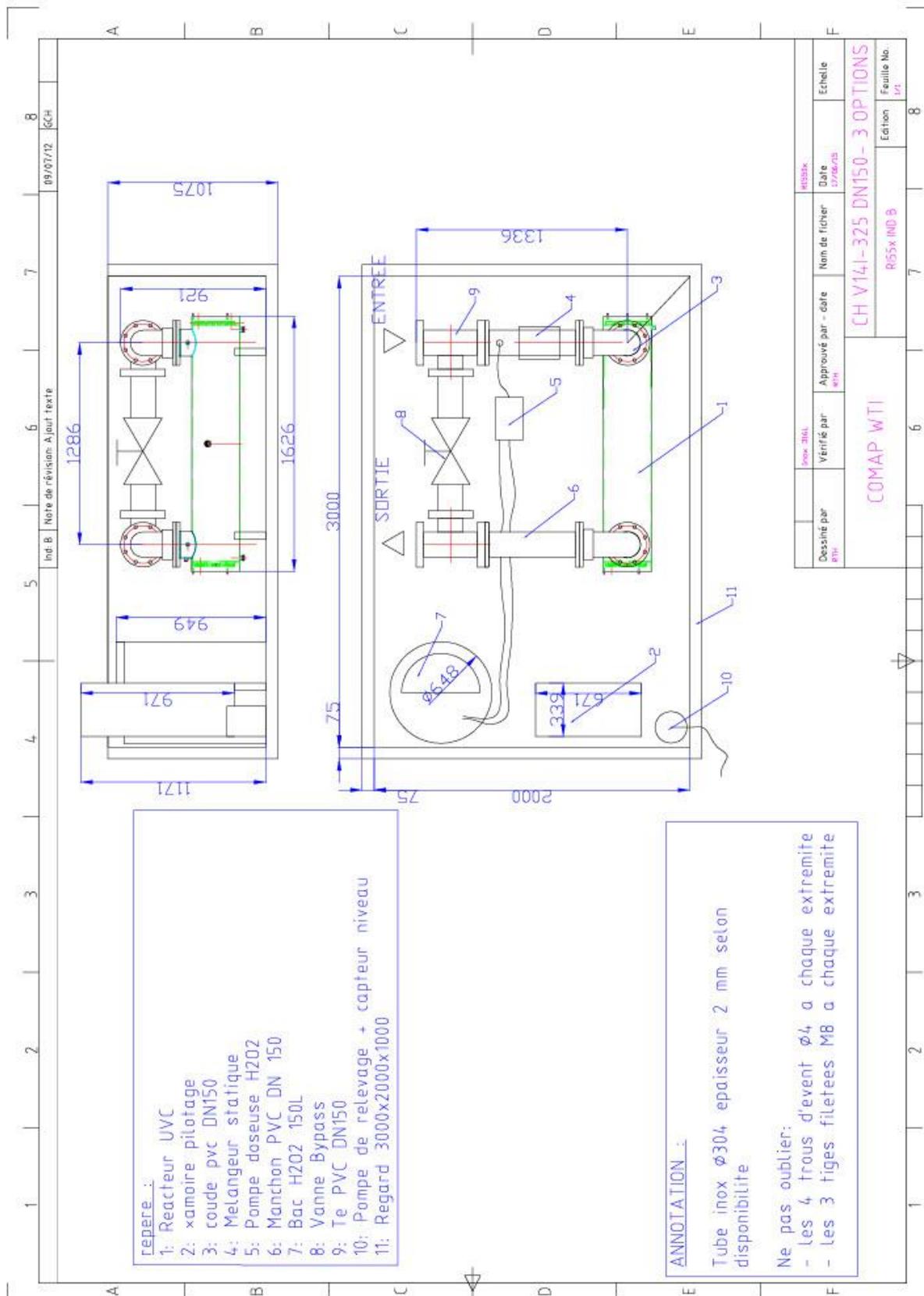
SPE – extraction en phase solide

Méthodes d'analyse:

LC-MS-MS – chromatographie en phase liquide et spectrométrie de masse triple quadripolaire (en tandem).

⁽⁵⁾ Le sulfaméthoxazole et le triméthoprim sont analysés ensemble dans les mêmes échantillons mais leur concentration est déclarée individuellement.⁽⁶⁾ La venlafaxine et O-desméthylvenlafaxine sont analysées ensemble dans les mêmes échantillons mais leur concentration est déclarée individuellement.⁽⁷⁾ Les composés azolés sont analysés ensemble dans les mêmes échantillons mais leur concentration est déclarée individuellement.

Annexe 3 :



Annexe 4 :

Composé	Ionisation	Optimisation			
		Ion parent	Ion fils	Cone voltage	Energie de collision
Diuron D6	-	236,9242	149,9317	24	26
			185,9018	24	18
alpha Estradiol (aE2)	-	271,1	145	10	42
			239,2	10	42
beta Estradiol (bE2)	-	271,1	145	10	42
			183	10	42
alpha Ethinylestradiol (EE2)	-	295,2	145	60	37
			158,9	60	33
Diethylstilbestrol (DES)	-	267	273,1	45	31
			251	45	28
alpha Estradiol-D2	-	273,17	147,05	34	40
			185,03	34	44
beta Estradiol-D2	-	273,17	147,05	34	40
			185,03	34	44
alpha Ethinylestradiol-D4	-	299,23	147,05	54	46
			161,03	54	32
Diethylstilbestrol-D8	-	275	245,1	45	31
			259	45	28
Composé	Ionisation	Optimisation			
		Ion parent	Ion fils	Cone voltage	Energie de collision
Estrone (E1)	+	271,2105	133,0844	20	22
			253,2765	20	12
Estriol (E3)	+	271,2234	133,0894	16	24
			253,2246	16	10
Dienestrol (DIEN)	+	267,0766	106,9942	2	20
Estrone-D4	+	275,2	135,2	20	20
			257,3	20	12
Estriol-D2	+	291,1681	108,9372	2	26
			254,84134	2	12
Dienestrol-D6	+	273,1681	123,71	4	16
Androstenedione (ANDRO)	+	287,2243	97,0561	22	20
			109,0886	22	22

Conclusion générale et perspectives

Cortisol (CORT-OH)	+	363,2781	91,0683	24	50
			121,0542	24	22
Cortisone (CORT)	+	361,2805	121,106	38	30
			163,1181	38	20
Dexamethasone (DEXA)	+	393,23	147,05	2	26
			355,22	2	12
Drospirenone (DROSPI)	+	367,2319	91,0456	2	50
			97,0298	2	26
Epitestosterone (EPI TESTO)	+	289,1	96,97	2	24
			109,01	2	24
Levonorgestrel (LEVO)	+	313,23	91,05	2	38
			109,07	2	26
Megestrol Acetate (MEG AC)	+	385,1681	267,1413	2	16
			325,1295	2	14
Norethindrone (norethisterone) (NORE)	+	299,2319	91,0467	2	42
			109,0643	2	28
Progesterone (PROG)	+	315,2681	97,0471	18	20
			109,0776	18	24
Testosterone (TESTO)	+	289,2681	97,048	20	22
			109,0788	20	22
Medroxyprogesterone (MEDROXY)	+	345,1681	96,9622	2	24
			122,977	2	26
Androsterone (ANDROSTER)	+	291,2	255	15	12
			273	15	10
Cortisol-D4	+	367,27	121,0542	24	22
Dexamethasone-D4	+	397,5	76,93	24	38
			238,97	24	16
Epitestosterone-D5	+	294,3	100,03	4	22
			113,1	4	26
Levonorgestrel-D6	+	319,2957	91,1687	2	40
			251,2643	2	18
Norethindrone-D6	+	305,2319	113,2918	2	30
			237,1909	2	20
Progesterone-D9	+	324	100	18	20
			113,2	20	20
Androstenedione-D7	+	294,2319	100,0262	4	20
			113,0987	4	28
Cortisone-D8	+	368,2805	121,106	38	30
			122,106	38	30
Drospirenone-D4	+	371,2319	92,9939	2	34
			99,1059	2	24
13C-Megestrol Acetate-D3	+	389,2043	224,105	2	18
			325,1954	2	16

Conclusion générale et perspectives

Testosterone-D4	+	293,2319	98,0026	4	20
			110,0333	4	26
Diuron D6	+	239,1	52,08	15	14
			78,04	8	22

Composé	Ion parent (Da)	Ion fils (Da)	Cône voltage (V)	Energie de collision (eV)	Ionisation mode
Acébutolol	337,2319	74,3898	14	28	+
		116,0786		20	
Acétylsulfaméthoxazole	296,0681	64,9653	20	38	+
		133,9827	25	24	
Acide fénofibrique	319,1700	139,0000	25	34	+
		233,0100		15	
Acide niflumique	283,0000	144,9200	40	42	+
		244,9400		30	
Alprazolam	309,0000	205,0000	32	40	+
		274,0000		25	
		281,0000		25	
Amisulpride	370,1043	195,9549	38	38	+
		241,9885		24	
Amitriptyline	278,1681	91,0470	10	22	+
		105,0319		23	
Aténolol	267,1681	74,0005	12	25	+
		145,0265		22	
Atrazine	216,1000	96,1000	39	23	+
		174,1000		18	
Atrazine Desethyl	187,9400	78,9500	12	24	+
		103,9300		24	
Atrazine Desisopropyl	174,0319	67,9581	20	26	+
		95,9967		20	
Azithromycine	749,5000	158,2000	30	40	+
		591,5000		30	
Bézafrate	362,1319	138,9107	10	24	+
		316,0742		12	
Carbamazépine	237,0300	179,0000	38	34	+
		194,0900		20	
Carbamazépine époxyde	253,0700	167,0115	10	36	+
		180,0175		32	
Céliprolol	280,2300	251,1500	44	24	+
		307,0000		16	
Ciprofloxacine	332,1000	288,1000	35	18	+
		314,1000		22	
Clarithromycine	748,5319	82,9752	30	50	+
		158,0865		30	

Conclusion générale et perspectives

Clindamicyne	425,1681	126,0294	8	26	+
		377,2137		18	

Composé	Ion parent (Da)	Ion fils (Da)	Cône voltage (V)	Energie de collision (eV)	Ionisation mode
Cyclophosphamide	261,0319	106,0156	6	16	+
		139,9677		22	
Diazépam	285,0681	154,0105	24	26	+
		193,0323		30	
Dichloroaniline	161,9042	126,9213	35	16	+
DCPMU	219,0300	126,9000	26	24	+
Diclofénac	295,9700	214,0200	24	30	+
		249,9100		14	
Diméthoate	229,9042	124,8901	4	24	+
		198,8510		20	
Diuron	233,0300	46,0300	10	25	+
		71,9900		20	
Erythromycine	734,6000	82,9700	20	50	+
		158,0900		30	
Fénofibrate	361,0800	121,0000	20	28	+
		139,0000		30	
		233,0000		16	
Flécaïnide	415,1596	98,0625	38	28	+
		301,0432		30	
Fluoxétine	310,0681	44,0767	4	10	+
		148,0129		8	
Furosémide	328,9681	77,9000	20	30	-
		204,9652		24	
Gemfibrozil	249,1000	121,0000	33	10	-
		127,0000		10	
Imidaclopride	255,9696	174,9731	28	20	+
		208,9866		15	
Irbesartan	429,3000	180,3000	35	34	+
		207,3000		30	
Isoproturon	207,1319	46,0558	22	16	+
		71,9497		14	
Kétoprofène	255,1000	76,9518	20	36	+
		104,9877		20	
Lamotrigine	255,9000	144,8600	56	40	+
Mécoprop	213,0000	71,0000	16	12	-
		140,9000		18	
Metformine	130,0681	59,9917	15	10	+
		70,9918		16	
Métoprolol	268,2000	74,1000	40	20	+

Conclusion générale et perspectives

		116,1000		15	
Métronidazole	172,0000	82,1000	20	22	+
		128,0000		14	
Naproxène	231,0042	169,9699	22	35	+

Composé	Ion parent (Da)	Ion fils (Da)	Cône voltage (V)	Energie de collision (eV)	Ionisation mode
Nordiazépan	271,1000	140,0000	50	35	+
		165,1000		25	
Norfloxacine	320,1000	233,0000	40	25	+
		276,1000		20	
Norfluoxétine	296,0681	133,9844	20	6	+
Ofloxacin	362,3000	261,3000	25	30	+
		318,3000		20	
Oxazépan	287,0043	103,9931	30	38	+
		240,9452		22	
Paracétamol	152,0000	65,0000	20	30	+
		93,0000		25	
		110,0000		15	
Pirimicarbe	239,1000	71,9900	2	26	+
		182,1000		16	
Propanolol	260,1000	116,0300	2	16	+
Salbutamol	240,2000	121,0000	35	30	+
		148,1000		20	
		166,1000		12	
		222,1000		12	
Simazine	202,0042	124,0435	10	18	+
		131,9782		20	
Sotalol	273,0681	133,1155	8	26	+
		212,9682		18	
Sulfaméthoxazole	253,9404	92,0281	28	30	+
		155,9683		16	
Théophylline	181,1000	42,1000	45	30	+
		124,1000		17	
Triméthoprime	291,0700	123,0600	16	26	+
		229,9800		22	
Venlafaxine	278,1700	58,0600	10	15	+

Annexe 5 :

Composé	Instrument	Méthode	Limite de quantification (µg/L)
Aclonifène	GCMS	CMO_MT02	0.05
Alachlore	GCMS	CMO_MT02	0.02
Bifénox	GCMS	CMO_MT02	0.05
Chlorfenvinphos	GCMS	CMO_MT02	0.02
Chlorpyriphos éthyl	GCMS	CMO_MT02	0.02
Chlorpyriphos méthyl	GCMS	CMO_MT02	0.02
Cybuthrine (Irgarol)	GCMS	CMO_MT02	0.01
Cyperméthrine	GCMS	CMO_MT02	0.02
Dichlorvos	GCMS	CMO_MT02	0.04
Dicofol	GCMS	CMO_MT02	0.02
Endosulfan alpha	GCMS	CMO_MT02	0.01
Endosulfan bêta	GCMS	CMO_MT02	0.01
Endosulfan sulfate	GCMS	CMO_MT02	0.01
HCH alpha	GCMS	CMO_MT02	0.01
HCH bêta	GCMS	CMO_MT02	0.01
HCH delta	GCMS	CMO_MT02	0.01
HCH epsilon	GCMS	CMO_MT02	0.01
HCH gamma (Lindane)	GCMS	CMO_MT02	0.01
Heptachlore	GCMS	CMO_MT02	0.01
Heptachlore endo époxyde	GCMS	CMO_MT02	0.01
Heptachlore exo époxyde	GCMS	CMO_MT02	0.01
Pentachlorobenzène	GCMS	CMO_MT02	0.01
Quinoxifène	GCMS	CMO_MT02	0.01
Terbutryne	GCMS	CMO_MT02	0.04
Thiaméthoxame	GCMS	CMO_MT02	0.25
Trifluraline	GCMS	CMO_MT02	0.01
Ibuprofène	GCMSMEDIC	CMO_MT02	0.01
Naproxène	GCMSMEDIC	CMO_MT02	0.01
17-beta-Estradiol	GCMSMEDIC	CMO_MT02	0.01
Bisphénol A	GCMSMS	CMO_MT02	0.05
Mécoprop (MCP)	HPLCMSNEG	CMO_MT02	0.02
1-(3,4-Dichlorophényl)-3-Méthyl urée (DCPMU)	HPLCMSNEG	CMO_MT02	0.02
Acétamipride	HPLCMSPOS	CMO_MT02	0.02
Atrazine	HPLCMSPOS	CMO_MT02	0.02
Atrazine désisopropyle	HPLCMSPOS	CMO_MT02	0.05
Atrazine déséthyle	HPLCMSPOS	CMO_MT02	0.02
Diuron	HPLCMSPOS	CMO_MT02	0.02
Imidaclopride	HPLCMSPOS	CMO_MT02	0.05
Isoproturon	HPLCMSPOS	CMO_MT02	0.04
Mercaptodiméthur	HPLCMSPOS	CMO_MT02	0.05

Conclusion générale et perspectives

Pirimicarbe	HPLCMSPOS	CMO_MT02	0.02
Simazine	HPLCMSPOS	CMO_MT02	0.03
Thiaclopride	HPLCMSPOS	CMO_MT02	0.02
Bézafrate	HPLCMSMEDICNEG	CMO_MT02	0.01
Clarithromycine	HPLCMSMEDICPOS	CMO_MT02	0.1
Acide niflumique	HPLCMSMS_80	CMO_MT80	-
Aténolol	HPLCMSMS_80	CMO_MT80	-
Caféine	HPLCMSMS_80	CMO_MT80	-
Carbamazépine	HPLCMSMS_80	CMO_MT80	0.05
Carbamazépine époxyde	HPLCMSMS_80	CMO_MT80	-
Diclofénac	HPLCMSMS_80	CMO_MT80	0.05
Metformine	HPLCMSMS_80	CMO_MT02	0.01
Metoprolol tartrate	HPLCMSMS_80	CMO_MT80	0.05
Ofloxacine	HPLCMSMS_80	CMO_MT80	-
Oxazépan	HPLCMSMS_80	CMO_MT80	-
Propanolol	HPLCMSMS_80	CMO_MT80	-
Sulfaméthoxazole	HPLCMSMS_80	CMO_MT80	0.05
Triméthoprime	HPLCMSMS_80	CMO_MT80	0.05



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'INSA LYON, MEMBRE DE L'UNIVERSITE DE LYON

NOM : GABET

DATE de SOUTENANCE : 1^{er} décembre 2022

Prénoms : Anaëlle, Maëva

TITRE : Evaluation de procédés d'oxydation avancée pour le traitement des micropolluants organiques émergents en sortie de petites et moyennes stations de traitement des eaux usées

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2022ISAL0102

Ecole doctorale : Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité : Environnement

RESUME :

L'intensification de l'utilisation des ressources en eau et le dérèglement climatique induisent une détérioration de la qualité des eaux douces et un stress hydrique global en constante augmentation. L'omniprésence de micropolluants organiques à l'état de traces dans les milieux aquatiques du monde entier est aujourd'hui avérée. Les stations de traitement des eaux usées (STEU) sont considérées comme l'une des principales sources de contamination. Améliorer les procédés d'épuration limiterait l'impact des rejets dans le milieu naturel et permettrait une plus large réutilisation des eaux traitées en agriculture ou dans l'industrie. Des traitements complémentaires commencent à équiper des STEU de grande taille, notamment en Suisse. Cependant, ils ne sont pas abordables financièrement et techniquement pour les petites et moyennes STEU qui constituent près de 95 % du parc français. L'objectif de cette thèse est d'étudier des solutions de traitement adaptées à ces STEU, basées sur les procédés d'oxydation avancée (POA) photo-activés. Ceux-ci consistent en l'irradiation de H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pour la génération d'espèces au fort pouvoir oxydant capables de dégrader les micropolluants cibles. Des premiers travaux effectués en conditions contrôlées sur des solutions dopées en micropolluants modèles (estrogènes et anti-inflammatoires) à l'échelle du laboratoire (100 mL) et intermédiaire (20 L) ont permis d'évaluer les capacités des UVA, des UVB et des UVC dans un objectif d'optimisation coût/efficacité du traitement. L'influence des paramètres caractérisant l'effluent sur les performances des procédés UVC/ H_2O_2 et UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a également été étudiée. Enfin, des campagnes d'échantillonnages passifs et actifs en amont et aval d'un pilote UVC/ H_2O_2 installé en sortie d'une STEU de 1100 équivalent-habitants (environ $6 \text{ m}^3/\text{h}$) ont montré des variations de performances induites par les caractéristiques de l'effluent. Néanmoins, l'autonomie, le faible coût et l'efficacité de ce procédé ont été démontrés tant au niveau chimique qu'écotoxicologique.

MOTS-CLÉS : dépollution, effluent de STEU, micropolluants organiques, procédés d'oxydation avancée, UV

Laboratoire de recherche : Laboratoire DEEP (Déchets, Eaux, Environnement, Pollutions)

Directrice de thèse : Christine de Brauer

Composition du jury :

Guittoneau Sylvie	Professeure des Universités	Rapporteuse
Robert Didier	Maître de Conférences HDR	Rapporteur
Hanna Khalil	Professeur des Universités	Examineur
Gallard Hervé	Professeur des Universités	Examineur
Brigante Marcello	Professeur des Universités	Co-directeur de thèse
Mailhot Gilles	Directeur de Recherche	Co-encadrant
Métivier Hélène	Maître de Conférences	Co-encadrante