

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé  
FACULTE de Sciences et Techniques  
Groupe de Recherche Eau Sol Environnement

## THESE

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Limoges  
Discipline : Chimie et Microbiologie de l'Eau

Présentée et soutenue publiquement par

Julien LAURENT

Ingénieur Eau et Environnement

ENSIL Limoges

Le 19 octobre 2009

Modifications de la répartition d'espèces métalliques (Cd, Cu)  
induites par des prétraitements physique (ultrasons), chimique  
(ozone) et thermique au sein des procédés à boues activées

Directeurs de thèse : Dr Magali CASELLAS-FRANÇAIS et Pr Christophe DAGOT

## JURY :

### **Rapporteurs**

Mme Hélène Carrère, Directeur de Recherche – HDR, INRA Narbonne  
M. Etienne Paul, Professeur, INSA Toulouse

### **Examineurs**

Mme Marie-Noëlle Pons, Directeur de recherche, CNRS ENSIC-INPL, Nancy  
Mme Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin, Ingénieur en Chef du GREF, HDR, CEMAGREF, Antony  
M. Michel Baudu, Professeur, GRESE Université de Limoges

### **Invité**

M. Alain Vachon, Expert Assainissement, Agence de l'Eau Loire-Bretagne



*« Un pessimiste voit la difficulté dans chaque opportunité, un optimiste voit l'opportunité dans chaque difficulté. »*

*Sir Winston Leonard Spencer Churchill*





# Remerciements

---

Ce travail a été réalisé au sein du Groupe de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE) de l'Université de Limoges sur le site de l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges (ENSIL). J'exprime ma reconnaissance au Professeur Michel Baudu, directeur du GRESE, pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son Laboratoire durant ces années de recherche.

J'adresse également mes plus profonds remerciements à mes directeurs de thèse, Magali Casellas et Christophe Dagot, pour avoir encadré ce travail. Merci pour votre gentillesse, votre soutien permanent et votre grande disponibilité. Votre rigueur scientifique et votre exigence ont sans aucun doute contribué au bon déroulement de cette étude. Merci également de m'avoir laissé l'opportunité de participer à de nombreux congrès en France et à l'étranger, ce furent des expériences inoubliables...

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Madame Hélène Carrère, Directeur de Recherche aux Laboratoire des Biotechnologies de l'Environnement de l'INRA à Narbonne, et Monsieur Etienne Paul, Professeur à l'INSA de Toulouse, pour m'avoir honoré de leur présence et avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je tiens également à remercier Madame Marie-Noëlle Pons, Directeur de Recherche CNRS à l'ENSIC-INPL de Nancy, Mme Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin, Ingénieur en chef du GREF, au CEMAGREF d'Antony, et Monsieur Michel Baudu, Professeur au Groupe de Recherche Eau Sol Environnement de l'Université de Limoges pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de le juger.

Je remercie sincèrement Monsieur Alain Vachon, Expert Assainissement à l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne, pour son éclairage et ses remarques pertinentes, sur les implications de cette étude envers les différents acteurs de l'assainissement.

Je tiens également à remercier le Conseil Régional du Limousin pour avoir financé ce travail de recherche durant trois ans.

Je n'oublie pas tous les membres du GRESE et de l'ENSIL (membres permanents, secrétaires, techniciens, étudiants et stagiaires). Merci à Monsieur Raad Al-Shukry pour son aide précieuse sur l'absorption atomique. Merci à Pouf et à David pour leur aide à mettre en place les pilotes. Je remercie également tous les enseignants pour leurs précieux conseils et Monsieur Gilles Guibaud pour ses remarques et idées sur le sujet. Merci à tous les doctorants, master et autres stagiaires pour leur soutien et pour ces trois années géniales passées ensemble. Un grand merci en particulier à mes deux DEA adorés Mélanie et Romain. Et merci à Aurély (champion ?), Audrey (t'as regardé... ?), Reza (fini thèse ?), Kaïs (ça va Kaïs ?), Brahim (Couscous ?), Didier (pas problème !), Muatasem (expliiiiique !!!), Mostafa (ça mosse ?), Céline (qui a relancé avec moi la pause café...), Virginie (u veux un Pépito ?) et... Courgette.

Je ne pourrais terminer ces remerciements sans y associer toute ma famille qui m'a toujours apporté son soutien, et en particulier Alice qui a supporté l'éloignement, les week-ends « pilote », etc.



# Liste des publications et communications liées à cette thèse

---

## **Revues internationales :**

Laurent, J., Casellas, M., Dagot, C., Heavy metals uptake by sonicated activated sludge: Relation with floc surface properties, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2-3) pp. 652-660, 2009.

Laurent, J., Casellas, M., Pons M.N., Dagot, C., Flocs surface functionality assessment of sonicated activated sludge in relation with physico-chemical properties, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (4) pp. 488-494, 2009.

Laurent, J., Pierra, M., Casellas, M., Dagot, C., Fate of cadmium in activated sludge after changing its physicochemical properties by thermal treatment, *Chemosphere*, 77 (6) pp. 771-777, 2009.

Laurent, J., Pierra, M., Casellas, M., Pons M.N., Dagot, C. Activated sludge properties after ultrasonic and thermal treatments and their potential influence on dewaterability, *Journal of Residuals Science & Technology*, 6 (1) pp. 19-26, 2009.

Laurent, J., Pierra, M., Casellas, M., Dagot, C., The fate of heavy metals during thermal and ultrasound treatment of activated sludge, *Environment Protection Engineering*, 35 (3) pp. 5-15, 2009.

Laurent, J., Casellas, M., Dagot, C., Impact of activated sludge flocs properties after sonication in relation with heavy metal uptake, *Archives of Environmental Protection*, 34 (3) pp. 229-238, 2008.

Salsabil, M.R., Laurent, J., Casellas, M., Dagot, C., Techno-economic evaluation of thermal treatment, ozonation and sonication for the reduction of wastewater biomass volume before aerobic or anaerobic digestion, *Journal of Hazardous Materials*, In Press, accepted 11/09/2009

## **Communications internationales et actes de conférences :**

Laurent J., Casellas M., Dagot C., *Sonicated activated sludge : impact on heavy metal uptake*, International Workshop organized by the Scientific Network "Pollutant pathways and mitigation strategies of their impact on the ecosystems", Kazimierz Dolny (Poland), 16-19 September 2007 (communication orale, texte intégral)

Laurent J., Casellas M., Dagot C., *Influence of ultrasonic treatment on activated sludge flocs surface properties : interactions with heavy metals*, ECOTECH 2007 International symposium on environmental technologies applied to sewage sludge (Eco-process and Eco-use), CEMAGREF Montoldre (France), 2-3 October 2007 (communication orale, résumé)

Laurent J., Casellas M., Dagot C., *Impact de la sonication de boues activées sur les propriétés de surface des flocs : interactions avec les éléments traces métalliques*, 7<sup>ème</sup> congrès international du GRUTTEE sur le Suivi et devenir des contaminants dans l'environnement, Pau (France), 29-31 Octobre 2007 (communication orale, résumé étendu)

Laurent J., Pierra M., Casellas M., Pons M.N., Dagot C., *Activated sludge properties after ultrasonic and thermal treatment*, ECSM'08 European Conference on Sludge Management, Liège (Belgium), 1-2 September 2008 (communication orale, texte intégral)

Laurent J., Pierra M., Casellas M., Dagot C., *The fate of heavy metals during thermal and ultrasound treatment of activated sludge*, International Workshop organized by the Scientific Network "Pollutant pathways and mitigation strategies of their impact on the ecosystems", Kazimierz Dolny (Poland), 14-17 September 2008 (communication orale, texte intégral)

Laurent J., Pierra M., Casellas M., Dagot C., *Thermal and ultrasound treatments of activated sludge : fate of cadmium and copper*, 9<sup>th</sup> European Meeting on Environmental Chemistry, Girona (Spain), 3-6 December 2008 (communication orale, résumé)

Laurent J., Pierra M., Salsabil M.R., Prorot A., Casellas M., Dagot C., Réduire à la source la production de boues dans les stations d'épuration urbaines : performances de solubilisation par les ultrasons, la température et l'ozone, 1<sup>er</sup> colloque francophone sur les matériaux, les procédés et l'environnement, Busteni (Roumanie), 1-6 juin 2009 (communication orale, texte intégral)

Laurent J., Prorot A., Magny D., Faugeron E., Casellas M., Dagot C., Pons M.N., Excess sludge reduction in activated sludge process: pilot study and ASM1 modeling, 12<sup>ème</sup> congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP) « A la croisée des sciences et des cultures pour relever les défis industriels du XXIème siècle », Marseille (France), 14-16 octobre 2009 (communication par affiche, texte intégral)

Laurent J., Guignard R., Casellas M., Dagot C., Réduire à la source la production de boues dans les stations d'épuration urbaines: études pilotes sur la sonication et le traitement thermique, 8<sup>ème</sup> congrès international du GRUTTEE « Ressources en eau : Quels outils scientifiques pour une gestion durable de leur qualité ? », Nancy (France), 26-28 octobre 2009 (communication orale, résumé étendu)

Jaziri K., Guignard R., Laurent J., Casellas M., Dagot C., Conséquences de l'introduction d'un PRPB sur la communauté bactérienne dans un procédé à boues activées par une approche moléculaire : PCR-DGGE, 8<sup>ème</sup> congrès international du GRUTTEE « Ressources en eau : Quels outils scientifiques pour une gestion durable de leur qualité ? », Nancy (France), 26-28 octobre 2009 (communication orale, résumé étendu)

Prorot A., Laurent J., Dagot C., Leprat P., Comparaison des effets du traitement thermique et de l'ozonation sur la biodégradabilité de boues activées dans le cadre de la réduction de leur production, 8<sup>ème</sup> congrès international du GRUTTEE « Ressources en eau : Quels outils scientifiques pour une gestion durable de leur qualité ? », Nancy (France), 26-28 octobre 2009 (communication orale, résumé étendu)

# Table des matières

## **INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

## **PARTIE 1 - SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE..... 6**

### **I. Généralités sur les boues d'épuration et les micropolluants métalliques ..... 6**

I.1. CARACTERISTIQUES DES BOUES D'EPURATION.....	6
<i>I.1.1. Origine des boues d'épuration</i> .....	6
I.1.1.1. Fonctionnement d'une station d'épuration à boues activées .....	6
I.1.1.2. Traitement et valorisation des boues .....	8
<i>I.1.2. Les boues activées ou secondaires</i> .....	9
I.1.2.1. Mécanismes de production .....	9
I.1.2.2. Composition et structure.....	10
I.2. LES ELEMENTS METALLIQUES DANS LES EAUX USEES ET LES BOUES .....	14
<i>I.2.1. Terminologie</i> .....	14
I.2.1.1. Notion d'élément trace .....	14
I.2.1.2. Notion de métal.....	14
<i>I.2.2. Les éléments métalliques dans les eaux usées et les boues</i> .....	14
I.2.2.1. Origine et toxicité .....	14
I.2.2.2. Quantités présentes dans les eaux usées .....	15
I.2.2.3. Quantités présentes dans les boues résiduelles.....	17
<i>I.2.3. Réglementation régissant flux d'éléments métalliques dans les eaux et les boues</i> .....	17
I.3. CONCLUSION.....	19

### **II. Les Procédés de Réduction de la Production de Boues (PRPB)..... 20**

II.1. STRATEGIES MISES EN ŒUVRE POUR REDUIRE LA PRODUCTION DE BOUES .....	21
<i>II.1.1. Découplage des métabolismes énergétiques</i> .....	21
II.1.1.1. Ajout d'agents chimiques.....	21
II.1.1.2. Procédé OSA (Oxic-settling-anaerobic process).....	22
<i>II.1.2. Maintenance cellulaire</i> .....	23
<i>II.1.3. Prédation</i> .....	23
<i>II.1.4. Traitement de désintégration</i> .....	24
II.2. LES TRAITEMENTS DE DESINTEGRATION .....	24
<i>II.2.1. Principes généraux</i> .....	24
<i>II.2.2. Sonication</i> .....	25
II.2.2.1. Principe.....	26
II.2.2.2. Propriétés physico-chimiques des boues soniquées .....	27
II.2.2.3. Paramètres influençant la solubilisation.....	30
II.2.2.4. Performances de réduction de la production de boues .....	31
II.2.2.5. Interactions boues / éléments métalliques suite au traitement .....	33
<i>II.2.3. Traitement thermique</i> .....	33
II.2.3.1. Principe.....	34
II.2.3.2. Propriétés physico-chimiques des boues traitées thermiquement .....	34
II.2.3.3. Paramètres influençant la solubilisation.....	37

II.2.3.4. Performances de réduction de la production de boues .....	37
II.2.3.5. Interactions boues / éléments métalliques suite au traitement .....	39
II.2.4. Ozonation .....	39
II.2.4.1. Principes .....	40
II.2.4.2. Propriétés physico-chimiques des boues ozonées .....	41
II.2.4.3. Paramètres influençant la solubilisation.....	43
II.2.4.4. Performances de réduction de la production de boues .....	44
II.2.4.5. Interactions boues / éléments métalliques suite au traitement .....	46
II.3. CONCLUSION .....	46
<b>III. Devenir des éléments traces métalliques (ETM) au cours du traitement biologique des eaux usées .....</b>	<b>48</b>
III.1. REPARTITION DU FLUX ENTRE L'EAU TRAITEE ET LES BOUES .....	48
III.2. MECANISMES REGISSANT LES FLUX D'ETM AU COURS DU TRAITEMENT BIOLOGIQUE DES EFFLUENTS .....	50
III.2.1. Interactions avec la biomasse : biosorption, bioaccumulation et métabolisation.....	51
III.2.2. Précipitation.....	52
III.2.3. Modifications de spéciation .....	53
III.3. FACTEURS AFFECTANT LA RETENTION .....	53
III.3.1. Nature et concentration du métal.....	54
III.3.2. Composition et structure de la boue .....	54
III.3.3. pH.....	55
III.4. COMMENT DECRIRE ET MODELISER LA RETENTION DES METAUX ?.....	55
III.4.1. Classification des isothermes.....	56
III.4.2. Modélisation des isothermes.....	57
III.4.2.1. Modèle de Freundlich .....	57
III.4.2.2. Modèle de Langmuir .....	57
III.4.2.3. Détermination des paramètres de Freundlich et Langmuir.....	58
III.4.2.4. Autres modèles.....	59
III.5. EFFETS DES METAUX SUR LE PROCEDE .....	60
III.6. CONCLUSION .....	61
<b>IV. Conclusion .....</b>	<b>62</b>
<b><u>PARTIE 2 - MATERIEL &amp; METHODES.....</u></b>	<b><u>64</u></b>
<b>I. Dispositifs expérimentaux.....</b>	<b>64</b>
I.1. TRAITEMENTS DE DESINTEGRATION EN BATCH .....	64
I.1.1. Boues utilisées lors des études en batch.....	64
I.1.2. Sonication .....	64
I.1.3. Traitement thermique.....	65
I.1.4. Ozonation.....	66
I.1.4.1. Principe .....	66
I.1.4.2. Calcul de la dose d'ozone appliquée .....	67
I.2. ETUDE PILOTE DE LA REDUCTION DE LA PRODUCTION DE BOUES ET DE LA RETENTION DES ELEMENTS METALLIQUES .....	68
I.2.1. Conception du pilote.....	68

I.2.1.1. Réacteurs biologiques .....	71
I.2.1.2. Décanteurs .....	72
I.2.1.3. PRPB.....	72
I.2.2. Conditions d'exploitation des pilotes .....	75
I.2.2.1. Eau usée utilisée pour alimenter les pilotes .....	75
I.2.2.2. Temps de séjour hydraulique et taux de recyclage .....	75
I.2.2.3. Age des boues .....	76
I.2.2.4. Calcul de la pollution dégradée .....	76
I.2.2.5. Calcul de la production de boues.....	77
I.2.2.6. Calcul de la réduction de la production de boues effective .....	77
I.2.3. Phases d'exploitation.....	78
I.2.3.1. Phase 1 : Démarrage .....	78
I.2.3.2. Phase 2 : suivi jusqu'à l'état stationnaire .....	78
I.2.3.3. Phase 3 : analyse des métaux aux points clés .....	78
I.2.3.4. Phase 4 : Caractérisation avancée des boues .....	79
I.2.3.5. Phase 5 : injection de cuivre à forte concentration en entrée .....	79
<b>II. Protocoles expérimentaux .....</b>	<b>79</b>
II.1. SEPARATION DE LA PHASE SOLUBLE ET DE LA PHASE PARTICULAIRE .....	79
II.2. ETUDE EN BATCH DES PROPRIETES DES BOUES ET DE LEURS INTERACTIONS AVEC LES ELEMENTS METALLIQUES SUITE AUX DIFFERENTS PRETRAITEMENTS .....	80
II.2.1. Propriétés physico-chimiques des boues traitées.....	80
II.2.2. Etude des interactions boues traitées / éléments métalliques .....	81
II.2.2.1. Tests de biosorption du cadmium et du cuivre sur les boues totales.....	82
II.2.2.2. Etude du comportement des éléments métalliques dans la phase soluble.....	83
II.2.2.3. Analyse des données et modélisation des isothermes .....	83
II.2.2.4. Analyse statistique des isothermes .....	84
II.3. SUIVI DES PILOTES .....	84
<b>III. Méthodes analytiques.....</b>	<b>85</b>
III.1. DETERMINATION DE LA QUANTITE DE MATIERE ET DE SA REPARTITION .....	85
III.2. CARACTERISATION CHIMIQUE ET BIOCHIMIQUE DES BOUES .....	85
III.2.1. Dosage de la Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	85
III.2.2. Dosage des protéines et des substances de type humique .....	85
III.2.3. Dosage des polysaccharides .....	87
III.2.4. Carbone Organique dissous (COD) .....	87
III.2.5. Dosage des espèces ioniques en solution.....	88
III.3. CARACTERISATION PHYSIQUE DES BOUES .....	88
III.3.1. Mesure de la turbidité.....	88
III.3.2. Mesure de l'indice de boues (Sludge Volume Index, SVI).....	88
III.3.3. Observations microscopiques et détermination de la taille des floccs par analyse d'images.....	88
III.3.4. Granulométrie.....	89
III.4. DOSAGE DES ELEMENTS METALLIQUES DANS LES BOUES .....	90
III.4.1. Préparation des échantillons .....	90
III.4.1.1. Fraction soluble.....	90
III.4.1.2. Boues totales .....	90
III.4.2. Spectrométrie d'adsorption atomique flamme (FAAS).....	90
III.4.3. Spectrométrie d'adsorption atomique four (ETAAS).....	91

III.5. CARACTERISATION DES PROPRIETES DE SURFACE DES BOUES .....	91
III.5.1. <i>Mesure du caractère hydrophobe</i> .....	91
III.5.2. <i>Titration acido-basique</i> .....	92
III.5.2.1. Préparation de la biomasse et de la fraction soluble pour la titration .....	92
III.5.2.2. Titration de la biomasse .....	92
III.5.2.3. Titration de la fraction soluble .....	93
III.5.2.4. Analyse des données .....	93
III.5.3. <i>Capacité d'Echange Cationique (CEC)</i> .....	94
III.5.4. <i>Spectre infrarouge</i> .....	95

**IV. Récapitulatif des paramètres déterminés par les différentes méthodes analytiques .....** 95

**PARTIE 3 - RESULTATS & DISCUSSION .....** 98

**I. Influence de l'introduction d'un traitement par ultrasons et d'un traitement thermique sur les flux de cuivre et de cadmium dans un pilote de traitement à boues activées.....** 102

I.1. CARACTERISATION DE LA PRODUCTION DE BOUES DE REFERENCE .....	102
I.2. REDUCTION DE LA PRODUCTION DE BOUES .....	103
I.3. BILAN ENERGETIQUE .....	106
I.4. PERFORMANCES EPURATOIRES ET CARACTERISTIQUES DES BOUES .....	108
I.4.1. <i>Elimination de la DCO et des MES</i> .....	108
I.4.2. <i>Pollution azotée</i> .....	110
I.5. DEVENIR DU CUIVRE ET DU CADMIUM.....	110
I.5.1. <i>Apport anthropique en conditions normales</i> .....	111
I.5.1.1. Cuivre .....	111
I.5.1.2. Cadmium.....	113
I.5.2. <i>Déversement accidentel</i> .....	113
I.6. CONCLUSIONS .....	115

**II. Etudes des propriétés physico-chimiques de boues activées suite à la sonication, au traitement thermique et à l'ozonation en réacteurs fermés ....** 117

II.1. EFFETS DES TRAITEMENTS SUR LA COMPOSITION DE LA BOUE ET LA REPARTITION DE LA MATIERE.....	118
II.1.1. <i>Sonication</i> .....	118
II.1.2. <i>Traitement thermique</i> .....	120
II.1.3. <i>Ozonation</i> .....	122
II.2. EFFETS DES TRAITEMENTS SUR LA TAILLE DES FLOCS .....	125
II.2.1. <i>Sonication</i> .....	125
II.2.2. <i>Traitement thermique</i> .....	127
II.2.3. <i>Ozonation</i> .....	129
II.3. EFFETS DES TRAITEMENTS SUR LA DECANTATION DES BOUES ACTIVEES.....	131
II.3.1. <i>Sonication</i> .....	132
II.3.2. <i>Traitement thermique</i> .....	132
II.3.3. <i>Ozonation</i> .....	133



II.4. EFFETS DES TRAITEMENTS SUR LES PROPRIETES DE SURFACE DES BOUES .....	134
II.4.1. Propriétés globales : CEC et caractère hydrophobe .....	134
II.4.2. Nature des liaisons chimiques : spectre IR .....	136
II.4.3. Nature et quantité des groupements : titrations acido-basiques.....	138
II.4.3.1. Choix d'un modèle d'adsorption des protons à la surface des boues.....	138
II.4.3.2. Sonication .....	139
II.4.3.3. Traitement thermique .....	144
II.4.3.4. Ozonation .....	147
II.5. CONCLUSION & DISCUSSION .....	149
II.5.1. Sonication.....	149
II.5.2. Traitement thermique .....	150
II.5.3. Ozonation .....	151
<b>III. Effets des traitements de désintégration sur les interactions boues /</b>	
<b>éléments métalliques en réacteurs fermés .....</b>	<b>152</b>
III.1. SPECIATION EN SOLUTION DU CADMIUM ET DU CUIVRE.....	153
III.2. QUANTITE ET REPARTITION DES ELEMENTS METALLIQUES PRESENTS DANS LES BOUES SUITE	
AUX TRAITEMENTS .....	154
III.2.1. Sonication.....	155
III.2.2. Traitement thermique.....	155
III.2.3. Ozonation.....	156
III.3. CARACTERISATION DE LA BIOSORPTION DU CUIVRE ET DU CADMIUM PAR LES BOUES	
TRAITEES.....	156
III.3.1. Rappel méthodologique.....	156
III.3.2. Modélisation des isothermes.....	157
III.3.2.1. Modélisation de la sorption : proposition d'un modèle dérivé de celui de	
Freundlich .....	157
III.3.2.2. Modèles descriptifs des interactions boues / métaux .....	161
III.3.3. Etude de la sonication.....	162
III.3.3.1. Rétention du cadmium .....	162
III.3.3.2. Rétention du cuivre .....	165
III.3.4. Etude du traitement thermique.....	168
III.3.4.1. Rétention du cadmium .....	168
III.3.4.2. Rétention du cuivre .....	171
III.3.5. Etude de l'ozonation .....	173
III.3.5.1. Rétention du cadmium .....	173
III.3.5.2. Rétention du cuivre .....	175
III.3.6. Synthèse des évolutions de la rétention du cadmium et du cuivre .....	177
III.4. COMPREHENSION DES MECANISMES DE RETENTION DES ELEMENTS METALLIQUES .....	178
III.4.1. Etude du mécanisme d'échange de protons.....	178
III.4.1.1. Cas du cadmium.....	179
III.4.1.2. Cas du cuivre.....	179
III.4.2. Etude du mécanisme d'échange d'ions .....	180
III.4.2.1. Sonication.....	180
III.4.2.2. Traitement thermique .....	181
III.4.2.3. Ozonation .....	182
III.4.3. Interactions en phase soluble.....	183
III.4.3.1. Sonication.....	184
III.4.3.2. Traitement thermique .....	187

III.4.3.3. Ozonation .....	190
III.5. CONCLUSIONS .....	194
III.5.1. <i>Sonication</i> .....	195
III.5.2. <i>Traitement thermique</i> .....	196
III.5.3. <i>Ozonation</i> .....	196

**IV. Propriétés physico-chimiques et interactions avec les métaux de boues issues de réacteurs continus comprenant une étape de désintégration par ultrasons ou traitement thermique..... 198**

IV.1. COMPOSITION BIOCHIMIQUE .....	199
IV.1.1. <i>Fraction soluble</i> .....	199
IV.1.2. <i>Fraction particulaire</i> .....	200
IV.2. NATURE ET QUANTITE DES SITES DE FIXATION DANS LES FRACTIONS SOLUBLE ET PARTICULAIRE.....	202
IV.2.1. <i>Nature des sites présents dans les fractions particulaire et soluble</i> .....	203
IV.2.1.1. Répartition du nombre de sites en fonction de la constante d'acidité .....	203
IV.3. CARACTERISATION DE LA RETENTION DU CADMIUM ET DU CUIVRE PAR LES BOUES ISSUES DES PILOTES DE TRAITEMENT .....	205
IV.3.1. <i>Isothermes de rétention</i> .....	205
IV.3.1.1. Cadmium.....	206
IV.3.1.2. Cuivre.....	208
IV.3.2. <i>Mécanismes de rétention</i> .....	209
IV.3.2.1. Échange d'ions.....	209
IV.3.2.2. Précipitation .....	210
IV.4. CONCLUSIONS ET DISCUSSION .....	214

**CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES ..... 216**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 222**

# Liste des figures

Figure 1 - Production de boues résiduelles d'épuration et filière de valorisation en France de 1992 à 2005. <i>Les quantités produites s'accroissent de manière continue suite à l'implémentation de la directive 91/271/EEC tandis que la filière de mise en décharge disparaît suite à son interdiction en 2002.</i> .....	1
Figure 2 - Méthodologie développée au cours de la thèse .....	5
Figure 3 - Différentes étapes d'une filière traditionnelle de traitement des ERU par boues activées .....	7
Figure 4 - Mécanismes de production de boues lors du traitement des ERU (MO : Matière Organique) .....	10
Figure 5 - Pontage par les cations divalents (source : Sobek et Higgins, 2002) .....	11
Figure 6 - Modèle structural du floc de boues activées selon Jorand <i>et al.</i> (1995).....	11
Figure 7 - Cycles de la production de boues et moyens de la réduire, d'après European Water Research, 2007.....	20
Figure 8 - Différents emplacements possibles d'un traitement de désintégration pour réduire la production de boues (d'après Ødegaard, 2004).....	25
Figure 9 - Origine et destinée des micropolluants métalliques au cours du traitement conventionnel des eaux usées (d'après ADEME, 1995) .....	49
Figure 10 - Modèle conceptuel de l'accumulation et du transport des ETM dans un système de traitement biologique (d'après Chipasa, 2003) .....	51
Figure 11 - Les quatre principaux types d'isothermes (d'après Giles <i>et al.</i> , 1974, source : Limousin <i>et al.</i> , 2007) .....	57
Figure 12- Les différents mécanismes de rétention des métaux sur les boues (d'après Veglio' et Beolchini, 1997).....	61
Figure 13 - Dispositif utilisé pour l'ozonation des boues activées (source : Prorot, 2008) .....	66
Figure 14 - Installation du pilote.....	69
Figure 15 - Schéma du pilote de traitement et des PRPB .....	70
Figure 16 - Bassin d'aération .....	71
Figure 17 - Décanteur (a) bas avec pompe d'amorçage de la surverse du réacteur de sonication (b) haut avec moteur entraînant le racleur.....	72
Figure 18 - Réacteur de sonication .....	73
Figure 19 - Réacteur de traitement thermique .....	74
Figure 20 - Phases d'exploitation des pilotes .....	78
Figure 21 - Analyses réalisées pour caractériser les propriétés des boues activées .....	81
Figure 22 - protocoles utilisés pour l'étude du comportement des espèces métalliques .....	82
Figure 23 - Principe de l'étalonnage par ajouts dosés .....	91
Figure 24 - Protocole utilisé pour déterminer la CEC des boues fraîches .....	94
Figure 25 - Stratégie expérimentale développée au cours de la thèse.....	99
Figure 26 - Synthèse des différentes expérimentations visant à la compréhension des effets des traitements de désintégration sur la rétention des éléments métalliques.....	101
Figure 27 - Stratégie expérimentale développée au cours de la thèse.....	102
Figure 28 - Production de boue cumulée sur les pilotes. <i>En l'absence de PRPB, la production de boue mesurée est identique sur les deux pilotes exploités de la même manière (mêmes caractéristiques d'alimentation)</i> .....	103
Figure 29 - Variation du rendement de production de boue avec et sans sonication combinée au traitement biologique. <i>La production de boue est réduite de 26% pour le système avec traitement par ultrasons.</i> .....	105
Figure 30 - Variation du rendement de production de boue avec et sans traitement thermique combiné au traitement biologique. <i>La production de boue est réduite de 30,4% pour le système avec traitement thermique.</i> .....	106
Figure 31 - Qualité de l'eau de sortie lors des expérimentations concernant la sonication. (a) DCO soluble de sortie (b) Rendement de dégradation de la DCO (c) MES de sortie (d) Rendement d'élimination des MES. <i>La qualité de l'effluent est dégradée par la sonication : la DCO et les MES en sortie sont supérieures à celles du témoin.</i> .....	108
Figure 32 - Qualité de l'eau de sortie lors des expérimentations concernant le traitement thermique. (a) DCO soluble de sortie (b) Rendement de dégradation de la DCO (c) MES de sortie (d) Rendement d'élimination des MES. <i>La qualité de l'effluent est dégradée par le traitement thermique : la DCO et les MES en sortie sont supérieures à celles du témoin.</i> .....	109
Figure 33 - Evolution de la taille moyenne des particules (flocs) dans les différents réacteurs (a) Etude de la sonication (b) Etude du traitement thermique. <i>La taille des flocs dans les réacteurs traités est inférieure à celle des réacteurs témoins.</i> .....	110
Figure 34 - Répartition du flux de cuivre sortant des pilotes. (a) Expérience sur la sonication (b) Expérience sur le traitement thermique. <i>La répartition entre les boues et l'eau de sortie est affectée par la présence du</i>	

	<i>traitement : la majeure partie du cuivre se retrouve dans l'eau de sortie lorsque la sonication est appliquée alors que les boues sont le principal vecteur du cuivre sortant pour le réacteur témoin</i> .....	112
Figure 35	- Evolution des concentrations en cuivre dans les fractions soluble et totale suite à l'injection de 40 mg/L de Cu dans le bassin d'aération. (a) Réacteur avec sonication (b) Réacteur témoin <i>On peut constater que la fraction soluble contient plus de cuivre dans le réacteur avec traitement, ce qui entraîne un relargage plus important via l'eau de sortie.</i> .....	114
Figure 36	- Evolution des concentrations en cuivre dans les fractions soluble et totale suite à l'injection de 40 mg/L de Cu dans le bassin d'aération. (a) Réacteur avec traitement à 90°C (b) Réacteur témoin <i>La fraction soluble contient plus de cuivre dans le réacteur avec traitement, ce qui entraîne un relargage plus important via l'eau de sortie.</i> .....	115
Figure 37	- Représentation schématique des flux de cadmium et de cuivre en sortie des pilotes.....	116
Figure 38	- Stratégie expérimentale développée au cours de la thèse.....	117
Figure 39	- Quantité et répartition de la matière de boues soniquées à différentes énergies spécifiques. <i>La quantité de matière totale reste constante tandis que la matière organique et dans une moindre mesure minérale sont solubilisées.</i> .....	118
Figure 40	- Solubilisation des composés biochimiques au cours de la sonication. <i>Le taux de solubilisation des différents composés augmente avec l'énergie spécifique.</i> .....	119
Figure 41	- Quantité et répartition de la matière de boues traitées à différentes températures. <i>La quantité de matière totale augmente légèrement suite à un phénomène d'évaporation tandis que la matière organique et dans une moindre mesure minérale sont solubilisées.</i> .....	121
Figure 42	- Solubilisation des composés biochimiques au cours du traitement thermique. <i>Le taux de solubilisation des différents composés augmente avec la température.</i> .....	121
Figure 43	- Quantité et répartition de la matière de boues ozonées. <i>La quantité de matière totale semble diminuer légèrement, suggérant une minéralisation de la matière alors que la matière organique est solubilisée.</i> .....	123
Figure 44	- Concentrations en composés totaux des boues ozonées. <i>La dégradation des substances de type humique (SH) est mise en évidence alors que les concentrations en protéines (PN) et polysaccharides (PS) restent constantes.</i> .....	123
Figure 45	- Solubilisation des composés biochimiques au cours de l'ozonation des boues. <i>Le taux de solubilisation des différents composés augmente selon une loi d'ordre 2 avec l'énergie spécifique.</i> .....	124
Figure 46	- Observation microscopique de boues traitées par ultrasons. <i>On observe la désintégration progressive des floccs et l'augmentation du nombre de très petites particules.</i> .....	125
Figure 47	- Evolution de l'aire projetée moyenne des floccs lors du traitement par ultrasons. <i>La taille moyenne des particules diminue brutalement dès les plus faibles énergies spécifiques puis la désintégration est plus progressive.</i> .....	126
Figure 48	- Répartition granulométrique des boues en fonction de l'énergie spécifique fournie lors de la sonication. <i>La désintégration des floccs est caractérisée par l'augmentation du nombre de petites particules.</i> .....	126
Figure 49	- Observation microscopique de boues traitées à différentes températures. <i>On observe une légère déstructuration des floccs et l'apparition de fine particules interstitielles.</i> .....	127
Figure 50	- Evolution de l'aire projetée moyenne des floccs lors du traitement thermique. <i>La taille moyenne diminue fortement dès 45°C puis de manière beaucoup plus lente pour les températures supérieures.</i> .....	128
Figure 51	- Répartition granulométrique des boues suite au traitement thermique (jusqu'à 120°C). <i>La diminution du pic centré à 700 µm met en évidence la désagrégation de macro floccs dès une température de 45°C.</i> .....	128
Figure 52	- Observation microscopique de boues ozonées. <i>La rupture des floccs n'est pas clairement visible jusqu'à une dose de 11,8 mg O<sub>3</sub>/g MS alors qu'une déstructuration accompagnée de l'accroissement du nombre de particules de petite taille est observée à une dose de 15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS.</i> .....	129
Figure 53	- Evolution de l'aire projetée moyenne des floccs lors de l'ozonation. <i>La taille moyenne des floccs diminue de manière relativement progressive avec l'augmentation de la dose d'ozone transférée.</i> .....	130
Figure 54	- Répartition granulométrique des boues ozonées. <i>Les floccs sont brutalement déstructurés à une dose d'ozone transférée de 32 mg O<sub>3</sub>/g MS.</i> .....	131
Figure 55	- Zoom sur les plus faibles diamètres de la répartition granulométrique des boues ozonées à 32 mg O <sub>3</sub> /g MS. <i>La fraction volumique de particules entre 1 et 2 µm est plus importante que dans les boues témoin.</i> .....	131
Figure 56	- Evolutions de la décantation et de la turbidité du surnageant de décantation suite à la sonication. <i>Le SVI est réduit de manière significative tandis que la turbidité augmente très fortement en parallèle.</i> .....	132
Figure 57	- Evolutions de la décantation et de la turbidité du surnageant de décantation suite au traitement thermique. <i>Le SVI diminue significativement à partir d'une température seuil de 95°C alors que la turbidité augmente de manière quasi linéaire avec la température.</i> .....	133
Figure 58	- Evolutions de la décantation et de la turbidité du surnageant de décantation suite à l'ozonation. <i>Le SVI diminue rapidement jusqu'à une dose de 11,4 mg O<sub>3</sub>/g MS puis reste constant tandis que la turbidité augmente fortement et linéairement avec la dose appliquée.</i> .....	134

Figure 59 - CEC et hydrophobicité relative des boues traitées (a) par sonication (b) thermiquement (c) par ozonation. <i>L'hydrophobicité relative diminue pour les trois traitements. La CEC reste constante lors de la sonication, présente une courbe en cloche avec la température et diminue avec l'ozonation.</i> .....	135
Figure 60 - Spectres infrarouge de boues soniquées. <i>Les spectres ne mettent en évidence aucune modification des types de liaisons (d'après Laurent et al., 2009a)</i> .....	137
Figure 61 - Spectres infrarouge de boues traitées thermiquement. <i>Les spectres ne mettent en évidence aucune modification des types de liaisons (d'après Laurent et al., 2009d)</i> .....	137
Figure 62 - Spectre infrarouge de boues ozonées. <i>Les spectres ne mettent pas évidence les modifications de fonctionnalité due à l'ozone</i> .....	137
Figure 63 - Répartition entre les fractions particulaire et soluble de la CEP de la boue activée en fonction de l'énergie spécifique appliquée. <i>Le transfert en phase soluble des groupements ionisables augmente avec l'énergie spécifique.</i> .....	140
Figure 64 - Relation entre le transfert en phase soluble des groupements ionisables et la solubilisation des MS lors de la sonication. <i>Cette relation est proportionnelle.</i> .....	141
Figure 65 - Relation entre le nombre de groupements ionisables et le contenu en matière organique des fractions particulaire et soluble. <i>Les deux paramètres sont corrélés positivement, indiquant l'origine essentiellement organique des groupements fonctionnels observés.</i> .....	142
Figure 66 - Abondance relative des quatre types de sites associés à leur pKa pour (a) la fraction particulaire (flocs) et (b) la phase soluble de boues soniquées. <i>La contribution relative de groupements de type carboxyle augmente considérablement à la surface des flocs.</i> .....	143
Figure 67 - Répartition entre les fractions particulaire et soluble de la CEP de la boue activée en fonction de la température de traitement. <i>Les groupements ionisables sont transférés en phase soluble et le nombre total de sites diminue.</i> .....	145
Figure 68- Relation entre le transfert en phase soluble des groupements ionisables et la solubilisation des MS lors du traitement thermique. <i>Cette relation est proportionnelle.</i> .....	145
Figure 69 - Contributions relatives des types de sites associés à leur pKa pour (a) la fraction particulaire (flocs) et (b) la phase aqueuse de boues traitées thermiquement. <i>La répartition des différents groupements évolue de manière significative.</i> .....	146
Figure 70 - Répartition entre les fractions particulaire et soluble de la CEP de la boue activée en fonction de la dose d'ozone appliquée. <i>L'oxydation de la matière entraîne une diminution du nombre total de groupements tandis que la part de groupements en fraction soluble augmente.</i> .....	147
Figure 71 - Corrélations entre les phénomènes de solubilisation et minéralisation de la matière et le transfert en phase soluble et l'élimination de la CEP .....	148
Figure 72 - Contributions relatives des types de sites associés à leur pKa pour (a) la fraction particulaire (flocs) et (b) la phase aqueuse de boues ozonées. <i>La disparition de sites à pKa compris entre 9,28 et 9,59 de la fraction particulaire n'est pas liée à l'apparition de ces sites dans la fraction soluble dont la contribution y diminue.</i> .....	148
Figure 73 - Stratégie expérimentale développée au cours de la thèse .....	152
Figure 74 - Spéciation en phase soluble du cadmium (a) et du cuivre (b) simulées via Visual MINTEQ .....	153
Figure 75 - Quantités de minéraux précipités en fonction du pH lors des simulations de spéciations pour le cadmium (a) et le cuivre (b) .....	154
Figure 76 - Comparaison des courbes expérimentales de rétention et prédites par les modèles type "Langmuir sigmoïdal", "GAB" et le nouveau modèle développé dans cette étude. ....	159
Figure 77 - Corrélations entre les paramètres expérimentaux et calculés pour les trois modèles .....	159
Figure 78- Extrapolation du modèle de type GAB vers les plus fortes concentrations .....	160
Figure 79 - Equations utilisées pour modéliser la rétention du cadmium et du cuivre sur les boues traitées .....	162
Figure 80 - Courbes de rétention du cadmium sur les boues soniquées (pH 7). <i>Les points représentent les données expérimentales tandis que les traits pleins correspondent aux valeurs calculées par un modèle de type Langmuir. La capacité de rétention des boues s'accroît avec l'énergie spécifique.</i> .....	163
Figure 81 - Paramètres des équations de type Langmuir (a) et Freundlich (b) appliqués à la sorption (pH réglé à 7) du cadmium sur les boues soniquées. <i>La capacité maximale d'adsorption <math>Q_{max}</math> augmente avec l'énergie spécifique fournie tandis qu'une légère diminution de la constante d'affinité <math>K_L</math> est mise en évidence.</i> .....	164
Figure 82 - Corrélations entre la concentration en ions phosphate en solution et les paramètres $Q_{max}$ et n. <i>Les capacités maximales de rétention sont proportionnelles au contenu en ions phosphate.</i> .....	165
Figure 83 - Courbes de rétention du cuivre sur les boues soniquées (pH 7). <i>Les points représentent les données expérimentales tandis que les traits pleins correspondent aux valeurs calculées par le modèle spécifique développé dans cette étude.</i> .....	165
Figure 84 - Paramètres de l'équation de Freundlich modifiée appliqués à la sorption (pH réglé à 7) du cuivre sur les boues soniquées : (a) F, (b) K, (c) n. ....	167
Figure 85 - Relation entre le facteur n de biosorption du cuivre et la concentration initiale en ion phosphate dans les boues soniquées.....	168

Figure 86 - Courbes de rétention du cadmium sur les boues traitées thermiquement (pH 7). <i>Les points représentent les données expérimentales tandis que les traits pleins correspondent aux valeurs calculées par un modèle de type Langmuir.</i> .....	169
Figure 87 - Paramètres des équations de type Langmuir (a) et Freundlich (b) appliqués à la sorption (pH réglé à 7) du cadmium sur les boues traitées thermiquement. <i>La capacité maximale d'adsorption <math>Q_{max}</math> augmente avec la température jusqu'à 75°C puis diminue ensuite.</i> .....	170
Figure 88 - Corrélation entre la concentration en ions phosphate en solution et le paramètre $Q_{max}$ . <i>La capacité maximale de rétention est proportionnelle au contenu en ions phosphate.</i> .....	171
Figure 89 - Courbes de rétention du cuivre sur les boues traitées thermiquement (pH 7). <i>Les points représentent les données expérimentales tandis que les traits pleins correspondent aux valeurs calculées par le modèle spécifique développé dans cette étude.</i> .....	172
Figure 90 - Paramètres de l'équation de Freundlich modifiée appliquée à la sorption (pH réglé à 7) du cuivre sur les boues traitées thermiquement. <i>L'affinité relative du cuivre vis-à-vis des floccs diminue de manière très importante et devient très faible (<math>\log(F)</math>) tandis que la constante liée à l'affinité avec des ligands soluble augmente.</i> .....	173
Figure 91 - Courbes de rétention du cadmium sur les boues ozonées (pH 7). <i>Les points représentent les données expérimentales tandis que les traits pleins correspondent aux valeurs calculées par un modèle de type Langmuir.</i> .....	174
Figure 92 - Paramètres des équations de type Langmuir (a) et Freundlich (b) appliqués à la sorption (pH réglé à 7) du cadmium sur les boues ozonées. <i>La capacité maximale d'adsorption <math>Q_{max}</math> et le facteur <math>n</math> passent par un maximum pour les plus faibles doses d'ozone testées.</i> .....	175
Figure 93 - Courbes de rétention du cuivre sur les boues ozonées (pH 7). <i>Les points représentent les données expérimentales tandis que les traits pleins correspondent aux valeurs calculées par le modèle spécifique développé dans cette étude.</i> .....	176
Figure 94 - Paramètres de l'équation de Freundlich modifiée appliqués à la sorption (pH réglé à 7) du cuivre sur les boues ozonées. <i>L'affinité relative du cuivre vis-à-vis des floccs diminue de manière très importante et devient très faible (<math>\log(F)</math>) tandis que la constante liée à l'affinité avec des ligands soluble augmente.</i> .....	177
Figure 95 - pH final lors de l'ajout de cadmium ou de cuivre dans de l'eau distillée et dans les boues activées non traitées. <i>L'ajout de cadmium ne provoque pas diminution significative du pH liée à un mécanisme d'échange de protons dans les boues tandis que le cuivre induit ce mécanisme.</i> .....	179
Figure 96 - Taux de relargage de cations divalents (Ca + Mg) par les boues soniquées lors de la biosorption du cadmium et du cuivre. <i>Le mécanisme d'échange d'ions est plus dominant dans le cas du cadmium et diminue avec l'énergie spécifique.</i> .....	180
Figure 97 - Corrélation entre la concentration initiale en phosphates et le taux d'échange d'ions lors de la biosorption du cadmium sur les boues soniquées. <i>L'échange d'ions diminue de manière proportionnelle avec la quantité de phosphates relarguée.</i> .....	181
Figure 98 - Taux de relargage de cations divalents (Ca + Mg) par les boues traitées thermiquement lors de la biosorption du cadmium et du cuivre. <i>Le mécanisme d'échange d'ions est plus dominant dans le cas du cadmium et augmente sur les boues traitées aux plus fortes températures.</i> .....	182
Figure 99 - Taux de relargage de cations divalents (Ca + Mg) par les boues ozonées lors de la biosorption du cadmium et du cuivre. <i>Le mécanisme d'échange d'ions est plus dominant dans le cas du cadmium et augmente sur les boues les plus fortement traitées.</i> .....	183
Figure 100 - Fraction de métal éliminée de la fraction soluble de boues soniquées pour différentes concentrations en métal ajouté (a) cadmium (b) cuivre.....	185
Figure 101 - Elimination du COD lors de l'ajout de Cd (a) et de Cu (b) dans le filtrat des boues soniquées.....	185
Figure 102 - Relation entre le degré d'élimination du cadmium du filtrat de boues soniquées et la concentration initiale en phosphates. <i>La précipitation augmente avec la concentration en phosphates sauf pour un point correspondant à l'énergie spécifique testée de 198 100 kJ/kg MS.</i> .....	186
Figure 103 - Relation entre la concentration en COD et l'élimination du cuivre et du cadmium du filtrat de boues soniquées. <i>Cette relation est négative et linéaire dans le cas du cuivre : la quantité de matière organique dissoute limite donc les phénomènes de précipitation de cet élément. En revanche, la précipitation du cadmium n'est pas reliée au COD à cause du rôle des phosphates.</i> .....	187
Figure 104 - Fraction de métal éliminée de la fraction soluble de boues traitées à différentes températures et pour différentes concentrations en métal ajouté (a) cadmium (b) cuivre.....	188
Figure 105 - Elimination du COD lors de l'ajout de Cd (a) et de Cu (b) dans le filtrat de boues traitées à différentes températures .....	188
Figure 106 - Relation entre le degré d'élimination du cadmium du filtrat de boues traitées thermiquement et la concentration initiale en phosphates. <i>La précipitation augmente avec la concentration en phosphates.</i> .....	189
Figure 107 - Relation entre la concentration en COD et l'élimination du cuivre et du cadmium du filtrat de boues soniquées. <i>La quantité de matière organique dissoute limite donc les phénomènes de précipitation des deux éléments mais la relation n'est pas linéaire.</i> .....	190

Figure 108 - Fraction de métal éliminé de la fraction soluble de boues ozonées pour différentes concentrations en métal ajouté (a) cadmium (b) cuivre.....	191
Figure 109 - Elimination du COD lors de l'ajout de Cd (a) et de Cu (b) dans le filtrat de boues ozonées .....	191
Figure 110 - Quantité d'ions phosphate présente dans le filtrat à l'équilibre en fonction de la quantité de Cd ajoutée et de la dose d'ozone appliquée. <i>On remarque le relargage de phosphate lié à l'ozonation et sa coprécipitation avec les quantités croissantes de cadmium ajoutées.</i> .....	192
Figure 111 - Quantité d'ions phosphate présente dans le filtrat à l'équilibre en fonction de la quantité de Cu ajoutée et de la dose d'ozone appliquée. <i>On remarque le relargage de phosphate lié à l'ozonation et sa coprécipitation avec les quantités croissantes de cuivre ajoutées.</i> .....	193
Figure 112 - Relation entre la solubilisation de la DCO et l'élimination du cuivre et du cadmium du filtrat de boues ozonées. <i>Cette relation est négative et linéaire dans les deux cas : la quantité de matière organique dissoute limite donc les phénomènes de précipitation des éléments métalliques.</i> .....	193
Figure 113 - Modèle conceptuel de la biosorption en compétition avec la complexation en phase aqueuse.....	195
Figure 114 - Méthodologie employée pour expliquer le comportement des éléments métalliques au sein des procédés à boues activées comprenant un PRPB.....	199
Figure 115 - Composition biochimique de la fraction soluble des boues prélevées dans les pilotes à l'état stationnaire (a) Etude de la sonication (b) Etude du traitement thermique. <i>Les boues issues des réacteurs traités présentent une composition plus riche en composés biochimiques.</i> .....	200
Figure 116 - Composition biochimique de la fraction particulaire des boues prélevées dans les pilotes à l'état stationnaire. (a) Etude de la sonication (b) Etude du traitement thermique. <i>Les boues du réacteur avec sonication sont plus riches en protéines et substances de type humique tandis que celles issues du réacteur avec traitement à 90°C sont plus riches en polysaccharides.</i> .....	201
Figure 117 - Observations microscopiques des floccs du bassin d'aération des réacteurs avec sonication (a) et témoin (b). <i>Les floccs du réacteur avec sonication sont en moyenne plus petits et plus compacts que dans le réacteur témoin.</i> .....	201
Figure 118 - Répartition entre les fractions particulaire et soluble de la CEP présente dans les boues activées issues des pilotes. (a) étude de la sonication (b) étude du traitement thermique. <i>Les traitements provoquent le transfert de fonctionnalité vers la fraction soluble.</i> .....	202
Figure 119 – Contributions relatives des types de sites associés à leur pKa pour (a) la fraction particulaire (floccs) et (b) soluble des boues issues des pilotes de traitement à l'état stationnaire lors de l'étude de la sonication. <i>La fraction particulaire des boues du pilote traité est plus riche en groupements de type carboxyle tandis que la fraction soluble est plus riche en groupements amine/hydroxyle.</i> .....	204
Figure 120 - Contributions relatives des types de sites associés à leur pKa pour (a) la fraction particulaire (floccs) et (b) soluble des boues issues des pilotes de traitement à l'état stationnaire lors de l'étude du traitement thermique. <i>Aucune différence significative entre la fraction particulaire des boues du réacteur traité et du témoin n'est mise en évidence tandis que la fraction soluble des boues du pilote traité est plus riche en groupements de type amine/hydroxyle.</i> .....	205
Figure 121 - Isothermes de rétention du cuivre et du cadmium sur les boues issues des pilotes (a) Etude de la sonication (b) Etude du traitement thermique.....	206
Figure 122 - Fraction de cadmium éliminé de la fraction soluble des boues issues des pilotes (a) étude de la sonication (b) étude du traitement thermique .....	210
Figure 123 - Concentration en phosphates solubles à l'équilibre en fonction de la quantité de cadmium ajoutée dans le filtrat des boues issues des pilotes lors des expérimentations sur le traitement thermique. <i>L'ajout de cadmium provoque l'élimination c.à.d. la précipitation des phosphates solubles.</i> .....	211
Figure 124 – COD à l'équilibre suite à la précipitation du cadmium dans le filtrat des boues issues des pilotes (a) étude de la sonication (b) étude du traitement thermique .....	211
Figure 125 - Fraction de cuivre éliminé de la fraction soluble des boues issues des pilotes (a) étude de la sonication (b) étude du traitement thermique .....	212
Figure 126 – COD à l'équilibre suite à la précipitation du cuivre dans le filtrat des boues issues des pilotes (a) étude de la sonication (b) étude du traitement thermique .....	213
Figure 127 - Concentration en phosphates solubles à l'équilibre en fonction de la quantité de cuivre ajoutée dans le filtrat des boues issues des pilotes lors des expérimentations sur le traitement thermique. <i>L'ajout de cuivre provoque l'élimination c.à.d. la précipitation des phosphates solubles</i> .....	213
Figure 128 - Synthèse des phénomènes à l'origine des variations de répartition des éléments métalliques .....	215
Figure 129 – Stratégie expérimentale développée au cours du travail de thèse .....	217

---





# Liste des tableaux

---

Tableau 1 - Coûts de traitement et d'élimination des boues (European Water Research, 2007).....	2
Tableau 2 - Composition typique des boues de station d'épuration (Tchobanoglous <i>et al.</i> , 2003).....	8
Tableau 3 - Eléments métalliques/métalloïdes produits par les activités commerciales, industrielles et agricoles (d'après Tchobanoglous <i>et al.</i> , 2003).....	15
Tableau 4 - Concentrations totales en micropolluants métalliques dans les eaux résiduaires urbaines.....	16
Tableau 5 - Concentrations en métaux lourds dans les boues résiduaires de plusieurs stations d'épuration ( $\mu\text{g/g}$ ).....	17
Tableau 6 - Valeurs limites de concentrations (mg/kg) dans les boues pour l'épandage selon la directive européenne 86/278/CE.....	18
Tableau 7 - Valeurs limites de concentrations et de flux en éléments traces apportés par les boues selon la réglementation française.....	18
Tableau 8 - Traitements de désintégration utilisables pour la réduction de la production de boues (d'après Ødegaard, 2004).....	25
Tableau 9 - Principaux avantages et inconvénients de l'utilisation des ultrasons pour réduire la production de boues.....	26
Tableau 10 - Résultats obtenus pour la sonication de boues.....	28
Tableau 11 - Bilan économique et énergétique de l'usage des ultrasons (d'après European Water Research, 2007).....	32
Tableau 12 - Principaux avantages et inconvénients de l'utilisation du traitement thermique pour réduire la production de boues.....	34
Tableau 13 - Effets du traitement thermique sur les boues.....	34
Tableau 14 - Bilan économique et énergétique de l'usage du traitement thermique (d'après European Water Research, 2007).....	38
Tableau 15 - Principaux avantages et inconvénients de l'utilisation de l'ozone pour réduire la production de boues.....	40
Tableau 16 - Effets de l'ozonation sur les boues.....	41
Tableau 17 - Bilan économique et énergétique de l'usage de l'ozone (d'après European Water Research, 2007).....	45
Tableau 18 - Quelques exemples de séquences d'affinité des ETM vis-à-vis des boues et des PEC.....	54
Tableau 19 - Méthodes de détermination des paramètres de Langmuir (d'après Boulinguez <i>et al.</i> , 2008).....	58
Tableau 20 - Quelques modèles classiques d'adsorption (Source : Limousin <i>et al.</i> , 2007).....	59
Tableau 21 - Caractéristiques des boues activées utilisées lors des expérimentations.....	64
Tableau 22 - Caractéristiques du sonicateur utilisé.....	65
Tableau 23 - Caractéristiques des pilotes.....	71
Tableau 24 - Caractéristiques moyennes de l'eau usée alimentant les pilotes.....	75
Tableau 25 - Caractéristiques des boues activées utilisées pour ensemercer les pilotes.....	78
Tableau 26 - Protocoles utilisés au cours des différentes analyses pour séparer la phase soluble de la phase particulaire.....	79
Tableau 27 - Paramètres de suivi des réacteurs.....	84
Tableau 28 - Protocole de dosage des protéines et des substances de type humique.....	86
Tableau 29 - Protocole de dosage des polysaccharides.....	87
Tableau 30 - Méthodes utilisées pour le dosage des éléments métalliques par SAA dans la flamme.....	90
Tableau 31 - Méthodes utilisées pour le dosage des éléments métalliques par ETAAS.....	91
Tableau 32 - Récapitulatif des informations apportées par les différentes méthodes analytiques.....	96
Tableau 33 - Paramètres moyens de fonctionnement des pilotes. <i>Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type calculé sur l'ensemble des valeurs constatées pendant la période de fonctionnement.</i> .....	104
Tableau 34 - Comparaison entre les performances de réduction de la production de boues de systèmes intégrant les ultrasons ou le traitement thermique sur la ligne eau.....	105
Tableau 35 - Bilan énergétique de la réduction de la production de boues lors des deux études pilotes.....	107
Tableau 36 - Concentrations en espèces azotées mesurées dans le filtrat des boues à l'état stationnaire.....	110
Tableau 37 - Concentrations massiques en cuivre dans les boues en excès des deux lignes de traitement lors des expériences concernant la sonication et le traitement thermique. <i>Le traitement n'affecte pas significativement la quantité de cuivre dans les boues produites.</i> .....	112
Tableau 38 - Concentrations massiques en cadmium dans les boues en excès des deux lignes de traitement lors des expériences concernant la sonication et le traitement thermique.....	113
Tableau 39 - Espèces ioniques dans la fraction soluble de boues soniquées*.....	119
Tableau 40 - Espèces ioniques dans la fraction soluble de boues traitées thermiquement.....	122
Tableau 41 - Espèces ioniques dans la fraction soluble de boues ozonées.....	124

Tableau 42 - Principaux types de liaisons et groupes fonctionnels associés observés sur les spectres infrarouge .....	137
Tableau 43 - Valeurs de pKa rencontrées dans les boues et groupements fonctionnels associés* .....	139
Tableau 44 - Bilan des effets des traitements étudiés sur certaines propriétés des boues ayant un impact potentiel sur la capacité des boues à retenir les éléments métalliques* .....	151
Tableau 45 - Composition ionique utilisée pour les calculs de spéciation sous Visual MINTEQ .....	153
Tableau 46 - Concentrations en cuivre et en cadmium dans la fraction soluble (0,45 µm) des boues soniquées .....	155
Tableau 47 - Concentrations en cuivre et en cadmium dans la fraction soluble (0,45 µm) des boues traitées thermiquement .....	155
Tableau 48 - Concentrations en cuivre et en cadmium dans la fraction soluble (0,45 µm) des boues ozonées .....	156
Tableau 49 - Paramètres des isothermes déterminés par l'algorithme de régression non linéaire .....	160
Tableau 50 - Concentration en COD dans les boues soniquées .....	166
Tableau 51 - Concentration en COD dans les boues traitées thermiquement .....	172
Tableau 52 - Concentration en COD dans les boues ozonées .....	176
Tableau 53 - Facteur de biosorption du cuivre $n$ et concentration en phosphates des boues ozonées .....	177
Tableau 54 - Récapitulatif de l'évolution globale des paramètres des différents modèles de rétention en fonction des traitements étudiés .....	178
Tableau 55 - Bilan des effets des traitements de désintégration étudiés sur les mécanismes de rétention du cadmium et du cuivre* .....	194
Tableau 56 - Concentrations en sulfates et phosphates dans le filtrat des boues activées issues des pilotes .....	200
Tableau 57 - Capacité d'échange protonique des fractions particulaire et soluble des boues issues des pilotes (étude de la sonication). <i>La CEP particulaire est équivalente entre les réacteurs traités et leurs témoins respectifs tandis que la CEP soluble est beaucoup plus importante dans les boues issues des réacteurs traités.</i> .....	203
Tableau 58 - Paramètres des équations de type Langmuir et Freundlich lors de la biosorption du cadmium sur les boues issues des pilotes .....	207
Tableau 59 - Paramètres de sorption du cuivre sur les boues issues des pilotes .....	209
Tableau 60 - Taux de relargage de cations divalents (Ca, Mg) par les boues issues des pilotes lors de la biosorption du cadmium et du cuivre. <i>Le mécanisme d'échange d'ions ne varie pas significativement entre les deux pilotes.</i> .....	209

# Liste des abréviations

---

AH : acides humiques

ANOVA : analyse de la variance

CEC : capacité d'échange cationique (meq / 100g)

CEP : capacité d'échange protonique (mol/L ou mol/kg)

COD : carbone organique dissous (mg C/L)

DCO : demande chimique en oxygène (mg O<sub>2</sub>/L)

ETM : éléments traces métalliques

ERU : eaux résiduaires urbaines

F : constante d'affinité de Freundlich (kg/g ou kg/mol)

L : constante d'affinité de Langmuir (L/g ou L/mol)

MES : matières en suspension (g/L)

MS : matières sèches (g/L)

MVS : matières volatiles en suspension (g/L)

*n* : constante empirique de Freundlich (sans unité)

PEC : polymères extracellulaires

PN : protéines

PRPB : procédés de réduction de la production de boues

PS : polysaccharides

Q<sub>max</sub> : capacité maximale d'adsorption selon Langmuir (g/kg ou mol/kg)

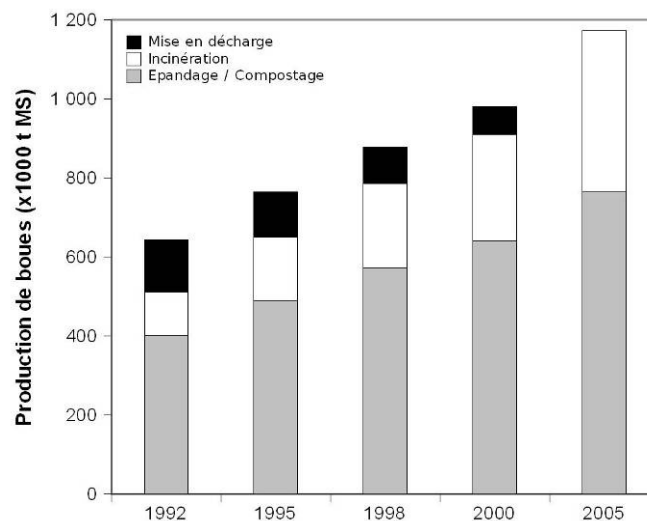
SH : substances de type humique

STEP : station d'épuration



# Introduction générale

La maîtrise de la qualité des eaux rejetées, encadrée par la législation sur l'eau (directive européenne 91/271/EEC du 21 mai 1991, directive cadre sur l'eau 2006/60/CE), implique intrinsèquement une épuration de plus en plus complète ainsi qu'une augmentation du taux de collecte des eaux usées. Cela se traduit inéluctablement par l'accroissement de la production de boues d'épuration, déchet de l'épuration et réceptacle de la souillure des eaux, en Europe (de 5,5 millions de tonnes de matières sèches en 1992 à 9 millions de tonnes en 2005) et en France (Figure 1). Tous les indicateurs montrent que la production de boues va augmenter dans des proportions significatives : la collecte des eaux usées et le rendement des stations d'épuration progressent (Miquel, 2003).



**Figure 1 - Production de boues résiduelles d'épuration et filière de valorisation en France de 1992 à 2005.** *Les quantités produites s'accroissent de manière continue suite à l'implémentation de la directive 91/271/EEC tandis que la filière de mise en décharge disparaît suite à son interdiction en 2002.*

Cette dernière est en effet directement liée à la filière de traitement biologique des eaux résiduaires. Celle-ci consiste à mettre en contact, en présence d'oxygène, la matière organique contenue dans les eaux usées avec un écosystème actif (composé essentiellement de bactéries et de protozoaires). La matière organique est assimilée au sein d'une chaîne alimentaire épuratrice et est oxydée, dégageant de l'énergie, des sous-produits et de nouveaux microorganismes. La voie de biosynthèse bactérienne a pour conséquence directe la production de matière organique solide qui, mélangée à la matière particulaire minérale et organique non biodégradable, va former les boues d'épuration. Celles-ci constituent dès lors un déchet inhérent au traitement des eaux usées urbaines dans la mesure où elles sont produites essentiellement par la croissance des microorganismes qui dégradent la pollution.

Face aux évolutions réglementaires déjà évoquées, les possibilités d'élimination ou de valorisation des boues se restreignent. La gestion des boues résiduelles est ainsi devenue un véritable enjeu environnemental et économique pour les collectivités. En France, jusqu'en 1998, les boues étaient dirigées vers trois filières : la mise en décharge pour 20 à 25 %, la valorisation agricole, pour 60 %

et l'incinération pour 15 à 20 % (Figure 1). Ces options sont cependant remises en cause pour des raisons techniques, sociales et environnementales (Miquel, 2003):

- la mise en centres d'enfouissement techniques (anciennes décharges) est depuis 2002 réservée aux déchets ultimes, qui ne sont plus susceptibles d'être valorisés dans les conditions techniques et économiques du moment. La mise en décharge devrait donc être réservée aux seuls centres munis de dispositifs de récupération de biogaz mais cette technique n'est actuellement pas suffisamment répandue.
- malgré les recherches concordantes sur l'intérêt de l'épandage agricole, les garanties sur le contenu des boues et sur leur traçabilité, l'épandage des boues en agriculture se heurte à des problématiques socio-économiques d'acceptabilité par les utilisateurs.
- la voie de l'incinération, relativement coûteuse, reste réservée à de grandes stations d'épuration et à la présence locale d'un incinérateur.

De plus, l'engorgement de la filière avec la concurrence d'autres produits à valoriser, ainsi que les problèmes liés à la disponibilité de surfaces agricoles au regard de la nature et des volumes de boues produits, limitent de plus en plus les possibilités d'utiliser les boues. La défaillance d'un seul de ces critères peut fragiliser la filière, voire la rendre impossible.

La gestion des boues (depuis leur traitement jusqu'à leur élimination) représente en moyenne 50% du coût total de traitement des eaux usées. Ce coût peut être estimé entre 350 et 750 € (estimation 2007) par tonne de matière sèche (Tableau 1) en fonction du type de traitement et d'élimination (European Water Research, 2007). Ce coût est susceptible de croître dans le futur étant donné les évolutions décrites plus haut.

**Tableau 1 - Coûts de traitement et d'élimination des boues** (European Water Research, 2007)

Traitement / filière	Coût (€/t matière humide)			Coût moyen (€/t MS) en considérant une siccité de		
	Moyenne	Min.	Max.	10%	20%	30%
<i>Traitement des boues (de l'extraction à la déshydratation)</i>	162	61	298	162	162	162
<i>Transport</i>	16,3	0	50	163	82	54
<i>Mise en décharge</i>	71,7	35	120	717	359	239
<i>Valorisation agricole</i>	27,8	0	50	278	139	93
<i>Compostage</i>	41,2	35	70	412	206	137
<i>Incinération</i>	74,5	37,8	98	745	373	248

Une des voies issues de la réflexion sur la minimisation des impacts des déchets de l'épuration est la diminution de leur volume et/ou masse à la production.

Les stratégies actuellement employées font l'objet d'une filière spécifique à la fin du procédé (réduction « end of pipe ») : il s'agit de déshydrater les boues (séchage, filtration, centrifugation...) pour réduire les volumes à gérer ou de réduire la quantité de matière sèche (digestion anaérobie,

oxydation voie humide, gazéification...). Les coûts générés par ces procédés, au niveau énergétique notamment, amènent à réfléchir à une réduction de la production de boues à la source, directement au niveau de la ligne de traitement des eaux.

Dans ce contexte, on assiste depuis une quinzaine d'années à l'émergence de nouvelles technologies fondées sur l'application de traitements complémentaires, couplés aux traitements biologiques conventionnels (boues activées, digestion anaérobie) des stations d'épuration, regroupés sous le terme générique de Procédés de Réduction de la Production de Boues (PRPB). La boue est prélevée, traitée, puis réinjectée vers une étape de traitement biologique afin d'assurer une dégradation plus poussée. De nombreuses technologies fondées sur des mécanismes divers ont vu le jour : traitements mécaniques (broyeur à bille, cavitation), traitements thermiques (températures comprises entre 65 °C et 200 °C), traitements chimiques (pH faible ou élevé, addition de découpleurs énergétiques de la croissance cellulaire), traitements d'oxydation chimique (ozone, peroxyde d'hydrogène), traitement électrique, prédation par des oligochètes (vers) ou des champignons, etc. (Carrère et Paul, 2008).

La mise en œuvre de ces procédés a été très largement étudiée dans la littérature scientifique et fait déjà l'objet d'applications sur site et/ou d'une commercialisation : projet européen SOUND SLUDGE, Biothélys (Veolia Eau), Biolysis O et E (Degremont), Mycet (Saur), procédé Cambi (Degremont)... Les performances de ces procédés pour réduire la production de boues sont soit démontrées soit en cours de démonstration. Cependant, dans la plupart des cas, l'évaluation des effets de ces technologies est réalisée de manière globale (réduction effective de la production de boues, solubilisation de la matière, biodégradabilité, consommation d'énergie...) et peu de données sont disponibles quant à leurs effets fondamentaux sur la biomasse épuratoire et le fonctionnement des procédés dans leur ensemble. Les parts respectives des différents modes d'action permettant de réduire la production de boues sont notamment mal connues (meilleure accessibilité des composés organiques pour les enzymes oxydantes, rupture des cellules, etc.). Ainsi, l'expertise sur l'intégration de ces procédés dans la chaîne de traitement des effluents urbains soulève un certain nombre de questions :

- Les coûts supplémentaires générés par l'implantation de ces procédés sur une chaîne existante sont ils réellement moindres que les économies générées par l'élimination d'une plus faible quantité de boues ?
- Quel est l'impact (à long terme notamment) de l'introduction de ces procédés sur la qualité de l'eau traitée ?
- Les usages possibles des boues produites sont-ils modifiés suite à l'impact de ces procédés (qualité agronomique, présence de polluants) ?

Ce dernier aspect conditionne la pérennité environnementale et réglementaire des PRPB : produire moins de boues au cours du traitement de l'eau constitue une alternative intéressante aux filières conventionnelles si, et uniquement si, les boues produites respectent toujours les critères requis par la législation en fonction des différentes filières d'élimination et/ou de valorisation envisagées. En effet, la législation impose des normes très strictes au regard de la qualité des boues destinées notamment à l'épandage agricole (décret du 8 décembre 1997 et arrêté du 8 janvier 1998). Le contenu en éléments traces métalliques est particulièrement surveillé en raison de leur potentielle remobilisation dans les sols après épandage des boues. Les procédés biologiques à boues activées, du fait de leur principe, étant susceptibles d'accumuler dans les boues ces éléments présents dans

les eaux usées, la mise en œuvre d'un procédé de réduction de leur production risque d'aboutir à un effet de concentration de ces éléments, voire un dépassement des normes requises.

Pérenniser les PRPB, en afficher l'intérêt environnemental et sanitaire réel, signifie qu'il est nécessaire et indispensable d'estimer leur impact sur les interactions entre la boue activée et les éléments métalliques. Lors de la réduction de production de boues, la matière organique est principalement touchée et sa proportion diminue, soit par hydrolyse de la matière organique complexe (sous l'action d'impacts physiques forts, d'oxydation poussée...), soit suite à la biodégradation des produits de lyse liée à un « cannibalisme » bactérien. Les pollutions non biodégradables ou non réactives à l'oxydation (telles que les éléments métalliques) ne sont pas touchées et, si l'on diminue les quantités de matière totale, auront tendance à augmenter en concentration. Or, les normes établies (concernant l'épandage agricole notamment) ne sont pas données qu'en flux mais également en concentration et il pourrait résulter des PRPB des augmentations de concentrations d'éléments métalliques, soit dans l'eau rejetée au milieu environnant, causant des potentialités d'accumulation dans les zones de faibles hydrodynamiques (sédiments, marais, zones mortes) ou dans les organismes supérieurs (végétaux, poissons), soit dans les boues, interdisant par conséquent leur valorisation agricole (épandage, compostage).

La présente thèse s'intéresse à l'impact de l'introduction de PRPB (ultrasons, traitement thermique, ozone) sur le comportement des éléments métalliques, en particulier le cadmium et le cuivre, lors du traitement des effluents. L'objectif à terme est de garantir à l'exploitant et au législateur la fiabilité de la filière globale de traitement des boues et d'épuration des eaux afin de ne pas remplacer une minimisation de la production de déchets par une augmentation de l'impact environnemental des eaux ou des boues produites.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude bibliographique au sein de laquelle le fonctionnement général d'une station d'épuration ainsi que les caractéristiques des boues activées (structure, composition) sont décrits (chapitre I). Les différentes techniques permettant d'aboutir à une réduction de la production de boues sont par la suite présentées dans le chapitre II en mettant l'accent sur les modifications des propriétés physico-chimiques des boues liées aux procédés de désintégration. L'étude bibliographique dépeint finalement les mécanismes et les paramètres influençant le devenir des éléments traces métalliques au sein des stations d'épuration (chapitre III). L'état de l'art effectué dans cette partie met ainsi en évidence que les PRPB génèrent des modifications des propriétés physico-chimiques à même de modifier les flux d'éléments métalliques au sein du procédé d'épuration.

Afin d'aboutir à la compréhension de ces phénomènes, une méthodologie combinant des études menées en réacteurs fermés à l'échelle du laboratoire et à l'échelle pilote a été élaborée. Elle est synthétisée sur la Figure 2, schéma qui sera repris ultérieurement lors de la présentation des résultats. Les différents dispositifs expérimentaux et analyses, développés et utilisés pour mener à bien ces investigations, sont présentés dans la deuxième partie de ce document.



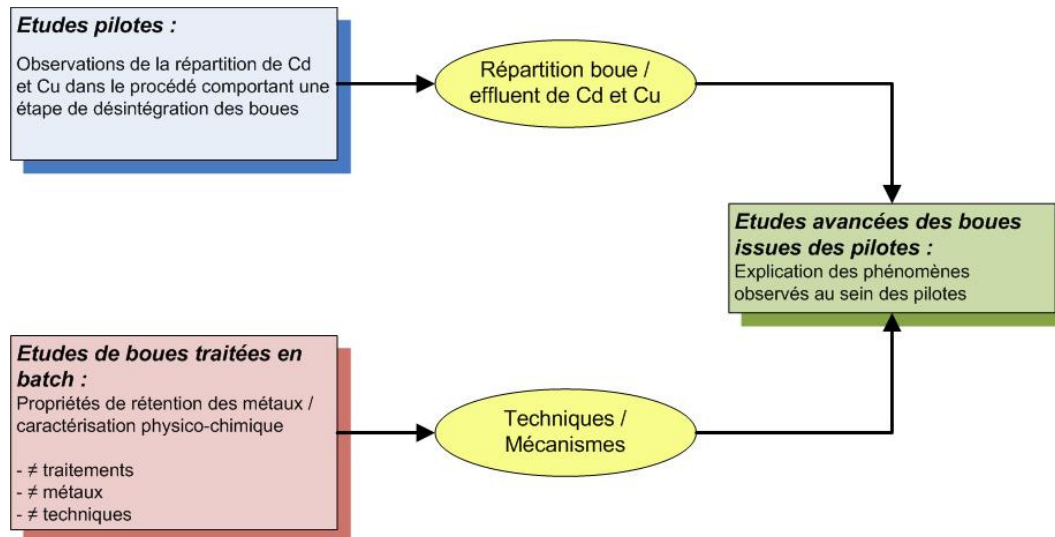


Figure 2 - Méthodologie développée au cours de la thèse

La troisième partie de ce manuscrit décrit les résultats obtenus lors de l'application de cette démarche à l'étude des trois types de traitement (sonication, thermique et ozonation). La démarche présentée a ainsi consisté, dans un premier temps, à analyser les flux d'éléments métalliques donnés (cadmium, cuivre) au sein de pilotes de traitement comportant un PRPB (ultrasons ou traitement thermique). Les résultats obtenus lors de ces études pilotes sont présentés dans le chapitre I. Dans les chapitres II et III, une méthodologie d'analyse des effets des PRPB sur le comportement des espèces métalliques dans les boues a été développée et appliquée aux trois traitements appliqués en réacteurs fermés, en balayant une large gamme d'intensités (énergies spécifiques, températures, dose d'ozone consommées). Cette méthodologie associe une caractérisation avancée des propriétés physico-chimiques des boues avec l'évaluation de la rétention des métaux par les boues préalablement traitées en réacteurs fermés. Finalement, les protocoles appliqués et les mécanismes mis en évidence lors des études menées en batch sont transposés sur les boues issues des pilotes de traitement (chapitre IV).

La conclusion synthétise en fin de manuscrit les résultats obtenus. Les conséquences de l'introduction des PRPB étudiés sur les flux d'éléments métalliques sont exposées et mises en relation avec les modifications apportées par les différents traitements de désintégration sur le procédé d'épuration à boues activées. La portée de ces résultats en ce qui concerne l'implantation des PRPB y est également évoquée ainsi que les principales perspectives ouvertes par ce travail.



# PARTIE 1 - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

---

Afin d'estimer l'impact des PRPB sur les interactions entre boues activées et éléments métalliques, il est utile de bien comprendre les mécanismes à l'origine de la production ainsi que les caractéristiques des boues activées ; ils feront l'objet du premier chapitre de cette synthèse bibliographique. Dans un second chapitre, les différentes stratégies de réduction de la production de boues seront présentées. Les effets de trois techniques (sonication, ozonation et traitement thermique) sur les propriétés physico-chimiques des boues activées, seront plus particulièrement évoqués. Enfin, afin de pouvoir discuter de l'impact potentiel des PRPB sur les interactions boues/métaux, le troisième chapitre de cette synthèse s'intéressera aux mécanismes de rétention des éléments métalliques par les boues activées et aux paramètres clés les régissant.

## **I. Généralités sur les boues d'épuration et les micropolluants métalliques**

### **I.1. Caractéristiques des boues d'épuration**

#### *I.1.1. Origine des boues d'épuration*

Les boues d'épuration sont les déchets recueillis au cours des différentes étapes de l'épuration des Eaux Résiduaires Urbaines (ERU). Les ERU constituent la combinaison des déchets liquides et des eaux souillées, collectés dans les zones résidentielles, les commerces, les institutions et les industries ainsi que d'éventuelles eaux d'infiltration et pluviales (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Selon le contexte local, une part plus ou moins importante d'origine industrielle peut être présente. Ces eaux sont recueillies et acheminées vers la station d'épuration via un réseau de collecte qui peut être unitaire ou séparatif. La collecte, le transport, le traitement des effluents urbains et le rejet des effluents traités constituent le système d'assainissement. Selon la taille de l'agglomération, les habitudes de vie, le type de réseau (unitaire / séparatif) etc., le volume d'effluent domestique à traiter peut varier par temps sec de moins de 150 L/hab. dans les agglomérations rurales jusqu'à plus de 300 L/hab. à Paris (Degremont, 2005).

#### I.1.1.1. Fonctionnement d'une station d'épuration à boues activées

L'épuration des eaux résiduaires consiste globalement en un transfert de la pollution organique et minérale de la phase liquide (eau) vers une phase solide (les boues) et une phase gazeuse (rejet de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>...). La production de boues résiduaires est ainsi directement liée à la filière de traitement de l'eau et constitue un déchet de cette dernière.

La Figure 3 présente les différentes étapes de la filière traditionnelle de traitement des ERU : le traitement par boues activées.

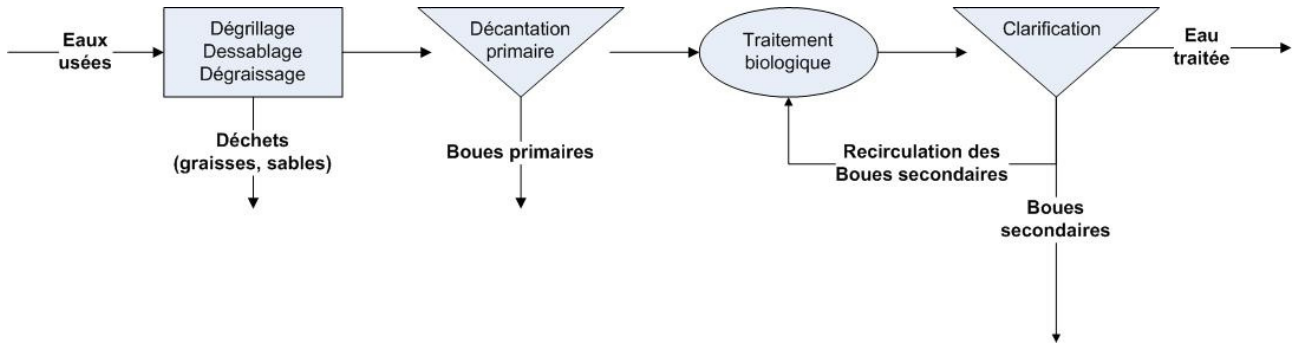


Figure 3 - Différentes étapes d'une filière traditionnelle de traitement des ERU par boues activées

Cette filière comporte plusieurs étapes (Figure 3):

- **Les prétraitements :** ces traitements consistent à retirer de l'eau des plus grosses particules, les sables et les matières grasses. Ils reposent essentiellement sur des critères physiques : granulométrie (dégrillage), densité (dessablage, dégraissage). Les déchets produits au cours de ces traitements peuvent être redirigés vers les filières classiques d'élimination des déchets (déchets issus du dégrillage), les sables sont souvent valorisés (après nettoyage) en remblais tandis que les graisses peuvent faire l'objet d'un traitement biologique spécifique. Toutes ces matières ne seront pas considérées dans la suite de ce manuscrit.
- **Le traitement primaire :** il consiste en une décantation des matières en suspension naturellement décantables. Les boues récupérées constituent les boues primaires. Les boues produites lors de cette étape sont très peu stabilisées et présentent une forte teneur en matière organique donc un pouvoir fermentescible très élevé. Leurs principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 2. Leur production est directement liée au contenu en matières décantables de l'eau brute et à la structure du réseau d'assainissement (unitaire ou séparatif). Cette étape est facultative, n'est pas présente sur les petites installations et elle tend à disparaître sur les installations récentes. Ces boues ne seront pas considérées dans la suite de ce manuscrit.
- **Le traitement secondaire :** cette étape est généralement réalisée par un traitement biologique de la pollution contenue dans les eaux usées. Le traitement le plus répandu est le traitement par boues activées. Au cours de ce traitement, l'eau usée est mise en contact avec des microorganismes en suspension qui vont consommer la pollution carbonée et/ou azotée pour satisfaire leurs besoins de croissance et énergétique. Cette biodégradation est le plus souvent réalisée en condition aérobie. Sous l'effet des conditions du milieu et du mode de conduite des réacteurs, ces microorganismes vont s'agglomérer sous forme de floccs qui vont pouvoir décanter lors de l'étape suivante de clarification. Lors de cette étape de clarification de l'eau, la biomasse récupérée, mélangée aux fractions particulières minérale et organique non traitées, va constituer les boues secondaires dont une partie sera recirculée dans le bassin d'aération afin de maintenir une concentration constante dans le bassin d'aération et l'autre partie sera purgée du système vers les filières de déshydratation et de traitement des boues. Ces boues biologiques sont essentiellement composées de la biomasse (floccs bactériens) épuratoire et présentent un pouvoir fermentescible variable en fonction des conditions du procédé (âge de boue). Leurs principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 2.
- **Le traitement tertiaire :** en fonction du contexte local, une troisième étape d'épuration de l'eau peut être présente. Ces traitements permettent une élimination plus complète des pollutions azotées et phosphorées. Ils peuvent être de nature biologique (par ex. zone anaérobie pour la déphosphatation biologique) ou physico-chimique (par ex. coagulation-floculation).

**Tableau 2 - Composition typique des boues de station d'épuration (Tchobanoglous *et al.*, 2003)**

Caractéristique	Boues primaires		Boues secondaires	
	Gamme	Valeur typique	Gamme	Valeur typique
Matières sèches (% m/m)	5-9	6	0,5-1,5 <sup>a</sup> 0,8-2,5 <sup>b</sup>	0,8 <sup>a</sup> 1,3 <sup>b</sup>
Matières volatiles (% des MS)	60-80	65	59-88	
<i>Huiles et graisses (% des MS) :</i>				
<i>Solubles dans l'éther</i>	6-30	-	-	
<i>Extractibles à l'éther</i>	7-35	-	5-12	
Protéines (% des MS)	20-30	25	32-41	
Azote (N, % des MS)	1,5-4	2,5	2,4-5,0	
Phosphore (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % des MS)	0,8-2,8	1,6	2,8-11	
pH	5,0-8,0	6,0	6,5-8,0	
Production de MS (kg/1000 m <sup>3</sup> )	110-170	150	70-100	80

<sup>a</sup> avec décantation primaire ; <sup>b</sup> sans décantation primaire

#### I.1.1.2. Traitement et valorisation des boues

Dans une station d'épuration, le traitement des boues fait l'objet d'une filière spécifique qui a pour finalité la réduction de leur quantité pour permettre leur élimination à moindre impact économique et environnemental (valorisation agricole ou thermique). Ces filières représentent un enjeu à part entière car elles peuvent représenter jusqu'à 50% du coût total de fonctionnement d'une station d'épuration (Appels *et al.*, 2008).

Après leur collecte et avant leur élimination, les boues font l'objet de différents traitements visant à réduire leur masse et/ou volume, les stabiliser (réduction du pouvoir fermentescible) et à réduire les nuisances qui y sont liées (olfactives, microorganismes pathogènes...) :

- Epaississement : effectué par simple décantation ou flottation, ce traitement permet de concentrer les boues et ainsi de réduire le volume à traiter,
- Stabilisation : cette étape permet la réduction du pouvoir fermentescible et des nuisances olfactives potentielles des boues. Elle peut être de nature chimique (ajout de chaux par exemple) ou biologique (digestion anaérobie),
- Conditionnement : cette étape a pour but de préparer les boues aux traitements de déshydratation. L'ajout de réactifs chimiques (chlorure ferrique, chaux, polymères cationiques), facilitera la séparation de l'eau liée de la matrice solide.
- Déshydratation : il s'agit ici d'extraire un maximum d'eau des boues afin de réduire leur volume. Suite à ces traitements, la siccité (fraction de matières sèches), devra être la plus élevée possible. La déshydratation peut être mécanique (centrifugation, filtres-presses, tables d'égouttage) ou thermique (séchage).

Suite à ces traitements, les boues sont valorisées et éliminées. Plusieurs filières d'élimination sont envisageables. Le choix de l'une d'entre elles repose sur des critères économiques, réglementaires, sociaux, sanitaires et environnementaux. Il est intimement lié au contexte local dans lequel s'insère le système d'assainissement.

- Mise en Centre de Stockage des Déchets (CSD) : l'enfouissement n'est autorisé que sous certaines conditions, très encadrées. En effet, en France, la loi 92-646 du 13 juillet 1992 n'autorise en CSD que les déchets ultimes, c'est-à-dire, selon la définition de la loi, les déchets, résultant ou non du traitement d'un premier déchet, n'étant plus susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de leur caractère polluant ou dangereux. Certaines boues, notamment celles chargées en métaux lourds sont considérées comme des déchets ultimes. Cependant, depuis avril 1999, le droit européen interdit l'enfouissement des boues d'épuration. Il est donc nécessaire de trouver des alternatives à cette filière.
- Incinération : elle consiste à oxyder thermiquement les boues dans un incinérateur avec ou sans ordures ménagères. Les sous-produits minéralisés résultants peuvent être utilisés dans des travaux de construction, ou peuvent être entreposés en CSD, suivant leur nature. Cette technique reste très coûteuse car elle nécessite une quantité importante d'énergie et nécessite la présence rapprochée d'un incinérateur. Elle nécessite également une quantité précise de boues. Enfin les rejets gazeux doivent être traités.
- Valorisation agricole : les boues d'épuration contiennent des éléments fertilisant du sol (minéraux, phosphore, azote, matière organique). Ainsi, elles peuvent être valorisées par épandage agricole à condition de ne pas contenir de substances toxiques susceptibles de polluer les sols (éléments traces métalliques (ETM), hydrocarbures etc.). La revalorisation agricole constitue la filière la plus durable en terme d'analyse du cycle de vie (Suh et Rousseaux, 2002). Elle est toutefois très controversée et, de ce fait, est soumise à des réglementations très strictes quant aux limites de concentrations de certains polluants tels les métaux lourds (Gomez Palacios *et al.*, 2002).

Dans la suite de ce manuscrit, seules les boues secondaires seront considérées. En effet, les boues primaires étant constituées de matières initialement présentes dans l'eau usée, la réduction de leur quantité ne passe que par une réduction à la source. De plus, l'implantation de décanteurs primaires sur les stations d'épuration est de plus en plus limitée. C'est donc en jouant sur les mécanismes de production des boues secondaires (boues biologiques), qu'il sera possible d'obtenir une réduction de la production de boues.

### *1.1.2. Les boues activées ou secondaires*

#### 1.1.2.1. Mécanismes de production

L'eau usée contient de la matière minérale et de la matière organique sous des formes solubles et particulaires. Lors du traitement biologique, les matières minérales et organiques réfractaires sont accumulées tandis que la matière organique biodégradable sert de substrat aux microorganismes épurateurs. Ces microorganismes, pour la plupart des bactéries, utilisent ce substrat pour leur métabolisme énergétique et leur croissance. Dans un premier temps, l'oxydation de ce substrat permet à la cellule d'assurer ses fonctions cataboliques, c'est-à-dire la production d'énergie sous forme de molécules d'adénosine triphosphate (ATP). L'anabolisme est l'utilisation de cette énergie pour synthétiser les molécules nécessaires à la cellule (Wei *et al.*, 2003). Pour la plupart des bactéries aérobies, l'ATP est généré par la phosphorylation oxydative au cours de laquelle les

électrons sont amenés par le système transporteur d'électrons depuis une source d'électrons à haut niveau d'énergie (le substrat) jusqu'à un accepteur final d'électrons (oxygène).

- Maintenance : les bactéries peuvent utiliser l'énergie générée par l'oxydation de la matière organique pour effectuer leurs travaux cellulaires. Les fonctions de maintenance comprennent le travail mécanique impliqué dans les mouvements de la cellule, le travail osmotique lors des transports actifs, ainsi que le travail chimique nécessaire au renouvellement de son matériel cellulaire.
- Croissance : l'énergie disponible peut également être utilisée pour la création de nouvelles cellules, c'est l'anabolisme ou biosynthèse. Ce sont ces mécanismes qui sont à l'origine de la croissance de la biomasse et donc de la production de boues secondaires.

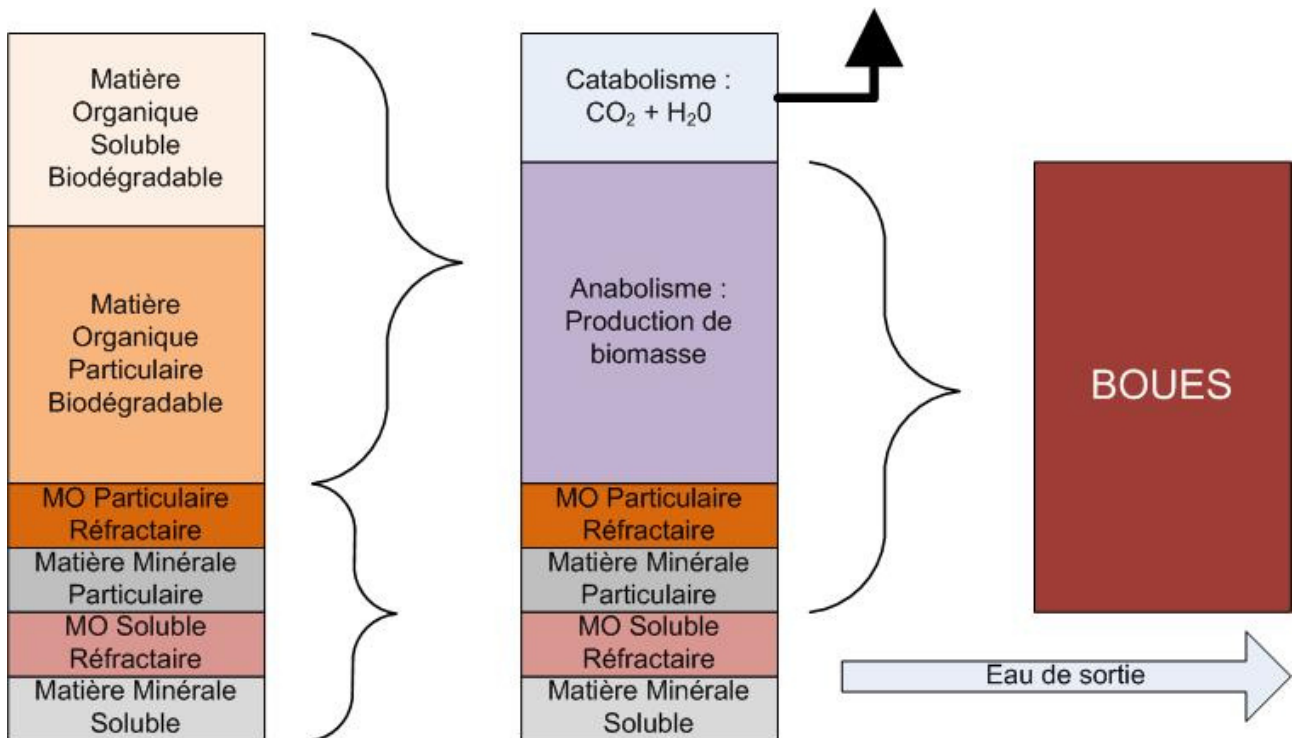


Figure 4 - Mécanismes de production de boues lors du traitement des ERU (MO : Matière Organique)

La production de boues est donc la résultante de trois phénomènes : la croissance de la biomasse, l'accumulation de matières minérales et l'accumulation de matières organiques réfractaires.

### I.1.2.2. Composition et structure

#### I.1.2.2.1. Le floc biologique

Un floc de boue activée est caractérisé par une micro structure résultant de la biofloculation par les microorganismes (flocs petits et mécaniquement fragiles) ainsi que par une macro structure où les microorganismes filamenteux créent un réseau tridimensionnel, support sur lequel les petits flocs peuvent adhérer, formant ainsi des flocs plus gros et plus solides. Un dysfonctionnement dans la micro ou la macro structure peut causer des problèmes de sédimentation (bulking filamenteux, bulking « tête d'épingle », moussage, remontées de boue) (Tchobanoglous *et al.*, 2003 ; Dewil *et al.*, 2006a).

Le processus de floculation est expliqué par le pontage des groupements fonctionnels négativement chargés des exopolymères par des cations divalents (Sobeck et Higgins, 2002) (DCB : divalent cation bridging). Ce pontage favoriserait l'agrégation et stabiliserait la matrice formée par les biopolymères et les microorganismes. Il constituerait donc un facteur initiateur de la floculation. Une schématisation de ce modèle est présentée Figure 5.

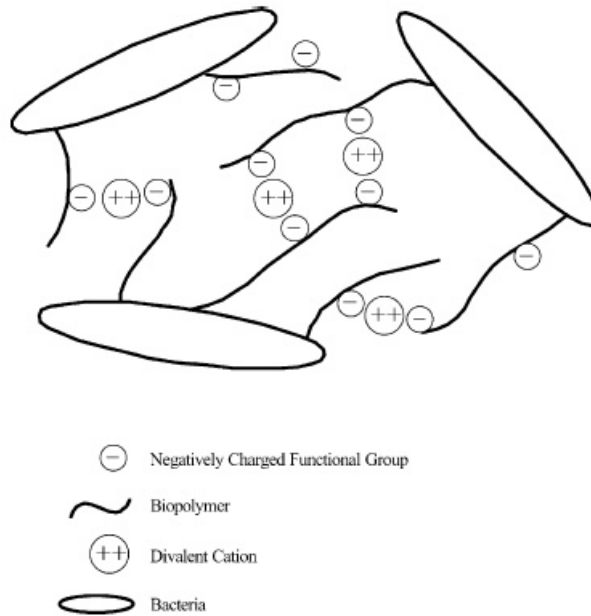


Figure 5 - Pontage par les cations divalents (source : Sobeck et Higgins, 2002)

Le modèle suivant de la structure des floes a également été proposé par Jorand *et al.* (1995) (Figure 6) : de petites particules (bactéries) de 2,5  $\mu\text{m}$  sont reliées entre elles grâce à des exopolymères pour former des microflocs d'environ 13  $\mu\text{m}$ . Ces particules de 13  $\mu\text{m}$  sont également reliées entre elles, ainsi qu'avec des bactéries isolées, grâce à des exopolymères pour former des particules d'environ 125  $\mu\text{m}$  (macrofloes poreux). Cependant, ce modèle ne tient pas compte des bactéries filamenteuses.

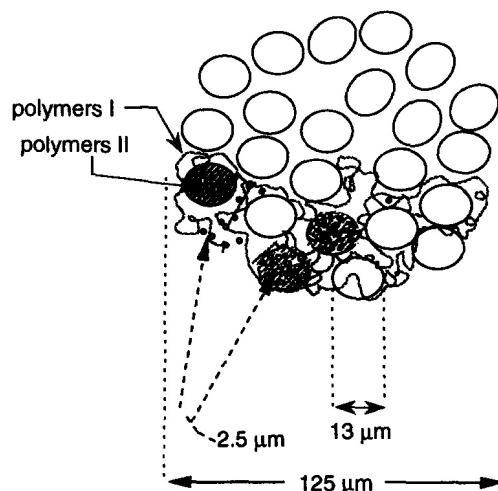


Figure 6 - Modèle structural du floe de boues activées selon Jorand *et al.* (1995)



Ainsi, les floccs de boue activée sont composés d'un assemblage complexe de micro-organismes, de polymères organiques, de colloïdes, de particules minérales et de composés ioniques comme les cations divalents.

#### I.1.2.2.2. Les polymères extracellulaires (PEC)

Le rôle prépondérant des polymères extracellulaires (PEC) est reconnu dans l'adsorption de micro polluants métalliques sur la boue activée (Brown et Lester, 1979 ; Brown et Lester, 1982a ; Brown et Lester, 1982b ; Guibaud *et al.*, 2003). En effet, leur quantité et leur composition en font un support privilégié de la rétention de cations métalliques.

Ils constituent la majeure partie de la fraction organique des boues puisque selon Frølund *et al.* (1996) et Wilén *et al.* (2003), ils représenteraient jusqu'à 60% de cette fraction. Les cellules ne représenteraient dès lors que 2 à 20% de la fraction organique (Raszka *et al.*, 2006). La localisation et la composition des PEC sont le résultat de différents processus : sécrétion bactérienne, lyse cellulaire et sorption de composés présents dans l'environnement (Wingender *et al.*, 1999). Les fonctions des PEC sont principalement (Laspidou et Rittmann, 2002 ; Wingender *et al.*, 1999) :

- Agrégation des cellules bactériennes sous forme de floccs,
- Stabilisation de la structure des floccs,
- Formation d'une barrière protectrice permettant une résistance accrue aux agents biocides et autres effets délétères,
- Rétention d'eau,
- Sorption de composés organiques exogènes et accumulation de nutriments,
- Présence d'activités enzymatiques : hydrolyse de macromolécules organiques exogènes pour faciliter leur assimilation et dégradation par les cellules.

##### I.1.2.2.2.1. Composition

Les PEC rassemblent plusieurs familles biochimiques de molécules organiques telles que les sucres ou polysaccharides et les protéines (ces deux composants étant le plus souvent majoritaires) puis les substances de type humique, les acides uroniques, les (phospho)lipides ainsi que des acides nucléiques en plus petites quantités (Frølund *et al.*, 1996).

La quantité et la composition des PEC dépendent des conditions de croissance des floccs de boues activées. Elle est notamment dépendante de la composition de l'eau usée et du type de procédé employé (Raszka *et al.*, 2006). Wilén *et al.* (2003) ont étudié les PEC de sept stations d'épuration traitant des effluents de différentes origines (cinq domestiques et deux industrielles). Ils ont observé que les PEC extraits étaient composés à 45-55% de protéines, 30-33% de substances de type humique<sup>1</sup> et 10% de polysaccharides. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans les études de Frølund *et al.* (1995) ; Frølund *et al.* (1996) ; Jorand *et al.* (1995) ; Urbain *et al.* (1993).

---

<sup>1</sup> L'utilisation du terme « substance humique » correspond ici à un abus de langage puisqu'il ne s'agit pas exclusivement de substances issues du sol. Cependant, ce terme est couramment utilisé dans la littérature concernant les PEC où les auteurs parlent de « humic-like substances » en anglais. Aussi, l'emploi de la dénomination « substances humiques » des PEC dans ce manuscrit correspond aux substances déterminées par le protocole décrit par Frølund *et al.*, 1995 (Comte, 2005).

Cependant d'autres études font état d'une prédominance des protéines et polysaccharides au lieu des substances de type humique (Comte *et al.*, 2006 ; Laspidou et Rittmann, 2002 ; Liao *et al.*, 2001). Les différences observées peuvent être attribuées aux origines diverses des échantillons ainsi qu'aux méthodes d'extraction des PEC employées. En effet, la comparaison des teneurs respectives en différents constituants des PEC trouvées dans la littérature est difficile à effectuer dans la mesure où plusieurs facteurs entraînent une grande variabilité des valeurs (Ras, 2008):

- Les unités d'expression des résultats ne sont pas standardisées : la quantité de PEC peut être ramenée par masse de matière organique volatile (mg/g MVS (Frølund *et al.*, 1996)), par masse de carbone organique total (mg/g COT (Jahn et Nielsen, 1995) ou encore par masse de PEC extraits (mg/mg PEC (Comte *et al.*, 2007)).
- Les extraits obtenus ne sont pas toujours caractérisés en terme de lyse cellulaire au cours de l'extraction et peuvent donc être contaminés par des substances d'origine intracellulaire (Azeredo *et al.*, 1998 ; Cadoret *et al.*, 2002 ; Park et Novak, 2007 ; Ras, 2008).
- Les méthodes d'extraction employées ainsi que l'origine des floccs étudiés sont différents d'une étude à l'autre.
- Les méthodes d'extraction, en particulier chimiques, sont susceptibles d'interférer sur les méthodes de dosage employées pour la quantification des différents constituants des PEC (par exemple l'EDTA vis-à-vis du dosage des protéines par la méthode Lowry) (Liu et Fang, 2002a).
- Les méthodes de quantification employées sont également sources de variabilité à cause des interférences potentielles (par exemple, sensibilité de la méthode de Lowry aux substances humiques).

#### **I.1.2.2.2. PEC et propriétés de surface**

La caractérisation de PEC extraits a montré qu'une fraction des polysaccharides est constituée d'acides uroniques (Comte *et al.*, 2006 ; Frølund *et al.*, 1996). Les acides uroniques ont un groupement carboxyle substitué sur le carbone C5. Les groupements carboxyles seront sous forme déprotonée aux valeurs de pH proches de la neutralité typiquement rencontrées dans les stations d'épuration et vont par conséquent participer à la charge négative des floccs. De plus, les groupements carboxyles des acides aminés (acide glutamique, acide aspartique) présents dans les protéines contribuent à une charge négative des floccs (Dignac *et al.*, 1998). Les protéines des PEC ont ainsi une forte influence sur les propriétés de surface des floccs et sont corrélées positivement avec la charge négative (Wilén *et al.*, 2003).

Les composants des PEC possèdent ainsi des groupements ionisables tels que les groupements carboxyliques, phosphoriques, sulfoniques, amines et hydroxyles (Liu et Fang, 2002b) qui vont engendrer une charge globale des floccs négative, résultant de ces groupements fonctionnels (Sobeck et Higgins, 2002). La nature des charges portées par ces groupements fonctionnels peut ainsi permettre aux PEC de retenir des éléments métalliques (Comte, 2005 ; Rudd *et al.*, 1983, cf. Partie 1 -III.2.1 p.51).

La quantité et la composition des PEC étant dépendantes des conditions opératoires, il en va de même des propriétés de surface. Ainsi, Liao *et al.* (2001) ont montré que l'âge des boues affectait à la fois la charge de surface et le caractère hydrophobe des boues : les floccs de boues d'âge de boue élevé (16 et 20 jours), de nature plus minérale (rapport MVS/MES plus faible) sont moins électronégatifs et plus hydrophobes que ceux à âge de boue plus faible (4 et 6 jours).

## I.2. Les éléments métalliques dans les eaux usées et les boues

### I.2.1. Terminologie

#### I.2.1.1. Notion d'élément trace

On parle d'éléments traces lorsque la teneur d'un élément dans la croûte terrestre est inférieure à un pour mille. Cette notion est à distinguer de celle de micro-élément qui caractérise un élément dont la concentration moyenne dans les organismes vivants est inférieure à 100 mg/kg de matière sèche. Ainsi, certains éléments majeurs vis-à-vis de la croûte terrestre se comportent comme des micro-éléments vis-à-vis des êtres vivants (ex : fer, manganèse) (ADEME, 1995).

#### I.2.1.2. Notion de métal

La fonction métal caractérise les éléments minéraux qui, à l'état d'ions, manifestent une grande affinité pour les groupes hydroxydes de l'eau avec lesquels ils vont se lier. L'expression « métaux lourds » est fréquemment employée pour désigner les micropolluants minéraux. Elle englobe cependant à la fois des métaux et des métalloïdes ainsi que des éléments de masse volumique supérieure à 6 g/mL (ADEME, 1995).

### I.2.2. Les éléments métalliques dans les eaux usées et les boues

Beaucoup de métaux comme le cadmium, le chrome, le cuivre, le fer, le plomb, le manganèse, le mercure, le nickel et le zinc sont présents naturellement à l'état de traces dans les eaux. Beaucoup de ces éléments (cadmium, plomb, mercure, nickel) sont classés comme substances polluantes prioritaires dans la directive cadre sur l'eau 2006/60/CE du 23 octobre 2000. Cependant, la plupart de ces métaux constituent également des éléments essentiels pour la croissance biologique et l'absence de quantités suffisantes peut limiter la croissance des algues par exemple (Tchobanoglous *et al.*, 2003). A l'inverse, en quantités excessives, leur toxicité pose évidemment des problèmes sanitaires et limite les usages de la ressource en eau. Il est donc nécessaire de mesurer et contrôler les concentrations de ces substances.

#### I.2.2.1. Origine et toxicité

Les eaux usées urbaines contiennent des micropolluants métalliques dans des concentrations très supérieures à celles habituellement rencontrées dans les eaux claires (eau potable, eaux souterraines, de surface). Ils proviennent des rejets de différentes activités humaines et ont essentiellement trois origines (ADEME, 1995 ; Gagnon et Saulnier, 2003 ; Karvelas *et al.*, 2003 ; Sörme et Lagerkvist, 2002 ; Sörme *et al.*, 2003) :

- Domestique : effluents domestiques (excréments...), produits cosmétiques, produits médicaux et de nettoyage...
- Industrielle et artisanale : effluents industriels (traitement de surface : Cd, Zn, Ni, Cr), produits industriels en fin de vie (déchets), effluents de garage, teintureries, restaurants, lavage de voitures, soins dentaires...
- Urbaine (bruit de fond) : corrosion des conduites d'eau, produits de déposition atmosphérique et automobile (échappement, freinage, pneus, fuite d'huile, d'essence...) transportés via les eaux pluviales par ruissellement sur les toitures, la chaussée...

Les sources des différents éléments métalliques et leur toxicité sont résumées dans le Tableau 3.

**Tableau 3 - Eléments métalliques/métalloïdes produits par les activités commerciales, industrielles et agricoles (d'après Tchobanoglous *et al.*, 2003)**

<b>Elément</b>	<b>Utilisation</b>	<b>Toxicité</b>
<i>Arsenic (As)</i>	Utilisé dans les alliages métalliques, particulièrement avec le plomb et le cuivre pour la fabrication des plombs de fusil, des batteries, des gaines de câbles, des tubes de chaudière.	Cancérogène et mutagène. Long terme : peut parfois provoquer fatigue et perte d'énergie ; dermatites.
<i>Baryum (Ba)</i>	Antioxydant pour le cuivre, métal de Frary, lubrifiant dans les tubes à rayons X, additif dans les bougies automobiles.	Inflammable à température ambiante dans sa forme pulvérulente. Long terme : hypertension et problèmes nerveux
<i>Cadmium (Cd)</i>	Déposé par trempage et électrolyse sur les métaux, additif pour soudures, systèmes de protection incendie, batteries, phosphores de télévisions, à la base de pigments utilisés pour les revêtements céramiques, émaux, fongicide, utilisé en photographie, électrodes des lampes à vapeur de cadmium, cellules photovoltaïques.	Inflammable dans sa forme pulvérulente. Toxique par inhalation de poussières ou de fumées. Cancérogène. Les composés solubles du cadmium sont très toxiques. Long terme : se concentre dans le foie, les reins, le pancréas et la thyroïde. Suspecté d'hypertension.
<i>Chrome (Cr)</i>	Alliages et dépôts sur/dans des substrats métalliques et plastiques pour la résistance à la corrosion, ajouté dans certains aciers inoxydables, revêtement de protection pour certains équipements automobiles, constituant de pigments inorganiques	Les composés du chrome hexavalent sont cancérogènes et corrosifs sur les tissus. Long terme : sensibilisation de la peau et dommages sur les reins.
<i>Plomb (Pb)</i>	Batteries, additif du carburant, protection de câbles, munitions, canalisations, soudures, fusibles, amortisseurs de vibrations dans le bâtiment, alliages divers.	Toxique par ingestion et inhalation de poussières ou de fumée. Long terme : dommages sur le cerveau et les reins, malformations congénitales.
<i>Mercurure (Hg)</i>	Amalgames, cathodes pour la production de chlore et de soude caustique, instrumentation, lampes à vapeurs de mercure, lampes à arc, chaudières	Très toxique par absorption sur la peau et inhalation de fumée ou de vapeurs. Long terme : toxique pour le système nerveux central, peut causer des malformations congénitales.
<i>Sélénium (Se)</i>	Electronique, imprimantes laser, caméras, cellules photovoltaïques, ordinateurs, céramiques (colorant du verre), fabrication de l'acier et du cuivre, catalyseur chimique, à l'état de traces dans la nourriture animale	Long terme : coloration rouge des doigts, des dents et des cheveux, faiblesse généralisée, dépression, irritation du nez et des lèvres.
<i>Argent (Ag)</i>	Fabrication de nitrate d'argent, de bromure d'argent et de réactifs photochimiques ; équipements pour les réactions chimiques et la distillation de l'eau, miroirs, conducteurs électriques, électronique, chirurgie, catalyseur chimique, batteries, cellules photovoltaïques, soudure (brasage), argenterie, joaillerie, équipements médicaux, dentaires et scientifiques, photographie	Métal toxique. Long terme : décoloration permanente de la peau, des yeux et des muqueuses.

#### I.2.2.2. Quantités présentes dans les eaux usées

Peu d'informations sont disponibles quant aux concentrations d'éléments métalliques présentes dans les eaux usées en entrée et en sortie de station d'épuration. Les concentrations se trouvent souvent en dessous des limites de détection des méthodes analytiques employées. L'importante variabilité spatiale et temporelle constatée en entrée de station est due aux variations saisonnières, aux précipitations ainsi qu'au degré d'activités industrielles et domestiques (European Commission,

2001). Les comparaisons doivent donc être interprétées avec prudence. Les micropolluants métalliques les plus présents dans les eaux usées sont le fer, le zinc, le manganèse, le cuivre et le nickel. Suivent le chrome, le plomb et le cadmium. Le Tableau 4 montre les concentrations mesurées par différents auteurs dans des eaux usées :

**Tableau 4 - Concentrations totales en micropolluants métalliques dans les eaux résiduaires urbaines**

<b>Elément</b>	<b>Concentration en entrée de station (µg/L)</b>	<b>Référence</b>
<i>Al</i>	231 - 1120,2	Buzier <i>et al.</i> , In press
<i>Cd</i>	3,3 ± 1,1	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
	20	Chipasa, 2003
	0.6	Buzier <i>et al.</i> , 2006
	<0,5 – 1,0	Buzier <i>et al.</i> , In press
<i>Co</i>	1,75	Buzier <i>et al.</i> , 2006
<i>Cr</i>	40 ± 12	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
	9	Buzier <i>et al.</i> , 2006
	<1,2 – 137 6	Buzier <i>et al.</i> , In press
<i>Cu</i>	79 ± 35	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
	100	Chipasa, 2003
	65	Buzier <i>et al.</i> , 2006
	5,5 – 155,9	Buzier <i>et al.</i> , In press
<i>Fe</i>	480 ± 87	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
	675	Buzier <i>et al.</i> , 2006
	107,8 - >1000	Buzier <i>et al.</i> , In press
<i>Mn</i>	67 ± 12	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
<i>Ni</i>	770 ± 200	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
	12	Buzier <i>et al.</i> , 2006
	<2,5 – 29,5	Buzier <i>et al.</i> , In press
	39 ± 9,4	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
<i>Pb</i>	50	Chipasa, 2003
	18	Buzier <i>et al.</i> , 2006
	<6,0 – 29,1	Buzier <i>et al.</i> , In press
	470 ± 140	Karvelas <i>et al.</i> , 2003
<i>Zn</i>	470	Chipasa, 2003

**I.2.2.3. Quantités présentes dans les boues résiduaires**

Au cours des différentes étapes de l'épuration des eaux usées, les éléments métalliques vont majoritairement s'accumuler dans les boues. Le contenu des boues en métaux sera, pour la plupart des espèces considérées, directement lié aux quantités présentes dans l'eau usée. Le Tableau 5 présente les concentrations en métaux mesurées dans les boues résiduaires.

**Tableau 5 - Concentrations en métaux lourds dans les boues résiduaires de plusieurs stations d'épuration (µg/g)**

<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Mn</b>	<b>Références</b>
4	128	147	46000	155	34	1878	308	Voutsas <i>et al.</i> , 1996
2,1		370		72	19	1500		Lazzari <i>et al.</i> , 2000
55,7	1228	755	58328	930	260	12064	3165	Bodzek <i>et al.</i> , 1997
2,78	841	436	22445	128	622	2049		Scancar <i>et al.</i> , 2000
1,81	60,5			35,9	43,5			Baralkiewicz et Siepak, 2001
	100,1	315,5		54,2	11,9	679,9		Perez Cid <i>et al.</i> , 2001
		1403		412	967			Cornu <i>et al.</i> , 2001
2	552	258	5098	326	41	1739	150	Zorpas <i>et al.</i> , 2000
		934		118	221	1574		Bragato <i>et al.</i> , 1998
1,82	34	287		69		933		Madoni <i>et al.</i> , 1999
		167		75		254		Planquart <i>et al.</i> , 1999
9,2	439	326	16794	223	36,5	1636	364	Alonso Alvarez <i>et al.</i> , 2002
3,19	322	239		126,8	317	2451		Abdel-Shafy <i>et al.</i> , 1996
5		200		70		1085,5		Chipasa, 2003
10	370	1200	3300	330	300	4500	1100	Karvelas <i>et al.</i> , 2003

**I.2.3. Réglementation régissant flux d'éléments métalliques dans les eaux et les boues**

Concernant les eaux usées urbaines, il n'existe pas de réglementation au niveau européen régissant les concentrations d'éléments métalliques en sortie de station d'épuration. Concernant les boues, au niveau européen, la directive 86-278 du 12/06/1986 impose des valeurs limites pour les concentrations en éléments métalliques dans les sols destinés à l'épandage et dans les boues. Les exigences de cette directive ont été transposées et parfois renforcées dans les différents pays de l'Union, notamment en France où un cadre réglementaire strict a été mis en place par le décret du 8 décembre 1997 et l'arrêté du 8 janvier 1998 afin de permettre de garantir la sécurité sanitaire des épandages de boues de stations d'épuration urbaines. Egalement, l'article 38 de l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation s'applique aux boues d'origine industrielle épandues en agriculture (agro-alimentaire notamment). Les valeurs

limites de concentrations en éléments traces fixées par ces différentes réglementations européennes et françaises sont résumées dans les Tableau 6 et Tableau 7 :

**Tableau 6 - Valeurs limites de concentrations (mg/kg) dans les boues pour l'épandage selon la directive européenne 86/278/CE**

	<b>Directive 86/278/CE</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
<i>Cadmium</i>	20-40	0,7-1,25 (Autriche, Danemark, Pays-Bas)	40 (Grèce, Eire, Luxembourg)
<i>Chrome</i>	-	50-75 (Autriche, Pays-Bas)	1500-1750 (Eire, Luxembourg)
<i>Cuivre</i>	1000-1750	70-75 (Autriche, Pays-Bas)	1750 (Eire, Luxembourg)
<i>Mercure</i>	16-25	0,4-0,8 (Autriche, Danemark, Pays-Bas)	25 (Grèce, Eire, Luxembourg)
<i>Nickel</i>	300-400	25-50 (Autriche, Belgique, Danemark, Pays-Bas, Suède)	400 (Grèce, Eire, Luxembourg)
<i>Plomb</i>	750-1200	45-100 (Autriche, Pays-Bas, Suède)	1200 (Grèce, Eire, Luxembourg)
<i>Zinc</i>	2500-4000	200-300 (Autriche, Pays-Bas)	4000 (Danemark, Grèce, Eire, Luxembourg)

**Tableau 7 - Valeurs limites de concentrations et de flux en éléments traces apportés par les boues selon la réglementation française**

<b>Eléments traces</b>	<b>Valeurs limites dans les boues (mg/kg MS)</b>	<b>Flux maximum cumulé apporté par les boues sur 10 ans (g/m<sup>2</sup>)</b>
<i>Cd</i>	10	0,015
<i>Cr</i>	1000	1,5
<i>Cu</i>	1000	1,5
<i>Hg</i>	10	0,015
<i>Ni</i>	200	0,3
<i>Pb</i>	800	1,5
<i>Zn</i>	3000	4,5
<i>Cr+Cu+Ni+Zn</i>	4000	6
<i>Total des 7 principaux PCB</i>	0,8	1,5
<i>Fluoranthène</i>	5	7,5
<i>Benzol(b)fluoranthène</i>	25	4
<i>Benzo(a)pyrène</i>	2	3

### I.3. Conclusion

La production des boues secondaires au cours du traitement biologique des eaux met en œuvre des mécanismes complexes liés à la croissance et au métabolisme bactérien. La biofloculation de cette biomasse épuratoire constitue le processus clé qui va permettre sa séparation de l'effluent traité par décantation. Cette floculation est induite notamment par la présence de polymères extracellulaires (PEC) issus de sécrétion bactérienne, de la lyse cellulaire et de la sorption de composés présents dans l'environnement. Ces substances, vu leurs quantités et leur composition, sont un support privilégié de rétention d'éléments traces métalliques potentiellement présents dans l'eau traitée. La limitation des flux de ces derniers dans l'environnement constituant un enjeu important étant donné leur impact sur les écosystèmes et leur toxicité, la législation a établi des normes strictes concernant les concentrations de ces éléments dans les boues résiduelles destinées à l'épandage agricole. Il est important de noter que ces normes sont données en concentration et non en flux.

La mise en œuvre des PRPB s'accompagne de modifications potentiellement importantes des caractéristiques de la boue. Ces effets, conjugués avec la plus faible quantité de boues produites, sont susceptibles d'impacter les flux d'éléments traces métalliques au cours du traitement. Ainsi, la réduction de la quantité de boues produites suite à l'introduction d'un PRPB pourrait provoquer un dépassement de ces normes, et donc limiter les possibilités d'élimination. L'accroissement potentiel du rejet d'éléments métalliques via l'eau traitée, même si leur teneur n'y est pas réglementée, n'est pas à négliger du point de vue de la sauvegarde des écosystèmes et du retour au bon état écologique des masses d'eau à échéance 2015.

La partie suivante s'attache à présenter les conséquences des PRPB sur les propriétés des boues activées. Dans un deuxième temps, les mécanismes et les paramètres régissant les flux de micropolluants métalliques au cours du traitement biologique des eaux usées seront examinés.



## II. Les Procédés de Réduction de la Production de Boues (PRPB)

Dans la partie précédente, il a été décrit qu'au cours du traitement des eaux usées, le métabolisme microbien libère une partie du carbone présent dans les substrats organiques par la respiration et en assimile l'autre partie sous forme de biomasse. Face aux problématiques économiques et environnementales posées par les quantités de boues produites dans les stations d'épuration, il est intéressant de réfléchir à des solutions permettant de réduire à la source, c'est à dire pendant le traitement de l'eau, la production de boues. Pour parvenir à cet objectif, il est nécessaire de faire en sorte que le substrat ne soit pas assimilé pour la biosynthèse mais pour alimenter des réactions non liées à la croissance. Pour y parvenir, différentes stratégies peuvent être employées de manière indépendante ou couplée (Figure 7) (European Water Research, 2007 ; Salhi *et al.*, 2003 ; Wei *et al.*, 2003):

- remplacer et / ou décroître l'efficacité d'accepteurs d'électrons tels que l'oxygène ou les nitrates : le découplage des métabolismes et le traitement en anaérobie constituent des voies fondées sur ces principes,
- augmenter les besoins en maintenance de la biomasse et rendre l'énergie moins disponible pour la croissance,
- augmenter la décroissance et la lyse cellulaires dont les produits seront de nouveau oxydés par les autres microorganismes (croissance cryptique),
- augmenter la biodégradabilité de la matière organique inerte accumulée.

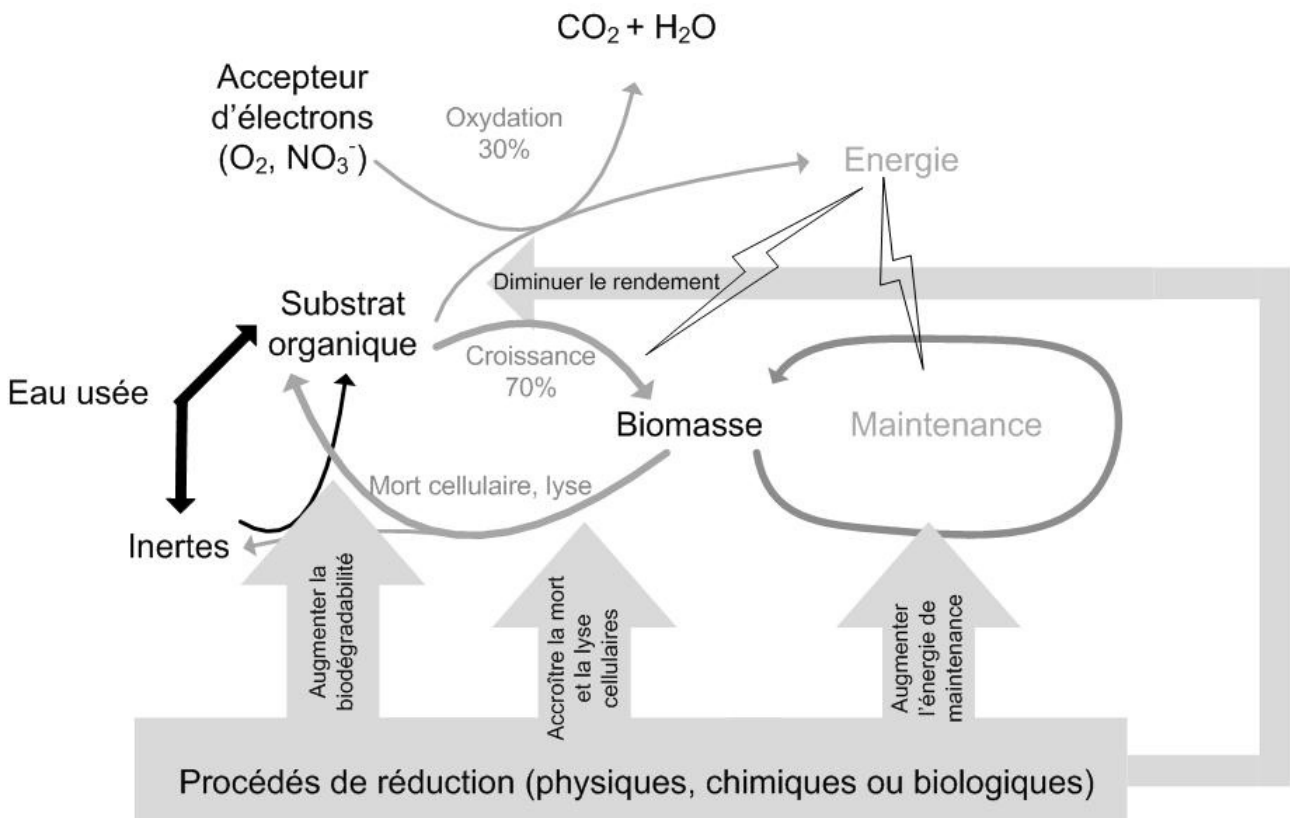


Figure 7 - Cycles de la production de boues et moyens de la réduire, d'après European Water Research, 2007

Ces différentes stratégies sont présentées ci-après, en particulier celles basées sur une augmentation du phénomène de lyse-croissance cryptique et/ou de la biodégradabilité, en portant un regard particulier sur les modifications ayant un impact potentiel sur la rétention des éléments métalliques.

## II.1. Stratégies mises en œuvre pour réduire la production de boues

### II.1.1. Découplage des métabolismes énergétiques

Le taux de croissance cellulaire est proportionnel à la quantité d'énergie produite par le catabolisme (Bitton, 2005 ; Lehninger, 1975 ; Liu et Tay, 2001). Ainsi, l'anabolisme est lié au catabolisme à travers la respiration comme facteur limitant de l'anabolisme (Low et Chase, 1999a ; Senez, 1962 ; Wei *et al.*, 2003). On parle de métabolisme découplé lorsque la respiration n'est plus limitante et que la biosynthèse le devient. L'énergie liée à la dégradation du substrat devenant alors excédentaire par rapport aux besoins de la cellule, il est alors nécessaire pour celle-ci d'éviter l'accumulation d'énergie intracellulaire et de métabolites. A cette fin, différents mécanismes sont utilisés : la cellule peut réduire l'efficacité de la synthèse d'ATP par la suppression de sites de la phosphorylation, dissiper l'énergie excédentaire sous forme de chaleur (utilisation d'ATPase), activer des voies métaboliques alternatives contournant les réactions de conservation de l'énergie ou encore sécréter des polymères qui seront stockés ou excrétés (Liu, 2003 ; Low et Chase, 1999a ; Low et Chase, 1999b ; Mitchell, 1961 ; Russell et Cook, 1995).

Le découplage des métabolismes est observé dans certaines conditions (Chen *et al.*, 2002 ; Liu et Tay, 2001 ; Low et Chase, 1999a ; Pérez-Elvira *et al.*, 2006 ; Stouthamer, 1979 ; Wei *et al.*, 2003) :

- présence de composés inhibiteurs (protonophores organiques, métaux lourds),
- alternance de cycles aérobie-anaérobie,
- mauvaises conditions de température,
- limitation de nutriments (excès de source de carbone et donc limitation de substrat azoté).

Parmi ces phénomènes, il est possible de jouer sur la présence de composés inhibiteurs par l'ajout de ces derniers et sur l'alternance de phases aérobies et anaérobies.

Du point de vue du procédé, lorsque le découplage est observé, le bilan énergétique montre que les micro-organismes consomment plus de substrat que nécessaire pour leur croissance et leur maintenance (Liu et Tay, 2001 ; Pérez-Elvira *et al.*, 2006 ; Ye et Li, 2005). Une partie de l'énergie générée par le catabolisme est utilisée pour des réactions non liées à la croissance, le rendement de conversion du substrat en biomasse sera donc réduit, conduisant ainsi à une minimisation de la production de boues.

#### II.1.1.1. Ajout d'agents chimiques

En conditions normales, l'oxydation du substrat crée un gradient de protons à travers la membrane qui constitue le moteur de la phosphorylation de l'ADP pour former des liaisons covalentes de forte énergie dans l'ATP. La formation de l'ATP peut être découplée de l'oxydation du substrat en court-circuitant le gradient de protons pour réduire la formation d'ATP tout en stimulant l'oxydation du substrat (Low *et al.*, 2000 ; Stryer, 1988). En fait, l'ajout de protonophores induit un passage des protons à travers la membrane, supprimant ainsi le gradient transmembranaire et supprimant le moteur de la phosphorylation (Low *et al.*, 2000). Ainsi, les mécanismes chimiosmotiques de la

phosphorylation oxydative sont découplés par ces protonophores. L'oxydation du substrat a toujours lieu mais la phosphorylation de l'ADP en ATP est réduite et l'énergie ne sert pas à la formation de nouvelles bactéries (Ye et Li, 2005).

Les découpleurs métaboliques constituent un groupe de molécules aux structures variées, ce sont tous des acides faibles (Zubay, 1998 dans Liu, 2003). Beaucoup d'entre eux ont été utilisés pour la réduction de la production de boues : paranitrophénol (Low *et al.*, 2000, chlorophénol, 3,3',4',5'-tetrachlorosalicylanilide (TCS) (Chen *et al.*, 2002), 2,4,5-trichlorophénol (TCP) (Chen *et al.*, 2007).

L'utilisation de découpleurs chimiques constitue a priori une technologie séduisante vu sa simplicité de mise en œuvre (simple injection du produit et donc pas d'ouvrage supplémentaire) et les résultats significatifs ont été obtenus en termes de réduction de la production de boues. Par exemple, Chen *et al.* (2000) ont obtenu une réduction de 70% de la production de boues par l'ajout de 0,8 ppm de TCS. Elle souffre néanmoins d'inconvénients qui empêchent toute application industrielle (Pérez-Elvira *et al.*, 2006):

- L'ajout de protonophores organiques, qui constituent des xénobiotiques pour la plupart et ne seront probablement pas entièrement dégradés au cours du traitement, n'est pas acceptable,
- Une surconsommation d'oxygène a été constatée sur certaines applications pilotes.
- Une acclimatation de la biomasse finissant par annuler les effets du découpleur est possible.
- Les mécanismes du découplage sont encore mal connus ainsi que leur impact sur les conditions du procédé.
- L'utilisation de découpleurs chimique suppose des coûts d'exploitation supplémentaires dus à l'achat des réactifs qui doivent être continuellement injectés dans le réacteur,

#### II.1.1.2. Procédé OSA (Oxic-settling-anaerobic process)

Le procédé OSA constitue une simple modification du procédé conventionnel à boues activées : les boues issues du décanteur séjournent dans une zone non aérée avant leur recirculation dans le bassin d'aération. L'idée sous-jacente est de soumettre la boue à une alternance de phases aérobies et anaérobies de manière à stimuler le catabolisme. Aucun substrat additionnel n'est ajouté dans le bassin anaérobie : un bassin fermé avec la présence d'une concentration élevée de biomasse et un temps de séjour élevé de celle-ci sont donc seulement nécessaires pour assurer les conditions anaérobies (Pérez-Elvira *et al.*, 2006). La réduction de la production de boues observée dans le procédé OSA serait due au fait qu'en condition anaérobie (potentiel redox < -250 mV) et en l'absence de substrat exogène, les microorganismes utilisent leurs réserves d'ATP. Lors du retour en conditions aérobies, les cellules vont reconstituer rapidement leurs réserves d'ATP, ce qui va induire le découplage des métabolismes (Chudoba *et al.*, 1992). Cependant, d'après Chen *et al.* (2003), ce serait plutôt la décomposition de la boue (sludge decay) en condition anaérobie et en l'absence de substrat exogène qui serait à l'origine de la réduction de production de boues observée.

Cette technologie est intéressante dans la mesure où elle ne nécessite que la construction d'un bassin supplémentaire. La production de boues peut être réduite de l'ordre de 40 à 50% (Chudoba *et al.*, 1992). Cependant, la construction de ce bassin supplémentaire (avec un temps de séjour élevé et donc un volume important) limite la possibilité de son implantation sur une installation existante ou dans les zones à forte pression foncière. De plus, la mauvaise connaissance des mécanismes impliqués ainsi que le recul limité sur l'application de ce procédé, rendent, en l'état actuel, toute tentative d'application industrielle très hasardeuse.

### II.1.2. Maintenance cellulaire

Les micro-organismes utilisent une partie de leur énergie pour leurs fonctions vitales, phénomène appelé métabolisme de maintenance (Liu et Tay, 2001 ; Pirt, 1965). Il est généralement admis que ce dernier comprend le renouvellement de matériel cellulaire, le transport actif des divers composés, la mobilité, etc. La consommation de substrat liée à la maintenance n'entraîne donc pas la synthèse de biomasse supplémentaire. La production de boues doit être inversement proportionnelle au métabolisme de maintenance (Chang *et al.*, 1993 ; Liu et Tay, 2000). D'autre part, les besoins énergétiques liés à la maintenance peuvent être satisfaits par le métabolisme endogène : une partie des composants cellulaires est oxydée pour produire l'énergie nécessaire. On qualifie également ce phénomène d'auto digestion de la biomasse. En augmentant la concentration de biomasse dans le réacteur (augmentation de l'âge de boue), il devient théoriquement possible d'atteindre une situation où l'énergie fournie par le substrat est égale à l'énergie nécessaire à la maintenance (Pérez-Elvira *et al.*, 2006). Ainsi, ce phénomène permet une minimisation de la production de boues par le contrôle de l'âge des boues (Liu et Tay, 2001).

Afin d'augmenter l'âge de boue jusqu'à obtenir une réduction de la production de boues importante, il est envisageable d'utiliser des procédés à aération prolongée. Cependant, ces procédés sont gourmands en espace et en énergie, et donc réservés pour des stations de faible capacité. Pour concentrer suffisamment la biomasse dans un réacteur plus compact, le seul moyen est de parvenir à retenir suffisamment de boues par unité de volume. A cette fin, le réacteur à membrane (MBR) est particulièrement adapté dans la mesure où l'âge de boue et le temps de séjour hydraulique y sont totalement indépendants, ce qui permet d'obtenir des concentrations élevées en biomasse de l'ordre de 10-15 g/L et donc une charge massique très faible (Pérez-Elvira *et al.*, 2006). En dépit des nombreux avantages offerts par cette technologie déjà commercialisée (performances épuratoires accrues, compacité, production de boues réduite, flexibilité), la mauvaise qualité de la boue produite (flocs petits et mal formés, viscosité et SVI importants) entraîne d'importants problèmes liés à la déshydratation des boues produites. De plus, des problèmes de transfert d'oxygène et de colmatage des membranes peuvent entraîner une augmentation des coûts d'exploitation (Wei *et al.*, 2003).

### II.1.3. Prédation

Un procédé de traitement peut être considéré comme un écosystème artificiel. Il est donc envisageable, pour réduire la production de boues, d'exploiter des organismes supérieurs comme les protozoaires et les métazoaires comme prédateurs des bactéries. Ainsi, durant le transfert d'énergie entre les différents niveaux trophiques, des pertes d'énergie ont lieu. Cette énergie ne sert donc pas à la production globale de biomasse (Wei *et al.*, 2003). Différentes technologies sont à l'étude afin de maximiser ces phénomènes de prédation :

- Systèmes bi-étagés : le 1<sup>er</sup> étage est exploité à la façon d'un chemostat sans rétention de la biomasse et à un temps de séjour court pour favoriser une croissance dispersée des microorganismes. Cette biomasse dispersée sera facilement consommable par les prédateurs dont la croissance est favorisée dans le second étage exploité à un temps de séjour plus élevé (Wei *et al.*, 2009).
- Utilisation de vers (oligochètes) : plusieurs études ont été menées afin d'utiliser le potentiel d'oligochètes afin de réduire la production de boues dans le bassin d'aération. Ainsi, Liang *et al.* (2006) ont obtenu une réduction de 39-60% en utilisant le ver *Aelosoma Hemprichi*.
- Le procédé MyCET, développé et commercialisé par la société SAUR, consiste en la dégradation aérobie par un consortium mycélien des boues épaissies. Ce procédé permet une

réduction de la production de boues de l'ordre de 30% et est déjà mis en place à l'échelle industrielle notamment sur la station d'épuration de Brive La Gaillarde (19) (Adrian, 2008 ; Maurize, 2005).

Ces procédés sont ainsi intéressants dans la mesure où, en amplifiant le niveau trophique supérieur aux bactéries (protozoaires et métazoaires) dans les boues, ils correspondent à une optimisation, une adaptation de « l'écosystème boues activées » dans le but de générer au final moins de biomasse. Cependant, ces procédés, dont le degré de recherche et développement est souvent faible (sauf dans le cas de MyCET), présentent des difficultés liées à leur coût élevé (pour les systèmes bi-étagés notamment) et aux difficultés à maîtriser la croissance des vers.

#### *II.1.4. Traitement de désintégration*

Il s'agit de procédés physiques et/ou chimiques et/ou biologiques dont la finalité est la lyse de la matière organique contenue dans les boues (cellules et autres constituants des floes). Les produits de cette lyse sont alors utilisés comme substrat par la biomasse lors d'une phase ultérieure de biodégradation (recyclage dans le bassin d'aération, digestion aérobie ou anaérobie...). Une fraction de ce substrat est alors convertie en produits du métabolisme aérobie ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) ou anaérobie ( $\text{CH}_4, \text{CO}_2$ ), conduisant au final à une diminution globale de la production de biomasse au cours du procédé. La croissance bactérienne due à ce substrat issu de la lyse ne peut pas être distinguée de la croissance provenant du substrat carboné présent à la base dans l'effluent à traiter : on parle alors de croissance cryptique (Mason *et al.*, 1986 ; Wei *et al.*, 2003). Il y a donc deux phases dans la lyse-croissance cryptique : la lyse et la biodégradation. La phase limitante est la lyse et une optimisation de celle-ci mène à une réduction de la production de boues. Pour cela, de nombreuses méthodes de désintégration ont été développées : traitements thermiques, traitements chimiques (acides, bases), ultrasons, hydrolyse enzymatique, oxydation (eau oxygénée, ozone). Dans la mesure où les travaux de cette thèse visent à mieux comprendre les interactions boues/éléments métalliques suite à trois types de traitements de désintégration (ultrasons, ozonation et traitement thermique), la partie suivante s'attachera à décrire plus précisément les effets générés par ces traitements de désintégration.

## **II.2. Les traitements de désintégration**

### *II.2.1. Principes généraux*

Il s'agit de transformer la matière organique particulaire contenue dans les boues (dont une fraction inerte) en matière organique soluble facilement assimilable par les microorganismes. Cette conversion peut être due à une réduction de la taille des particules (augmentation de la surface de contact) et/ou à une lyse cellulaire des bactéries. Cette dernière peut être à l'origine d'une amplification du phénomène de croissance cryptique. Ainsi, l'augmentation de la fraction biodégradable des boues ainsi que le phénomène de croissance cryptique sont supposés optimiser la minéralisation globale de la pollution organique entrant dans la station (Chauzy *et al.*, 2002).

Les traitements de désintégration peuvent être situés à plusieurs emplacements sur les chaînes de traitements. On distingue les procédés se situant sur la ligne « eau » des procédés se situant sur la ligne « boues » (Pérez-Elvira *et al.*, 2006). La Figure 8 présente ces différents emplacements. Ainsi, il est possible de réduire la production de boues directement pendant le traitement de l'eau usée : la désintégration est appliquée sur les boues d'aération où de recirculation. Sur la ligne « boues », il s'agit essentiellement d'optimiser la digestion anaérobie des boues par une étape de désintégration préliminaire.

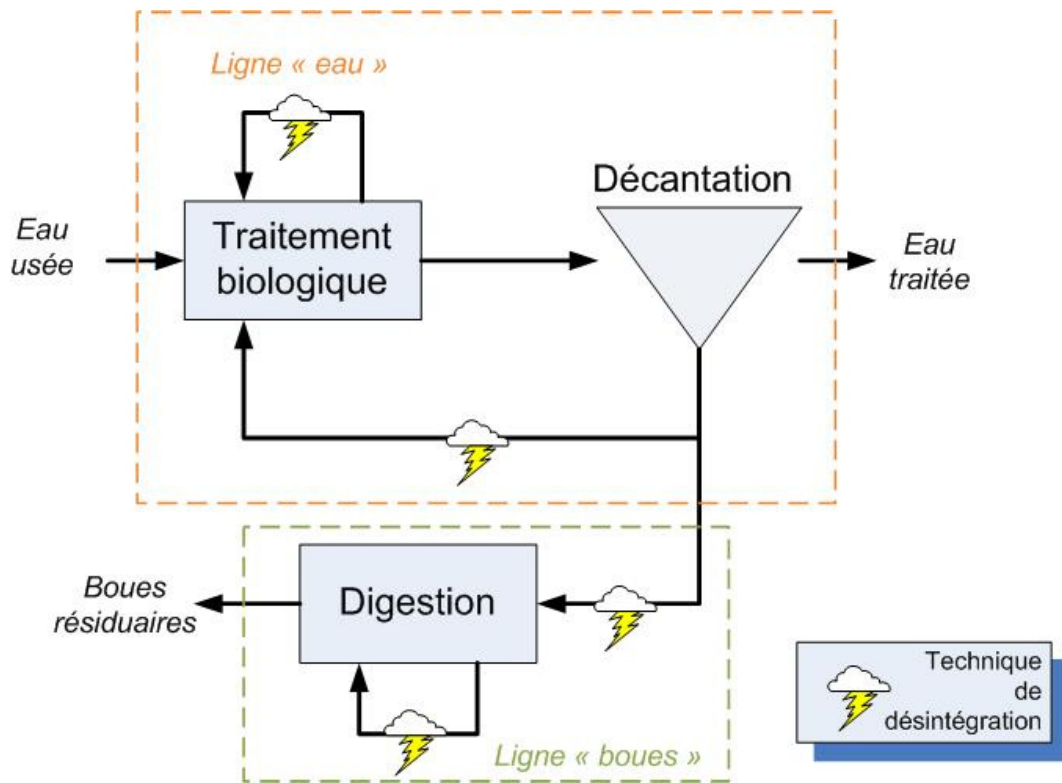


Figure 8 - Différents emplacements possibles d'un traitement de désintégration pour réduire la production de boues (d'après Ødegaard, 2004)

Les traitements de désintégration peuvent être de nature variée. Quatre grandes familles de procédés se distinguent : les traitements biologiques, mécaniques, physiques et chimiques (Tableau 8).

Tableau 8 - Traitements de désintégration utilisables pour la réduction de la production de boues (d'après Ødegaard, 2004)

Biologique	Mécanique	Physique	Chimique
Lyse enzymatique (Degrémont Biolysis E)	Broyeur à billes (Lehne <i>et al.</i> , 2001) Homogénéiseur à haute pression (Camacho <i>et al.</i> , 2002) Ultrasons	Congélation Choc osmotique Traitement thermique Microondes (Eskicioglu <i>et al.</i> , 2007) Champs électriques pulsés (Koners <i>et al.</i> , 2006)	Hydrolyse acide ou basique (Lin <i>et al.</i> , 1997) Oxydation au peroxyde d'hydrogène ou au réactif de Fenton (Erden Kaynak et Filibelt, 2008) Oxydation à l'ozone

La suite de ce chapitre traitera des effets des traitements par ultrasons, de l'ozone et de la température, objets de cette étude, sur la physico-chimie des boues : mécanismes, solubilisation des différents composés, structure de la boue, etc.

### II.2.2. Sonication

Les ultrasons sont utilisés depuis de nombreuses années dans les domaines de la biologie et de la biochimie à des fins d'homogénéisation et de lyse cellulaire : les ultrasons génèrent dans certaines conditions la rupture des parois et de la membrane des cellules dont le contenu ainsi relargué peut être étudié (Mason et Lorimer, 2002). Les ultrasons sont également utilisés pour la décontamination biologique ou chimique des eaux (Mason et Lorimer, 2002). L'utilisation des ultrasons, en inactivant les cellules et en entraînant la rupture et la dispersion des agrégats bactériens présents

dans une eau, permet d'accroître les effets d'une décontamination chimique (au chlore par exemple) (Mason et Lorimer, 2002 ; Mason, 2007). Depuis les années 90, les ultrasons ont été utilisés pour induire la dégradation de polluants par les processus sonochimiques, c'est-à-dire l'ensemble des réactions radicalaires induites par les ultrasons : la dégradation de composés aliphatiques ou aromatiques tels le chlorobenzène a été étudiée (Petrier *et al.*, 1998).

Ainsi, les ultrasons ont été utilisés dès les années 70 comme méthode de désagrégation pour l'étude des bactéries présentes dans les boues activées (Banks et Walker, 1977). Les effets des ultrasons sur les boues ont ensuite été étudiés afin d'en améliorer les propriétés de déshydratation (Bien, 1988 ; Hall, 1982 ; King et Forster, 1990). L'effet positif des ultrasons sur l'activité biologique des bactéries de la boue activée a ensuite été démontré (Tkachuk *et al.*, 1989 ; Turai *et al.*, 1980). C'est donc logiquement que les ultrasons sont étudiés comme moyen de réduire la production de boues, la première étude concernant l'amélioration de la digestion anaérobie des boues suite à un prétraitement par ultrasons datant de 1997 (Tiehm *et al.*, 1997).

Paradoxalement, il existe très peu d'exemples d'applications industrielles de cette technologie en tant que PRPB dans la littérature. En France, le projet européen Life Environnement SOUND SLUDGE (Boisson *et al.*, 2008) a permis l'implantation de la technologie des ultrasons sur une station d'une capacité de 6300 équivalent habitants à Saint Sylvain d'Anjou : une partie des boues de recirculation est traitée à l'aide de 3 sonotrodes de 2 kW chacune. Les résultats obtenus montrent une réduction de la production de boues d'environ 27,5% sans impact négatif sur la qualité de l'eau, excepté pour le phosphore. Un procédé pilote avait également été installé sur la station d'épuration de Gdansk (Pologne) par la société SAUR.

En tant que PRPB, la sonication présente un certain nombre d'avantages et de limites présentés dans le Tableau 9 (Khanal *et al.*, 2007 ; Pérez-Elvira *et al.*, 2006) :

**Tableau 9 - Principaux avantages et inconvénients de l'utilisation des ultrasons pour réduire la production de boues**

Avantages	Inconvénients
Compacité et possibilité d'intégration sur des procédés existants	Erosion des sonotrodes nécessitant leur remplacement régulier
Production d'une source de carbone in-situ pour la dénitrification	Bilan énergétique négatif en raison de la consommation d'énergie élevée de l'équipement
Automatisation complète possible	
Contrôle de la croissance des filamenteuses et du moussage dans le digesteur	
Pas de génération d'odeurs	
Facilité d'implantation sur une STEP	
Meilleures propriétés de déshydratation de la boue finale (après digestion)	

### II.2.2.1. Principe

Les ultrasons sont des ondes sonores d'une fréquence supérieure au domaine d'audition normal de l'être humain (>20 kHz). Quand ces ondes se propagent dans un milieu tel qu'une boue activée, elles entraînent la compression et la décompression successives de celui-ci. A partir d'une certaine intensité, des bulles de gaz se créent dans les zones de dépression. Ces bulles croissent avant

d'imploser violemment en quelques microsecondes. Ce phénomène est appelé cavitation acoustique. Cette violente implosion produit de très importantes forces de cisaillement dans le liquide autour de la bulle. La température et la pression à l'intérieur des bulles de cavitation augmentent jusqu'à des valeurs autour de 5000°K et de plusieurs centaines de bars alors que le milieu est maintenu dans des conditions « normales » (Dewil *et al.*, 2006a). Ces conditions extrêmes peuvent amener la destruction thermique de composés présents dans les bulles de cavitation et la génération de radicaux hydroxyles très réactifs (Mason, 1991 ; Young, 1989). Par ce moyen, les réactions chimiques peuvent dégrader des polluants volatils par des mécanismes de pyrolyse à l'intérieur des bulles et par réactions radicalaires dans le liquide. Il a été montré que les macromolécules de masse molaire d'environ 40000 g/mol sont cassées par les forces de cisaillement dues à la cavitation. Les gaz dissous et autres impuretés peuvent également agir comme noyaux pour les bulles de cavitation (Ek, 2005 ; Hueter et Bolt, 1962).

#### II.2.2.2. Propriétés physico-chimiques des boues soniquées

Le Tableau 10 présente les principaux résultats d'application des ultrasons sur les boues référencés dans la littérature. Il souligne la difficile comparaison des différentes études à cause de la grande variabilité des différents paramètres appliqués (types de boues, énergies, taux de solubilisation et de désintégration).

##### II.2.2.2.1. Solubilisation de la matière

Les ultrasons, particulièrement à basse fréquence et forte intensité, provoquent la désintégration des floccs (Zhang *et al.*, 2007a). Lorsque la boue est désintégrée, les substances contenues dans les PEC et éventuellement dans les cellules sont relarguées dans la phase soluble. Pour une puissance de 0,768 W/mL pendant 30 minutes (énergie spécifique de 44 700 kJ/kg MS), une augmentation de la concentration en polysaccharides de 300 mg/L, des protéines de 3000 mg/L et des acides nucléiques de 500 mg/L a été observée dans le surnageant de boues épaissies (3% MS) par Wang *et al.*, (2006a). Pour une énergie fournie supérieure à 100 kJ/L (entre 10 000 et 35 700 kJ/kg MS selon la concentration de la boue), la quantité de protéines reste constante et peut même décroître dans certains cas (Gonze *et al.*, 2003). Cette diminution peut être expliquée par une altération des protéines solubilisées lors d'une longue sonication. Ce phénomène est plus marqué sur des boues plus concentrées (Gonze *et al.*, 2003). Ainsi, les composants majoritairement relargués sont les protéines (Gonze *et al.*, 2003 ; Wang *et al.*, 2006a ; Zhang *et al.*, 2007a).

Le relargage de matière organique en phase soluble entraîne une augmentation de la DCO soluble et le degré de désintégration<sup>2</sup> augmente avec l'énergie spécifique (Rai *et al.*, 2004 ; Zhang *et al.*, 2007a). Ainsi, pour une densité ultrasonique de 0,768 W/mL et un temps de 10 minutes (énergie spécifique de 14 900 kJ/kg MS), la DCO soluble augmente de 52 à 8912 mg O<sub>2</sub>/L (Wang *et al.*, 2006a). Le rapport de la DCO soluble sur la DCO totale augmente de 4 à 32% lorsque l'énergie spécifique passe de 0 à 10000 kJ/kg MS (Bougrier *et al.*, 2005). Pour une énergie inférieure à 1000 kJ/kg MS, la solubilisation est faible (8%) : l'énergie est utilisée pour briser les floccs et non pour lyser les cellules (Bougrier *et al.*, 2005).

En induisant la rupture des liaisons cationiques existantes entre les biopolymères des PEC, les ultrasons entraînent le relargage d'ions Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> en phase soluble (Wang *et al.*, 2006a). Celui-ci est rapide durant les 5 premières minutes de sonication (faibles énergies). Lorsque le temps de sonication augmente, leur concentration atteint alors un palier puis diminue : cela serait dû à une

---

<sup>2</sup> Le degré de désintégration de la DCO est un paramètre permettant de comparer la DCO solubilisée par un traitement donné avec le taux de solubilisation maximal atteignable pour une boue donnée suite à un traitement à la soude (Gonze *et al.*, 2003; Lehne *et al.*, 2001; Tiehm *et al.*, 1997).



réadsorption de ces cations sur les particules devenues plus petites suite à la désintégration et présentant une charge négative.

**Tableau 10 - Résultats obtenus pour la sonication de boues**

Référence	Type de boues	Conditions	Résultats
Tiehm <i>et al.</i> , 2001	Boue activée 85000EH 35% domestique 65% industrielle Age des boues : 16 jours	F = 41 kHz T = 150 min	- DDCO : 23,7% - Réduction de la taille des floccs - Augmentation de la turbidité de la phase soluble - OUR diminue de 77% - Augmentation de biogaz
Wang <i>et al.</i> , 2005	Boue activée (pilote SBR) 3 cycles/jour âge des boues : 13,3 jours	F = 20 kHz I : 230 W/cm <sup>2</sup> boue à 0,5%	- DDCO : 45%
Zhang <i>et al.</i> , 2007a	Boue mixte à 1% procédé anaérobie- anoxique-aérobie	F = 25 kHz 0,5W/mL 30 min	- Augmentation de la DCO soluble de 690% - Augmentation des protéines en solution de 560% - Augmentation des acides nucléiques en solution de 1640% - Viabilité de la boue diminuée de 95,5%
Kim <i>et al.</i> , 2003	Boue secondaire 38 g MS/L	F = 42 kHz 120 min	- Solubilisation de la DCO de 18,4% - Diminution de la taille des particules
Dewil <i>et al.</i> , 2006b	Boue industrielles (IAA) 8 g MS/L	1000W – 2,3L ES : 30000kJ/kg MS	- 30% d'augmentation de la DCO soluble - Augmentation du temps de succion capillaire - Diminution de la siccité du gâteau de filtration
Sears <i>et al.</i> , 2005	Boue urbaine Age des boues 15 jours	205 kHz 1000 W/L 5 minutes	- Relargage de polysaccharides et protéines en solution (7 à 44 mg/g MVS et 10 à 210 mg/g MVS) - Diminution de l'activité (OUR) - Relargage de biomasse active dans le surnageant (sOUR supérieur)
Gonze <i>et al.</i> , 2003	Boue d'aération 1,2-3,2 g MS/L	20 kHz 260W 2L 20 minutes	- Diminution de la taille des floccs de 33,9 à 20,6 µm (d50) - Degré de désintégration 9-20% (300-600mg O <sub>2</sub> /L) - Augmentation des protéines solubles de 0,27 à 0,93 g/kg boue - Augmentation de la vitesse de décantation (Zone Settling Velocity) de 0,5 à 2,4 m/h - SVI passe de 218 à 125 mL/g - Résistance spécifique du gâteau passe de 6,4.10 <sup>12</sup> à 2,6.10 <sup>15</sup> m/kg
Rai <i>et al.</i> , 2004	Boue activée municipale 4,8 g/kg	40000 kJ/kg	- Degré d'inactivation (OUR) de 38% - DDCO de 12% - Réduction de la croissance (Yh) de 25,4%

Référence	Type de boues	Conditions	Résultats
Bougrier <i>et al.</i> , 2005	Boue épaissie 18,5 g MS/L 81% MV	225W 20 kHz 15000 kJ/kg MS	- 32% de solubilisation de la DCO
			- 32% de solubilisation de la matière
			- 40% de solubilisation de l'azote organique
			- Production de biogaz 1,4 fois supérieure
Salsabil <i>et al.</i> , 2009	Boue activée concentrée 17,8 g/L MS	60W 20 kHz 50 mL de boues Energie spécifique de 108 00 kg/kg MS	- Solubilisation de 10% de la DCO
			- Degré de désintégration de 47% de la DCO
			- Solubilisation de 19,6% de l'azote total
			- Solubilisation de 12% du phosphore total
			- Augmentation de la production de biogaz de 83%

Les ultrasons provoquent une solubilisation non seulement de la matière organique mais également de la matière minérale (Bougrier *et al.*, 2005). Cependant, la solubilisation de la matière minérale est très limitée : 3% contre 29% de la matière organique à 15 000 kJ/kg MS. Il est également montré que les ultrasons ne provoquent pas de phénomène de minéralisation de la matière dans la mesure où le ratio matière minérale totale / matière organique totale reste constant (Bougrier *et al.*, 2005).

Concernant l'origine de la matière solubilisée lors de la sonication, les résultats de la littérature montrent qu'une lyse cellulaire n'a lieu qu'à partir d'une énergie suffisante : Foladori *et al.* (2007) mettent en évidence par analyse de cytométrie en flux cette lyse à partir d'une énergie égale à 120 kJ/L mais les boues activées utilisées dans leur étude ont été fortement diluées (500 fois pour obtenir une concentration finale en MES comprise entre 6 et 8,8 mg/L) et les énergies spécifiques mises en jeu sont alors très élevées (48,6 millions de kJ/kg MS en moyenne). Prorot (2008) a également utilisé la cytométrie en flux et détecté sur des boues activées non diluées (3,4 g/L MS), une lyse cellulaire à partir d'une énergie spécifique de 70 000 kJ/kg MS. Il s'avère dans les deux études que les ultrasons entraînent en premier lieu une désagrégation des floccs puis une lyse des cellules. Cependant, l'aggrégation des microorganismes sous forme de floccs dans les boues activées puis leur désintégration sous l'effet des ondes ultrasoniques rendent difficile une numération précise des cellules présentes dans l'échantillon par les techniques cytométriques utilisées.

#### II.2.2.2.2. Taille des floccs

Les ultrasons entraînent une réduction de la taille des floccs (Bougrier *et al.*, 2005 ; Gonze *et al.*, 2003). La distribution granulométrique est plus hétérogène pour une boue soniquée et le volume occupé par les petites particules augmente avec l'énergie spécifique : pour une énergie de 14550 kJ/kg MS, les particules de 1µm occupent 1,5% du volume total contre 0,1% dans la boue non traitée et le diamètre médian passe de 18,5 µm à 3,7 µm (Bougrier *et al.*, 2005). Ce phénomène avait déjà été observé par Gonze *et al.* (2003). Selon Gonze *et al.* (2003) et Chu *et al.* (2001), il s'avère que les macrofloccs (diamètre supérieur à 100 µm) sont facilement désintégrés dès les premières étapes de la sonication.

Le matériel (acides nucléiques, protéines...) relargué durant la désintégration est un très bon flocculant (Forster *et al.*, 1985 ; Vallom et McLoughlin, 1984). Grâce à la présence de charges positives, ces composés peuvent lier les sites anioniques des bactéries et les polysaccharides entraînant ainsi une refloculation progressive des boues suite à la sonication et le diamètre moyen des particules peut augmenter de nouveau après une période de repos de la boue suite au traitement (Gonze *et al.*, 2003).

### II.2.2.2.3. Déshydratation des boues traitées

Les ultrasons modifient significativement les caractéristiques des flocs (taille, surface spécifique, géométrie, porosité, charge...) et peuvent donc modifier les caractéristiques de décantation et filtration (Gonze *et al.*, 2003). Selon les conditions, la déshydratation peut être soit améliorée, soit détériorée. En effet, des phénomènes antagonistes sont mis en jeu : relargage de l'eau interstitielle et liée aux PEC (Wang *et al.*, 2006b), réduction de la taille des particules entraînant un colmatage du gâteau lors de la filtration (Dewil *et al.*, 2006a, cf. II.2.2.2.2)

### II.2.2.3. Paramètres influençant la solubilisation

De nombreux paramètres influent sur le traitement des boues par ultrasons. Les principaux sont la puissance des ultrasons, le temps de contact, la concentration en matières sèches des boues et le volume traité. Onyeche *et al.* (2002) ont résumé l'influence de ces paramètres dans une équation liant ces paramètres et l'énergie mise en jeu lors du traitement. Ce paramètre global est appelé énergie spécifique (équation 1) :

$$E_s = \frac{Pt}{TSV} \quad \text{Équation 1}$$

Où  $E_s$  est l'énergie spécifique (kJ/kg MS) ; P est la puissance (kW) ; t est la durée du traitement (s) ; TS est la matière sèche ( $\text{kg/m}^3$ ) et V le volume d'échantillon ( $\text{m}^3$ ).

Ce paramètre permet ainsi de comparer les résultats obtenus dans différentes études avec des appareillages et des boues de concentrations différentes.

Cependant, ce paramètre global n'est pas suffisant pour décrire les phénomènes mis en jeu. Par exemple, à énergie spécifique équivalente, la concentration en matières sèches des boues peut engendrer des différences au niveau de la solubilisation : une plus grande augmentation de la DCO soluble est généralement observée pour une même énergie spécifique lorsque la concentration en matière sèche des boues étudiées augmente (Dewil *et al.*, 2006a ; Onyeche *et al.*, 2002 ; Tiehm *et al.*, 2001). Ce phénomène est expliqué par le fait que la présence de plus de matière sèche entraîne la présence de plus de noyaux favorisant la cavitation et une plus forte probabilité de contact entre les particules et les bulles de cavitation (Gonze *et al.*, 2003). Cependant, au dessus d'une valeur limite de concentration, l'augmentation de la solubilisation de la DCO avec la concentration en matières sèches devient moins importante : une viscosité trop importante réduit la cavitation car les ultrasons sont dispersés par les particules de la boue et absorbés par le fluide pour générer de la chaleur au lieu de créer les bulles nécessaires pour la cavitation (Dewil *et al.*, 2006a).

La fréquence des ultrasons est également un paramètre important à prendre en compte. La désintégration est plus efficace aux basses fréquences : ainsi, le degré de désintégration est de 80% à 41 kHz alors qu'il n'est que de 11% pour une fréquence de 616 kHz dans l'étude menée par Tiehm *et al.* (2001). En fait, le degré de désintégration de la boue augmente proportionnellement avec le rayon des bulles de cavitation, lui même inversement proportionnel à la fréquence des ultrasons. Les forces hydromécaniques sont donc plus efficaces à des fréquences inférieures à 100 kHz (Bougrier *et al.*, 2006 ; Tiehm *et al.*, 2001 ; Zhang *et al.*, 2007a). Au contraire, les processus sono chimiques (réactions radicalaires) sont plus importants à des fréquences comprises entre 200 et 1000 kHz (Mark *et al.*, 1998).

#### II.2.2.4. Performances de réduction de la production de boues

##### II.2.2.4.1. File boue : en amont de la digestion anaérobie

L'utilisation des ultrasons pour le prétraitement des boues avant la digestion anaérobie montre que le relargage de DCO disponible et biodégradable intrinséquement augmente la production de biogaz au cours de la digestion (Bougrier *et al.*, 2005 ; Neis, 2000 ; Zhang *et al.*, 2007a) et réduit le temps de digestion (de 20 à 8 jours) (Zhang *et al.*, 2007a). La diminution de la taille des floes lors de la sonication favorise également l'étape l'hydrolyse biologique, étape limitante de la digestion anaérobie (Neis, 2000) : les AGV sont directement formés lors de l'acidogénèse et ensuite transformés en méthane lors de la méthanogénèse (Quarmby *et al.*, 1999). De nombreuses études mettent en évidence l'amélioration de la digestion anaérobie des boues résiduaires suite à un prétraitement aux ultrasons (Braguglia *et al.*, 2008 ; Grönroos *et al.*, 2005 ; Salsabil *et al.*, 2009 ; Tiehm *et al.*, 1997 ; Tiehm *et al.*, 2001).

L'amélioration des performances de la digestion anaérobie suite à un prétraitement aux ultrasons serait essentiellement due au phénomène de solubilisation de la matière et non à une réelle augmentation de la biodégradabilité : la ratio de biogaz produit (après 50 jours de digestion) par rapport à la DCO soluble demeure constant lors de la digestion de boues prétraitées jusqu'à une énergie spécifique de 108 000 kJ/kg MS (Salsabil *et al.*, 2009).

##### II.2.2.4.2. File eau

Lors de leur application sur la ligne eau, les ultrasons permettent une réduction très importante de la production de boues. Cette réduction est non seulement due au phénomène de croissance cryptique mais également à une auto-oxydation améliorée des boues suite à la réduction de la taille des particules (meilleur contact entre l'oxygène et les boues) (Cao *et al.*, 2006). Ainsi, Yoon *et al.* (2004) ont observé une production nulle de boues lors de la mise en place de la sonication sur un bioréacteur à membrane : les boues du bassin d'aération sont soniquées en batch (1 L/j sur un volume total de bassin de 8,5L, 600W, 20 kHz) et réinjectées. Cao *et al.* (2006) et Zhang *et al.* (2009a) obtiennent respectivement 44% (0,25 W/mL pendant 10 minutes) et 32 à 64% de réduction de la production de boues en sonicant les boues du bassin d'aération.

Cependant, la mise en place de la sonication entraîne une dégradation de la qualité de l'effluent traité en terme de DCO : cette dégradation est due à la charge organique additionnelle due à la recirculation de la boue désintégrée (Yoon *et al.*, 2004). La couleur de la boue change du brun au brun très foncé et un moussage est observé en surface. La raison du changement de coloration est inconnue mais le problème de moussage est dû à l'à-coup de charge organique et aux polymères protoplasmiques des cellules désintégrées. Les concentrations en nitrates et phosphore en sortie du réacteur étudié par Cao *et al.* (2006) sont également plus élevées suite à la sonication. Cependant, le traitement employé dans cette étude ne comprenait pas d'étape de dénitrification ou de déphosphatation à proprement parler.

La présence de la sonication est également susceptible d'entraîner une accumulation de matières minérales dans les boues activées (Cao *et al.*, 2006). Cette accumulation n'a pas été observée par Yoon *et al.* (2004) dans la mesure où le réacteur utilisé dans leur étude était alimenté en eau usée synthétique.

II.2.2.4.3. Evaluation économique et énergétique sur la file eau

La décision d'appliquer un système de désintégration des boues par ultrasons doit prendre en compte les investissements nécessaires (génie civil, achat du matériel), les coûts d'exploitation (main d'œuvre, maintenance, énergie) ainsi que les coûts de traitement et d'élimination par la voie conventionnelle. Mais peu de données précises dans la littérature permettent d'établir les bilans économique et énergétique des procédés par ultrasons. L'étude menée dans le cadre du projet européen Life Environnement SOUND SLUDGE (Boisson *et al.*, 2008) conclut à une non rentabilité de la mise en œuvre des ultrasons sur la petite station de 6300 EH (sans digestion) étudiée. L'usage des ultrasons sur des stations plus grandes (100000 EH et plus) produisant des boues fortement concentrées pourrait cependant résulter en une économie d'argent.

Dans l'étude comparative menée par European Water Research, 2007, on considère que les boues sont épaissies (60 g/L) par centrifugation avant d'être soniquées et réinjectées dans la bassin d'aération. Les coûts d'investissements et d'exploitation ont été calculés en prenant en compte :

- La réduction de la production de boues obtenue lors d'études pilotes,
- Le dimensionnement des installations sur une station d'épuration,
- Les coûts liés à l'installation d'équipements supplémentaires (générateurs d'ultrasons, réacteurs, unités d'épaississement, unité de chauffage...),
- Les coûts d'exploitation supplémentaires (énergie, oxygénation, main d'œuvre, maintenance).

Le coût de la tonne de boue non produite peut ainsi être calculé et comparé avec les coûts de gestion par les voies conventionnelles en fonction de la configuration et de la taille de la station considérées (Tableau 11).

**Tableau 11 - Bilan économique et énergétique de l'usage des ultrasons (d'après European Water Research, 2007)**

		Taille de la station (EH)		
		10000	50000	250000
<i>Station sans décantation primaire</i>	Réduction de la production de boue attendue (% MES)		41	
	Investissements spécifiques (€/t de MES non produite/an)	13081	7067	5865
	Coûts opérationnels directs de la boue non produite (€/t)	842	629	543
	Besoins énergétiques spécifiques (kJ/kg MES non produite)	20212	20212	20212
<i>Station avec décantation primaire</i>	Réduction de la production de boue attendue (% MES)		68	
	Investissements spécifiques (€/t de MES non produite/an)	14132	5723	4041
	Coûts opérationnels directs de la boue non produite (€/t)	788	521	422
	Besoins énergétiques spécifiques (kJ/kg MES non produite)	15406	15406	15406

		Taille de la station (EH)		
		10000	50000	250000
<i>Station avec décantation primaire et digestion</i>	Réduction de la production de boue attendue (% MES)		31	
	Investissements spécifiques (€/t de MES non produite/an)	18391	7448	5259
	Coûts opérationnels directs de la boue non produite (€/t)	1026	678	550
	Besoins énergétiques spécifiques (kJ/kg MES non produite)	20048	20048	20048

Il est clair que l'intérêt de l'usage des ultrasons dépend de la configuration du procédé dans lequel ils s'intègrent ainsi que de la taille de la station considérée : plus l'usine est de grande taille, moins le coût de la boue non traitée est élevé. Ce coût reste assez élevé (422€/t non produite au minimum), ce qui limite l'implantation de tels systèmes à de larges unités où le contexte local rend la gestion des boues par les voies conventionnelles très coûteuse (cf. Tableau 1 p. 2) ou limitée en termes de nouvelles filières de valorisation.

#### II.2.2.5. Interactions boues / éléments métalliques suite au traitement

Les résultats publiés traitant du devenir des micropolluants métalliques lorsque la sonication est utilisée sont uniquement disponibles en termes quantitatifs. Ainsi, la sonication d'une boue résiduaire (50 g/L MS) à 28 kHz et 500W entraîne une diminution drastique des concentrations en espèces métalliques dans le gâteau de filtration (-93% pour le Cu, -86% pour le Pb...). Les métaux sont relargués dans l'eau (filtrat) au cours de la désintégration des floes (Kim *et al.*, 2004). Il semble que ce relargage puisse être suivi d'une réaccumulation dans des proportions significatives : le stockage de boues soniquées (3,8 g/L, 5 minutes, 20 kHz, 40 W, 400 mL) pendant 3 à 5 jours permet une amélioration importante de la capacité de la boue à fixer le cuivre (jusqu'à 40% d'augmentation) alors que cette capacité était très peu modifiée immédiatement après le traitement. Il semble que le relargage de matière organique lors de la sonication puis sa réassimilation par la boue lors du stockage soit à l'origine de ce phénomène (Commenges-Bernole et Marguerie, 2009).

Ces phénomènes affectent la rétention des métaux dans les boues : des différences significatives d'accumulation des métaux lourds dans les boues d'un réacteur SBR contrôle et d'un SBR avec sonication sont observées (Zhang *et al.*, 2009a). Cependant, les variations du flux de métal entrant avec l'eau usée réelle alimentant le pilote ainsi qu'un manque global de données sur le sujet ne permettent pas de conclure sur les phénomènes à l'origine de ces différences.

#### II.2.3. *Traitement thermique*

Le traitement thermique à hautes températures a été longtemps largement utilisé (années 40 à 70) et étudié (Anon., 1979 ; Brooks, 1970 ; Kalbskopf, 1972) pour conditionner les boues avant leur déshydratation en amont d'un filtre-pressé par exemple. Les températures utilisées étaient élevées (jusqu'à plus de 200°C). Mais les problèmes liés à ce traitement (coût, odeurs, génération de composés réfractaires dans le filtrat) et surtout l'apparition des polymères pour le conditionnement ont alors entraîné sa disparition quasi complète (Neyens et Baeyens, 2003). Dans le même temps, dès la fin des années 70, face aux problématiques de gestion des boues, l'idée d'améliorer la digestion anaérobie par l'application de ce traitement émerge et fait l'objet de quelques études (Haug *et al.*, 1978 ; Stuckey et McCarty, 1984).

Le traitement thermique est ainsi aujourd’hui devenu l’un des procédés les plus utilisés pour réduire la production de boues et fait l’objet d’une commercialisation par plusieurs firmes. Les procédés BioThélys (Veolia Water) et Cambi consistent en un chauffage des boues à des températures de l’ordre de 150-180°C sous pression pendant 30 à 60 minutes. Le procédé BioThélys peut être appliqué sur la ligne eau (épaississement des boues, traitement, puis réinjection dans le bassin) (Chauzy *et al.*, 2003) ou sur la ligne boues (traitement des boues purgées et digestion anaérobie du surnageant de centrifugation) (Chauzy *et al.*, 2004). Le procédé Cambi est implanté dans plusieurs stations d’épuration en Europe du Nord essentiellement et notamment sur la station de Bruxelles-Nord d’une capacité de 1 100 000 EH (Chauzy *et al.*, 2008). Il consiste en un chauffage des boues par injection directe de vapeur, ceci en amont d’une digestion anaérobie.

Ce traitement présente ainsi plusieurs avantages et inconvénients résumés dans le Tableau 12 (Pérez-Elvira *et al.*, 2006) :

**Tableau 12 - Principaux avantages et inconvénients de l'utilisation du traitement thermique pour réduire la production de boues**

Avantages	Inconvénients
Excellentes propriétés de déshydratation des boues traitées	Problèmes de corrosion (nécessité d’employer des matériaux haute-résistances) essentiellement dans les procédés à haute température et à forte pression
Hygiénisation des boues	Génération d’odeurs

### II.2.3.1. Principe

L’objectif du traitement thermique est d’aboutir à une désintégration des boues et à une lyse cellulaire par chauffage des boues dans une gamme de températures généralement comprise entre 60 et 180°C. Ce chauffage est réalisé au moyen d’échangeurs de chaleur où via l’injection de vapeur à la boue (Neyens et Baeyens, 2003). A l’instar des autres PRPB, il peut être positionné en plusieurs endroits sur la chaîne de traitement : en amont d’une digestion anaérobie ou sur la ligne eau (au niveau de la recirculation du bassin d’aération par exemple). On distingue les procédés à « basses températures » (< 100°C) qui peuvent être appliqués à la pression atmosphérique des procédés « hautes températures » (jusqu’à 250°C) qui nécessitent un réacteur sous pression (Ødegaard, 2004).

### II.2.3.2. Propriétés physico-chimiques des boues traitées thermiquement

Le Tableau 13 présente un certain nombre de résultats présents dans la littérature. Les hautes températures sont les plus étudiées dans le cadre d’une optimisation de la digestion anaérobie.

**Tableau 13 - Effets du traitement thermique sur les boues**

Référence bibliographique	Température	Temps	Observations et Résultats
Haug <i>et al.</i> , 1978	175°C	30mn	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubilisation de la DCO de 40 %</li> <li>- Augmentation de la biodégradabilité (abattement de la matière organique de 26% à 48%)</li> <li>- Augmentation de la production de méthane de 60%</li> </ul>

Référence bibliographique	Température	Temps	Observations et Résultats
Stuckey et McCarty, 1984	175°C	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>- augmentation de la biodégradabilité optimale à 175°C</li> <li>- augmentation de la production de biogaz de 27%</li> <li>- augmentation de la toxicité</li> </ul>
Li et Noike, 1992	170°C	1h	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Augmentation de l'abattement de la DCO de 30% à 60%</li> <li>- Augmentation d'abattement de la matière organique de 30% à 60%</li> <li>- Augmentation du volume de biogaz de 100% (composition non précisée)</li> </ul>
Bougrier, 2005	190°C 135°C	15mn 30mn	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Le traitement à 190°C est le plus efficace en termes d'élimination de DCO totale, lipides, carbonates et protéines ainsi que de production de méthane</li> </ul>
Valo <i>et al.</i> , 2004	170°C	60mn	<ul style="list-style-type: none"> <li>- augmentation de l'abattement en Matière organique de 59%</li> <li>- augmentation de la production de biogaz de 54%</li> <li>- solubilisation optimale à pH 10 par l'ajout de KOH</li> </ul>
Graja <i>et al.</i> , 2005	175°C	40mn	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Réduction du volume des boues de 65%</li> </ul>
Paul <i>et al.</i> , 2006a	65 - 95°C	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Accélération de la dégradation de la matière organique dégradable dans les boues</li> </ul>
Prerot <i>et al.</i> , 2008	80°C	5 à 60 min	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Diminution de l'intégrité membranaire des cellules</li> <li>- Diminution de l'activité membranaire</li> <li>- Corrélation entre lyse cellulaire et solubilisation</li> </ul>

#### II.2.3.2.1. Solubilisation et réactions de la matière

Le traitement thermique induit une lyse cellulaire dès les basses températures de traitement : Prerot *et al.* (2008) démontrent une perte d'intégrité membranaire des cellules présentes dans une boue activée à une température de 80°C. Ainsi, en plus du relargage de composés liés à la désorption et à la déstructuration du floc (Paul *et al.*, 2006a), le matériel intracellulaire est relargué dans la fraction soluble.

Le traitement thermique agit différemment sur les différents composés de la boue : la solubilisation relativement plus importante de la matière organique par rapport à la matière minérale conduit à des floccs de nature plus minérale (Bougrier *et al.*, 2008a). L'ordre de solubilisation des composés organiques est le suivant : sucres > protéines > lipides (Li et Noike, 1992). Cet ordre de solubilisation est modifié pour les plus hautes températures (130 à 170°C selon les échantillons testés) à partir desquelles les protéines sont les plus solubilisées (Bougrier *et al.*, 2008a).

Le traitement thermique engendre également une modification de la structure des molécules présentes dans la boue. Ces réactions sont mises en évidence par la production de composés



organiques réfractaires durant le traitement thermique (Eskicioglu *et al.*, 2006 ; Neyens et Baeyens, 2003 ; Stuckey et McCarty, 1984), notamment de la mélanoïdine (Dwyer *et al.*, 2008) qui donne une coloration brune au surnageant. Les mélanoïdines sont produites dans les dernières étapes de la réaction de Maillard (interactions entre protéines et polysaccharides). Ces dernières ainsi que celles de caramélisation (interactions entre polysaccharides), se déroulant à haute température, entraînent la diminution de la concentration en polysaccharides totaux observée par Bougrier *et al.* (2008a).

Ainsi, le traitement thermique conduit non seulement à un transfert de la matière organique en phase soluble mais également à des interactions chimiques entre les composés de la boue, entraînant une modification intrinsèque de la nature de ces composés et la formation éventuelle de composés réfractaires.

#### II.2.3.2.2. Taille et structure des floccs

A basse température, le traitement thermique entraîne la désorption de composés des PEC et une déstructuration partielle du flocc (Paul *et al.*, 2006a). Cette déstructuration a lieu dès les plus faibles élévations de température : une élévation de température de 30 à 45°C induit une défloculation et une moindre stabilité des floccs (Morgan-Sagastume et Allen, 2005). Les propriétés de surface ont une grande importance dans ce phénomène : ainsi, les floccs ayant subi une élévation à 45°C apparaissent plus électronégatifs et moins hydrophobes : les interactions électrostatiques et la plus grande affinité des floccs à rester en suspension dans l'eau promeuvent une structure plus lâche des floccs et diminuent la floculation. Ces variations de charge peuvent être dues à la réadsorption sur les floccs de PEC négativement chargés préalablement relargués dans la phase soluble. La réponse physiologique des microorganismes au stress engendré a également pu générer une charge négative à la surface des cellules (saturation des phospholipides de la membrane). Enfin, la défloculation provoque une augmentation de la surface spécifique des floccs, rendant les sites négatifs plus disponibles.

A basse température, Paul *et al.* (2006a) ne constatent pas d'évolutions significatives de la taille des floccs suite au traitement tandis que pour de plus hautes températures (170 et 190°C), Bougrier *et al.* (2006) constatent une augmentation du diamètre médian des floccs de 36,3 à près de 80 µm : les hautes températures entraînent une agglomération des floccs sans doute due à la création de liaisons chimiques.

#### II.2.3.2.3. Déshydratation des boues traitées

Comme déjà évoqué, le traitement thermique aux hautes températures a été longtemps utilisé (années 40 à 70) pour conditionner les boues avant leur déshydratation mécanique. Les températures utilisées étaient élevées (plus de 200°C). Cependant, les problèmes liés à ce traitement (coût, odeurs, génération de composés réfractaires dans le filtrat) ont entraîné sa disparition quasi complète (Neyens et Baeyens, 2003) avant que son intérêt en tant que PRPB soit reconnu.

La filtrabilité des boues est fonction de la température de traitement. Les plus faibles températures (jusqu'à 130°C) entraînent une augmentation du temps de succion capillaire (CST)<sup>3</sup> des boues traitées et donc une diminution de leur filtrabilité (Bougrier *et al.*, 2008a). Cette augmentation pourrait être due aux composés solubilisés et à l'augmentation du nombre de petites particules. A partir d'une température « seuil » de 150°C, le temps de succion capillaire diminue de manière

---

<sup>3</sup> Le temps de succion capillaire (en anglais, Capillary Suction Time, CST), est une mesure de la capacité de la boue à libérer son eau libre, et donc de sa déshydratabilité potentielle par voie mécanique. Il correspond au temps mis par le liquide pour parcourir une distance fixée dans un papier filtre lorsqu'un volume de boue est déposé dans un cylindre posé surplombant ce papier filtre.

drastique et devient inférieur à celui de la boue non traitée (amélioration de la filtrabilité) (Bougrier *et al.*, 2008a).

#### II.2.3.3. Paramètres influençant la solubilisation

La température de traitement est le paramètre le plus important à prendre en compte. En effet, le taux de solubilisation des boues ainsi que leur biodégradabilité augmente avec la température de traitement (Li et Noike, 1992). En revanche, le temps de contact des boues à la température désirée semble n'avoir qu'une influence limitée (Li et Noike, 1992).

Les caractéristiques des boues initiales ont une influence non négligeable sur les performances du traitement thermique, particulièrement lorsqu'il est implanté en amont de la digestion anaérobie. Le traitement thermique apporte ainsi une amélioration plus importante des performances de la digestion anaérobie pour les boues les moins biodégradables initialement (Bougrier *et al.*, 2008a). Il est également probable que les proportions relatives de protéines et de polysaccharides dans la boue impactent le taux de solubilisation global obtenu (Paul *et al.*, 2006a).

Enfin, un pH très élevé ou très bas peut améliorer les performances du traitement thermique : plusieurs études ont étudié la combinaison du traitement thermique avec l'ajout de bases (soude) soude ou d'acides (Penaud *et al.*, 1999 ; Rocher *et al.*, 2001 ; Valo *et al.*, 2004...)

#### II.2.3.4. Performances de réduction de la production de boues

##### II.2.3.4.1. File boue : en amont de la digestion anaérobie

En amont d'une digestion anaérobie, les hautes températures sont le plus souvent utilisées. Le prétraitement thermique permet de rendre la matière plus accessible aux microorganismes et ainsi d'améliorer les performances de la digestion anaérobie : l'abattement en matière organique augmente de 22% (Haug *et al.*, 1978) à 60% (Li et Noike, 1992 ; Valo *et al.*, 2004) pour des températures de l'ordre de 175°C et des temps de traitement variables tandis que les productions de biogaz sont accrues. Cependant, de trop hautes températures de traitement (> 175°C environ) peuvent entraîner une diminution des performances du digesteur par la formation de composés non biodégradables et/ou inhibiteurs comme les mélanoidines (Haug *et al.*, 1978 ; Stuckey et McCarty, 1984, cf. Partie 1 -II.2.3.2.1).

A basses températures (70°C), des temps de traitement très élevés (jusqu'à 72h) permettent d'augmenter l'activité de certaines bactéries hydrolytiques (Climent *et al.*, 2007 ; Nielsen *et al.*, 2004) et ainsi d'augmenter la production de biogaz (Climent *et al.*, 2007). Ainsi, le prétraitement à 70°C permet d'obtenir une solubilisation de la matière organique de près de 50% en 24h, suivie d'une génération d'acides gras volatils. La digestion anaérobie thermophile (55°C, temps de séjour de 10 jours) de boues prétraitées de cette manière permet d'accroître la production nette de biogaz jusqu'à 30-40%. La biodégradabilité de la boue est également améliorée dans la mesure où le rendement de production de biogaz (L biogaz/ MV) est 30% supérieur (Ferrer i Marti, 2008).

##### II.2.3.4.2. File eau

Les basses températures sont le plus souvent utilisées lors de l'intégration du traitement thermique sur la ligne eau. La production de boues peut alors être diminuée jusqu'à 50-60% par des traitements à 90°C pendant 3h (Canales *et al.*, 1994) où à 95°C pendant 40 minutes et sur 20% de la biomasse du bassin d'aération quotidiennement (Camacho *et al.*, 2005).

De manière similaire à la digestion anaérobie, cette réduction est essentiellement due à une meilleure accessibilité de la matière pour la dégradation par les microorganismes et non à une augmentation de la biodégradabilité intrinsèque de ces composés (Paul *et al.*, 2006a).

Le traitement thermique ne semble pas générer de dégradation de la qualité de l'eau de sortie (Camacho *et al.*, 2005).

#### II.2.3.4.3. Evaluation économique et énergétique sur la file eau

En considérant une réduction de la production de boues de 33% par un traitement à 95°C appliqué sur la boucle de recirculation d'une station de 250000 EH, il s'avère que ce traitement devient économiquement viable lorsque les coûts de traitement et d'élimination des boues sont supérieurs à 488€/t MS (Paulet *et al.*, 2006b).

Dans l'étude comparative menée par l'European Water Research, 2007, les boues sont épaissies (60 g/L) par centrifugation avant d'être mises en contact avec un échangeur de chaleur (préchauffage de 15 à 60°C), chauffées à 95°C dans un contacteur à double enveloppe et enfin réinjectées dans la bassin d'aération. 20% des boues du bassin d'aération sont traitées quotidiennement et le temps de contact à 95°C est de 30 minutes. Les coûts d'investissements et d'exploitation ont été calculés en prenant en compte les mêmes paramètres que ceux décrits pour la sonication (cf. Partie 1 -II.2.2.4.3 p. 32). Les résultats de cette étude sont présentés pour différentes configurations et tailles de procédés dans le Tableau 14. Le traitement s'avère intéressant dans la mesure où les coûts de gestion des boues par les filières conventionnelles dépasseraient les 400-500 €/t pour de très grosses stations (250000 EH ou plus).

**Tableau 14 - Bilan économique et énergétique de l'usage du traitement thermique (d'après European Water Research, 2007)**

		Taille de la station (EH)		
		10000	50000	250000
<i>Station sans décantation primaire</i>	Réduction de la production de boue attendue (% MES)		33	
	Investissements spécifiques (€/t de MES non produite/an)	14403	4593	2631
	Coûts opérationnels directs de la boue non produite (€/t)	911	604	488
	Besoins énergétiques spécifiques (kJ/kg MES non produite)	36309	36309	36309
<i>Station avec décantation primaire</i>	Réduction de la production de boue attendue (% MES)		55	
	Investissements spécifiques (€/t de MES non produite/an)	18144	4778	2105
	Coûts opérationnels directs de la boue non produite (€/t)	909	527	396
	Besoins énergétiques spécifiques (kJ/kg MES non produite)	25458	25458	45458
<i>Station avec décantation primaire et digestion</i>	Réduction de la production de boue attendue (% MES)		26	
	Investissements spécifiques (€/t de MES non produite/an)	23992	6318	2783

	Taille de la station (EH)		
	10000	50000	250000
Coûts opérationnels directs de la boue non produite (€/t)	1201	697	524
Besoins énergétiques spécifiques (kJ/kg MES non produite)	33663	33663	33663

### II.2.3.5. Interactions boues / éléments métalliques suite au traitement

A notre connaissance, aucune étude ne s'est intéressée au comportement des espèces métalliques lors de l'utilisation du traitement thermique. On peut cependant souligner que Morgan-Sagastume et Allen, 2005 ont observé le relargage de Al, Mn, Ba, Fe, Zn et Ti par des boues ayant subi une élévation de température de 30 à 45°C. Cependant, les mécanismes à l'origine de ce phénomène ne sont pas expliqués dans l'étude.

### II.2.4. *Ozonation*

L'ozonation est utilisée depuis de nombreuses années dans le traitement de l'eau pour aboutir à la décomposition de molécules organiques, que ce soit au cours du traitement de l'eau potable, ou en milieu industriel. Elle peut être utilisée, soit pour oxyder complètement les molécules, soit pour entraîner leur décomposition en sous-produits qui seront plus biodégradables au cours d'une étape de traitement biologique. L'ozonation peut ainsi être utilisée en complément du traitement biologique des effluents pour améliorer la dégradation de composés réfractaires (Beltrán et al., 1999a ; Beltrán et al., 1999b ; Beltrán et al., 2000a ; Beltrán et al., 2000b ; Beltrán et al., 2001). C'est donc tout naturellement que l'usage de l'ozone s'est imposé parmi les PRPB. De tous les traitements de désintégration, c'est certainement celui qui fait l'objet du plus grand nombre d'applications industrielles.

La première application reportée dans la littérature est celle de Sakai *et al.*, 1997 : une partie des boues de recirculation d'une station d'épuration municipale traitant environ 450 m<sup>3</sup> d'effluent par jours sont ozonées. A une dose de 0,034 kg O<sub>3</sub>/g MES appliquée quotidiennement sur 4 fois la production de boue théorique attendue sans ozonation, la production nette de boues est nulle durant une période de 5 mois, sans dégradation significative de la qualité de l'eau traitée hormis une légère augmentation de la concentration en MES de l'effluent. Depuis, la société japonaise Kurita a commercialisé une trentaine de stations à boue activée couplée à l'ozonation (Paul *et al.*, 2006b). En Europe, ce type de procédé est commercialisé par la société Degremont sous l'appellation Biolysis O. Dans ce procédé, l'ozone est appliqué sur de la boue pompée directement dans le bassin d'aération, cette boue étant par la suite réinjectée au sein du bassin. La station de Broombaugh (Royaume-Uni), d'une capacité de 12 000 EH, équipée de ce procédé, a vu sa production de boues réduite jusqu'à 91% pour une dose de 0,23 kg O<sub>3</sub>/kg MS éliminées. La décantabilité des boues est significativement améliorée par la présence du procédé par une réduction des bactéries filamenteuses. Cependant, une légère dégradation de la qualité de l'effluent est observée en termes de DCO soluble et de phosphore total. Concernant la qualité des boues produites, celles-ci sont plus faciles à déshydrater dans la mesure où la consommation de polymère est divisée par trois. Les boues obtenues sont plus minérales (rapport MVS/MES réduit de 10-12%). Des applications industrielles sur la ligne boues existent également et l'efficacité de l'ozone pour l'optimisation de la digestion anaérobie a été montrée (Yasui *et al.*, 1996).

Ce procédé présente ainsi plusieurs avantages et inconvénients qui sont présentés dans le Tableau 15 (Chu *et al.*, 2009 ; Pérez-Elvira *et al.*, 2006) :

**Tableau 15 - Principaux avantages et inconvénients de l'utilisation de l'ozone pour réduire la production de boues**

Avantages	Inconvénients
Contrôle de la croissance des bactéries filamenteuses et des problèmes de bulking – scumming (Boehler et Siegrist, 2007)	Non sélectivité : l'ozone peut réagir avec tous les composés réducteurs présents. Cela peut réduire l'efficacité d'oxydation de la boue activée,
Amélioration des propriétés de décantation lors de l'application sur la file eau (Boehler et Siegrist, 2007)	L'efficacité de l'ozonation est très dépendante des caractéristiques de la boue activée et des conditions opératoires du système (transfert de matière, etc.), l'optimisation du dosage de l'ozone est donc difficile (Liu, 2003).
Amélioration de la dénitrification si la boue traitée est recyclée en zone anoxique (Boehler et Siegrist, 2007).	Destruction partielle des bactéries nitrifiantes, réduisant la fiabilité de la nitrification (Boehler et Siegrist, 2007).
Dégradation de certains composés toxiques comme les HAP (Bernal-Martinez <i>et al.</i> , 2007)	Coût élevé de la production d'ozone
	Légère augmentation de la DCO et du phosphore total dans l'effluent

#### II.2.4.1. Principes

L'ozone est une molécule formée par l'addition d'un atome d'oxygène sur une molécule de dioxygène. Il s'agit d'un oxydant puissant ( $E_0 = 2,1$  V ENH), instable en milieu aqueux. Il possède une forte réactivité et offre une grande capacité d'attaque des composés organiques et des métaux, à l'exception de l'or, du platine et de l'iridium. A l'échelle industrielle, il est le plus souvent produit via l'utilisation de décharges électriques : l'air ou l'oxygène pur passe entre deux électrodes reliées à un générateur alternatif à haute tension. Les décharges électriques fournissent l'énergie nécessaire à l'oxygène pour se transformer en ozone. En milieu aqueux, l'ozone peut réagir selon deux mécanismes distincts mais simultanés :

- Voie directe : il s'agit de l'action directe de l'ozone, sous forme moléculaire, sur la matière organique. En raison de ses formes de résonance, l'ozone peut agir comme un dipôle, un agent électrophile, et plus rarement comme un agent nucléophile. Ces réactions directes d'oxydation sont lentes et très sélectives : seules certaines structures chimiques (liaisons insaturées, cycles aromatiques, molécules azotées) peuvent réagir avec l'ozone moléculaire (Doré, 1989). Cette voie réactionnelle est favorisée par les pH acides et la présence de pièges à radicaux, comme les carbonates et les bicarbonates.
- Voie indirecte : en solution aqueuse, l'ozone peut se décomposer en espèces radicalaires ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{O}_3^\bullet$ ), suivant les propriétés du liquide. Cette voie réactionnelle est favorisée par un milieu alcalin, par la présence de solutés difficilement oxydables et par la présence d'initiateurs de radicaux, comme la lumière ultraviolette, certains cations métalliques ou le peroxyde d'hydrogène. Les radicaux ont une réactivité très forte. Les réactions chimiques sont rapides, mais les radicaux sont peu sélectifs : ils attaquent toute la matière organique.

Les interactions de l'ozone avec la boue activée sont mal connues car elles mettent en jeu de la matière organique et minérale ainsi qu'un mélange complexe de cellules vivantes (procaryotes, eucaryotes) et de polymères extracellulaires (Dziurla *et al.*, 2005). L'action de l'ozone va d'une part permettre la solubilisation de la matière (Bougrier *et al.*, 2007 ; Prorot, 2008 ; Zhao *et al.*, 2007 ; Salsabil, 2008) mais aussi dans certains cas une oxydation complète de la matière organique et donc sa minéralisation (Deleris *et al.*, 2000 ; Zhao *et al.*, 2007). Scott et Leshner (1963) ont étudié les

effets de l’ozone sur *E. coli*, bactérie hétérotrophe, gram négative, utilisée conventionnellement comme modèle pour figurer la microflore des boues activées : l’ozone attaque en premier lieu la surface des bactéries et particulièrement les doubles liaisons de la partie « acide gras » des phospholipides. Ainsi, la membrane cellulaire est fragilisée et la pression osmotique va provoquer la lyse cellulaire. Cependant, avant d’inactiver les cellules, l’ozone va réagir avec les composés organiques des PEC dans lesquels sont enchâssés les microorganismes, impliquant qu’une dose limite d’ozone soit atteinte avant d’obtenir une inactivation (altération de l’activité respiratoire) et/ou une lyse cellulaire (Dziurla *et al.*, 2005 ; Prorot, 2008). Cependant, les cibles primaires de l’ozone et les espèces réactives oxygénées résultant de la décomposition de l’ozone impliquées dans les réactions sont encore mal connues.

Finalement, la réduction de production de boues par ozonation est fondée sur le fait qu’une partie de la boue activée ozonée est minéralisée en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (oxydation de la matière organique), tandis qu’une autre partie est solubilisée sous forme de composés organiques biodégradables (désintégration de la MES) (Liu, 2003).

#### II.2.4.2. Propriétés physico-chimiques des boues ozonées

Le Tableau 16 synthétise un certain nombre de résultats obtenus dans la littérature. Les données présentées soulignent la grande variabilité des doses appliquées ainsi que des disparités au niveau des effets engendrés : la minéralisation de la matière n’est pas toujours démontrée.

**Tableau 16 - Effets de l’ozonation sur les boues**

Référence	Type de boues	Conditions	Résultats
Dytczak <i>et al.</i> , 2007	Boues issues de pilotes batch aérobie et anoxie/aérobie	50 mg O <sub>3</sub> /g MES	- Augmentation de la DCO soluble de 125% (aérobie) et 200% (anoxie/aérobie)
Bernal-Martinez <i>et al.</i> , 2005	Mélange de boues primaires et secondaires. MS : 28 g/L	1,2 g/L O <sub>2</sub> (0,12 g O <sub>3</sub> /g MS)	- Solubilisation de la DCO - Abattement de 25,5% des HAP présents
Carballa <i>et al.</i> , 2007	Mélange de boues primaires et secondaires (70/30). 35-110 g MS/L	20 mg O <sub>3</sub> /g MES	- Minéralisation de 1% des MV et solubilisation de 8% des MV
			- Solubilisation de 60% de la DCO
Dytczak <i>et al.</i> , 2007	Réacteurs SBR. Age de boues : 12 jours,	Ozonation de 20% des boues à 50 mg O <sub>3</sub> /g MES	- Augmentation de la production de méthane au cours de la digestion anaérobie mésophile
			- Détérioration des propriétés de déshydratation de la boue digérée (augmentation de la résistance spécifique à la filtration)
Song <i>et al.</i> , 2003)	Bioréacteur à membrane, âge de boue : 120 jours	Ozonation à 0,1 gO <sub>3</sub> /L de 0,95 g de boue/jour	- Réduction de la production de boues de 6.3 et 14.7% dans les réacteurs aérobie et aérobie/anoxie respectivement
			- Amélioration de la dénitrification
Lee <i>et al.</i> , 2005	Boues de recirculation issues d’un pilote	50 mg O <sub>3</sub> /g MES	- Production de boues nulle
			- Légère amélioration des performances épuratoires
			- 8% de minéralisation de la DCO
			- 22% de DCO soluble

Référence	Type de boues	Conditions	Résultats
Ahn <i>et al.</i> , 2002a	Boues issues d'un SBR, 4g/L MS	0,5 g O <sub>3</sub> /g MS	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 20% de minéralisation</li> <li>- 40% de désintégration des MES</li> <li>- Amélioration de la décantabilité</li> </ul>
Huysmans <i>et al.</i> , 2001	Pilote SBR	Ozonation de 2/3 des boues décantées deux fois par semaine à 19 mg O <sub>3</sub> /g MS en moyenne	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Réduction de la production de boues de 50%</li> <li>- Légère dégradation de la qualité de l'effluent</li> </ul>
Goel <i>et al.</i> , 2003	Boues issues d'un pilote SBR	Ozonation à une dose de 0,05 gO <sub>3</sub> /g MS à pH 2 puis réajustement du pH à 7-7,2	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 37% de solubilisation des MES</li> <li>- 59% d'élimination des MES après digestion anaérobie contre 31% dans le témoin</li> </ul>
Bougrier <i>et al.</i> , 2007	Boues secondaires (16,1 g/L MS)	0,15 gO <sub>3</sub> /g MS	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Augmentation de la production de biogaz de 144%</li> <li>- 33% de solubilisation de la DCO</li> <li>- Chute du pH de 6,7 à 5,3</li> </ul>

#### II.2.4.2.1. Solubilisation / Minéralisation

L'ozonation engendre une solubilisation de la matière en lysant les cellules et en désintégrant les floccs. Elle entraîne également la décomposition de la boue en composés facilement biodégradables relargués dans la fraction soluble (AGV et composés de faible poids moléculaire) (Song *et al.*, 2003).

L'ozone a deux actions sur la matière contenue dans les boues : elle permet de solubiliser la matière mais également de la minéraliser<sup>4</sup>. L'ozone agit aussi bien sur la matière soluble que sur la matière particulaire : il réagit d'abord avec la matière soluble présente initialement dans l'eau en l'oxydant puis s'attaque à la matière particulaire, ce qui peut limiter le processus de solubilisation pour les plus faibles doses (Cesbron *et al.*, 2003). Pour de très faibles doses d'ozone (jusqu'à 1,5 mg O<sub>3</sub>/ g MES), la DCO soluble initialement présente dans la liqueur mixte est ainsi oxydée avant que le processus de solubilisation puisse être mis en évidence pour des doses plus élevées (Sievers et Schaefer, 2007). La matière particulaire contenue dans la boue est également susceptible d'être minéralisée conduisant à une diminution de la quantité de matière contenue dans la boue : Ahn *et al.* (2002b) observent ainsi qu'une dose d'ozone de 0,5 g O<sub>3</sub>/g MS entraîne une solubilisation de 33% de la matière et une minéralisation de 20%. Cependant, pour des doses plus faibles inférieures à 0,2 g O<sub>3</sub>/ g TS, ce phénomène de minéralisation de la matière totale paraît négligeable (Bougrier *et al.*, 2007). Les différents composés organiques de la boue ne sont pas également affectés par l'action de l'ozone et les protéines sont brutalement solubilisées à partir d'une dose seuil : ainsi, pour une dose de 32 mg O<sub>3</sub>/g MS, Prorot, 2008 observe une forte solubilisation des protéines (66,5%) par rapport aux autres composés (polysaccharides : 25,1%, substances de type humique : 37,9%) alors que pour

<sup>4</sup> Par solubilisation, on entend le transfert de composés de la phase particulaire vers la phase soluble. Par minéralisation, on entend l'oxydation totale et donc l'élimination d'un composé organique sous forme de CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

les doses plus faibles, aucune différence entre les différents taux de solubilisation n'a pu être observée.

L'oxydation de la matière libérant des groupements plus oxygénés comme les acides carboxyliques (Bougrier *et al.*, 2007), le pH de la boue activée a tendance à diminuer lors de l'ozonation (Ahn *et al.*, 2002b ; Bougrier *et al.*, 2007 ; Deleris *et al.*, 2000 ; Park *et al.*, 2003).

Ainsi, l'action de l'ozone sur la matrice boues se révèle d'une grande complexité dans la mesure où elle implique différents phénomènes : minéralisation de la fraction soluble, solubilisation, minéralisation de la fraction particulaire.

#### II.2.4.2.2. Taille et structure des floccs

L'action de l'ozone provoque des variations de la répartition granulométrique des floccs. En premier lieu, au delà d'une certaine dose, l'ozone semble provoquer une diminution de la charge négative des floccs qui accroît donc l'agglomération et la floculation des particules (Kwon *et al.*, 2001). Le potentiel zêta des floccs devient moins électro-négatif à partir d'un seuil de 0,5 g O<sub>3</sub>/g MS (Park *et al.*, 2003). Ce phénomène est à l'origine d'une augmentation de la taille moyenne des floccs : dans un réacteur à membrane comprenant une ozonation à 0,1 g O<sub>3</sub>/g MES, la taille dominante des floccs est de 60 µm contre 30 µm dans le réacteur témoin (Song *et al.*, 2003). Ce phénomène est concomitant à un accroissement du nombre de petites particules (Zhang *et al.*, 2009b) : le nombre de petits floccs (<3µm) augmente ainsi que celui des floccs de taille 7,5-30 µm lors du traitement d'une boue activée à 50 mg O<sub>3</sub>/g MS. A l'inverse, Bougrier *et al.* (2006) n'observent pas de variations significatives du diamètre médian des floccs d'une boue épaissie à 20 g/L MS suite à un traitement à 0,16 g O<sub>3</sub>/g MS.

L'ozone provoque également la destruction des microorganismes filamenteux (Boehler et Siegrist, 2007) et permet ainsi une décantation améliorée (Ahn *et al.*, 2002a ; Weemaes *et al.*, 2000).

#### II.2.4.2.3. Déshydratation

L'ozone engendre des effets antagonistes sur l'aptitude des boues à la déshydratation mécanique. En effet, pour de très faibles doses (jusqu'à 17 mg O<sub>3</sub>/g MS), la filtrabilité paraît améliorée (Sievers et Schaefer, 2007) alors que pour des doses plus élevées, le relargage de protéines, à cause de leur charge de surface, ainsi que l'augmentation du nombre de petites particules (Ahn *et al.*, 2002a ; Sievers et Schaefer, 2007) entraînent une détérioration de la filtrabilité. Ainsi, beaucoup d'études rapportent des temps de succion capillaire détériorés (Scheminski *et al.*, 2000 ; Weemaes *et al.*, 2000) ainsi qu'une résistance spécifique à la filtration plus élevée suite à l'ozonation (Liu *et al.*, 2001). En revanche, les très fortes doses (>0,2 g O<sub>3</sub>/g MS) entraînent l'élimination des petites particules relarguées aux doses plus faibles et donc une diminution drastique de la résistance spécifique à la filtration (Ahn *et al.*, 2002a). Dans le même temps, la siccité du gâteau issu d'un filtre-pressé est améliorée de manière continue avec l'augmentation de la dose d'ozone (Ahn *et al.*, 2002a).

#### II.2.4.3. Paramètres influençant la solubilisation

L'efficacité de l'ozonation est dépendante de très nombreux facteurs qui vont influencer à la fois les mécanismes réactionnels mis en jeu et la magnitude des effets. Selon Paul et Debellefontaine, 2007, les principaux facteurs ayant une influence sur les performances d'un traitement par ozonation sont le pH, la composition et la concentration de la boue à traiter, ainsi que la dose d'ozone appliquée. En effet, en fonction du pH, les mécanismes de l'ozonation sont susceptibles de différer, privilégiant la voie directe ou la voie radicalaire. Le transfert gaz-liquide de l'ozone est également



un paramètre important : ce transfert peut être optimisé en agissant sur la surface volumique, paramètre intrinsèque au coefficient de transfert (Kla), via l'utilisation d'un diffuseur de « microbulles », les cinétiques d'inactivation microbienne et les rendements de solubilisation sont alors améliorés pour une même dose d'ozone appliquée (Chu *et al.*, 2008). En ce qui concerne le dosage d'ozone à appliquer, il semble dépendre essentiellement de la concentration des boues à traiter : selon Pérez-Elvira *et al.* (2006), dans le cas du traitement des boues au niveau de la ligne eau (boues activées), des doses variant de 0,01 à 0,05 g O<sub>3</sub>/g MS sont préconisées. Dans le cas du traitement de boues au niveau de la ligne boues (en amont de la digestion anaérobie), des doses d'ozone plus importantes, comprises entre 0,05 et 0,5 g O<sub>3</sub>/g MS, semblent plus appropriées.

#### II.2.4.4. Performances de réduction de la production de boues

##### II.2.4.4.1. File boue : en amont de la digestion anaérobie

L'ozonation à des doses moyennes (jusqu'à 0,15g O<sub>3</sub>/g MS) est efficace pour augmenter les performances de la digestion. Des doses plus élevées ne permettent pas d'augmenter significativement la production de biogaz, sans doute à cause de la formation de composés réfractaires ou d'une trop forte acidification de la boue lors de l'oxydation (Bougrier *et al.*, 2007). Ainsi, les effets conjugués de l'ozone (solubilisation, oxydation, réduction de la taille des particules) entraînent une augmentation de la biodégradabilité des boues (Goel *et al.*, 2003 ; Scheminski *et al.*, 2000 ; Weemaes *et al.*, 2000 ; Yeom *et al.*, 2002). Par exemple, Bernal-Martinez *et al.* (2005) ont montré l'augmentation de la production de biogaz après ozonation d'une boue déjà digérée (28 g/L MS) ayant subi une dose de 1,5 g O<sub>3</sub>/L (0,12 g O<sub>3</sub>/g MS) : lors de tests en batch (90 mL de boue), celle-ci passe de 28 ± 3 à 48 ± 3 mL.

L'ozonation permet également d'accroître l'abattement de certains composés xénobiotiques présents dans les boues durant la digestion anaérobie. Ainsi, Bernal-Martinez *et al.* (2007) ont montré que le prétraitement à l'ozone engendre une augmentation de biodégradabilité / bioaccessibilité des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et donc une élimination plus importante de ces composés. On peut également citer la carbamazépine, dont l'élimination lors de la digestion anaérobie (jusqu'à 60% en conditions thermophiles) n'est constatée que suite à une pré-ozonation des boues (Carballa *et al.*, 2007).

##### II.2.4.4.2. File eau

L'ozonation sur la ligne eau, très étudiée (Dytczak *et al.*, 2007 ; Huysmans *et al.*, 2001 ; Song *et al.*, 2003), permet de diminuer la production de boues de manière substantielle voire de l'éliminer totalement. Ainsi, Egemen *et al.* (2001) ont appliqué l'ozonation sur un procédé conventionnel à boues activées et ont obtenu 40 à 60% de réduction de production de boue. Sur un procédé conduit à très faible charge (charge volumique : 0,06 kg DBO<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>/j ; charge massique : 0,02 kg DBO<sub>5</sub>/kg MS/j contre des valeurs conventionnelles de 0,3-0,8 kg DBO<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>/j ; 0,2-0,4 kg DBO/kg MS/j ), Yasui et ses collaborateurs (Sakai *et al.*, 1997 ; Yasui *et al.*, 1996) annulent la production de boues en ozonant une fraction des boues recirculées à 34 mg O<sub>3</sub>/g MES.

La réduction de la production de boues observée lors de l'utilisation de l'ozonation dépend évidemment de la dose d'ozone appliquée et lui est proportionnelle (Carrère et Paul, 2008 ; Dytczak *et al.*, 2007). Elle est également fortement dépendante des caractéristiques des boues à traiter : elle est par exemple plus importante dans le cas d'un réacteur aérobie/anoxie que dans un réacteur aérobie (Dytczak *et al.*, 2007). Cela est probablement dû aux différentes structures des floes dans ces deux types de réacteurs : les floes du réacteur aérobie sont plus denses et compacts et par conséquent sans doute plus résistants à l'ozonation que ceux présents dans le réacteur

anoxie/aérobie, à la structure beaucoup plus lâche, allongée. Ainsi, pour une dose moyenne de 50 mg O<sub>3</sub>/g MES, la réduction de la boue en excès est en moyenne de 6,3 et 14,7% pour les réacteurs aérobie et anoxie/aérobie. De plus, lorsque l’ozonation est utilisée à long terme, il semble y avoir une adaptation de la biomasse à l’ozonation, ce qui décroît les performances de RPB du procédé (Dytczak et Oleszkiewicz, 2008) : les observations microscopiques des floccs ainsi que l’analyse des PEC montrent que la boue développe une résistance à l’ozonation : la structure des floccs se renforce par une accumulation accrue de PEC fortement liés.

L’ozonation entraîne la formation de composés réfractaires (Chu *et al.*, 2009) qui engendrent une légère augmentation de la DCO de l’effluent traité constatée dans plusieurs études (Huysmans *et al.*, 2001 ; Kamiya et Hirotsuji, 1998 ; Lee *et al.*, 2005 ; Sakai *et al.*, 1997 ; Yasui *et al.*, 1996). Une diminution du rendement d’élimination de la DCO de 5% est ainsi constatée par Deleris *et al.* (2002). La recirculation de la boue ozonée entraîne un accroissement de la charge azotée dans le réacteur et les concentrations en azote total sont supérieures à la sortie d’un réacteur avec ozonation par rapport à un réacteur témoin (Chiavola *et al.*, 2007 ; Sakai *et al.*, 1997). Toutefois, la matière solubilisée lors de l’ozonation peut être utilisée comme source de carbone pour optimiser une unité de dénitrification (Ahn *et al.*, 2002a ; Cui et Jahng, 2004 ; Dytczak *et al.*, 2007 ; Ki *et al.*, 2004).

#### II.2.4.4.3. Evaluation économique et énergétique sur la file eau

La synthèse effectuée par Chu *et al.* (2009) montre, qu’à l’instar de la sonication et du traitement thermique, l’ozonation serait économiquement viable pour de grandes stations devant faire face à d’importants problèmes et coûts de gestion des boues. Cependant, l’ozonation peut également s’avérer intéressante dans des stations confrontées à des problèmes opérationnels comme le moussage et le bulking (Boehler et Siegrist, 2007). Le Tableau 17 montre, de manière similaire à la sonication (cf. Partie 1 -II.2.2.4.3) et au traitement thermique (cf. Partie 1 -II.2.3.4.3), le bilan économique et énergétique déterminé lors de l’étude comparative menée par l’European Water Research, 2007. Les résultats confirment la viabilité économique potentielle pour les plus grandes stations (à partir de 50 000 EH) en fonction de la configuration considérée. Les besoins énergétiques sont sensiblement moins élevés que pour la sonication et le traitement thermique, les coûts opérationnels étant essentiellement liés aux réactifs nécessaires (oxygène pur).

**Tableau 17 - Bilan économique et énergétique de l’usage de l’ozone (d’après European Water Research, 2007)**

		Taille de la station (EH)		
		10000	50000	250000
<i>Station sans décantation primaire</i>	Réduction de la production de boue attendue (% MES)		70	
	Investissements spécifiques (€/t de MES non produite/an)	10563	2679	1102
	Coûts opérationnels directs de la boue non produite (€/t)	605	415	367
	Besoins énergétiques spécifiques (kJ/kg MES non produite)	6926	6926	6926
<i>Station avec décantation primaire</i>	Réduction de la production de boue attendue (% MES)		70	
	Investissements spécifiques (€/t de MES non produite/an)	23901	5346	1635
	Coûts opérationnels directs de la boue non produite (€/t)	959	512	398

		Taille de la station (EH)		
		10000	50000	250000
<i>Station avec décantation primaire et digestion</i>	Besoins énergétiques spécifiques (kJ/kg MES non produite)	7133	7133	7133
	Réduction de la production de boue attendue (% MES)		30	
	Investissements spécifiques (€/t de MES non produite/an)	31787	7110	2175
	Coûts opérationnels directs de la boue non produite (€/t)	1275	680	530
	Besoins énergétiques spécifiques (kJ/kg MES non produite)	9486	9486	9486

#### II.2.4.5. Interactions boues / éléments métalliques suite au traitement

Les seules données concernant le devenir des métaux lourds contenus dans les boues lors de l’ozonation de celles-ci proviennent de l’étude menée par Zhang *et al.* (2009b). Lors de l’ozonation d’une boue activée (3,1-3,55 g/L) à 50 mg/g MS pendant 90 minutes, un relargage important d’espèces métalliques dans le surnageant de centrifugation des boues (Cr, Cu, Hg, Ni) est observé. Le cadmium présente un caractère atypique dans la mesure où le phénomène inverse est observé pour ce métal qui se trouve en concentration plus importante dans la fraction particulaire (par rapport à la boue non traitée) suite au traitement. Les auteurs n’émettent aucune hypothèse concernant ces phénomènes.

### II.3. Conclusion

Les PRPB, en particulier la sonication, le traitement thermique et l’ozonation, constituent des alternatives séduisantes aux traitements conventionnels et à l’élimination des boues résiduelles. En effet, ils permettent de réduire les quantités de boues à évacuer de manière substantielle voire quasi-totale. En revanche, les coûts d’investissement et opérationnels liés à leur usage ne semblent pas toujours contrebalancés par les économies réalisées par la gestion d’une plus faible quantité de boues.

Le dénominateur commun de tous ces procédés est constitué par les profondes modifications d’ordre physique, chimique et biologique apportées aux boues activées. Ces modifications sont parfois responsables d’une dégradation de la qualité de l’effluent traité. Si beaucoup d’études se sont intéressées à la caractérisation globale de ces effets, très peu permettent de statuer sur les parts exactes des différents mécanismes à l’origine de la diminution de production de boues observée (lyse + croissance cryptique, amélioration de la biodégradabilité, etc.). Ainsi, le dimensionnement et l’application de ces procédés demeure relativement empirique et les conséquences de leur introduction sur la chaîne de traitement sont souvent mal maîtrisées.

Parmi ces conséquences, le devenir des micropolluants organiques et minéraux (métaux lourds) constitue une problématique très peu étudiée. Dans la mesure où le devenir de ces substances au cours du procédé est intimement lié aux caractéristiques de la boue activée, les quelques études disponibles laissent présager des évolutions importantes des flux de xénobiotiques suite à l’usage des PRPB. Dans le but d’éviter un transfert de pression environnementale, il est nécessaire de caractériser ces flux de manière quantitative et qualitative, et donc de comprendre les modifications des interactions boues / éléments traces suite aux traitements. L’objet de la partie suivante est une

présentation des mécanismes régissant les flux d'éléments métalliques dans une station à boues activées.

### **III. Devenir des éléments traces métalliques (ETM) au cours du traitement biologique des eaux usées**

Comme précédemment décrit (cf. Partie 1 -I.2.2.1), parmi les polluants présents dans les eaux usées, les ETM sont parmi les plus problématiques. En effet, leur accumulation non contrôlée dans l'environnement est susceptible d'engendrer des risques importants vis-à-vis des populations et des écosystèmes. Les stations d'épuration, par lesquelles transite une grande partie de cette pollution, constituent un moyen d'en contrôler le rejet dans l'environnement (Karvelas *et al.*, 2003). Cependant, les stations à traitement biologique sont avant tout conçues pour assurer une élimination de la pollution organique par les microorganismes de la boue activée. L'abattement des concentrations en ETM par ces systèmes constitue donc un bénéfice secondaire (Lazzari *et al.*, 2000). Dans le contexte d'un retour au bon état écologique des masses d'eau à l'échéance 2015 (Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE), d'une éventuelle réutilisation des eaux traitées et d'une valorisation (notamment en agriculture) des boues résiduaires, il est pourtant nécessaire de mesurer voire contrôler les flux de métaux rejetés via l'eau épurée et les boues. Ainsi, la connaissance des mécanismes régissant la répartition eau traitée / boues au cours du traitement ainsi que des paramètres affectant ces différents mécanismes est primordiale. L'objectif de cette partie est donc de décrire ces mécanismes et les paramètres susceptibles d'avoir une influence sur les flux d'ETM au cours du traitement.

#### **III.1. Répartition du flux entre l'eau traitée et les boues**

Au cours d'un procédé de traitement à boues activées, les micropolluants métalliques contenus dans les eaux usées vont se répartir entre les boues produites et les eaux épurées. En moyenne, il s'avère que 70 à 90% d'entre eux sont retenus par les boues au cours du traitement (Figure 9) (ADEME, 1995 ; Karvelas *et al.*, 2003).

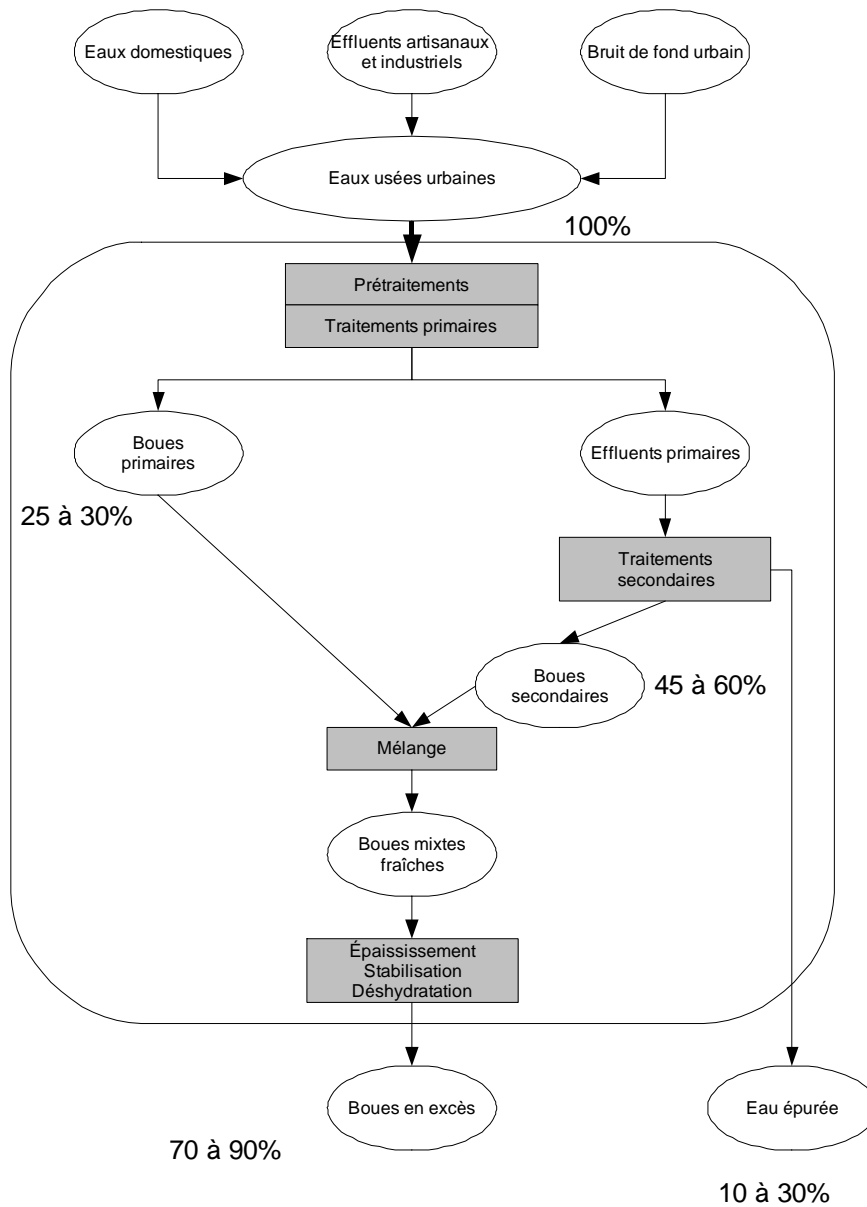


Figure 9 - Origine et destinée des micropolluants métalliques au cours du traitement conventionnel des eaux usées (d'après ADEME, 1995)

Cependant, cette répartition varie en fonction du métal considéré. Ainsi les résultats obtenus par Karvelas *et al.* (2003) montrent que le contenu total en métaux initialement présents est rejeté via les boues à 37% pour le Fer et à 77% pour le manganèse. En ce qui concerne le Cr, le Pb, Ni, Cd et Zn, environ 50% est rejeté via les boues et l'autre moitié via l'eau épurée. Les grandes stations d'épuration d'épuration peuvent donc constituer des sources significatives de pollutions par les ETM pour le milieu récepteur (Karvelas *et al.*, 2003). Il est donc essentiel de comprendre les mécanismes de rétention de ces éléments et leurs interactions avec la structure d'une boue activée.

Dans l'eau usée, chaque métal est présent dans les fractions soluble, colloïdale et particulaire. Au cours du traitement de l'eau, cette répartition est susceptible d'évoluer. Cette évolution est relativement faible au cours des différentes étapes du procédé avec cependant une légère augmentation de la phase soluble après chaque étape (Karvelas *et al.*, 2003). Au contraire, Santarsiero *et al.* (1998) ont observé que la décantation primaire affectait beaucoup la répartition de

Zn, Pb et Cr alors que le procédé biologique et la décantation secondaire affectaient principalement la distribution de Cu, Cd et Ni. Le nickel est retrouvé principalement sous forme soluble comme on peut s'y attendre étant donné la grande mobilité de ce métal (Sörme et Lagerkvist, 2002). Ainsi, la répartition entre phases liquide et solide dans l'effluent au cours du traitement semble être spécifique de chaque métal : en effet, les métaux sont présents sous différentes formes chimiques ayant des solubilités différentes au pH de l'eau usée (7-9) (Karvelas *et al.*, 2003).

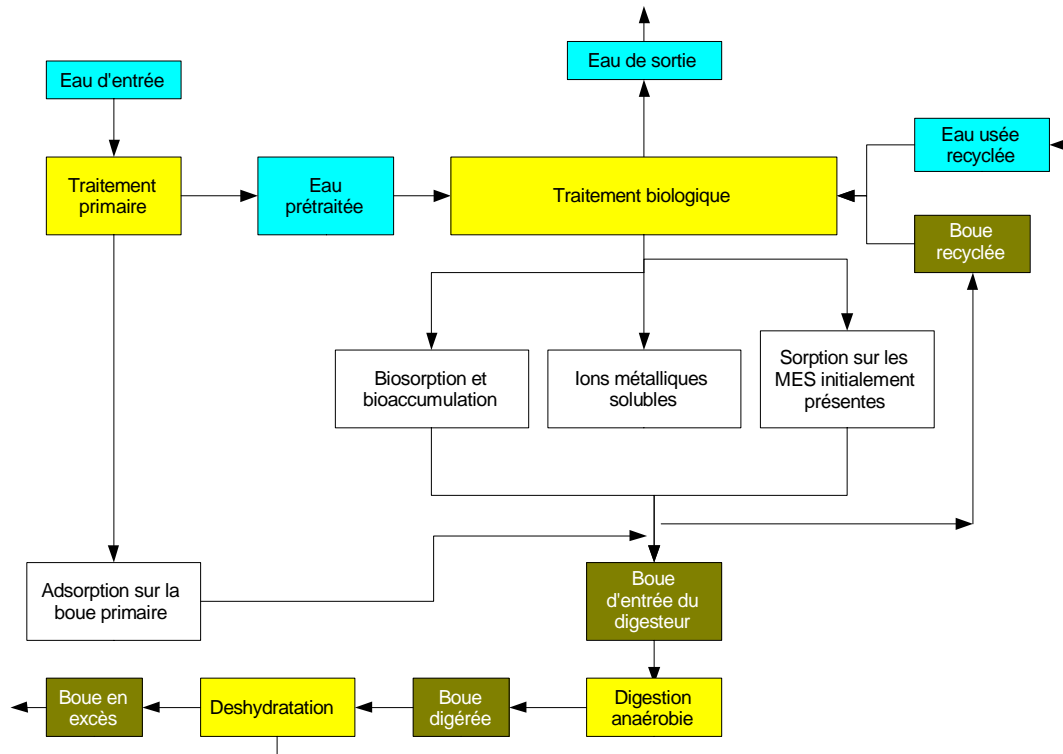
Les métaux lourds dans les boues sont présents sous forme de précipités métalliques au sein du floc, de complexes métal soluble-biopolymères et de métal soluble accumulé dans les cellules (Brown et Lester, 1979 ; Chipasa, 2003). Les différents métaux se retrouvent à des concentrations comparables dans les boues primaires et activées. Par contre, les concentrations sont 10 à 20 fois plus importantes dans la boue finale après digestion anaérobie (Karvelas *et al.*, 2003). La digestion anaérobie cause en effet une augmentation du contenu en métaux lourds par unité de masse sèche (contenus en Cd, Cu, Pb et Zn 50-99% plus importants dans une boue digérée que dans une boue non digérée). Cette augmentation est due au fait que les composés biodégradables sont décomposés sous forme de gaz (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S...) au cours de la digestion anaérobie. Comme on mesure la quantité de métaux par unité de masse sèche, la réduction de cette matière cause probablement l'augmentation observée des métaux lourds dans la boue digérée (Chipasa, 2003).

### III.2. Mécanismes régissant les flux d'ETM au cours du traitement biologique des effluents

L'accumulation et le transport des métaux lourds dans une station d'épuration sont régis par divers mécanismes physico-chimiques et biologiques (Chipasa, 2003) :

- La biosorption sur les cellules ou les polymères extracellulaires contenus dans les boues : il s'agit de la somme de toutes les interactions passives (non liées au métabolisme des cellules) entre les PEC et la surface des cellules,
- La bioaccumulation : il s'agit de l'interaction active entre cellules et les ions métalliques qui peuvent alors pénétrer à l'intérieur de celles-ci,
- La sorption sur la matière particulaire présente dans l'eau usée.
- La précipitation : selon leur solubilité, les métaux vont être présents de manière plus ou moins importante dans la fraction soluble de l'eau usée et de la boue.

A ces quatre mécanismes majeurs dont l'occurrence au cours du traitement est représentée sur la Figure 10, il convient de rajouter les éventuelles réactions métaboliques (oxydation, réduction, méthylation) induites par les microorganismes de la boue qui vont modifier la spéciation de l'élément métallique considéré.



**Figure 10 - Modèle conceptuel de l'accumulation et du transport des ETM dans un système de traitement biologique (d'après Chipasa, 2003)**

### III.2.1. Interactions avec la biomasse : biosorption, bioaccumulation et métabolisation

La rétention d'ions métalliques par des matériaux solides d'origine biologique est désignée sous le terme général de « biosorption » (Yuncu *et al.*, 2006). Selon les auteurs, la définition de biosorption peut varier : pour certains, elle englobe tous les mécanismes menant au passage du métal sous forme particulaire (Veglio' et Beolchini, 1997). Pour d'autres, elle n'englobe que les mécanismes de rétention sur les cellules vivantes ou non et les PEC (Pagnanelli *et al.*, 2009 ; Volesky et Holan, 1995). Si la deuxième définition est considérée, la biosorption constitue donc un phénomène physico-chimique plutôt que biologique. Quoi qu'il en soit, différents mécanismes simultanés sont impliqués (Veglio' et Beolchini, 1997):

- L'échange d'ions : les cations métalliques se fixent sur des sites occupés initialement par les contre-ions présents dans la matrice des PEC (Veglio' et Beolchini, 1997). Ce phénomène a été montré par Yuncu *et al.* (2006) qui ont observé le relargage de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  lors du processus de biosorption de métaux par des boues activées.
- La complexation et la microprécipitation de surface impliquant les très nombreux sites de fixation présents sur les PEC (Brown et Lester, 1982a ; Guibaud *et al.*, 2005) et des surfaces bactériennes (Borrok *et al.*, 2004 ; Johnson *et al.*, 2007) : ces sites comprennent les groupements carboxyles, hydroxyles et phosphoriques (Liu et Fang, 2002b). Pagnanelli *et al.* (2009) ont notamment démontré que les groupements carboxyles étaient impliqués dans la biosorption du cadmium et du plomb par une boue activée.



- L'échange de protons : Guibaud *et al.* (2008) ont démontré que l'échange de protons était un des mécanismes impliqués dans la rétention du cadmium et du plomb sur des PEC extraits de diverses souches bactériennes. Yuncu *et al.* (2006) ont ainsi observé une acidification du milieu suite à la biosorption du cuivre, du cadmium et du zinc sur des boues activées. Les groupements fonctionnels des PEC et des cellules ayant des propriétés acido-basiques, la sorption des cations métalliques sur ces groupes est donc susceptible de générer le relargage de protons.

Ces différents mécanismes sont concomitants et interagissent entre eux. Par exemple, Yuncu *et al.* (2006) suggèrent qu'à concentration faible de métal, les cations métalliques se lient sur les sites de fixation existants et disponibles à la surface. Cette liaison pourrait être due à une précipitation de surface (pour certains métaux, précipitation en solution due au pH relativement élevé à concentration faible en métal), à de la complexation et à une faible mesure à un échange d'ions. A partir d'une certaine concentration en métal, ces sites seront occupés. Les métaux en excès ne peuvent plus se fixer et la concentration en solution de ceux-ci augmente, générant une plus grande force pour s'échanger avec les cations déjà présents à la surface : c'est l'initiation du phénomène l'échange d'ions. Celui-ci s'accroît et finit par devenir le mécanisme dominant de la biosorption.

Les phénomènes de bioaccumulation et de transport de cations métalliques à travers la membrane cellulaire demeurent peu connus. En effet, la toxicité de nombreux ETM vis-à-vis des microorganismes empêche les études concernant l'accumulation de métaux présents à fortes concentrations par les bactéries. Cependant, beaucoup d'auteurs suggèrent que la rétention de métaux par les microorganismes vivants se déroule en deux étapes (Veglio' et Beolchini, 1997 ; Arican *et al.*, 2002 ; Yuncu *et al.*, 2006) : dans un premier temps, la biosorption rapide et indépendante du métabolisme sur les parois cellulaires et autres surfaces externes (i.e. PEC) ; on parle également d'interaction passive. Par opposition, la deuxième étape, plus lente, constitue le transport actif et dépend du métabolisme à travers la membrane cellulaire. Cependant, la plupart des études sur les boues activées (Beveridge et Murray, 1976 ; Guibaud *et al.*, 1999 ; Guibaud *et al.*, 2005 ; Kim *et al.*, 2002 ; Lawson *et al.*, 1984) ont montré que la rétention passive, notamment l'adsorption et la complexation avec les polymères extra cellulaires (PEC), était le mécanisme dominant par rapport à la bioaccumulation. Par exemple, Brown et Lester (1982a) ont constaté que l'extraction des PEC des floes de boues activée réduisaient considérablement la sorption du cadmium sur ces floes. Ainsi, l'adsorption des métaux sur les boues est généralement attribuée à la formation de complexes entre les métaux et les groupements fonctionnels de surface (carboxyle, hydroxyle, phénol...) des polymères extra-cellulaires (PEC). Nelson *et al.* (1981) n'ont pas obtenu de résultats significatifs concernant la comparaison de l'adsorption d'ions métalliques sur des bactéries vivantes ou inactivées, montrant encore une fois la faible part du facteur « métabolisme » dans la rétention d'ions métalliques par la biomasse..

### III.2.2. Précipitation

En milieu aqueux, la solubilité des éléments métalliques conditionne de manière importante le passage de ces éléments de la phase soluble vers la phase particulaire. Il est donc évident que la précipitation constitue un des mécanismes essentiels de la rétention des métaux dans les boues. Ainsi, Brown et Lester, (1982a) ont montré que la précipitation du cadmium, du manganèse, du nickel et du cobalt dans le filtrat de cultures pures de *K. aerogenes* conduisait à des taux de rétention en phase particulaire supérieurs à ceux observés en présence de cellules. De la même manière, Chang *et al.* (2007) montrent l'importance de ce mécanisme de précipitation dans l'élimination du zinc, du nickel et du cadmium de l'eau usée. La présence d'une fraction particulaire (cellules, floes) modifie considérablement l'équilibre des formes de métaux entre fractions soluble et particulaire, le simple calcul à partir des données issues de tests simultanés de biosorption sur des boues activées et de précipitation sur le filtrat de ces boues (à la manière de

Chang *et al.*, 2007), ne permet pas l'établissement d'un bilan matière précis entre les différentes formes de métal (soluble, biosorbé et précipité) dans la boue activée. En revanche, ce type d'expérimentations permet d'apprécier l'importance du mécanisme de précipitation dans la rétention des métaux par les boues (Brown et Lester, 1982a).

Pour prédire les quantités de métal précipité, il est tentant d'utiliser les valeurs théoriques de solubilité des différents éléments métalliques. Cependant, dans un système complexe comme le procédé à boues activées, cela se heurte au fait que la solubilité calculée diffère généralement des valeurs expérimentales de deux, voire trois ordres de grandeur (Nelson *et al.*, 1981). Les solubilités des métaux dans la boue activée sont généralement supérieures à celles mesurées dans l'eau claire à cause de la présence de ligands organiques qui augmentent la solubilité des métaux (Brown et Lester, 1982a ; Cheng, 1973). Selon Patterson *et al.* (1977), la précipitation sous forme de carbonates domine en condition neutre pour le cadmium, le zinc et le nickel.

Finalement, la nature du métal conditionne les mécanismes de rétention sur la boue activée : ainsi, Sterritt *et al.* (1981), ont observé que le cadmium et le nickel présentent une plus grande solubilité que le cobalt dans le filtrat de boue activée. La précipitation du cobalt, du nickel, du manganèse et du cadmium est inférieure à 25% du métal ajouté dans la gamme de concentrations étudiée (< 11 mg/L). Ils ont proposé que, bien que la précipitation soit presque entièrement responsable de l'élimination du Cr(III) et du plomb, l'élimination des métaux les plus solubles est dépendante de leur adsorption sur la biomasse. Plus récemment, Pagnanelli *et al.* (2009) ont mis en évidence les différences de mécanismes de rétention par les boues à pH 7,5 du plomb et du cadmium : la précipitation paraît le mécanisme majoritaire pour le plomb (précipitation des hydroxydes de plomb) alors que la biosorption pure (interactions avec la biomasse) était dominante dans le cas du cadmium.

### III.2.3. Modifications de spéciation

Certains microorganismes présents dans les boues activées ont la capacité de modifier la spéciation, et notamment le degré d'oxydation des éléments métalliques. Par exemple, *Sphaerotilus natans*, microorganisme filamenteux fréquemment rencontré dans les boues activées, est capable de réduire le Cr(VI), très toxique et soluble, en Cr(III), moins toxique et moins soluble (50% du Cr(III) produit est adsorbé et/ou précipité sous forme de Cr(OH)<sub>3</sub>) (Caravelli *et al.*, 2008). Une source de carbone est nécessaire à cette réduction biologique, efficace pour des concentrations en Cr(VI) entre 4,5 et 80 mg Cr(VI)/L. Ce phénomène correspond à un mécanisme de détoxification mis en place par les microorganismes exposés aux ETM toxiques (Caravelli *et al.*, 2008). On peut également citer la réduction du mercure (II) en mercure (0) par différents consortiums bactériens dont une culture pure de *Pseudomonas putida* (Oehmen *et al.*, 2009) ainsi que l'oxydation de l'arsenic (III) en arsenic (V) par le consortium bactérien CAsO1 (Michon, 2006).

### III.3. Facteurs affectant la rétention

Les différents mécanismes régissant les flux d'ETM dans les stations d'épuration sont conditionnés par différents facteurs. Ces facteurs sont notamment ceux qui ont une influence sur l'environnement des sites de fixation et/ou leur nature chimique (Volesky et Holan, 1995). Ainsi, la biosorption des métaux sur les boues (en particulier les PEC) peut dépendre (Comte, 2005 ; Decho, 2000) :

- Des propriétés physico-chimiques du milieu : pH (Baudu *et al.*, 2000), force ionique, température, concentration en oxygène dissous, présence d'autres cations métalliques et d'autres ligands (comme la matière organique dissoute, Wang *et al.*, 2003), caractéristiques de l'effluent (Guibaud *et al.*, 2003),

- Du métal considéré : concentration présente (Yuncu *et al.*, 2006), ratio taille/charge, spéciation,
- Du biosorbant considéré (ici la boue activée) : propriétés de surface, composition des PEC (Yuncu *et al.*, 2006) et de la membrane bactérienne, concentration

### *III.3.1. Nature et concentration du métal*

En fonction de la nature et de la concentration du cation métallique considéré, les mécanismes et l'efficacité de la rétention du métal par les boues sont susceptibles de varier. Par exemple, Lee et Davis, 2001 ont observé que l'élimination du cuivre était supérieure à celle du cadmium au même pH et aux mêmes concentrations initiales. La solubilité du métal considéré ainsi que l'existence de sites spécifiques de sorption conditionnent les mécanismes de sorption :

Yuncu *et al.* (2006) suggèrent que le nickel a une tendance à l'adsorption très faible (formation de complexes avec la fraction soluble des PEC empêchant la rétention par la biomasse). Brown et Lester (1982a) ont observé que le nickel était plus facilement sorbé par des cellules resuspendues après extraction de leur matrice de PEC. Au contraire, concernant le cadmium, la sorption par les PEC est 10 fois plus importante que sur les cellules. Ces résultats suggèrent qu'il existe des sites spécifiques pour l'adsorption du cadmium sur les PEC. Le nickel est plus facilement lié aux cellules après extraction des PEC de la boue activée, suggérant des liaisons plus faibles, moins spécifiques, que pour le cadmium. Dugan et Pickrum (1972) suggèrent que l'adsorption de cations métalliques par les floes formés par *Z. ramigera 115* est non spécifique sauf dans le cas du cadmium et du mercure, qui se lient aux floes par un mécanisme différent mettant en jeu la liaison avec les groupements sulfures des acides aminés. En fonction de l'espèce considérée, le métal aura également plus ou moins tendance à précipiter (Pagnanelli *et al.*, 2009, cf. Partie 1 -III.2.2). Brown et Lester (1982a) suggèrent ainsi que l'élimination du manganèse observée par les floes de boue activée est principalement due à la précipitation puisque bien que cette élimination ait été observée, la complexation avec les PEC ne paraît pas significative.

Les éléments métalliques possèdent donc des affinités différentes vis-à-vis des boues. Beaucoup d'auteurs ont établi des séquences d'affinité (Tableau 18) :

**Tableau 18 - Quelques exemples de séquences d'affinité des ETM vis-à-vis des boues et des PEC**

Référence	Séquence
Chang <i>et al.</i> , 2007	Cd > Ni > Zn
Nelson <i>et al.</i> , 1981	Zn > Cu > Cd
Su <i>et al.</i> , 1995	Zn > Cd > Ni
Brown et Lester, 1979	Fe > Zn > Cu, Cr > Pb > Hg > Cd > Ni > Mn
Brown et Lester, 1982a	Cd > Co > Ni > Mn
Cheng <i>et al.</i> , 1975	Pb > Cu > Cd > Ni

### *III.3.2. Composition et structure de la boue*

Le rendement d'élimination dépend, en plus de la nature de l'espèce métallique et de sa concentration, de la réactivité des biopolymères disponibles (PEC, biomasse) et de la composition de l'eau usée. Les paramètres de complexation du cadmium, du plomb et du cuivre (nombre de sites, stabilité du complexe formé) sont liés au contenu en protéines, substances humiques et polysaccharides des PEC (Guibaud *et al.*, 2003) : plus les taux de protéines, d'acides humiques et

de polysaccharides augmentent, plus les PEC sont capables de fixer le Cu. En revanche, la fixation du Ni par les PEC est dépendante de la concentration en acides uroniques (Guibaud *et al.*, 2004). De manière générale, en ce qui concerne le nombre de site de fixation, l'ordre est le suivant : Cu > Pb >> Cd tandis que l'ordre de stabilité est le suivant : Cd > Pb ≈ Cu. Plus les PEC sont capables de fixer un métal, moins le complexe formé est stable (Guibaud *et al.*, 2003). Ainsi, la composition et la structure des PEC sont des facteurs déterminants de la rétention des éléments métalliques. Cette composition est elle-même affectée par de nombreux facteurs (Brown et Lester, 1982b) :

- Ratios C : N : P et C : S du substrat,
- Oxydation des PEC,
- Concentration en oxygène dissous,
- Charge organique,
- DBO.

La surface spécifique des biopolymères capables de se lier aux métaux accroît la capacité de la biomasse à la rétention des cations métalliques (Macaskie *et al.*, 1987). Les capacités d'adsorption du nickel, du cadmium et du cuivre sur une boue activée augmentent ainsi avec la quantité de *Nocardia amarae*, bactéries filamenteuses, dont la présence est corrélée avec une augmentation de surface spécifique (Kim *et al.*, 2002). Les résultats obtenus par Brown et Lester (1982a) montrent également que les cellules de *K. aerogenes* ont une plus grande capacité à adsorber le cadmium et le nickel que les floccs de boue activée bien que la boue ait une concentration en MES 5 à 20 fois supérieures au poids sec de la culture de *K. aerogenes*. Cela peut être dû à une plus grande surface spécifique des cellules libres de *K. aerogenes* par rapport aux floccs (agrégats de cellules) ou à une plus grande prédominance de la précipitation que dans la boue activée.

### III.3.3. pH

Ainsi, le pH constitue le facteur le plus important dans le procédé de biosorption des métaux car il affecte la chimie de la solution, l'activité des groupes fonctionnels de la biomasse ainsi que la compétition entre les ions métalliques à travers la modification de l'état de spéciation des métaux. De manière générale, le taux de passage sous forme particulaire augmente avec le pH car les métaux ont alors tendance à précipiter sous forme d'hydroxydes (Wang *et al.*, 1999). En effet, la solubilité des métaux est affectée par le pH, le type de complexes métalliques formés, leur stabilité et la cinétique de formation (Stumm et Bilinski, 1973).

Par exemple, l'adsorption de Cd et Zn sur des boues activées augmente avec le pH jusqu'à obtenir une élimination de 90% à pH 10. L'adsorption de Cu est de pratiquement 100% à pH 7 et diminue de manière marquée jusqu'à des valeurs inférieures à 40% pour les pH faibles et élevés (Nelson *et al.*, 1981). Lopez *et al.* (2000) émettent également l'hypothèse que l'augmentation du pH augmente la charge négative à la surface des cellules jusqu'à la totale déprotonation des groupements fonctionnels présents à la surface, favorisant l'attraction électrochimique et l'adsorption des cations métalliques.

### III.4. Comment décrire et modéliser la rétention des métaux ?

Lors de l'étude de la rétention d'un composé soluble sur une phase solide, il est possible de comparer la concentration en solution C (kg/L ou mol/L) et la concentration retenue sur le solide Q

(kg/kg ou mol/kg). La relation  $Q = f(C)$  est appelée « isotherme de sorption » (Limousin *et al.*, 2007). La validité et l'unicité de cette relation dépendent de la vérification de deux conditions :

1. Les divers équilibres physico-chimiques de rétention / relargage doivent être atteints,
2. Tous les autres paramètres physico-chimiques (pH, température, etc.) doivent être constants,

Si les isothermes de sorption sont communément utilisées et essentielles pour la compréhension et la prédiction de la mobilité de divers composés dans l'environnement, elles correspondent cependant par nature à une approche empirique et macroscopique. Par conséquent, elles ne fournissent pas directement d'informations sur les divers mécanismes de rétention impliqués (Limousin *et al.*, 2007). A cause de la grande diversité de ces derniers (cf. Partie 1 -III.2), certains auteurs proposent de parler « d'isothermes de rétention » (Limousin *et al.*, 2007) ou de « courbes de disparition du soluté » (Schweich et Sardin, 1981) au lieu d'« isotherme d'adsorption ». Dans la suite de ce manuscrit, les termes « sorption » et « biosorption » seront utilisés, sauf indication contraire, dans leur sens le plus large, c'est-à-dire la rétention sur la phase particulaire, quel que soit le mécanisme considéré.

#### III.4.1. Classification des isothermes

En fonction de la forme des courbes de sorption, il est possible de classer les isothermes (Giles *et al.*, 1974) :

- L'isotherme "C": la courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le ratio  $C/Q$  est toujours identique quelle que soit la concentration. Ce ratio est usuellement appelé « coefficient de distribution » ou « coefficient de partition » et s'exprime en L/kg.
- L'isotherme "L": le ratio  $C/Q$  décroît lorsque la concentration du soluté augmente, donnant ainsi une courbe concave. Cela suggère une saturation progressive du solide. Deux sous-groupes peuvent être distingués : (i) la courbe atteint un plateau strict (le solide à une capacité de sorption limitée) et (ii) aucun plateau strict n'est observé.
- L'isotherme "H": il s'agit d'un cas particulier de l'isotherme "L". dans ce cas précis, l'affinité du soluté pour le solide est si élevée qu'on ne peut pas distinguer la pente initiale d'une verticale (« pente infinie »), bien que cela soit impossible d'un point de vue strictement thermodynamique (Tóth, 1994).
- L'isotherme "S": la courbe est de forme sigmoïdale et présente donc un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est rencontré dans deux cas : la "sorption coopérative" où un composé s'adsorbe plus facilement sur une surface déjà recouverte par le soluté, et la présence d'un ligand soluble qui va limiter le phénomène de sorption. Les espèces métalliques peuvent être soumises à ce deuxième phénomène: à faible concentration de métal, la sorption est limitée par la présence du ligand. Quand la concentration en métal augmente, le ligand sature et la sorption s'effectue (Sposito, 1984). Le point d'inflexion illustre alors la concentration pour laquelle la sorption dépasse la complexation en solution.

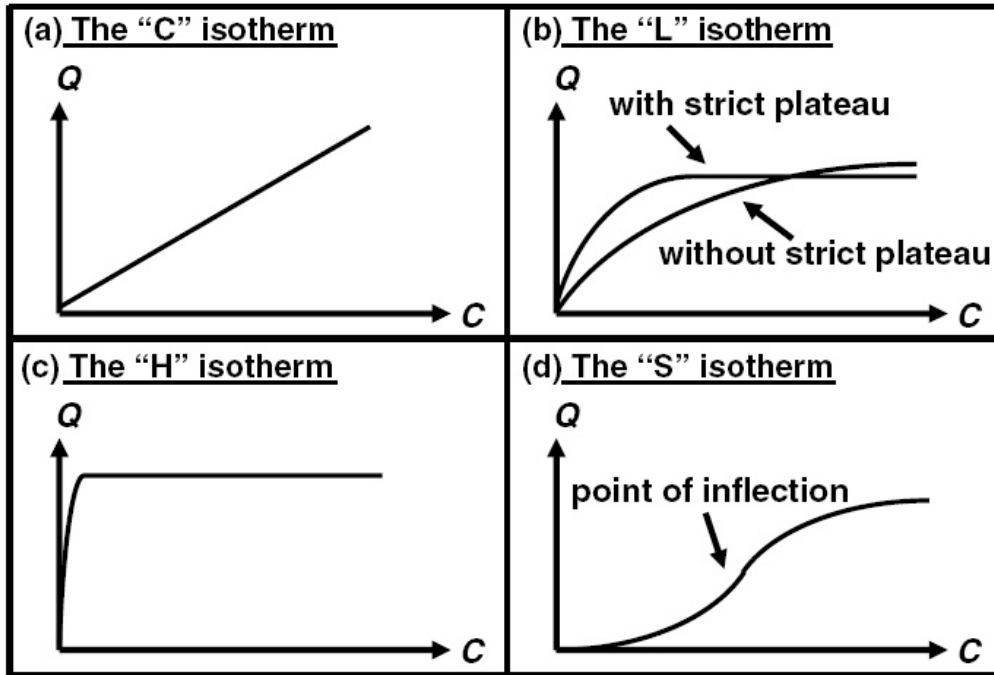


Figure 11 - Les quatre principaux types d'isothermes (d'après Giles *et al.*, 1974, source : Limousin *et al.*, 2007)

#### III.4.2. Modélisation des isothermes

Les isothermes les plus fréquemment rencontrées sont les isothermes concaves de type « L » ou « H ». Les modèles les plus couramment utilisés pour leur modélisation sont ceux de Freundlich et de Langmuir (Limousin *et al.*, 2007 ; Van Hullebusch *et al.*, 2004).

##### III.4.2.1. Modèle de Freundlich

Ce modèle est le premier à avoir été développé (Freundlich, 1909 ; Van Bemmelen, 1888) Il est basé sur la relation suivante entre C et Q (équation 2):

$$Q = FC^n \quad \text{Équation 2}$$

Où Q est la concentration de composé sorbé (g/kg ou mol/kg) ; C la concentration en composé soluble (g/L ou mol/L) ; F (kg/g ou kg/mol) et n (sans unité) étant deux constantes empiriques.

Dans cette équation, l'isotherme ne présente pas de plateau lorsque C augmente. Elle est applicable dans le cas d'une adsorption physique ou chimique et a été initialement développée de façon empirique.

##### III.4.2.2. Modèle de Langmuir

L'autre grand modèle de sorption (Langmuir, 1918) est fondé sur des hypothèses réactionnelles entre le soluté et l'adsorbant :

1. le solide est supposé présenter une capacité maximale d'adsorption  $Q_{\max}$ .
2. Tous les sites d'adsorption sont supposés identiques
3. Chaque site retient une molécule d'un composé donné

4. Tous les sites sont supposés être énergétiquement et stériquement indépendants de la quantité de composé adsorbé

La réaction suivante est alors considérée à la surface de l'adsorbant :

Site libre + soluté  $\Leftrightarrow$  complexe de surface

La loi d'action de masse appliquée à cet équilibre (en considérant les coefficients d'activité égaux à 1) amène alors à l'équation suivante (équation 3):

$$Q = \frac{Q_{\max} LC}{1 + LC} \quad \text{Équation 3}$$

Où Q est la concentration de composé sorbé (g/kg ou mol/kg) ; C la concentration en composé soluble (g/L ou mol/L) ;  $Q_{\max}$  est la capacité maximale d'adsorption du solide étudié (g/kg ou mol/kg) ; L est la constante d'affinité (L/g ou L/mol).

### III.4.2.3. Détermination des paramètres de Freundlich et Langmuir

La détermination des constantes des modèles de Langmuir et Freundlich est le plus souvent effectuée au moyen de linéarisations des équations. Le modèle de Freundlich est linéarisé par la transformation logarithmique de l'équation 2 qui donne l'équation 4 :

$$\ln(Q) = n \ln(C) + \ln(F) \quad \text{Équation 4}$$

Le tracé de  $\ln(Q)$  en fonction de  $\ln(C)$  à partir des données expérimentales permet ainsi d'obtenir une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine  $\ln(F)$ .

Pour le modèle de Langmuir, l'équation 3 peut être transformée de différentes manières (Tableau 19) :

**Tableau 19 - Méthodes de détermination des paramètres de Langmuir (d'après Boulinguez *et al.*, 2008)**

Tracé	Equation	Pente	Ordonnée à l'origine	Nom
$\frac{1}{Q} = f\left(\frac{1}{C}\right)$	$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\max} LC} + \frac{1}{Q_{\max}}$	$\frac{1}{Q_{\max} L}$	$\frac{1}{Q_{\max}}$	Lineweaver-Burk
$\frac{C}{Q} = f(C)$	$\frac{C}{Q} = \frac{1}{Q_{\max} L} + \frac{C}{Q_{\max}}$	$\frac{1}{Q_{\max}}$	$\frac{1}{Q_{\max} L}$	Hanes-Wolf (Scatchard)
$Q = f\left(\frac{Q}{C}\right)$	$Q = Q_{\max} - \frac{Q}{LC}$	$-\frac{1}{L}$	$Q_{\max}$	Eadie-Hofstee

Ce type de régressions linéaires constitue une méthode simple pour estimer les paramètres de Langmuir à partir de données expérimentales. Elles ont par conséquent été utilisées dans des milliers d'études (Badertscher et Pretsch, 2006). Cependant, elles engendrent des distorsions des données et l'utilisation de l'une ou l'autre des équations donne des résultats différents (Boulinguez *et al.*, 2008). En effet, ces linéarisations sont incorrectes d'un point de vue statistique dans la

mesure où l'hypothèse d'homoscédasticité<sup>5</sup> pour un modèle linéaire simple n'est pas respectée lors de la transformation (Badertscher et Pretsch, 2006). Ainsi, ces linéarisations peuvent souvent mener à des incohérences dans les résultats obtenus ainsi qu'à une très mauvaise estimation des incertitudes sur les valeurs calculées (Badertscher et Pretsch, 2006). Il est par conséquent plus judicieux de procéder à la détermination des paramètres d'adsorption en utilisant des méthodes d'optimisation numériques de régression non-linéaire.

Finalement, les méthodes de linéarisation peuvent se révéler utiles comme première estimation visuelle et rapide des données. Cependant, une réelle analyse quantitative à l'aide de ces méthodes est fondamentalement incorrecte. Les paramètres estimés par linéarisation peuvent malgré tout servir de valeur initiale pour les processus itératifs utilisés par la régression non-linéaire (Badertscher et Pretsch, 2006).

#### III.4.2.4. Autres modèles

De nombreux autres modèles ont été conçus dans la littérature pour rendre compte d'interactions plus ou moins complexes (isothermes non concaves, plusieurs types de sites de sorption, adsorption compétitive...). Ces modèles et leurs fondements théoriques ont été revus par Hinz, 2001 et Limousin *et al.*, 2007 (Tableau 20).

**Tableau 20 - Quelques modèles classiques d'adsorption (Source : Limousin *et al.*, 2007)**

Forme de la courbe	Modèle	Formule
« C »	Linéaire	$Q = K_d C$
	Linéaire pour les espèces $i$ en compétition avec d'autres espèces	$Q_i = \frac{K_d C_i}{\sum_{j=1}^n A_{ij} C_j}$
« L ou H »	Freundlich	$Q = FC^n$
	Freundlich avec compétition entre deux espèces $i$ et $j$	$Q_i = F_i C_i (a_{i,j} C_j)^{n_i-1}$
	Freundlich avec compétition entre $m$ espèces	$Q_i = F_i C_i (\sum_{j=1}^m a_{i,j} C_j)^{n_i-1}$
	Temkin	$Q = K_1 \ln(C) + K_2$
	Rothmund-Kornfeld (échange entre deux ions $i$ et $j$ )	$\frac{Q_i}{Q_j} = K_{ex} \frac{C_i^n}{C_j^n}$
	Langmuir	$\frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{LC}{1+LC}$
	Langmuir avec compétition entre deux espèces $i$ et $j$	$Q_i = Q_{\max,i} \frac{L_i C_i}{1+L_i C_i + L_j C_j}$

<sup>5</sup> En statistiques, l'homoscédasticité est définie comme l'homogénéité des variances d'une série de variables aléatoires. Pour décrire un modèle de régression linéaire, on suppose que les écart-types des erreurs sont constants et ne dépendent pas de l'abscisse. Par conséquent, chaque valeur d'ordonnée  $y$  (réponse) a le même écart-type quelle que soit l'abscisse  $x$ . En d'autres termes, on suppose l'homoscédasticité de la variable  $y$ .



Forme de la courbe	Modèle	Formule
	Langmuir avec compétition entre $q$ espèces	$Q_i = Q_{\max,i} \frac{L_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^q L_j C_j}$
	Langmuir-Freundlich	$\frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{LC^n}{1 + (LC)^n}$
	Langmuir généralisé	$\frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{LC^n}{1 + LC^n}$
	Redlich-Peterson	$\frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{LC}{1 + (LC)^n}$
	Toth	$\frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{LC}{[1 + (LC)^n]^{1/n}}$
	Hinz	$Q_i = Q_{\max} \prod_{i=1}^w f_i \prod_{j=1}^{r_i} \frac{A_{i,j} C^{p_{i,j}}}{1 + B_{i,j} C^{q_{i,j}}}$
« S »	Langmuir sigmoïdal	$\frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{LC}{1 + LC + \frac{S}{C}}$

### III.5. Effets des métaux sur le procédé

Outre leurs effets négatifs liés à leur simple présence dans les eaux et les boues en sortie de station d'épuration, les éléments traces métalliques peuvent également exercer, du fait de leurs effets toxiques potentiels, une influence sur les microorganismes des boues activées et indirectement, sur la qualité de l'épuration (Ong *et al.*, 2005 ; Tsai *et al.*, 2005). Ces effets peuvent s'exercer par une adaptation et donc une évolution de la flore microbienne à la présence d'ETM (Tsai *et al.*, 2005) ou par une modification de l'activité respiratoire des microorganismes (Liu, 2000 ; Madoni *et al.*, 1999). Le taux de croissance peut également être affecté et un découplage entre anabolisme et catabolisme peut être observé (cf. Partie 1 -II.1.1 ; Ong *et al.*, 2005). Les effets des ETM sur les boues sont modulés par de nombreux facteurs qui vont affecter leur biodisponibilité :

- forme physico-chimique (Martell, 1981 ; Ozbelge *et al.*, 2005), les formes solubles étant les plus toxiques,
- la concentration en oxygène dissous qui joue sur l'état d'oxydation et donc les mécanismes de liaison à la boue des métaux (Ozbelge *et al.*, 2005),
- le pH (Ozbelge *et al.*, 2005) qui va également déterminer la forme physico-chimique et donc la biodisponibilité,
- la présence d'agents complexants (Ozbelge *et al.*, 2005) qui vont affecter la biodisponibilité,

- l'acclimatation de la biomasse qui peut réduire les effets négatifs (Tsai *et al.*, 2005),
- les à coups de concentrations en métaux (Tsai *et al.*, 2005),
- la compétition entre espèces métalliques (effets synergétiques ou antagonistes, Ozbelge *et al.*, 2005).

Tous ces paramètres sont dépendants des conditions physico-chimiques du milieu, elles mêmes déterminées en grande partie par la configuration du procédé. Dans ce contexte, le rôle des PEC en tant qu'éléments de protection de microorganismes envers les effets toxiques des métaux n'est pas à négliger (Alkan *et al.*, 2008 ; Laspidou et Rittmann, 2002 ; Wingender *et al.*, 1999).

### III.6. Conclusion

Le devenir des ETM lors de leur arrivée dans une station d'épuration est principalement conditionné par leurs interactions avec les différents composés présents dans les boues activées (microorganismes, PEC, matière dissoute...). Les mécanismes régissant ces interactions sont très divers et se déroulent simultanément : adsorption physique, complexation avec les PEC, échange d'ions, bioaccumulation, précipitation... Ces différents mécanismes peuvent être classés en fonction des compartiments de la boue impliqués (Figure 12).

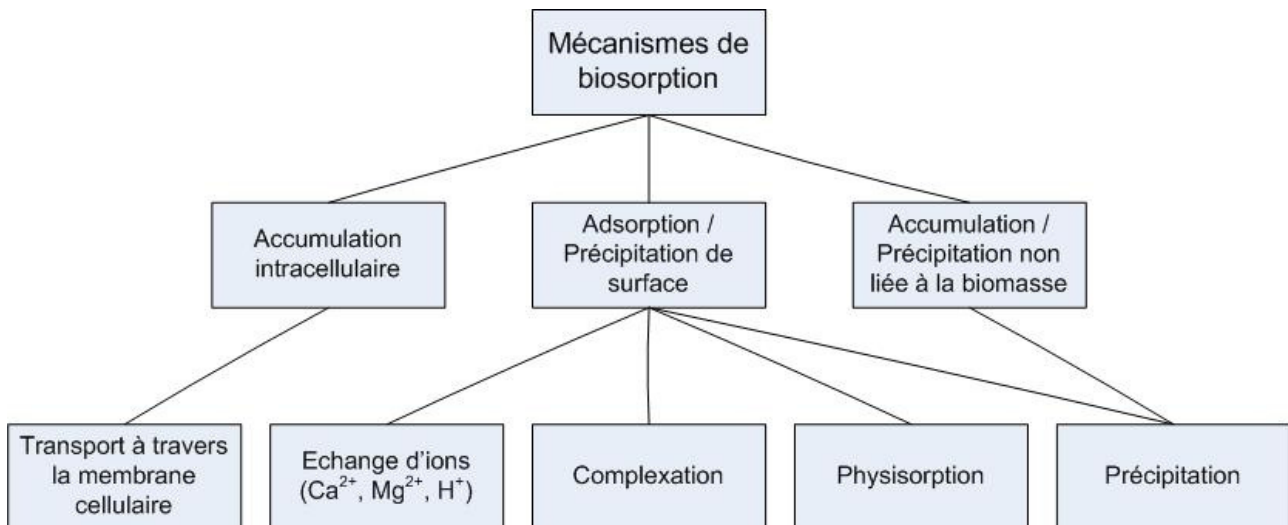


Figure 12- Les différents mécanismes de rétention des métaux sur les boues (d'après Veglio' et Beolchini, 1997)

La plupart de ces mécanismes sont de nature physico-chimique et ne vont pas dépendre directement du métabolisme bactérien. Ainsi, ce sont bien la nature et la concentration du/des métaux considéré(s) ainsi que l'ensemble des conditions environnementales qui vont gouverner la prédominance de tel ou tel mécanisme et les quantités de métaux biosorbés. Ces multiples facteurs influencent directement ou indirectement les propriétés de rétention. Par exemple, le pH influe directement en faisant varier la spéciation du métal considéré et en provoquant éventuellement sa précipitation. Mais ce sont surtout les propriétés physico-chimiques de la boue activée qui vont affecter la biosorption. Ainsi, l'évolution de paramètres liés à la conduite du procédé ont une influence sur la structure et la composition de la boue et indirectement le devenir des ETM : âge de boue (Arican *et al.*, 2002 ; Brown et Lester, 1982b ; Nelson *et al.*, 1981 ; Sterritt *et al.*, 1981), temps

de séjour hydraulique (Ozbelge *et al.*, 2005) ; présence d'un sélecteur aérobie (Alkan *et al.*, 2002 ; Su *et al.*, 1995), etc.

## **IV. Conclusion**

Cette partie a permis de mettre en évidence la problématique de la production des boues résiduelles. En effet, l'épuration des eaux résiduelles consiste globalement en un transfert de la pollution organique et minérale de la phase liquide (eau) vers une phase solide (les boues) et une phase gazeuse (rejet de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>...). La production de boues résiduelles est ainsi directement liée à la filière de traitement de l'eau et en constitue un déchet inévitable. Cependant, le renforcement de la législation sur l'eau se traduit aujourd'hui par une production accrue de boues d'épuration en Europe (de 5,5 millions de tonnes de matières sèches en 1992 à 9 millions de tonnes en 2005). Dans le même temps, les différentes possibilités de valorisation se restreignent pour des raisons à la fois sociales et politiques.

Dans ce contexte, réduire la production de boues à la source, c'est-à-dire limiter cette production pendant le traitement de l'eau, constitue une alternative intéressante aux traitements et aux filières d'élimination conventionnels. De nouvelles technologies visant à réduire la croissance des microorganismes au cours du traitement biologique et donc la production de boue sont de plus en plus étudiées, et font déjà l'objet dans certains cas d'une commercialisation (Biolysis E et O, etc.). Ces procédés sont regroupés sous l'appellation de Procédés de Réduction de la Production de Boues (PRPB).

La présence d'éléments traces métalliques dans les eaux usées et la nécessité d'en mesurer et limiter la dissémination dans l'environnement ont été mises en évidence. Cependant, les stations d'épuration sont avant tout conçues pour la dégradation de la matière organique par les microorganismes de la boue activée. Ainsi, la rétention des éléments métalliques par les boues activées – et donc l'abattement de ces éléments dans l'eau – ne constitue qu'un bénéfice secondaire (Chipasa, 2003 ; Neufeld et Hermann, 1975 ; Oliver et Cosgrove, 1974). Par conséquent, les effluents de stations d'épuration municipales peuvent contenir des métaux lourds à des niveaux de concentrations supérieurs aux niveaux naturels pouvant présenter un risque environnemental et sanitaire (eaux de baignade, réutilisation d'eaux usées pour l'irrigation...). De plus, la concentration des métaux lourds dans les boues peut limiter leur usage (pour l'épandage notamment) du fait de la réglementation des teneurs en ces différents éléments. Ainsi, les boues de diverses origines ont des contenus en métaux variables en fonction de l'effluent traité et des performances du procédé (Chipasa, 2003 ; Scancar *et al.*, 2000).

La rétention des éléments métalliques par les boues est en effet fonction de nombreux paramètres (composition de la boue, pH...) dépendant les uns des autres et de la configuration du procédé : par exemple, la biosorption des métaux par les PEC est influencée par leur composition (Guibaud *et al.*, 2003), elle-même dépendante de paramètres tels que la composition de l'eau usée d'entrée, la charge organique, l'âge de boue, etc. (Raszka *et al.*, 2006).

La sonication, le traitement thermique et l'ozonation apparaissent comme des techniques prometteuses dans le cadre des PRPB, tant en amont d'une digestion anaérobie qu'au niveau de la file eau. Cependant, l'énergie et les coûts d'investissements nécessaires à la mise en place de ces procédés sont considérables. L'intérêt technico-économique de ces procédés reste dépendant du contexte local (coûts et filières d'élimination des boues, taille de la station...). Les conséquences de l'introduction de ces procédés, sur la ligne eau notamment, font parfois apparaître un certain nombre de problématiques : dégradation de la qualité de l'eau de sortie (DCO, phosphore, azote) et problèmes potentiels de déshydratation des boues. De plus, si les effets de ces procédés ont été très

étudiés en termes de performances de solubilisation et de réduction de boues, les risques liés à leur introduction sont encore mal appréhendés.

Les modifications apportées par les divers traitements à la structure et à la composition des boues activées sont ainsi susceptibles d'induire des évolutions du comportement de micropolluants organiques ou métalliques au cours de ces traitements. Ces phénomènes demeurent mal connus alors que les quelques résultats référencés dans la littérature semblent montrer que les flux de ces composés sont affectés. Le processus de solubilisation de la matière au cours du traitement s'accompagnerait d'une solubilisation des espèces métalliques. Cependant, la réduction de la quantité de boues produites peut conduire dans le même temps à un phénomène de concentration. La complexité des phénomènes se déroulant au cours du traitement (solubilisation, augmentation ou diminution de la taille des floccs...) et au cours de l'étape de biodégradation subséquente (refloculation, réassimilation de la matière solubilisée...) ont potentiellement un impact sur les flux de micropolluants. Cependant, à l'heure actuelle, il n'y a pas de données disponibles concernant les mécanismes d'interactions boues / éléments traces métalliques suite aux traitements de désintégration. Ce type de données est pourtant essentiel pour prévoir une éventuelle dégradation de l'eau traitée et le relargage d'éléments traces métalliques dans l'environnement. La qualité des boues produites est également d'importance dans la mesure où il ne faudrait pas remplacer une minimisation de la production de boues par une augmentation de leur impact environnemental pouvant empêcher leur valorisation.

Le but de cette étude est donc de caractériser les interactions de boues traitées par sonication, traitement thermique et ozonation avec les éléments métalliques et de relier les résultats obtenus aux modifications des propriétés physico-chimiques des boues traitées. Le cadmium et le cuivre ont été choisis comme modèles.





# PARTIE 2 - MATERIEL & METHODES

## I. Dispositifs expérimentaux

### I.1. Traitements de désintégration en batch

#### I.1.1. Boues utilisées lors des études en batch

Les boues utilisées lors des tests en batch ont toutes été prélevées dans la zone d'aération de la station d'épuration de la ville de Limoges (87). Cette station à boues activées a une capacité de 285 000 équivalents-habitant. Elle traite essentiellement des effluents d'origine domestique et reçoit de manière discontinue (et pour moins de 10% du volume total entrant) les effluents de l'abattoir municipal situé à proximité.

Afin de limiter les évolutions des caractéristiques de la boue dues à un stockage prolongé, les prélèvements ont toujours été effectués moins de 24h avant le début des analyses. Le temps de transport entre la station d'épuration et le laboratoire est inférieur à 20 minutes. Les échantillons ont été conservés à 4°C avant les manipulations.

Tableau 21 - Caractéristiques des boues activées utilisées lors des expérimentations

	Etude de la sonication (1)	Etude de la sonication (2)	Etude du traitement thermique	Etude de l'ozonation
<i>Matières sèches (g/L)</i>	3,5 ± 0,2	3,6 ± 0,4	3,5 ± 0,2	3,7 ± 0,4
<i>Taux de matières volatiles (%)</i>	70 ± 1	70 ± 2	72 ± 7	71 ± 1
<i>DCO totale (mg O<sub>2</sub>/L)</i>	4400 ± 720	4960 ± 410	4180 ± 530	4930 ± 340

#### I.1.2. Sonication

Le sonicateur utilisé est un homogénéisateur de marque Bandelin Sonopuls HD 2200. Le générateur ultrasonique convertit la tension du secteur jusqu'à une fréquence ultrasonore de 20 kHz. La sonde utilisée est une sonotrode standard de 13mm de diamètre plongée dans le liquide à une profondeur comprise entre 1 et 2 cm conformément aux recommandations du fabricant. Les ondes ultrasoniques sont générées de manière continue durant le temps de traitement. Le volume des échantillons à soniquer est de 900 mL. Les sonications sont réalisées sans régulation de température dans des béchers de 1L. La puissance fournie est de 100W. Plusieurs temps de sonication sont testés dans une gamme s'échelonnant de 0 à 99 min. Les caractéristiques de l'appareillage utilisé sont données dans le Tableau 22.

Tableau 22 - Caractéristiques du sonicateur utilisé

<i>Générateur GM 2200</i>	
<b>Dimensions</b>	<b>257 x 180 x 115 mm</b>
<b>Poids</b>	<b>2.5 kg</b>
<b>Puissance maximale</b>	<b>200 W<sub>eff</sub></b>
<i>Convertisseur UW 2200 avec Booster horn SH 213 G</i>	
<b>Dimensions</b>	<b>Ø / dia. 70 x 120 mm</b>
<b>Poids</b>	<b>1.0 kg</b>
<b>Fréquence générée</b>	<b>20 kHz</b>
<i>Sonotrode TT 13</i>	
<b>Diamètre</b>	<b>13 mm</b>
<b>Longueur</b>	<b>5 mm</b>
<b>Amplitude</b>	<b>149-165 µm pic à pic</b>
<b>Volume de l'échantillon à traiter</b>	<b>20 – 900 mL</b>

A des fins de comparaison avec la bibliographie, la sonication est caractérisée par l'énergie spécifique fournie ( $E_s$ ). L'énergie spécifique est fonction de l'énergie fournie, du volume et de la concentration de matière sèche de l'échantillon (équation 5) :

$$E_s = \frac{P * t}{V * MS_0} \quad \text{Équation 5}$$

Avec :

- $E_s$  : énergie spécifique (kJ/kg MS)
- $P$  : puissance fournie (W)
- $t$  : temps de traitement (s)
- $MS_0$  : teneur en matière sèche (g/L)
- $V$  : volume de l'essai (L)

### *1.1.3. Traitement thermique*

Les boues sont traitées dans un bain marie ou un bain d'huile selon la température désirée :

- ⇒ traitements à basses températures (45, 75, 95°C) : bain thermostaté Lauda de type A106T.
- ⇒ traitements à des températures supérieures au point d'ébullition de l'eau (105°C, 120°C) : bain ONE 7-45 de la marque Memmert.



100 mL de boues sont conditionnées dans des flacons en Pyrex d'un volume utile de 100 mL vissés à bloc pour s'affranchir des phénomènes d'évaporation. Ceux-ci sont introduits dans le bain marie ou le bain d'huile à température ambiante. Des études préalables ont permis de déterminer une durée optimale de traitement de 120 minutes au regard des paramètres de solubilisation. Le début de cette durée de traitement est considéré au moment où la température de consigne est atteinte dans le flacon.

#### I.1.4. Ozonation

##### I.1.4.1. Principe

L'ozoneur utilisé est un ozoneur Trailigaz 5LO. L'ozone est produit par décharge électrique dans l'air. Un circuit de refroidissement assure l'absorption de l'excès de chaleur produite. En effet, la production d'ozone est favorisée à basse température. Le débit de gaz est réglé sur l'appareil à 300 L/h, la puissance fournie est de 150W et la pression de production de l'ozone de 0,8 bar.

Le réacteur d'ozonation d'une contenance maximale de 1L est équipé d'un diffuseur à fines bulles permettant un bon transfert de l'ozone dans la boue dont 800 mL sont traités lors de chaque essai. Le dispositif d'ozonation est présenté sur la Figure 13 :

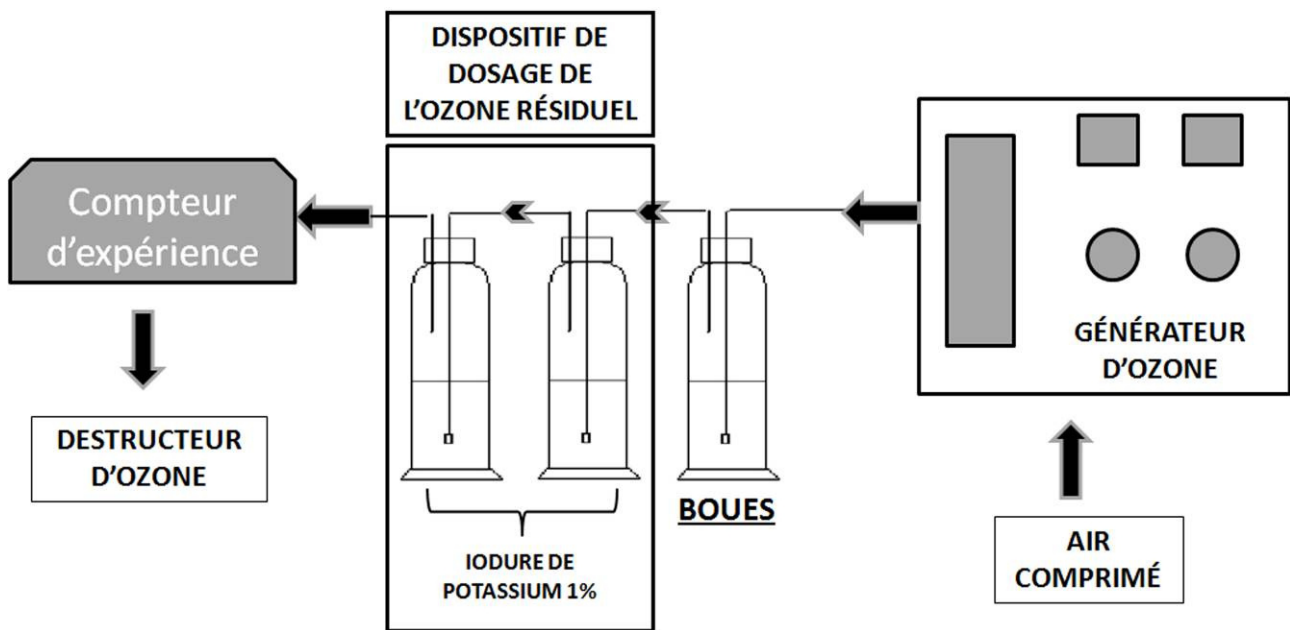


Figure 13 - Dispositif utilisé pour l'ozonation des boues activées (source : Prorot, 2008)

La concentration en ozone est mesurée en sortie de réacteur par la méthode iodométrique selon la méthode 070035D (Trailigaz Ozon SAS). L'ozone en sortie du réacteur est soumis à un barbotage successif dans deux flacons doseurs contenant chacun 400 mL d'une solution de KI tamponnée (20g KI, 7,3g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 3,5g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  pour 1L). Le volume de gaz traversant le montage est mesuré à l'aide d'un compteur de gaz monté en aval des flacons doseurs. L'ozone résiduel est détruit par un destructeur thermique.

L'ozone présent dans le gaz réagit avec l'iodure en libérant de l'iode. Une fois l'ozonation des boues terminée, la solution de KI ayant réagi est récupérée (2 x 800 mL) et homogénéisée. 500 mL sont aliquotés puis acidifiés par l'ajout de 25 mL d'une solution d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 4,5 mol/L. Le diode formé est dosé par une solution de thiosulfate de sodium (0,05 M). Les réactions chimiques mises en jeu lors de ce dosage sont les suivantes :

Lors du barbotage de l'ozone dans la solution de KI :

$$O_3 + 2I^- + H_2O \rightarrow I_2 + 2OH^- + O_2$$

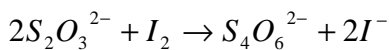
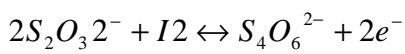
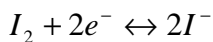
$$3O_3 + I^- \rightarrow IO_3^- + 3O_2$$

Soit globalement :  $4O_3 + 3I^- + H_2O \rightarrow I_2 + IO_3^- + 2OH^- + 4O_2$

Lors de l'acidification :  $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$

Après cette acidification, on retrouve 4 moles d'iode libérées pour 4 moles d'ozone absorbées dans la solution soit une stœchiométrie de 1mole/mole.

Lors du dosage titrimétrique :



Ainsi, une mole de thiosulfate peut réduire ½ mole de diode libérée par ½ mole d'ozone.

#### I.1.4.2. Calcul de la dose d'ozone appliquée

La dose d'ozone consommée par les boues est déterminée par différence entre l'ozone produit (déterminé lors d'un essai à blanc en absence de liquide dans le premier flacon) et l'ozone résiduel dosé lors de l'essai selon la démarche suivante :

I.1.4.2.1. Quantité d'ozone ayant réagi avec le KI lors de la manipulation.

Lors de l'essai à blanc, la quantité d'ozone ayant réagi avec le KI correspond à la production d'ozone de l'appareil tandis qu'elle correspond à l'ozone résiduel n'ayant pas réagi avec les boues lors de l'ozonation de celles-ci (équation 6):

$$m(O_3) = \frac{[thiosulfate] * V_{\text{éq}} * V_{KI\text{total}} * M(O_3)}{2 * V_{KI\text{dosé}}} \quad \text{Équation 6}$$

Avec :

- $m(O_3)$  : Masse d'ozone ayant réagi avec la solution de KI lors des essais à blanc (ozone produit) et des essais sur les boues (ozone résiduel) (g)
- [thiosulfate] : concentration de la solution de thiosulfate de sodium utilisée pour le dosage (0,05 mol/L)
- $V_{\text{éq}}$  : volume équivalent de solution de thiosulfate de sodium (mL)
- $V_{KI\text{total}}$  : volume de KI présent dans les flacons doseurs lors de l'essai (800 mL)
- $M(O_3)$  : masse molaire de l'ozone (48 g/mol)
- $V_{KI\text{dosé}}$  : volume de KI aliquoté pour le dosage (500 mL)

I.1.4.2.2. Concentration en ozone dans l'air ozoné (équation 7)

$$C_{O_3} = \frac{m(O_3)_{\text{blanc}}}{V_{\text{blanc}}} \quad \text{Équation 7}$$

Avec :

- $C_{O_3}$  : concentration en ozone produit dans l'air ozoné (g/L)
- $m(O_3)_{\text{blanc}}$  : masse d'ozone produite lors de l'essai à blanc (g)
- $V_{\text{blanc}}$  : volume d'air ozoné mesuré lors de l'essai à blanc (L)

I.1.4.2.3. Dose d'ozone transféré dans les boues (équation 8)

$$D = \frac{C_{O_3} * V_{\text{essai}} - m(O_3)_{\text{résiduel}}}{V_{\text{boues}} * [MS]} \quad \text{Équation 8}$$

Avec :

- Dose d'ozone transférée dans les boues (g O<sub>3</sub>/g matière sèche)
- $C_{O_3}$  : concentration en ozone produit dans l'air ozoné (g/L)
- $m(O_3)_{\text{résiduel}}$  : masse d'ozone résiduel lors de l'ozonation des boues (g)
- $V_{\text{essai}}$  : volume d'air ozoné mesuré lors de l'ozonation des boues (L)
- $V_{\text{boues}}$  : volume de boues à ozoner (800 mL)
- [MS] : concentration en matières sèches dans les boues à ozoner (g/L)

I.2. Etude pilote de la réduction de la production de boues et de la rétention des éléments métalliques

*I.2.1. Conception du pilote*

Les études pilotes ont été réalisées en utilisant deux réacteurs à boues activées identiques (Figure 16). Les pilotes constituent chacun une unité de traitement biologique (Figure 14 et Figure 15) comprenant une alimentation en eaux usées prétraitées, un bassin d'aération permettant le traitement des pollutions carbonée et azotée par la succession de phases aérées ou non, un décanteur, une recirculation des boues décantées ainsi qu'une purge des boues en excès.

L'un comprend un PRPB (ultrasons ou traitement thermique) sur la boucle de recirculation des boues, l'autre sert de ligne témoin et ne comprend donc pas de PRPB.

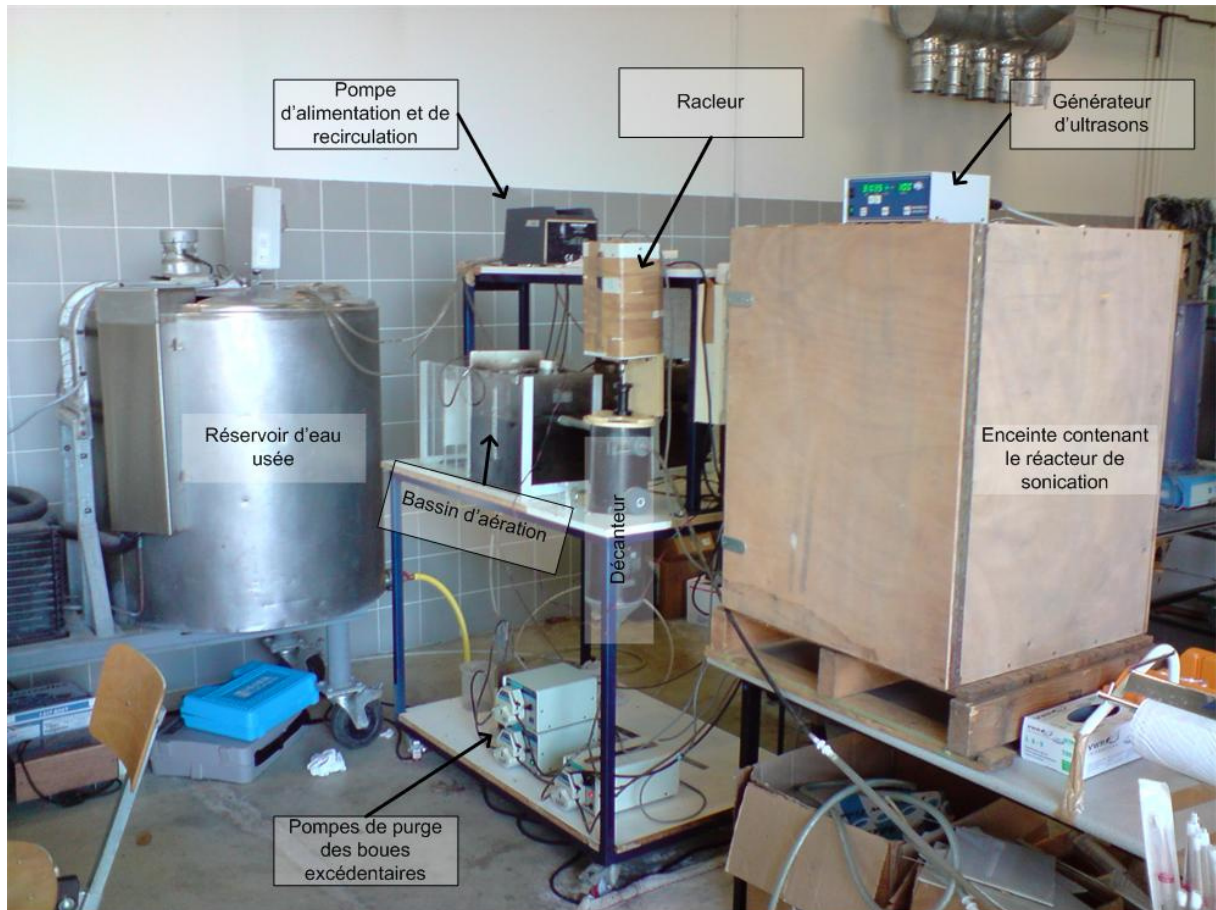


Figure 14 - Installation du pilote

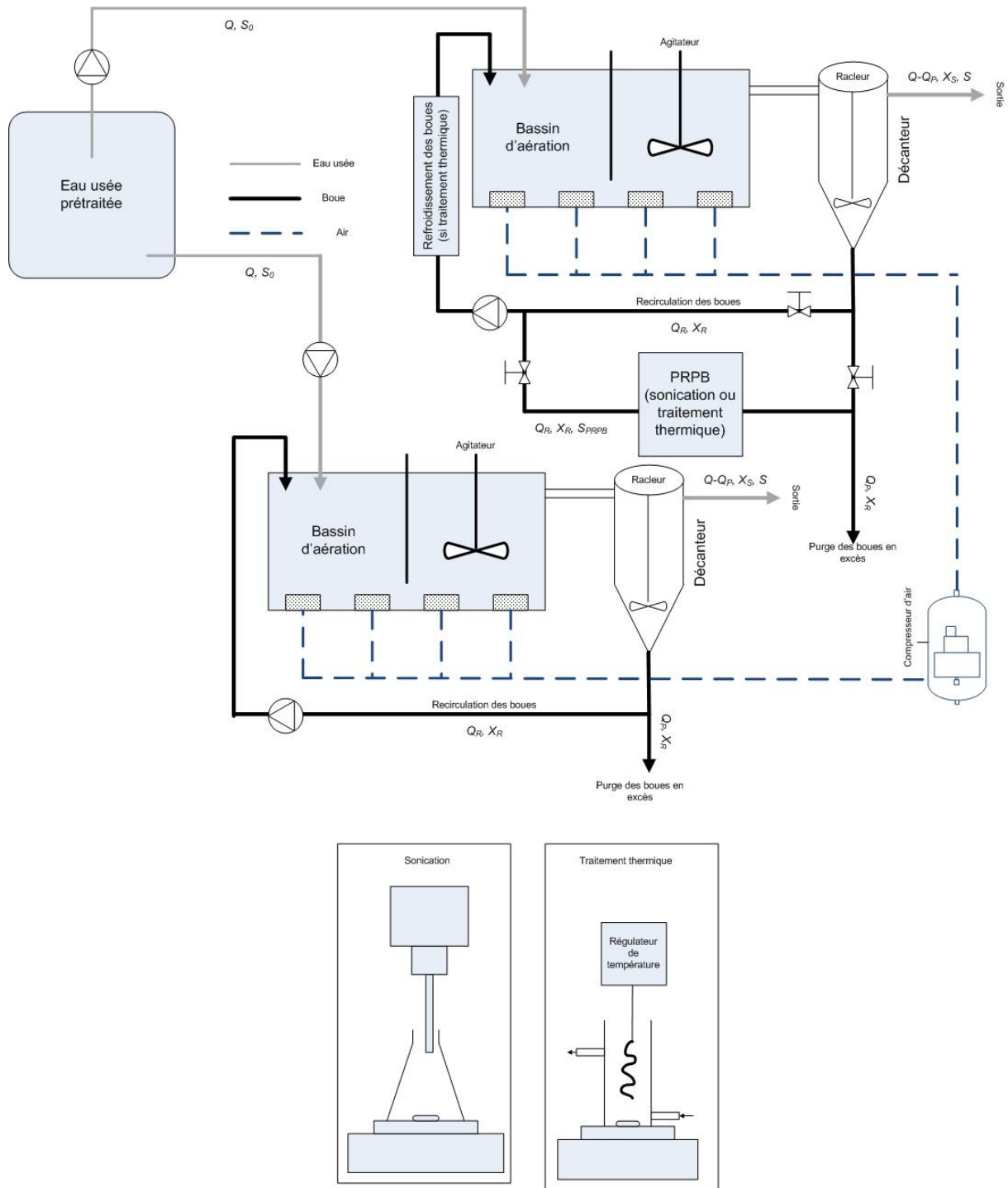


Figure 15 - Schéma du pilote de traitement et des PRPB

Tableau 23 - Caractéristiques des pilotes

	Paramètre	Réacteur témoin
<i>Bassin d'aération</i>	L x l x H (cm)	29 x 25 x 28
	Volume total (L)	23,5
	Volume efficace (L)	13,75
	Niveau de l'eau (cm)	20
	Nombre de cloisons suspendues	1
	Dimensions de cloison (cm <sup>2</sup> )	27*20
	Hauteur de passage en dessous des cloisons (cm)	8
<i>Décanteur</i>	Vitesse d'agitation (rpm)	100
	Volume du décanteur (L)	8,3
	Vitesse de raclage (rpm)	6

#### I.2.1.1. Réacteurs biologiques

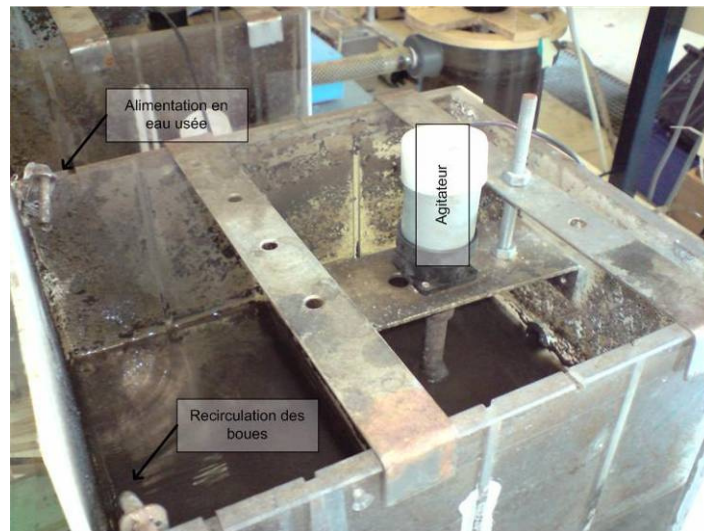


Figure 16 - Bassin d'aération

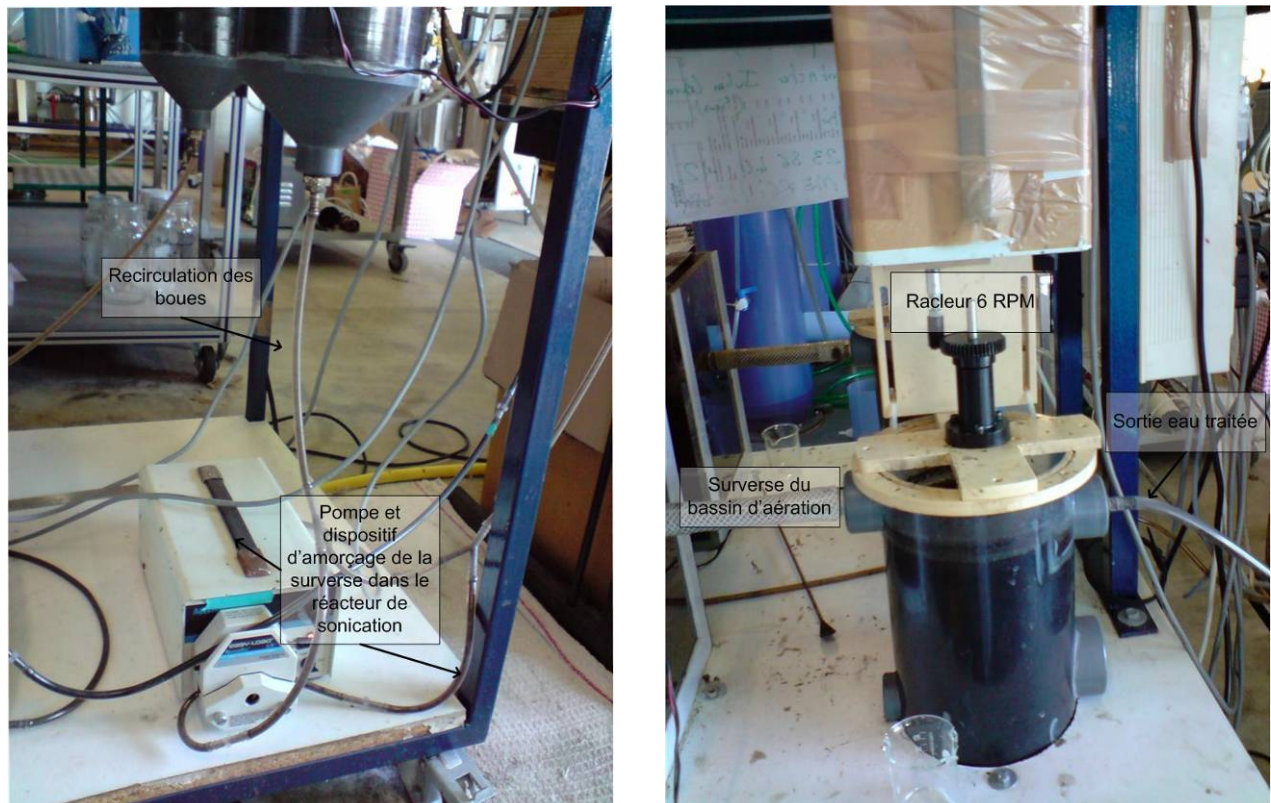
Les réacteurs de forme parallélépipédique sont réalisés en plexiglas. Leurs caractéristiques géométriques sont décrites dans le tableau 23. Quatre diffuseurs d'air sont disposés parallèlement tous les huit centimètres au fond du réacteur. Ces diffuseurs poreux permettent l'aération et le mélange de la liqueur mixte. L'aération est effectuée de manière séquentielle par cycles de 2h afin d'assurer un cycle complet de traitement de la pollution azotée et ainsi maintenir un pH stable aux alentours de la neutralité. Lors des phases aérées, la concentration en oxygène dissous a été maintenue dans les deux réacteurs entre 2,5 et 5,5 mg/L par réglage de débitmètres. Le bassin d'aération est divisé en deux compartiments par une cloison verticale suspendue. Une sortie est



située à une hauteur de 20 cm afin d'obtenir un volume utile de 13,75L. Une pompe péristaltique permet l'alimentation en substrat (15 mL/min pour chaque réacteur) par le haut des deux réacteurs.

### I.2.1.2. Décanteurs

La sortie du réacteur est dirigée vers un clarificateur (Figure 17) composé d'une base conique en PVC (15 cm de diamètre pour 7,5 cm de hauteur) et d'un corps cylindrique en plexiglas (15 cm de diamètre et 40 cm de hauteur). La surverse du décanteur est positionnée afin d'assurer un volume utile de 8,3L. Un moteur de 20W entraîne un racleur à 5 tours/min afin de favoriser la décantation et d'éviter un colmatage de la boucle de recirculation. Une pompe péristaltique permet le recyclage des boues décantées (15 mL/min pour chaque réacteur) en tête du bassin d'aération.



(a)

(b)

Figure 17 - Décanteur (a) bas avec pompe d'amorçage de la surverse du réacteur de sonication (b) haut avec moteur entraînant le racleur

### I.2.1.3. PRPB

#### I.2.1.3.1. Sonication

La sonication est réalisée sur la boucle de recirculation des boues du décanteur vers le bassin d'aération. Chaque jour, cette boucle est dérivée vers le réacteur de sonication pendant le temps nécessaire via l'ouverture de vannes.

Le réacteur de sonication est constitué d'un erlenmeyer d'un volume utile de 500 mL (Figure 15 & Figure 18). Ainsi, le temps de séjour moyen des boues dans ce réacteur est de 33 minutes pendant la

sonication (débit de recirculation = 15 mL/min). L'alimentation est effectuée par surverse depuis le décanteur tandis que la boue de sortie est pompée par la pompe de recirculation.

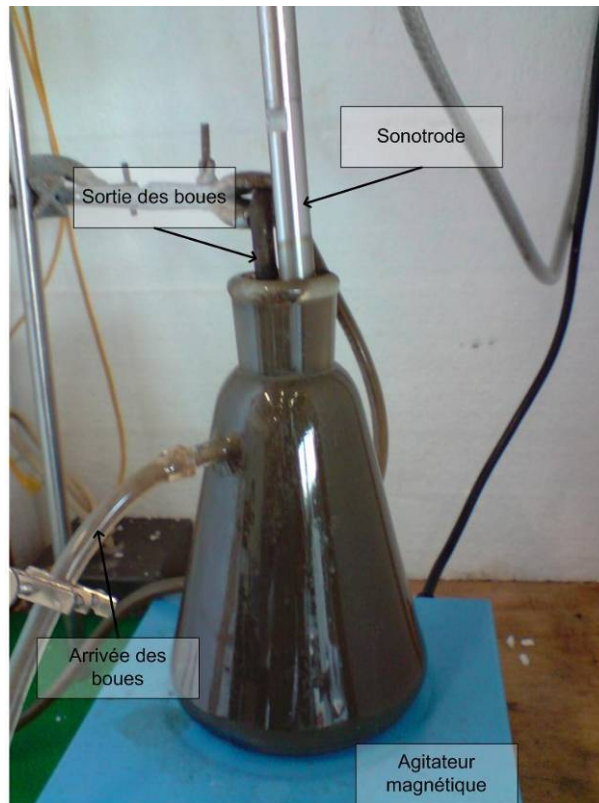


Figure 18 - Réacteur de sonication

Les paramètres de la sonication sont les suivants :

- Puissance : 200W
- Volume du réacteur : 500 mL
- Débit d'entrée et de sortie : 15 mL/min

La quantité de boues soniquées et donc le temps durant lequel le réacteur de sonication est connecté à la boucle de recirculation sont calculés chaque jour en fonction des paramètres de fonctionnement du pilote. Le taux de traitement (équation 9) est défini comme l'équivalent de quatre fois la production de boues théorique obtenue sans PRPB (c'est-à-dire la production de boues observée dans le réacteur témoin). Ce taux de traitement a été défini d'après les travaux de Yoon *et al.* (2004). Cependant, afin de limiter la dégradation de la qualité de l'effluent en sortie, le taux de traitement a ensuite été limité à un maximum de 25% de la quantité totale de boues présentes dans le bassin d'aération.

$$T = \frac{C * P}{Q_R * X_R} \quad \text{Équation 9}$$

Avec :

- T = temps de traitement (min/j)



- $C$  = taux de traitement selon Yoon *et al.* (2004) (sans unité, ici égal à 4)
- $P$  = production de boue journalière sur la ligne témoin (g MVS/j)
- $Q_R$  = débit de recirculation (L/min)
- $X_R$  = concentration en MVS dans la boucle de recirculation (g MVS/L)

#### I.2.1.3.2. Traitement thermique

Le traitement thermique est réalisé sur la boucle de recirculation des boues du décanteur vers le bassin d'aération. Le réacteur est constitué d'un récipient en verre d'un volume utile de 900 mL, permettant une entrée et une sortie des boues, placé sous agitation magnétique (Figure 15 & Figure 19). Il est connecté en permanence sur la boucle de recirculation.

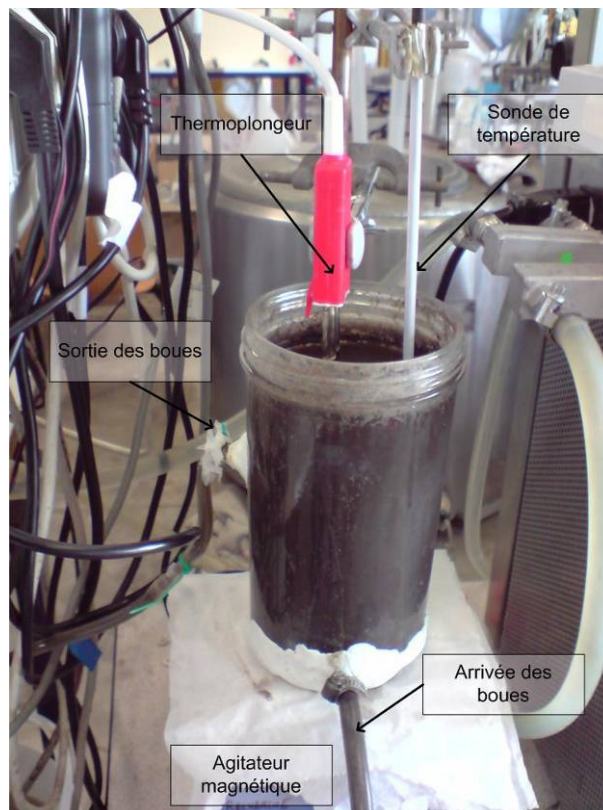


Figure 19 - Réacteur de traitement thermique

Ainsi, le temps de contact des boues dans ce réacteur est de 60 minutes (débit de recirculation = 15 mL/min). L'alimentation est effectuée par surverse depuis le décanteur tandis que la boue de sortie est pompée par la pompe de recirculation.

Le traitement thermique est réalisé via un thermoplongeur ( $P = 1000$  W) inséré dans le réacteur. La température de traitement est régulée à  $90^{\circ}\text{C}$  via une sonde Pt 100 et un régulateur de température. Ce système est mis en fonctionnement le temps désiré en fonction des paramètres de fonctionnement du pilote par le biais d'un programmeur. Pour éviter de réinjecter directement des boues chaudes dans le bassin d'aération, le tuyau de sortie des boues traitées effectue un passage dans un réservoir d'eau refroidie via un cryostat.

Le taux de traitement est ici défini comme l'équivalent de 25% de la quantité totale de boues présentes dans le bassin d'aération et dans le réacteur de traitement thermique (équation 10).

$$T = \frac{F * X_{BA} * V_{BA}}{Q * X_R} \quad \text{Équation 10}$$

Avec :

- T = temps de traitement (min/j)
- F = fraction de boues traitées (ici égale à 0,25)
- $X_{BA}$  = concentration en MVS dans le bassin d'aération (g MVS/L)
- $V_{BA}$  = volume du bassin d'aération (13,75 L)
- $Q_R$  = débit de recirculation (L/min)
- $X_R$  = concentration en MVS dans la boucle de recirculation (g MVS/L)

### *1.2.2. Conditions d'exploitation des pilotes*

#### 1.2.2.1. Eau usée utilisée pour alimenter les pilotes

L'alimentation en effluent est identique pour les deux réacteurs. Il s'agit d'eau résiduaire urbaine prélevée à la station d'épuration de la ville de Limoges. Environ 350L d'eau usée prétraitée (dessablage - dégraissage) sont prélevés chaque semaine dans des bidons à l'aide d'une pompe péristaltique. L'eau est ensuite transvasée et stockée dans un réservoir réfrigéré à une température de 6°C où elle est maintenue sous agitation constante pour éviter la décantation des matières en suspension. La pompe d'alimentation des deux réacteurs prélève directement l'eau usée au sein de ce réservoir.

Les principales caractéristiques de l'eau usée (MES, MVS, DCO totale, DCO filtrable) sont mesurées quotidiennement. Les valeurs moyennes constatées lors des études sont présentées dans le tableau 24 :

**Tableau 24 - Caractéristiques moyennes de l'eau usée alimentant les pilotes**

	<b>Etude de la sonication (18/08/08-13/11/08)</b>	<b>Etude du traitement thermique (16/02/2009-20/04/2009)</b>
<i>MES (mg/L)</i>	277 ± 50	371 ± 100
<i>DCO totale (mg O<sub>2</sub>/L)</i>	495 ± 120	790 ± 140

#### 1.2.2.2. Temps de séjour hydraulique et taux de recyclage

Le débit d'alimentation en eaux usées est maintenu constant tout au long des expérimentations à 15 mL/min ce qui implique un temps de séjour de l'effluent dans le bassin d'aération de 15,3 h. Le débit de recirculation des boues du décanteur est fixé à 100% du débit d'alimentation.

### I.2.2.3. Age des boues

L'âge de boue est défini comme le temps moyen durant lequel les boues sont présentes dans le système. Il est considéré comme le paramètre de fonctionnement lié à la croissance globale de la biomasse qui a lieu dans le bassin d'aération. Considérant qu'il n'y a pas de croissance dans le décanteur, son volume a été négligé. (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Pour s'affranchir d'éventuels problèmes de décantation, on tient également compte des MVS qui peuvent être présentes en quantités non négligeables dans l'effluent de sortie. L'âge de boue est donc donné par l'équation 11 :

$$A = \frac{X_{BA} * V_{BA}}{X_R * Q_P + X_S * (Q - Q_P)} \quad \text{Équation 11}$$

- $X_{BA}$  = concentration en MVS dans le bassin d'aération (g MVS/L)
- $V_{BA}$  = volume du bassin d'aération (13,75 L)
- $Q_P$  = débit de purge (L/jour)
- $X_R$  = concentration en MVS dans la boue purgée (g MVS/L)
- $Q$  = débit d'entrée de l'eau usée (L/j)
- $X_S$  = concentration en MVS dans l'effluent de sortie (g MVS/L)

Pour l'exploitation des pilotes, le paramètre de contrôle du procédé maintenu constant au cours du temps et égal sur les deux lignes peut être constitué soit par l'âge de boue, soit la concentration en MES dans le bassin d'aération soit la charge massique appliquée. Le maintien d'une concentration en MES constante dans le bassin d'aération implique de gérer le taux de soutirage (donc l'âge de boue) en fonction de la production de boues observée et de laisser la quantité de pollution contenue dans l'eau usée faire varier la charge massique appliquée. Dans cette étude, l'âge de boue a été choisi comme paramètre de contrôle : la purge de boues a été ajustée quotidiennement pour assurer un âge de boue constant de 15 jours sur les deux lignes de traitement (témoin et avec PRPB). En conséquence, la réduction de production de boues observée génèrera une diminution de la concentration en MES dans le réacteur.

### I.2.2.4. Calcul de la pollution dégradée

La quantité de pollution (substrat) dégradée journalière est définie comme la différence entre le flux de DCO entrant dans le système et le flux de DCO sortant du système (équation 12). Pour la pollution entrante, le flux entrant comprend l'eau usée pénétrant dans le système ainsi que la fraction de DCO solubilisée lors du traitement PRPB. Pour s'affranchir des problèmes de décantation dans le calcul de la pollution effectivement dégradée par les microorganismes, la DCO de sortie est mesurée après filtration à 1,2 µm.

$$\Delta S = (Q * S_0 + T * Q_R * S_{PRPB}) - (Q - Q_P) * S \quad \text{Équation 12}$$

Avec :

- $\Delta S$  = quantité de substrat dégradée (g DCO/j)

- $Q$  = débit d'entrée (L/jour)
- $S_0$  = concentration en substrat dans l'eau d'entrée (g DCO/L)
- $T$  = temps de traitement par PRPB (min/j)
- $Q_R$  = débit de recirculation (L/min)
- $S_{PRPB}$  = quantité de substrat dans la boue traitée par le PRPB (g DCO soluble/L)
- $Q_P$  = débit de purge des boues (L/j)
- $S$  = quantité de pollution dans l'effluent de sortie (g DCO/L)

#### I.2.2.5. Calcul de la production de boues

La production de boues est définie comme la quantité de boues à purger pour maintenir l'âge de boue constant. Comme les mesures sont effectuées quotidiennement, on tient compte également de la différence de concentration en MVS dans le bassin d'aération (équation 13).

$$P = (X_{BA}^{t1} - X_{BA}^{t0}) * V_{BA} + Q_P * X_R + (Q - Q_P) * X_S \quad \text{Équation 13}$$

Avec :

- $P$  = production de boue (g MVS/j)
- $X_{BA}$  = concentration en MVS dans le bassin d'aération
- $V_{BA}$  = volume du bassin d'aération (13,75L)
- $Q_P$  = débit de purge des boues (L/j)
- $X_R$  = concentration en MVS dans la boue purgée (g MVS/L)
- $Q$  = débit d'entrée de l'eau usée (L/j)
- $X_S$  = concentration en MVS dans l'effluent de sortie (g MVS/L)

#### I.2.2.6. Calcul de la réduction de la production de boues effective

Le rendement de production de boues est défini comme la production de boues générée par la dégradation d'une quantité donnée de substrat. Elle est calculée par le tracé de la production de boue cumulée en fonction de la DCO dégradée cumulée, la pente de la droite obtenue permet d'accéder au rendement noté  $Y_{OBS}$  exprimé en g MVS produites/g DCO dégradée. La réduction de production de boues générée par la sonication ou le traitement thermique est donc donnée par l'équation 14 :

$$RPB = 1 - \frac{Y_{OBS}^{PRPB}}{Y_{OBS}^{TEMOIN}} * 100 \quad \text{Équation 14}$$

Avec :

- RPB = taux de réduction de la production de boues obtenu (%)
- $Y_{OBS}^{témoin/PRPB}$  = rendement de production de boues observé respectivement sur les lignes témoin et avec PRPB (g MVS produites/g DCO dégradée)

### I.2.3. Phases d'exploitation

La Figure 20 résume la stratégie employée lors des études pilotes :

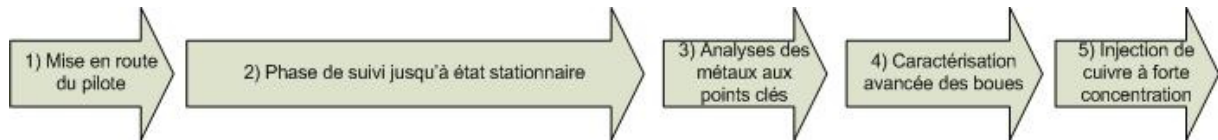


Figure 20 - Phases d'exploitation des pilotes

#### I.2.3.1. Phase 1 : Démarrage

La mise en route des expérimentations a été réalisée selon la procédure suivante :

- Remplissage des réacteurs et des décanteurs avec de la boue activée issue du bassin d'aération de la station d'épuration de Limoges (Tableau 25). Pour éviter le colmatage des pompes par les impuretés, les boues ont été tamisées à 1 mm lors du remplissage.
- Fonctionnement du système pendant 3 jours avec aération et recyclage mais sans aucune alimentation.
- Alimentation avec l'ERU prétraitée (cf. Partie 2 -I.2.2.1 p. 75 pour les caractéristiques).

Tableau 25 – Caractéristiques des boues activées utilisées pour ensemencher les pilotes

<i>Matières sèches (g/L)</i>	3,6 ± 0,1
<i>Taux de matières volatiles (%)</i>	70,9 ± 1
<i>DCO totale (mg O<sub>2</sub>/L)</i>	4620 ± 340

#### I.2.3.2. Phase 2 : suivi jusqu'à l'état stationnaire

Afin de stabiliser les paramètres opératoires et les performances du pilote (état stationnaire), les pilotes sont exploités pendant une durée équivalente à 3 fois l'âge de boue (45 jours) au minimum. Durant cette période, les caractéristiques principales des boues sont déterminées (MES, MVS) ainsi que les performances des pilotes : élimination de la DCO et des MES, production de boues, analyse de la taille des floccs par analyse d'image, turbidité, SVI...

#### I.2.3.3. Phase 3 : analyse des métaux aux points clés

Durant une période de 3 jours, les concentrations en cadmium et en cuivre présentes aux points clés des procédés de traitement ont été analysées dans la fraction totale et la fraction soluble. Ces points clés comprennent : eau d'entrée, bassins d'aération, boues purgées, eau de sortie.

**I.2.3.4. Phase 4 : Caractérisation avancée des boues**

Les boues des deux pilotes sont prélevées sur une journée afin d’effectuer une caractérisation avancée ex-situ de leurs propriétés physico-chimiques et de leurs interactions avec le cuivre et le cadmium (cf. Partie 2 -II.2.1 p. 80 et Partie 2 -II.2.2 p. 81).

**I.2.3.5. Phase 5 : injection de cuivre à forte concentration en entrée**

Une injection de cuivre équivalente à 40 mg/L est effectuée directement dans le bassin d’aération par injection d’une solution de Cu à 10 g/L. Cela simule un déversement accidentel. Le suivi des concentrations dans les fractions soluble (filtration à 0,45 µm) et particulaire est ensuite effectué pendant 48h.

Suite à cette dernière manipulation, les pilotes sont stoppés, vidangés et nettoyés.

**II. Protocoles expérimentaux**

**II.1. Séparation de la phase soluble et de la phase particulaire**

Tout au long des expérimentations effectuées en batch ou sur le pilote, il a été nécessaire pour les expérimentations de définir opérationnellement la phase dite « soluble » des boues de la phase dite « particulaire ». Pour des raisons pratiques, la méthode de séparation entre fractions soluble et particulaire n’est pas toujours la même en fonction des analyses effectuées<sup>6</sup>. Le Tableau 26 récapitule les protocoles utilisés :

**Tableau 26 - Protocoles utilisés au cours des différentes analyses pour séparer la phase soluble de la phase particulaire**

<b>Analyse / protocole</b>	<b>Séparation soluble / particulaire</b>
<i>MES / MVS des boues</i>	
<i>Titration acide-base</i>	
<i>FTIR</i>	Centrifugation (6000g, 20 minutes, 4°C)
<i>CEC</i>	
<i>Analyses des métaux présents dans les boues du pilote</i>	
<i>Mesures de la DCO, des polysaccharides, des protéines et des substances de type humique (batch)</i>	Filtration à 0,45 µm
<i>Comportement des espèces métalliques (batch et injection dans le pilote)</i>	
<i>MES / MVS ds eaux lors des études pilotes</i>	
<i>DCO en entrée et en sortie des pilotes</i>	Filtration à 1,2 µm (Whatman GF/C)
<i>Analyses des métaux présents dans les eaux des pilotes</i>	
<i>Chromatographie ionique</i>	Filtration à 0,22 µm

<sup>6</sup> Dans ce manuscrit, les termes « solubilisation », « soluble » et « solubiliser » seront utilisés de manière parfois simplificatrice pour faciliter la compréhension. Il s’agit de différencier la phase particulaire (culot de centrifugation ou gâteau de filtration) du surnageant de centrifugation ou du filtrat. Dans les faits, une partie de la matière dite « soluble » ne l’est pas réellement dans la mesure où une fraction colloïdale doit être considérée.

Afin de quantifier le transfert de matière de la phase particulaire vers la phase soluble dû aux traitements d'hydrolyse, le taux de solubilisation des différents composés est déterminé selon l'équation 14 (Bougrier *et al.*, 2005) :

$$S_{COMPOSE} = \frac{COMPOSE_S - COMPOSE_{S_0}}{COMPOSE_{T_0} - COMPOSE_{S_0}} * 100 \quad \text{Équation 15}$$

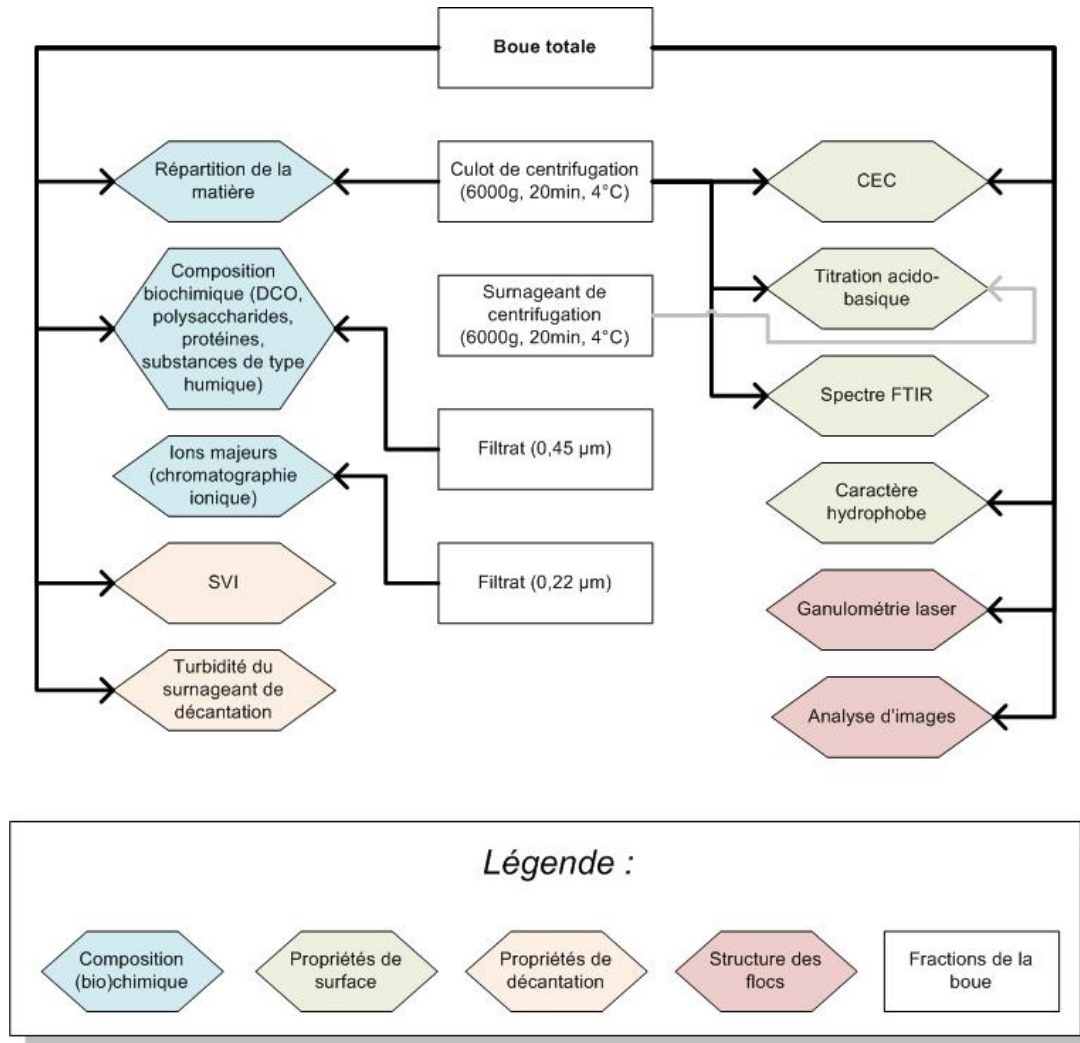
Avec:

- $S_{COMPOSÉ}$  : taux de solubilisation du composé (%)
- $COMPOSÉ_S$  : concentration du composé en phase soluble après traitement (mg composé/L)
- $COMPOSÉ_{S_0}$  : concentration initiale du composé en phase soluble (mg composé/L)
- $COMPOSÉ_{T_0}$  : concentration totale initiale du composé (mg composé/L).

## II.2. Etude en batch des propriétés des boues et de leurs interactions avec les éléments métalliques suite aux différents prétraitements

### *II.2.1. Propriétés physico-chimiques des boues traitées*

Les effets des traitements de désintégration ont été étudiés dans la fraction totale, la fraction soluble et la fraction particulaire. La Figure 21 présente les différentes analyses réalisées à cet effet. Les méthodes analytiques employées seront précisées dans le paragraphe III.



**Figure 21 - Analyses réalisées pour caractériser les propriétés des boues activées**

*II.2.2. Etude des interactions boues traitées / éléments métalliques*

Les comportements respectifs du cuivre et du cadmium vis-à-vis des boues ayant subi un traitement de désintégration donné sont étudiés séparément dans la fraction totale et dans la fraction soluble par le biais de tests de biosorption/rétention effectués dans différentes conditions (Figure 22).



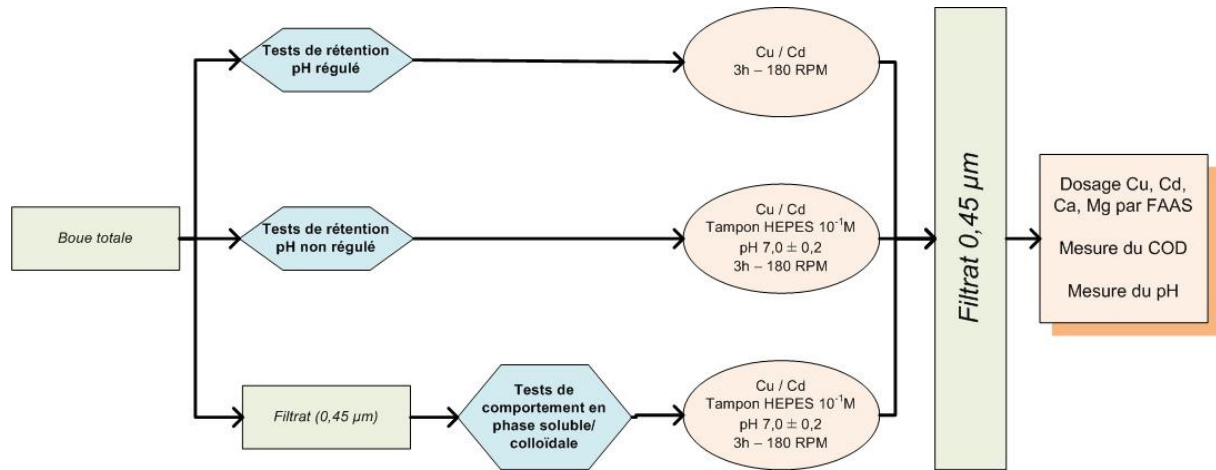


Figure 22 - protocoles utilisés pour l'étude du comportement des espèces métalliques

### II.2.2.1. Tests de biosorption du cadmium et du cuivre sur les boues totales

Les tests de biosorption sont réalisés après une heure de repos des boues traitées. Le cuivre et le cadmium sont étudiés séparément.

50 mL de boues sont introduits dans des flacons en PEHD (afin de limiter la sorption à la surface des flacons). Une quantité connue de solution de chlorure de métal ( $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pureté >98%) à 10 g/L (<2% du volume total) est ajoutée au début du test de manière à obtenir une gamme de 7 concentrations initiales variant de 0 à 200 mg/L. Les flacons sont alors placés sur table d'agitation à 180 rpm à température ambiante ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). A la fin du temps d'équilibre établi par les études cinétiques préalables (3h), l'échantillon est filtré à 0,45  $\mu\text{m}$  et acidifié à l'aide de quelques gouttes d' $\text{HNO}_3$  concentré. Les concentrations en cuivre, cadmium, calcium et magnésium sont déterminées sur ces échantillons filtrés par spectrométrie d'absorption atomique flamme (FAAS, cf. Partie 2 -III.4.2 p. 90). Les quantités de métal initialement présent dans les boues ont été préalablement déterminées sur les fractions totale et soluble par absorption atomique four. Il s'avère que celles-ci sont négligeables au regard des concentrations ajoutées lors de ces manipulations et ne seront pas considérées lors des calculs. La quantité de métal retenue par les boues à l'équilibre est calculée par différence entre le métal initialement présent en solution et le métal dosé en solution à l'équilibre. Cette quantité est ensuite ramenée à la quantité de MES et est donc exprimée par grammes de MES.

Pour chaque traitement, deux séries de manipulations ont été effectuées :

- L'une est effectuée sans ajustement ni régulation de pH au cours de la sorption et a permis d'observer le comportement des métaux dans les conditions réelles. Le pH initial et le pH final sont systématiquement mesurés.
- L'autre série est effectuée à un pH initial et constant égal à 7 au cours de la sorption. Cette série permettra de tracer les isothermes de biosorption et d'étudier les mécanismes de celle-ci. L'ajustement du pH est effectué par l'ajout préalable de  $10^{-2}$  mol/L de tampon HEPES (SIGMA réf. H4034-100G, pureté >99.5%) dans chaque flacon. Le pH est ensuite fixé à 7 par micro-ajouts de soude à 1 mol/L (une première fois avant l'ajout du métal et une autre fois si nécessaire après). Le tampon HEPES a été choisi car il est reconnu pour ne pas complexer les cations métalliques en solution et ainsi ne pas fausser les résultats (Guibaud *et al.*, 2003.).

Lors des études menées sur les boues issues des pilotes, les boues de réacteur témoin, plus concentrées en matière sèche, ont été diluées à l'aide d'eau de sortie du même pilote (préalablement filtrée à 0,45 µm) afin de se placer à concentration en MS constante pour les tests de biosorption.

II.2.2.2. Etude du comportement des éléments métalliques dans la phase soluble

Afin d'estimer la part relative du mécanisme de précipitation dans la rétention des métaux par les boues ainsi que son évolution suite aux traitements, des ajouts de concentrations connues de cadmium et de cuivre sont effectués sur le filtrat (0,45 µm) des boues traitées. Ce filtrat a été obtenu immédiatement après le traitement de désintégration. Le pH de ce filtrat est ensuite fixé à 7 par micro-ajouts de soude ou d'acide chlorhydrique à 1 mol/L. Ensuite, de manière similaire aux tests de biosorption, des concentrations de 10, 40, 100 et 200 mg/L de cuivre ou de cadmium sont ajoutées à des aliquots de 25 mL de filtrat dans des flacons en PEHD. Les échantillons sont alors placés sur une table d'agitation pendant 3h à 180 rpm à température ambiante. A la fin de la période d'agitation, les échantillons sont refiltrés à 0,45 µm. Le filtrat est acidifié puis les concentrations en métaux sont déterminées par spectrométrie d'absorption atomique flamme (FAAS). La fraction de métal précipité à l'équilibre est calculée par différence entre la quantité de métal ajouté et le métal dosé en solution à l'équilibre.

Afin d'étudier l'influence de la matière organique sur la précipitation des métaux, le COD est également déterminé sur ces échantillons (COTmètre Dohrmann Phoenix 8000).

Lors des tests effectués suite à l'ozonation des boues, les concentrations en cations et anions majeurs ont également été déterminées sur les échantillons non acidifiés et filtrés à 0,22 µm par chromatographie ionique.

II.2.2.3. Analyse des données et modélisation des isothermes

Les isothermes de rétention du cadmium sont analysées via la détermination des paramètres des équations de Langmuir (cf. Partie 1 -III.4.2.2 p. 57) et Freundlich (cf. Partie 1 -III.4.2.1 p. 57) déterminés via la méthode et la feuille de calcul<sup>7</sup> développés par Bolster et Hornberger, 2007.

Les isothermes de rétention du cuivre, de type S selon la classification de Giles *et al.* (1974), sont modélisées par un nouveau modèle conçu pour cette étude dérivant de celui de Freundlich et prenant en compte les phénomènes de complexation en phase aqueuse (avec la matière organique dissoute essentiellement) et de sorption/précipitation à la surface des floccs (équation 16):

$$[M_s] = F \frac{[M_{aq}]^n}{K * COD + 1} \quad \text{Équation 16}$$

Où  $[M_s]$  = concentration en métal sorbé (mol/g) ;  $[M_{aq}]$  = concentration totale en métal dans la phase aqueuse (mol/L) ; K = constante d'affinité globale du métal avec la matière organique dissoute/colloïdale (L/mg COD) ; COD : concentration en carbone organique dissous (0,45 µm) de l'échantillon ; F = constante de type Freundlich (L/g) ; n = facteur de lissage (sans unité).

Les paramètres de cette équation sont déterminés par un algorithme de régression non linéaire (méthode de Newton) via le solveur de Microsoft Excel : la fonction d'erreur HYBRID entre données expérimentales et calculées est minimisée afin de déterminer le meilleur ajustement des

<sup>7</sup> Téléchargeable sur : <http://www.ars.usda.gov/services/software/download.htm?softwareid=201>

constantes. Cette procédure est en effet recommandée pour l'estimation des paramètres d'isothermes (Boulinguez *et al.*, 2008). La feuille de calcul utilisée dérive de celle développée par Bolster et Hornberger (2007) qui ont démontré que l'utilisation du solveur de Microsoft Excel n'est pas moins performante pour cette application que les logiciels spécialisés.

#### II.2.2.4. Analyse statistique des isothermes

Le degré de significativité des différences observées entre les isothermes de rétention obtenues sur différents échantillons de boues a été analysé via une analyse de la variance (ANOVA) effectuée sur les différentes séries de données. Le test ANOVA à deux facteurs (concentration en métal ajoutée et intensité du traitement de désintégration) a été réalisé via le module d'analyse statistique disponible dans le tableur sous licence libre Gnumeric<sup>8</sup>.

### II.3. Suivi des pilotes

Les performances épuratoires ainsi que les paramètres opératoires des procédés sont évalués quotidiennement par le suivi des paramètres suivants (Tableau 27) :

**Tableau 27 - Paramètres de suivi des réacteurs**

Paramètre	Point de prélèvement	Fréquence d'analyse
<i>DCO totale</i>	Entrée	Tous les jours
	Sortie	
	Sortie de PRPB	
<i>DCO filtrée</i>	Entrée	
	Sortie	
	Sortie de PRPB	
<i>MES + MVS</i>	Bassins d'aération	
	Boues purgées (recirculation)	
	Sortie	
<i>Température</i>		
<i>Oxygène dissous</i>		
<i>pH</i>	Bassins d'aération	
<i>SVI + turbidité du surnageant de décantation</i>		Tous les deux jours
<i>Détermination de la taille des floccs par analyse d'images</i>		
<i>Cuivre et cadmium dans les fractions totale et soluble</i>	Entrée	Toutes les semaines
	Bassins d'aération	Tous les jours pendant 3 jours à l'état stationnaire
	Boues purgées (recirculation)	
	Sortie	

<sup>8</sup> Disponible à l'adresse : <http://projects.gnome.org/gnumeric/>

### III. Méthodes analytiques

#### III.1. Détermination de la quantité de matière et de sa répartition

La détermination des différentes fractions de la matière est réalisée par pesées et séchages des boues selon la méthode normalisée (AFNOR, 1997a).

Pour déterminer la teneur en matière sèche totale (MS) ou en matière organique (MO), un volume connu de boues (50 mL) est introduit dans un creuset en porcelaine, préalablement séché, de masse connue. Le creuset est mis à l'étuve à 105°C pendant 24 heures. L'eau est ainsi évaporée, il ne reste dans le creuset que la matière sèche. Durant ce séchage, les composés volatils comme les AGV sont volatilisés : ils ne sont pas comptés dans la mesure de la matière sèche. Le creuset est pesé après refroidissement dans un dessiccateur. La différence de masses correspond donc à la matière sèche contenue dans les boues. En considérant le volume de boues introduit, la mesure est alors exprimée en g/L (concentration en matière sèche contenue dans l'échantillon).

Le creuset est ensuite mis au four à 550°C pendant deux heures. Après refroidissement, le creuset est de nouveau pesé : il ne reste plus que la matière minérale. La masse de la matière organique est obtenue par différence entre la masse de matière sèche et la masse de matière minérale. La matière organique est assimilée à la matière volatile à 550°C.

Les matières en suspension (MES) et les matières volatiles en suspension (MVS) sont déterminées de la même façon, sur le culot de centrifugation (cf. Partie 2 -II.1). Le volume d'échantillon considéré est alors le volume de boues avant centrifugation (40 mL). L'erreur sur les mesures est de l'ordre de 2%.

#### III.2. Caractérisation chimique et biochimique des boues

##### *III.2.1. Dosage de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)*

La mesure de la DCO est effectuée selon la méthode colorimétrique en microtubes (ISO 15705 :2002). Les gammes de mesure varient en fonction de la concentration en DCO de l'échantillon et sont : 0-100, 0-1000 et 0-15000 mg O<sub>2</sub>/L. Si besoin, les échantillons sont dilués avec de l'eau distillée. L'écart type sur des mesures réalisées en triplicat est de l'ordre de ± 200 mg O<sub>2</sub>/L (± 5%) sur la fraction totale et de ± 6 mg O<sub>2</sub>/L sur la fraction soluble.

##### *III.2.2. Dosage des protéines et des substances de type humique*

La méthode colorimétrique de Lowry (Lowry *et al.*, 1951) modifiée par Frølund *et al.* (1995) est utilisée pour le dosage des protéines. Ce dosage colorimétrique repose sur 2 réactions : une réaction de type Biuret et une réaction au réactif de Folin-Ciocalteu. La réaction de type Biuret conduit à la formation d'un complexe pourpre entre le biuret (NH<sub>2</sub>-CO-NH-CO-NH<sub>2</sub>) et deux liens peptidiques consécutifs en présence de cuivre en milieu alcalin. Dans le même temps, le réactif de Folin-Ciocalteu, à base de phosphomolybdate et de phosphotungstate, réagit avec les tyrosines et les tryptophanes pour donner une coloration bleue qui s'ajoute à celle du biuret.

Pour s'affranchir des interférences avec les substances de type humique, la coloration est mesurée avec et sans ajout de CuSO<sub>4</sub> lors de l'analyse. Quand CuSO<sub>4</sub> est omis, la coloration est due aux composés humiques et aux acides aminés chromogènes. Sans CuSO<sub>4</sub>, la couleur développée par la SAB diminue de 20% mais pas pour les substances de type humique. Les absorbances dues

respectivement aux protéines et aux substances de type humique sont alors calculées avec les équations 17, 18, 19 et 20 (Frølund *et al.*, 1995) :

$$\begin{aligned}
 A_{total} &= A_{protéines} + A_{humiques} \\
 A_{blanc} &= 0,2A_{protéines} + A_{humiques} \\
 A_{protéines} &= 1,25(A_{total} - A_{blanc}) \\
 A_{humiques} &= A_{blanc} - 0,2A_{protéines}
 \end{aligned}$$

Équations 17 18 19 20

Avec :

- $A_{total}$  = absorbance totale avec  $CuSO_4$
- $A_{blanc}$  = absorbance totale sans  $CuSO_4$
- $A_{humiques}$  = absorbance due aux composés de type humique
- $A_{protéines}$  = absorbance due aux protéines

Les concentrations en protéines et substances de type humique sont ensuite calculées à l'aide de droites d'étalonnage préparées à l'aide de solution étalons de sérum albumine bovine (Sigma A7906 98%) et d'acides humiques (Fluka 53680) pour les protéines et les substances de type humique respectivement. Les gammes de concentrations s'étendent de 0 à 200 mg/L pour la BSA et les acides humiques.

Le protocole utilisé est présenté dans le Tableau 28. Les réactifs et la solution à doser sont introduits dans des tubes à essai. L'écart type sur des mesures de protéines réalisées en triplicat est de  $\pm 70$  mg BSA/L ( $\pm 5\%$ ) sur la fraction totale et de  $\pm 8$  mg BSA/L (de 1 à 7%) sur la fraction soluble. Pour les substances de type humique, les valeurs d'écart type sont respectivement de  $\pm 16$  mg AH/L ( $\pm 4\%$ ) et de  $\pm 1$  mg AH/L (de 1 à 13%) sur les fractions totale et soluble.

**Tableau 28 - Protocole de dosage des protéines et des substances de type humique**

<b>Tubes</b>	<b>Avec <math>CuSO_4</math></b>	<b>Sans <math>CuSO_4</math></b>
<i>Solution C1 (mL)</i>	5	0
<i>Solution C2 (mL)</i>	0	5
<i>Solution à doser (mL)</i>	1	1
Agiter les tubes à l'aide d'un vortex		
Laisser reposer 10 minutes		
<i>Solution D (mL)</i>	0,5	0,5
Agiter les tubes à l'aide d'un vortex		
Laisser reposer 30 minutes à l'obscurité		
Lire la DO à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 750 nm.		

Avec :

- Solution A : 500 mL A1 + 500 mL solution A2

- A1 : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 4% m/V : Peser 53,96g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O ou 20g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et diluer dans 500 mL d'eau distillée
- A2 : NaOH à 0,2M : Diluer 100 mL de NaOH à 1M dans 500 mL d'eau distillée
- B1 : CuSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O à 1% m/V : Peser 6,39g de CuSO<sub>4</sub> anhydre et diluer dans 1L d'eau distillée
- B2 : tartrate double de K et Na à 2% m/V : Peser 2g de tartrate et diluer dans 100 mL d'eau distillée
- C1 : 98 mL A + 1 mL B1 + 1 mL B2
- C2 : 98 mL A + 1 mL d'eau distillée + 1 mL B2
- D : réactif de Folin à 1N : diluer 2 fois le réactif à 2N du commerce

L'utilisation du terme « substance humique » est ici un peu abusive puisqu'il ne s'agit pas exclusivement de substances issues du sol mais il est couramment utilisé dans la littérature concernant les boues et les polymères extracellulaires. Les auteurs parlent de « humic-like substances » en anglais. Aussi nous précisons ici que l'emploi de la dénomination « substances de type humique » est caractérisé par le protocole utilisé pour les doser décrit par Frølund *et al.* (1995).

### III.2.3. Dosage des polysaccharides

Les polysaccharides sont dosés selon la méthode colorimétrique mise au point par Dubois *et al.* (1956). L'échantillon est mis en présence de phénol puis d'acide sulfurique concentré. L'ajout de l'acide provoque une élévation de température, les saccharides sont hydrolysés, durant le chauffage, par l'acide sulfurique puis les monosaccharides sont déshydratés par le phénol pour donner finalement une coloration orange. La concentration en polysaccharides est ensuite calculée à l'aide d'une droite d'étalonnage (gamme de 0 à 100 mg/L) préparée à l'aide d'une solution étalon de glucose (D+ glucose, VWR Prolabo RECTAPUR 24379-363). Le protocole utilisé est présenté dans le Tableau 29. Les réactifs et la solution à doser sont introduits dans des tubes à essai. L'écart type sur des mesures réalisées en triplicat est de l'ordre de ± 100 mg glucose/L (± 13%) sur la fraction totale et de 3 mg glucose/L sur la fraction soluble (entre 1 et 10%).

**Tableau 29 - Protocole de dosage des polysaccharides**

<i>Solution à doser (mL)</i>	1
<i>Solution de phénol 5% m/m (mL)</i>	1
<i>Acide sulfurique 95% m/m (mL)</i>	5
Laisser reposer 10 minutes	
Agiter à l'aide d'un vortex	
Laisser reposer 20 minutes dans un bain thermostaté à 25°C	
Lire la DO à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 490 nm.	

### III.2.4. Carbone Organique dissous (COD)

Les mesures de carbone organique dissous sont réalisées à l'aide d'un COTmètre Dohrmann Phoenix 8000 dans une plage de mesure s'échelonnant de 0,5 à 20 mg C/L. Les échantillons filtrés à 0,45 µm sont dilués préalablement à l'eau distillée pour être dans cette gamme. Le principe de la

mesure repose sur la minéralisation totale de la matière organique contenue dans l'échantillon (4 mL) par oxydation au persulfate de sodium (1 mL à 100 g/L) sous rayonnement UV. Le CO<sub>2</sub> dégagé par la réaction est détecté par infrarouge et permet la détermination de la quantité de carbone organique par rapport à une droite d'étalonnage obtenue à partir d'une solution connue d'hydrogénophthalate de potassium. Avant la réaction, les formes inorganiques du carbone (carbonates etc.) sont éliminées par acidification (0,5 mL d'acide orthophosphorique à 20%) et bullage d'azote pendant 120 secondes.

#### III.2.5. Dosage des espèces ioniques en solution

Les espèces ioniques majeures (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) sont déterminées sur les échantillons préalablement filtrés à 0,22 µm par chromatographie ionique (DIONEX, DE 120, USA).

### III.3. Caractérisation physique des boues

#### III.3.1. Mesure de la turbidité

La turbidité est mesurée sur le surnageant de décantation après 30 minutes à l'aide d'un turbidimètre HACH RATIO 18000. La mesure est exprimée en NTU. La gamme de mesure est de 0 à 200 NTU. Si besoin, les échantillons sont dilués avec de l'eau distillée pour la mesure.

#### III.3.2. Mesure de l'indice de boues (Sludge Volume Index, SVI)

Le SVI représente le volume occupé en mL par un gramme de boue après trente minutes de décantation dans une éprouvette d'un litre. Il est calculé comme étant le rapport du volume de boue décanté après trente minutes avec la concentration en MES de l'échantillon introduit dans l'éprouvette, il est exprimé en mL/g MES (équation 21) :

$$SVI = \frac{V_{30\text{min}}}{MES * V_{\text{initial}}} \quad \text{Équation 21}$$

Avec :

- SVI : indice de boues (mL/g MES)
- V<sub>initial</sub> : volume de boues introduit dans le cône (mL)
- V<sub>30min</sub> : volume représenté par les boues décantées après 30 minutes de décantation
- MES : concentration en MES des boues (g/L)

A cause de la faible quantité d'échantillon disponible, ces mesures sont réalisées dans un cône d'Imhoff à partir d'un volume de 100 mL de boues, la valeur obtenue constitue donc une approximation du SVI normalement obtenu à partir d'un volume d'un litre.

#### III.3.3. Observations microscopiques et détermination de la taille des floccs par analyse d'images

Ces mesures sont réalisées après une période de stabilisation de la boue de 24h à 4°C après le traitement d'hydrolyse (pour les études pilotes, juste avant la mise en route du traitement quotidien).

Cette période correspond au temps nécessaire à un retour à l'équilibre de la taille des particules. En effet, le relargage de composés organiques lors des traitements est susceptible d'entraîner un phénomène de refloculation (Gonze *et al.*, 2003).

Les captures sont réalisées à l'aide d'un microscope optique (Olympus CX 31) équipé d'une caméra CCD connectée à un PC par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition. Une goutte de boues est soigneusement déposée sur la lame et recouverte d'une lamelle. Aucune coloration ou procédure de fixation n'est réalisée. Au moins 100 photographies (grossissement 100x) sont réalisées. Une calibration pixels/taille est réalisée via une règle micrométrique (160 pixels = 100  $\mu\text{m}$ ). L'analyse des images ainsi acquises est réalisée à l'aide d'une procédure développée dans le logiciel Visilog<sup>TM</sup> 6 (Noesis, Saint Aubin, France) :

Les floccs apparaissent sur l'image à la fois plus clairs et plus foncés que le fond. Les histogrammes de niveaux de gris de chaque image (768 x 576 pixels) sont déterminés. Le mode de ces histogrammes donne le niveau de gris moyen du fond. Les images sont alors segmentées en considérant ce mode  $\pm 20$ . Sur les images binaires résultantes, la taille de chaque objet est déterminée par son aire projetée sur l'image. La répartition en taille ainsi que la taille moyenne sont finalement calculées sur l'ensemble de la série d'images.

#### *III.3.4. Granulométrie*

Comme les captures d'images microscopiques précédemment décrites, cette analyse est effectuée après 24h de repos à 4°C des boues traitées. La répartition granulométrique des boues en volume est obtenue via l'utilisation d'un granulomètre à diffraction de rayon laser (Beckman Coulter LS 13320). Les caractéristiques de cet appareil sont les suivantes :

- Détection de particules dont le diamètre est compris entre 40 nm et 2 mm
- Masse d'échantillon de 0,5 à quelques dizaines de grammes
- Diode laser 5 mW
- Volume analytique : 1L
- 132 détecteurs
- Détecteur de débordement : 1,18 L
- 116 classes granulométriques
- Détecteur haut : 0,920 L
- Débit de la pompe : 16 L/minute maximum
- Détecteur milieu : 0,850 L
- Détecteur bas : 0,650 L

La taille des particules est mesurée par granulométrie laser. Cette mesure est fondée sur la diffraction et la diffusion d'un faisceau laser (théorie de Fraunhofer et de Mie). Lorsqu'une particule est éclairée par un faisceau de lumière monochromatique, il apparaît un motif de diffraction sous forme de franges concentriques alternativement claires et sombres. L'intensité du rayonnement diffracté dépend du rayon des particules. L'analyse des franges de diffraction permet de déterminer la taille des particules. Elle est déterminée à partir d'une sphère de même volume, ce qui constitue une limite importante à cette mesure compte tenu du fait que les floccs de boues activés ne constituent évidemment pas des sphères.

Les échantillons sont pipetés à l'aide d'une pipette avec l'ouverture la plus large possible et transférés dans la cuve de mesure de l'appareil jusqu'à obtenir une obturation suffisante de la cellule (entre 8 et 12%). La mesure est alors lancée.

Différents diamètres sont alors déterminés à partir des courbes obtenues :



- un diamètre moyen (dm) : diamètre de la particule dont le volume est la moyenne entre les volumes de toutes les particules de l'échantillon.
- un diamètre médian (d50) : 50% des particules ont un diamètre inférieur ou égal au diamètre médian

### III.4. Dosage des éléments métalliques dans les boues

#### III.4.1. Préparation des échantillons

##### III.4.1.1. Fraction soluble

Les échantillons sont filtrés sur une membrane en nitrate de cellulose de porosité 0,45 µm. Ils sont ensuite acidifiés avec quelques gouttes d'acide nitrique concentré (69%) puis stockés dans des tubes en polyéthylène à 4°C.

##### III.4.1.2. Boues totales

Pour les mesures sur la fraction totale, 5 mL de boue sont introduits dans un tube en verre de 10 mL. Les échantillons sont ensuite minéralisés à l'eau régale (2 mL HCl 37% + 1 mL HNO<sub>3</sub> 69%, de qualité pour le dosage d'éléments traces) pendant 2h à 150°C en ayant préalablement soigneusement vissé les bouchons des tubes. Une fois les échantillons refroidis, ils sont filtrés à 0,45 µm avant analyse.

Selon les concentrations d'éléments métalliques à doser, les mesures sont effectuées sur un spectromètre d'absorption atomique flamme ou four.

#### III.4.2. Spectrométrie d'adsorption atomique flamme (FAAS)

Le cuivre, le cadmium, le magnésium et le calcium sont mesurés à l'aide d'un spectromètre Varian 220 FS. L'analyse se base sur l'absorption de photons par les atomes à l'état fondamental à une longueur d'onde spécifique de l'élément à doser. L'échantillon à l'état liquide est aspiré et injecté dans une flamme air/acétylène qui va assurer l'atomisation de l'élément, l'absorbance est alors mesurée et la concentration de l'élément est déterminée par une droite d'étalonnage. Les échantillons sont dilués à l'eau distillée si besoin. Les paramètres utilisés sont les suivants (Tableau 30) :

Elément	Type de flamme	Longueur d'onde (nm)	Largeur de fente (nm)	Courant de la lampe (mA)	Gamme de mesure (mg/L)	Remarques
<i>Cd</i>	Air/acétylène	228,8	0,5	4	0-5	
<i>Cu</i>	Air/acétylène	324,8	0,5	4	0,028-10	
<i>Mg</i>	Air/acétylène	202,6	1	4	0,0977-20	
<i>Ca</i>	Air/acétylène	422,7	0,5	10	0,05-4	Étalons et échantillons dilués dans 1 g/L de lanthane

**Tableau 30 – Méthodes utilisées pour le dosage des éléments métalliques par SAA dans la flamme**

### III.4.3. Spectrométrie d'adsorption atomique four (ETAAS)

L'appareil utilisé est un spectromètre d'absorption atomique à atomisation électrothermique équipé d'un système de correction de fond Zeeman de marque Varian SpectrAA 800. Le principe de la mesure est le même qu'en flamme sauf que l'atomisation de l'élément est ici assurée au sein d'un four électrothermique en graphite, ce qui permet d'augmenter la sensibilité. Afin de s'affranchir des phénomènes d'interférence dus aux matrices complexes étudiées, les dosages du cadmium et du cuivre sont effectués par la méthode des ajouts dosés après dilution adéquate des échantillons. Cette méthode permet de s'affranchir des modifications de sensibilité du dosage (lorsque la pente de la droite d'étalonnage est affectée). Pour chaque échantillon, des concentrations connues et croissantes de l'élément à doser sont ajoutées avant la mesure. La droite obtenue permet de calculer la concentration initiale d'élément à doser (Figure 23).

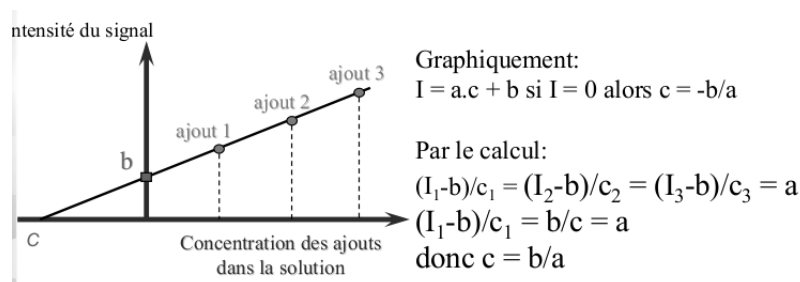


Figure 23 - Principe de l'étalonnage par ajouts dosés

Les paramètres utilisés pour le dosage sont les suivants (Tableau 31) :

Tableau 31 - Méthodes utilisées pour le dosage des éléments métalliques par ETAAS

Élément	Type de four	Longueur d'onde (nm)	Largeur de fente (nm)	Courant de la lampe (mA)	Gamme de mesure (µg/L)	Modificateur de matrice	Volumes ajouté pour les ajouts dosés (µL/1 mL de solution)	Concentration de la solution mère utilisée pour les ajouts (µg/L)
Cd	A plateforme	228,8	0,5	4	2-10	1 g/L Pa	20-40-60	100
Cu	Normal	324,8	0,5	4	10-60	NA	20-40-60	500

## III.5. Caractérisation des propriétés de surface des boues

### III.5.1. Mesure du caractère hydrophobe

30 mL de boue sont agités uniformément pendant 5 minutes avec 15 mL d'hexadécane (Acros Organics >99%, réf. 12046 5000) dans une ampoule à décanter. Après 30 minutes, quand les deux phases sont complètement séparées, la phase aqueuse est transférée dans un creuset en porcelaine préalablement pesé et mis ensuite à l'étuve à 105°C. Le caractère hydrophobe est défini selon l'équation 22 (Wilén *et al.*, 2003) :

$$HR = 1 - \frac{MS_e}{MS_i} * 100 \quad \text{Équation 22}$$

Avec :

- HR : hydrophobicité relative (%)
- $MS_e$  : matière sèche dans la phase aqueuse après émulsification
- $MS_i$  : matière sèche dans la phase aqueuse avant émulsification (cf. § III.1 p. 85)

### III.5.2. Titration acido-basique

Afin d'observer les variations potentielles des groupements fonctionnels à la surface des floccs au cours des traitements, des titrations acido-basiques sont réalisées. Il s'agit de déterminer les constantes d'acidité (pKa) et le nombre de sites correspondant ( $N_i$ ) à la fois à la surface des floccs et dans la fraction soluble. Le nombre total de sites accepteurs de protons c'est-à-dire de groupements ionisables est appelé capacité d'échange protonique (CEP).

#### III.5.2.1. Préparation de la biomasse et de la fraction soluble pour la titration

2 x 40 mL de boues traitées sont centrifugés. Le surnageant est récupéré pour la titration en phase soluble. Le culot est alors resuspendu dans 40 mL d'une solution de  $\text{NaNO}_3$  à 0,01 mol/L et centrifugé une seconde fois. Le surnageant est jeté et la procédure répétée encore une fois. Après le rinçage final, le culot est une dernière fois redilué dans la solution de  $\text{NaNO}_3$  pour un volume final de 2 x 50 mL. Cette suspension est alors utilisée pour la titration de la biomasse.

Cette procédure de lavage permet de retirer les impuretés amenées par l'eau usée et d'éviter que l'activité biologique des boues n'interfère durant le processus de dosage. En effet, il est probable que les microorganismes demeurent viables à la fin de cette procédure. Cependant, leur activité métabolique doit être significativement réduite par le lavage intensif, par la carence en substrat et en donneurs d'électrons dans la suspension ainsi que par les durées d'expérimentations relativement courtes (< 3 h) (Johnson *et al.*, 2007).

#### III.5.2.2. Titration de la biomasse

La suspension de biomasse (50 mL) est transférée dans une cellule thermostatée (25°C). Cette cellule est recouverte d'un couvercle étanchéifié à l'aide de Parafilm. Ce couvercle est percé pour laisser passer la sonde pH, le dispositif d'injection des réactifs ainsi qu'un tuyau pour le bullage de l'azote. La suspension est maintenue sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. Le système est dégazé avant la mesure pendant 30 minutes à l'azote afin d'éliminer le  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Une pression positive d'azote est ensuite maintenue durant la mesure.

Les titrations sont réalisées dans une gamme de pH de 2,5 à 10 à  $25 \pm 1$  °C à l'aide d'un titrateur automatique 721 NET Titrino (Metrohm Ltd.). L'électrode pH est calibrée en trois points (pH 4, 7, et 10) avant chaque expérience. Le titrateur est programmé en mode dynamique (DET) pour le dosage. Ce mode ajoute des quantités variables de solution en fonction des variations de pH : les plus petits ajouts sont effectués lorsque les variations de pH sont les plus importantes. Les ajouts sont effectués quand la dérive du signal atteint 6 mV/min. Deux burettes interchangeables séparées de 20 mL sont utilisées : une pour l'acide, l'autre pour la base.

Afin de minimiser les interférences dues à la désintégration des boues à des pH extrêmes, deux aliquots de 50 mL sont titrés pour chaque échantillon. Le premier est titré jusqu'à pH 2,5 avec de l'acide nitrique à 0,01 mol/L. Les données sont enregistrées et la burette changée. Un deuxième aliquot de 50 mL est alors titré avec de la soude à 0,01 mol/L jusqu'à pH 10. La durée de chaque titration est approximativement de 35 minutes. La soude et l'acide nitrique utilisés sont préparés extemporanément à partir de solutions commerciales à 1 mol/L.

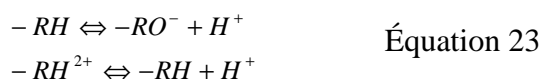
### III.5.2.3. Titration de la fraction soluble

50 mL du 1er surnageant de centrifugation issu du lavage de la biomasse sont transféré dans le récipient de titration. Le protocole utilisé est le même que pour la biomasse excepté le fait que les titrations à l'acide et à la base sont effectuées sur le même aliquot : la solution est d'abord titrée jusqu'à pH 2,5 avec l'acide nitrique à 0.01 mol/L et ensuite à pH 10 avec de la soude à 0.01 mol/L.

### III.5.2.4. Analyse des données

Les données des titrations sont enregistrées sur un PC en utilisant le logiciel TiNET (Metrohm). Les courbes de titrations sont ensuite interprétées par un modèle non électrostatique d'adsorption des protons en utilisant le logiciel PROTOFIT<sup>9</sup>. PROTOFIT constitue un outil pour l'analyse des données issue de dosages acido-basiques. Il est essentiellement conçu pour l'optimisation de modèles de protonation de différents types de surfaces d'origine minérale ou biologique. PROTOFIT peut optimiser les constantes d'acidité à partir d'un modèle choisi parmi les quatre disponibles, ceci pour un à quatre types sites de surface. Ces modèles incluent le modèle de la double couche (DLM : Double Layer Model), le modèle de la capacitance constante (CCM : Constant Capacitance Model), modèle Donnan Shell (DSM : Donnan Shell Model), et un modèle non-électrostatique (NEM : non-electrostatic model). Les coefficients d'activité peuvent être modélisés par les équations de Davies, Truesdell-Jones et Debye-Huckel étendue, ou peuvent être considérés comme égaux à 1. Une présentation détaillée de la modélisation de la protonation de surface ainsi que du fonctionnement du logiciel PROTOFIT sont disponibles dans les travaux de Turner et Fein (Turner et Fein, 2006).

Le modèle d'adsorption des protons non électrostatique choisi repose des réactions de surface formant des groupements monovalents positifs ou négatifs selon les équations-bilan (équation 23) :



Où R représente un groupement fonctionnel organique.

Le modèle est optimisé en faisant l'hypothèse que le pH est fixe à chaque étape de la titration et que la surface est à l'équilibre avec la solution. Un certain nombre de réactions d'échange de protons, de la forme de l'équation 23, est supposé avoir lieu à la surface, avec chacune une constante d'équilibre et un nombre de sites. La loi d'action de masse est exprimée dans le modèle non-électrostatique comme suit (équation 24) :

$$\begin{aligned} \frac{[-RO^-][H^+]}{[-RH]} &= K_1 \\ \frac{[-RH][H^+]}{[-RH^{2+}]} &= K_2 \end{aligned} \quad \text{Équation 24}$$

<sup>9</sup> Disponible sur <http://protofit.sourceforge.net/>

Le choix du nombre de types de sites et de leurs propriétés (acide, base, amphotère) est effectué selon la configuration offrant le meilleur ajustement entre données expérimentales et calculées avec le modèle.

### III.5.3. Capacité d'Echange Cationique (CEC)

La CEC est déterminée selon le protocole employé par Hawari et Mulligan, 2006a sur un échantillon de boue concentré par centrifugation.

La capacité de la biomasse à lier des cations par un mécanisme d'échange d'ions est proportionnelle au nombre de charges négatives par unité de poids de la biomasse. La capacité de la biomasse à retenir des cations, i.e. le nombre de sites chargés négativement par unité de masse de la biomasse, peut être exprimée de manière quantitative par un paramètre appelé la Capacité d'Echange de Cations (CEC). Il existe de nombreuses manières de mesurer la CEC. La plupart sont basées le principe du déplacement de cations, c'est-à-dire une méthode au cours de laquelle des cations occupant le site d'échange sont déplacés en « rinçant » la biomasse avec des cations en excès issus d'un réactif, comme l'acétate d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$  est le cation « déplaçant ») (Hawari et Mulligan, 2006a).

Le protocole utilisé dérive de celui utilisé dans leurs travaux sur de la boue granulaire préalablement séchée par Hawari et Mulligan (Hawari et Mulligan, 2006a ; Hawari et Mulligan, 2006b). Dans cette étude, la boue ne sera pas séchée avant la manipulation mais concentrée par centrifugation de manière à conserver les propriétés de surface d'une boue fraîche. Les différentes étapes de ce protocole sont décrites dans la Figure 24 :

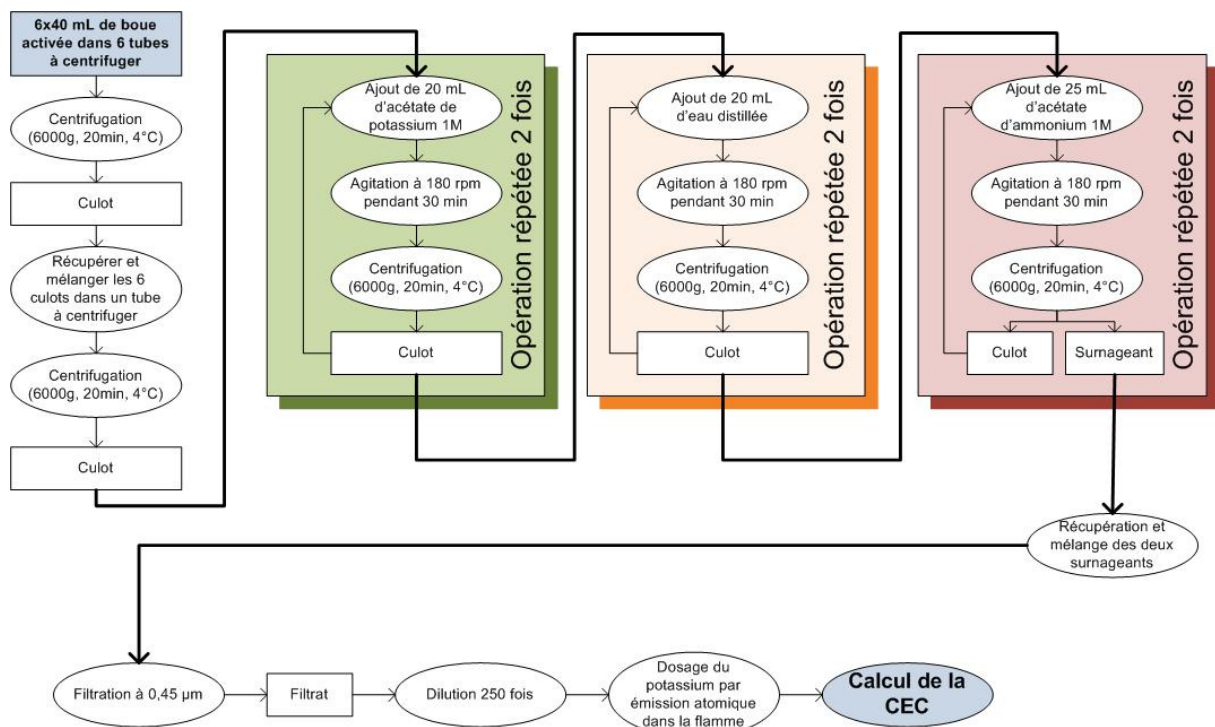


Figure 24 - Protocole utilisé pour déterminer la CEC des boues fraîches

La concentration en potassium dans le surageant est mesurée par émission atomique dans la flamme selon la norme (AFNOR, 1997b) (dilué pour atteindre une concentration < 2 mg/L soit environ 250 fois). La concentration en potassium ainsi déterminée (exprimée en méq/100g) est égale à la CEC (équation 25) :

$$CEC = \frac{x * D * V_{éch} * 100}{MES * 9,38352} \quad \text{Équation 25}$$

Avec :

- CEC = capacité d'échange cationique (méq/100g MES)
- x = concentration en K dans l'échantillon dilué dosé à la flamme (mg/L)
- D = facteur de dilution utilisé pour le dosage à la flamme
- $V_{éch}$  = volume final de l'échantillon ( $50 \cdot 10^{-3}$  L)
- MES = concentration en MES de la boue étudiée (g/L)

#### III.5.4. Spectre infrarouge

Les spectres sont réalisés à partir des échantillons ayant subi la préparation suivante : 40 mL de la liqueur mixte obtenue après traitement sont assujettis à 3 séries de centrifugation (6000g, 20 minutes, 4°C) puis (re)suspension du culot obtenu dans de l'eau distillée. Le culot obtenu à l'issue de la 3<sup>ème</sup> centrifugation est alors récupéré dans un creuset en porcelaine avec de l'eau distillée et mis à sécher pendant au moins 24h à 105°C. Une étude préliminaire a montré que la température de séchage n'affectait pas le spectre IR obtenu (essais à 20°C, 60°C et 105°C). La boue séchée obtenue est alors broyée finement dans un mortier en agate. Une pastille de 13 mm de diamètre est alors fabriquée en mélangeant environ 6 mg de la poudre ainsi obtenue avec 180 mg de KBr, ce mélange est ensuite pressé sous une pression d'environ 5 t/cm<sup>2</sup> pour obtenir la pastille. Le blanc est effectué sur une pastille contenant uniquement du KBr. Les spectres sont finalement enregistrés avec un spectromètre FT-IR Perkin Elmer Spectrum 1000.

## IV. Récapitulatif des paramètres déterminés par les différentes méthodes analytiques

**Tableau 32 - Récapitulatif des informations apportées par les différentes méthodes analytiques**

Domaine	Paramètre	Méthode	Phase(s)	Seuil de coupure	Objectifs
Solubilisation / propriétés de décantation	DCO	Méthode colorimétrique Hach gamme 0-1500 mg O <sub>2</sub> /L	Total Soluble	0,45 µm	Déterminer la composition de la boue et de la phase « soluble » Évaluer le degré de solubilisation et éventuellement de minéralisation de la matière Sur quels composés le traitement agit ?
	COD	COTmètre Dohrmann Phoenix	Soluble	0,45 µm	
	Protéines et acides de type humique	Lowry <i>et al.</i> (1951) modifiée par Frølund <i>et al.</i> (1995)	Total Soluble	0,45 µm	
	Sucres réducteurs	Dubois <i>et al.</i> , 1956	Total Soluble	0,45 µm	
	Quantité et répartition de la matière	AFNOR, 1997a	Total Particulaire	Centrifugation 6000g 20 min à 4°C	
	SVI	Cône d'Imhoff (100 mL)	Total	/	Évaluer l'aptitude à la décantation de la boue
	Turbidité	Turbidimètre Hach ratio 18000	Surnageant de décantation	/	Évaluer la qualité de la décantation, la déstructuration du floc
Propriétés de surface	Hydrophobicité relative	Adhésion à l'héxadécane (adapté de Wilén <i>et al.</i> , 2003)	Total	/	Moyenne entre les propriétés hydrophiles et hydrophobes de la boue (les sites à caractère hydrophiles sont polaires et/ou chargés)
	Capacité d'échange cationique (CEC)	Hawari et Mulligan, 2006a	Particulaire	Centrifugation 6000g 20 min à 4°C	Évaluer la capacité des floes à lier des cations par échange d'ions i.e. le nombre de sites chargés négativement
	Spectre infrarouge	Perkin Elmer 1000 (180 mg Kbr + 5 mg boue séchée à 105°C)	Particulaire	Centrifugation 6000g 20 min à 4°C	Évaluer la nature et l'évolution qualitative des groupements fonctionnels

## Partie 2 – Matériel & Méthodes

Domaine	Paramètre	Méthode	Phase(s)	Seuil de coupure	Objectifs
	Capacité d'échange protonique (CEP)	Titration acido-basique et interprétation des données avec ProtoFit	Particulaire Soluble	Centrifugation 6000g 20 min à 4°C	Déterminer le nombre de sites ionisables à la surface des floccs/dans la phase soluble
	pKa et nombres de sites à caractère acido-basique	Titration acido-basique et interprétation des données avec ProtoFit	Particulaire Soluble	Centrifugation 6000g 20 min à 4°C	Le modèle de complexation de surface permet de déterminer un certain nombre de pKa et le nombre de sites correspondants à une moyenne des caractéristiques acido-basiques de la matrice étudiée. Ces pKa peuvent, en parallèle de l'étude du spectre infrarouge, être assimilés à différents groupements fonctionnels.
Structure des floccs	Granulométrie	Granulomètre diffraction laser	Total	/	Evaluer la taille des floccs Evaluer la désintégration des floccs liée au traitement Prévoir les évolutions de la surface spécifique
	Analyse d'image	Captures d'image microscopiques et analyse avec Visilog	Total	/	Evaluer la taille des floccs Informations sur la morphologie des floccs
Comportement des éléments métalliques	Isothermes d'adsorption sur les boues	Ajout de métal à différentes concentrations sur la boue traitée, à l'équilibre, filtration et dosage dans le filtrat du métal étudié, du calcium, du magnésium et du COD	Total	0,45 µm	Evaluer le devenir de métaux en contact avec de la boue traitée : fractionnement entre les phases soluble et particulaire Comprendre les mécanismes de rétention et leurs évolutions en fonction du traitement
	Concentration en métal soluble dans le filtrat préalablement dopé en métaux	Tests de précipitation dans le filtrat de boues traitées	Soluble	0,45 µm	Evaluer la solubilité du métal étudié dans le filtrat en fonction du traitement Se faire une idée de l'importance du mécanisme de précipitation en fonction du traitement







## PARTIE 3 - RESULTATS & DISCUSSION

---

L'épuration des eaux usées par voie biologique s'accompagne de la croissance des microorganismes qui vont former avec la matière particulaire peu ou non biodégradable de l'eau usée ce qu'on appelle les boues d'épuration. Ces boues sont considérées comme des déchets au sens de la loi et constituent une problématique grandissante pour les exploitants de stations d'épuration (collectivités et opérateurs privés). En effet, l'augmentation significative du nombre de stations ainsi que l'exigence d'une épuration de plus en plus complète des eaux engendre la production d'une quantité accrue de ces boues : en Europe, celle-ci avoisinait les 9 millions de tonnes de matières sèches en 2005.

La station d'épuration constituant le réceptacle de toutes sortes de pollution charriées par les eaux usées, elle est susceptible de recevoir divers micropolluants qui seront peu ou pas dégradés au cours du traitement biologique. Parmi ceux-ci, les éléments traces métalliques constituent des facteurs de risque importants vu leur toxicité et leur mobilité dans les écosystèmes.

Les métaux lourds présents dans l'eau usée seront rejetés en sortie de station soit via l'eau traitée soit via les boues résiduelles. Les mécanismes régissant les flux d'éléments métalliques - et donc leur répartition entre l'eau et les boues - au cours du traitement biologique sont très complexes et mettent en jeu des phénomènes concomitants de sorption, complexation, précipitation... Vu ces mécanismes réactionnels, il est évident que les flux de métaux sont dépendants des conditions du procédé (température, pH...) mais aussi et surtout de la structure et de la composition de la boue activée, tant dans sa fraction particulaire (les floes) que soluble (l'eau).

De nouvelles technologies visant à réduire la production de boues lors du traitement biologique se sont considérablement développées et font déjà l'objet, pour certaines, d'applications industrielles. Parmi ces procédés, les ultrasons, le traitement thermique et l'ozonation, ont déjà fait l'objet de beaucoup d'études et semblent prometteurs. Les performances et les effets de ces traitements en termes de biodégradabilité et de structure des boues (solubilisation de différents composés, taille des particules...) sont désormais connus. Cependant, très peu d'informations sont disponibles dans la littérature quant au devenir des éléments métalliques et à leurs interactions avec les floes de boues activées suite à leur introduction dans la chaîne de traitement. Vont-ils affecter la répartition des éléments métalliques entre l'eau de sortie et les boues résiduelles ? L'affinité relative des boues envers les métaux est-elle modifiée suite aux traitements ? Quelles sont les modifications physico-chimiques des boues qui sont susceptibles d'avoir une influence sur la rétention des métaux ? Les mécanismes d'interactions boues / métaux mis en jeu sont-ils modifiés ?

La démarche expérimentale développée au cours de cette thèse vise à apporter des éléments de réponse à ces différentes interrogations. Elle est fondée sur des expérimentations réalisées en appliquant les traitements étudiés respectivement en réacteurs continus (pilotes) et fermés (batch) selon la méthodologie schématisée sur la Figure 25.

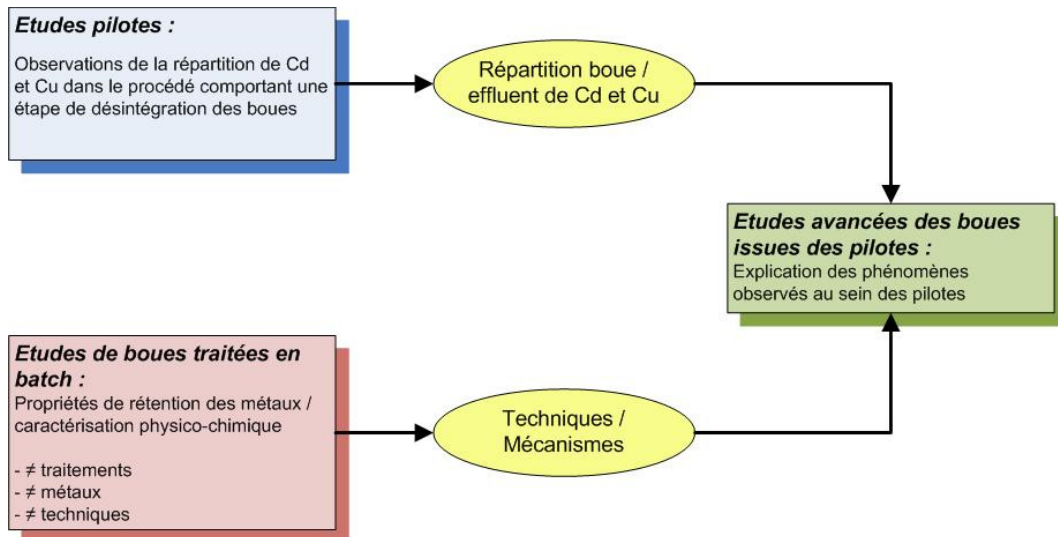


Figure 25 - Stratégie expérimentale développée au cours de la thèse

Dans un premier temps, le fonctionnement de procédés à boues activées (échelle pilote) intégrant la sonication et le traitement thermique a été comparé à celui de réacteurs témoins fonctionnant en parallèle. Les performances de ces procédés en termes de réduction de la production de boues et de maintien de la capacité épuratoire ont d'abord été évaluées. Puis, les flux et concentrations de cadmium et de cuivre au sein des boues en excès et de l'effluent ont été examinés, ceci tant en conditions standards (apport de métaux via l'eau usée réelle utilisée pour l'alimentation) qu'accidentelles (injection brutale d'une forte quantité de cuivre). Ces résultats sont présentés dans la Partie 3 -I.

Par la suite, afin de comprendre les effets directs des traitements de désintégration sur la rétention des éléments métalliques, et ainsi d'expliquer les résultats obtenus pendant les études pilotes, une série d'expérimentations a été menée suite à l'application en réacteurs fermés de la sonication, du traitement thermique ainsi que de l'ozonation à différentes intensités sur des lots de boues activées fraîchement prélevées. Cette démarche spécifique, schématisée sur la Figure 26 repose sur la combinaison :

- d'une caractérisation avancée de la composition (bio)chimique, de la structure et des propriétés de surface des boues traitées (Partie 3 -II. ). Les propriétés physico-chimiques de boues traitées en réacteurs fermés ont été étudiées afin d'apprécier les évolutions potentiellement génératrices de modifications de comportement des boues vis-à-vis de cations métalliques. La composition (bio)chimique des boues a été caractérisée par la mesure de la quantité et de la répartition de la matière, du dosage de constituants biochimiques (protéines, polysaccharides, substances de type humique) dans les fractions soluble et particulaire et par le dosage des espèces ioniques majeures au sein de la fraction soluble (chromatographie ionique). La structure des boues a été déterminée par le biais d'observations microscopiques couplées à une analyse d'images informatisée ainsi que par la détermination de la répartition granulométrique des particules. Les propriétés de surface des floccs des boues activées ont été estimées via des méthodes globales (capacité d'échange cationique, caractère hydrophobe) et plus particulièrement via des titrations potentiométriques effectuées dans les fractions particulaire et soluble. Une modélisation de la complexation des protons par un modèle non électrostatique a alors permis d'apprécier la quantité de groupements ionisables présents dans les différentes fractions ainsi que les différentes constantes moyennes d'acidité correspondantes. La réalisation de spectres infrarouges (FT-IR) a abouti à l'association de ces constantes à des groupements fonctionnels connus.

- de l'étude de la rétention du cadmium et du cuivre par les boues traitées en réacteurs fermés (Partie 3 -III. ). Celles-ci ont été examinées et discutées en fonction des évolutions des caractéristiques physico-chimiques déterminées précédemment. L'analyse d'isothermes de rétention a été effectuée dans le but d'apprécier les interactions des métaux vis-à-vis des boues traitées sous ses aspects quantitatifs et qualitatifs, via une modélisation selon un modèle spécifique développé au cours de cette étude. Les évolutions de différents mécanismes de rétention ont été mises en évidence par les mesures du pH lors de la rétention à pH non contrôlé (échange de protons), du relargage de calcium et de magnésium lors de la sorption (échange de cations divalents) et de la précipitation des métaux dans le filtrat des boues traitées (précipitation des métaux, rôle des phosphates et de la matière organique dissoute).

Finalement, l'ensemble de la stratégie développée lors des études en réacteurs fermés a été appliqué aux boues activées issues des pilotes de traitements ; ceci afin de mettre au regard des propriétés des boues issues de réacteurs pilotes les évolutions constatées en réacteurs fermés. Les effets directs des traitements et ceux liés au fonctionnement des pilotes pendant une longue durée ont pu être distingués pour expliquer le devenir du cadmium et du cuivre, qui avait été observé en sortie des pilotes.

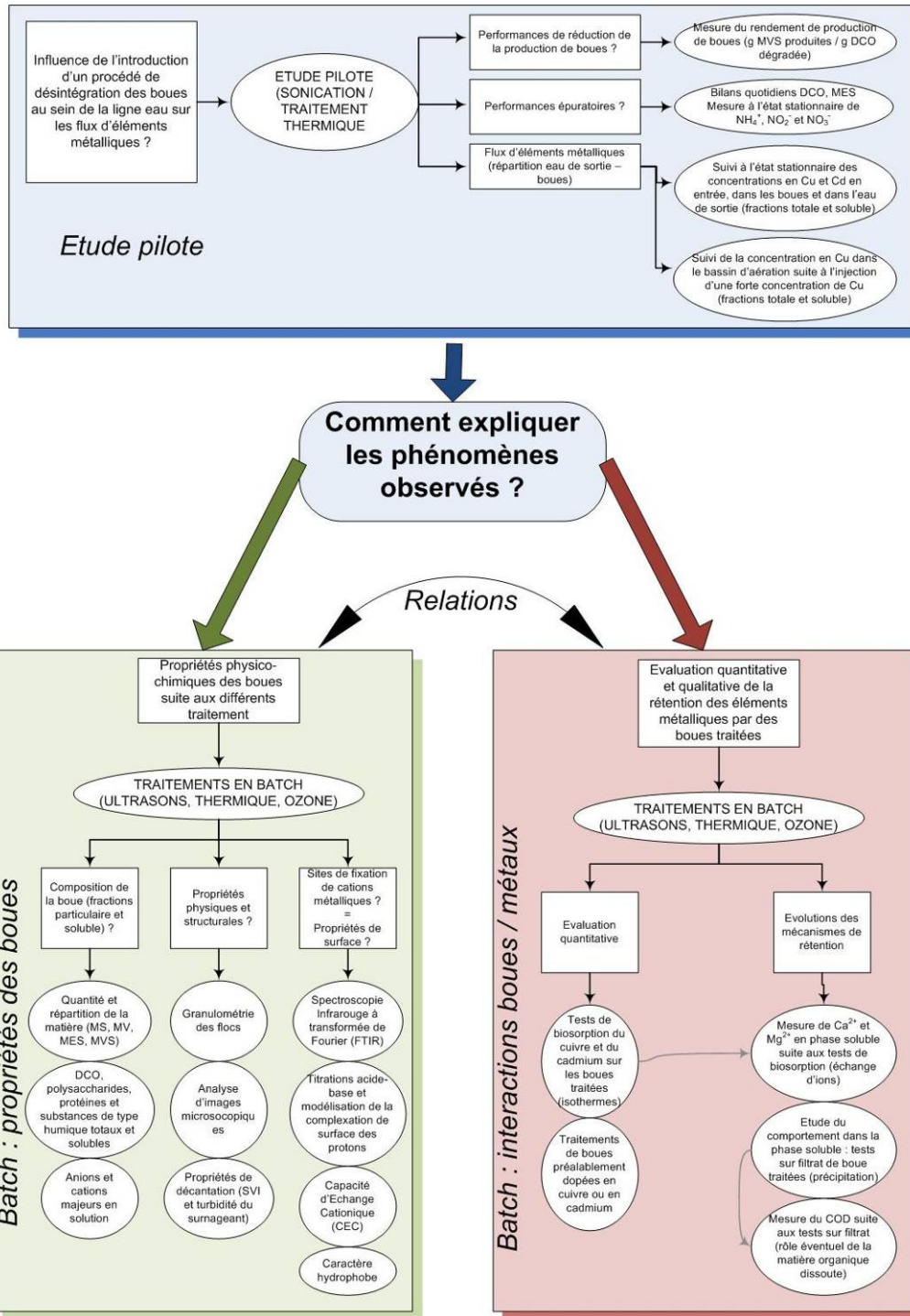


Figure 26 - Synthèse des différentes expérimentations visant à la compréhension des effets des traitements de désintégration sur la rétention des éléments métalliques

# I. Influence de l'introduction d'un traitement par ultrasons et d'un traitement thermique sur les flux de cuivre et de cadmium dans un pilote de traitement à boues activées

Une étude pilote sur un procédé à boues activées a été réalisée afin de comprendre dans quelle mesure la présence d'un traitement de désintégration sur la ligne eau influence la répartition des flux d'éléments métalliques en sortie de station entre l'eau traitée et les boues en excès.

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de l'étude séparée de la sonication et du traitement thermique intégrés au sein du procédé à boues activées.

Le pilote de traitement incorpore un traitement ultrasonique ou thermique sur la boucle de recirculation des boues. Il a été alimenté en eau usée urbaine prétraitée (provenant de la station d'épuration de Limoges). Les données issues du pilote ont été comparées avec celles obtenues sur un réacteur témoin sans traitement fonctionnant en parallèle. Les pilotes ont été exploités à un âge de boue apparent égal à 15 jours. Les performances respectives de ces réacteurs en termes de réduction de la production de boues et d'épuration de l'eau usée ont été déterminées avant une caractérisation des flux de cuivre et de cadmium en conditions de fonctionnement standards et accidentelles réalisée à l'état stationnaire (après écoulement d'une période correspondant à au moins trois fois l'âge de boue soit 45 jours).

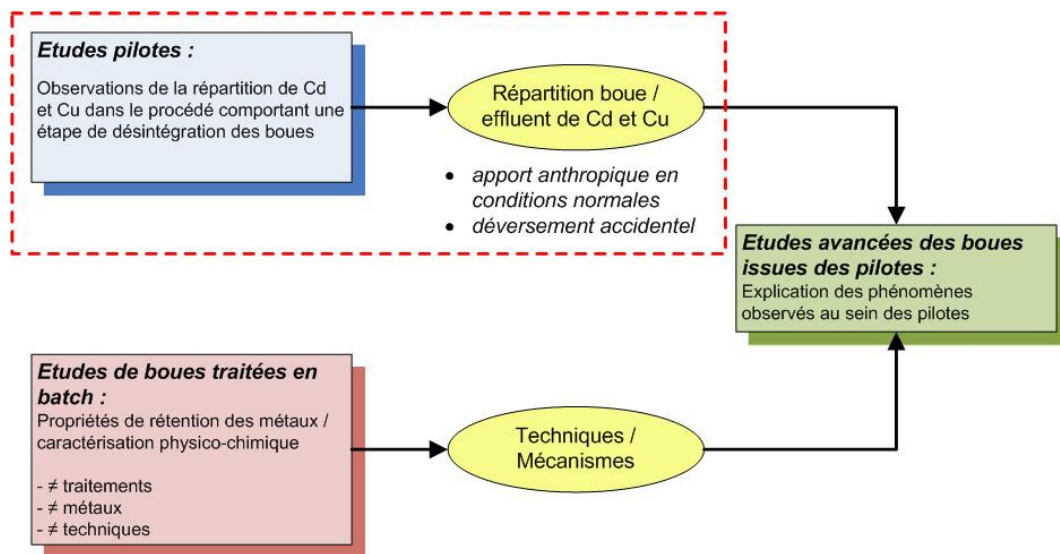
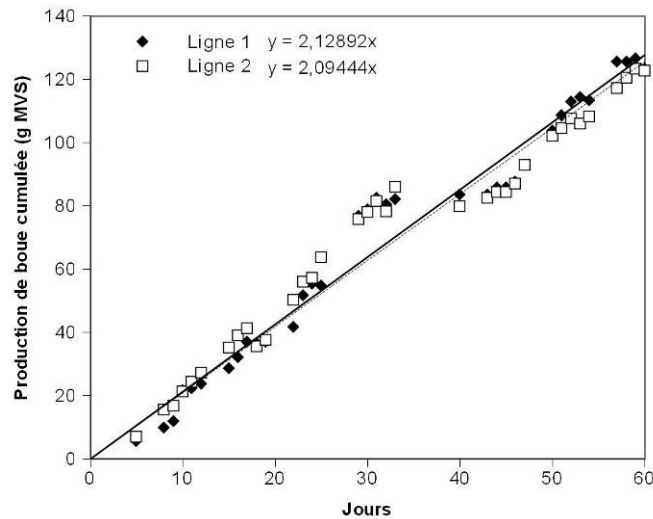


Figure 27 - Stratégie expérimentale développée au cours de la thèse

## I.1. Caractérisation de la production de boues de référence

En l'absence de PRPB, deux pilotes exploités dans les mêmes conditions (âge de boue identique) et alimentés avec la même eau usée doivent conduire à des productions de boue identiques. Dans un premier temps, la reproductibilité de la production de boues sur les deux lignes à boues activées en l'absence de PRPB a été démontrée. La Figure 28 représente la production cumulée de MVS observée pendant une durée de 60 jours. Les pilotes étant alimentés avec une eau usée réelle dont les caractéristiques sont variables en fonction du jour de prélèvement, la production de boues est variable dans le temps au cours de la période d'expérimentation. Cependant, elle est en moyenne de 2,13 et 2,09 g MVS / jour lorsque l'âge de boue est maintenu à 15 jours sur les lignes 1 et 2

respectivement : les deux courbes se superposent et la différence de production de boue entre les deux lignes est de moins de 2%. En considérant la DCO effectivement dégradée durant la période, les rendements de production de boues correspondant sont respectivement de 0,269 et 0,254 g MVS produite / g DCO dégradée pour les lignes 1 et 2. Ainsi, exploitées dans les mêmes conditions en l'absence de procédé de désintégration, les deux lignes donnent des résultats similaires en termes de production de boues. L'exploitation de l'une de ces deux lignes en tant que réacteur témoin est donc validée pour les expérimentations futures : seul l'effet du PRPB sera responsable des éventuelles différences de production de boues entre le réacteur traité et le témoin.



**Figure 28 - Production de boue cumulée sur les pilotes.** *En l'absence de PRPB, la production de boues mesurée est identique sur les deux pilotes exploités de la même manière (mêmes caractéristiques d'alimentation)*

## I.2. Réduction de la production de boues

Dans cette étude, deux pilotes sont exploités parallèlement. L'un présente sur sa boucle de recirculation un PRPB de type sonication (200 W/mL, environ 120 000 kJ/kg MS, 25% des MES du BA par jour, temps de contact de 33 min) ou traitement thermique (90°C, 20% des MES du BA par jour, temps de contact de 1h), l'autre fonctionne de manière « classique ». Les expériences associant sonication et traitement biologique ont été réalisées pendant une durée de 64 jours. Celles concernant le traitement thermique ont duré 68 jours. Pendant toute la durée des expérimentations, les données obtenues ont été comparées avec celles issues du réacteur témoin fonctionnant en parallèle dans des conditions opératoires identiques.

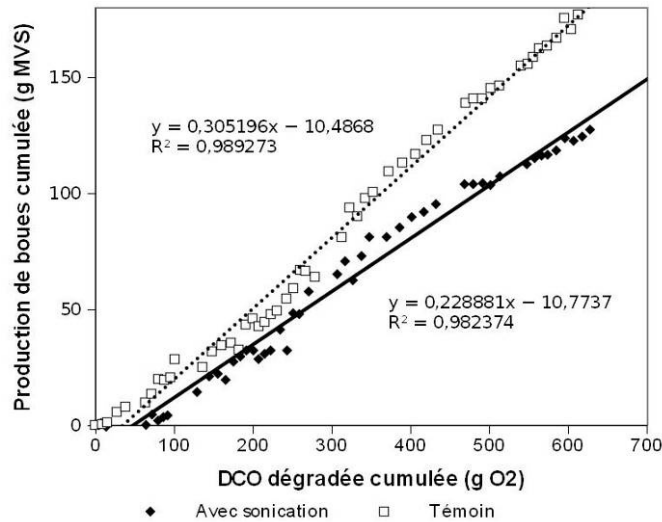


**Tableau 33 - Paramètres moyens de fonctionnement des pilotes.** Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type calculé sur l'ensemble des valeurs constatées pendant la période de fonctionnement.

		Age de boues (jours)	pH du BA	Charge massique (kg DCO/kg MVS/J)	MVS/MES (%)	[MES] (g/L)	Solubilisation de la DCO (%)	Turbidité du surnageant (NTU)	SVI (mL/g)
<i>Etude de la sonication</i>	Traité	15,02 (4,75)	7,30 (0,35)	0,275 (0,060)	70,6 (4,4)	3,75 (0,52)	13,8 (7,1)	58,2 (23,0)	80,4 (26,4)
	Non Traité	17,46 (8,16)	6,5 (0,5)	0,193 (0,046)	74,9 (3,1)	4,99 (0,63)	/	29,9 (16,7)	74,3 (18,2)
<i>Etude du traitement thermique</i>	Traité	14,6 (4,6)	7,7 (0,3)	0,374 (0,076)	78,0 (2,1)	3,78 (0,38)	5,1 (1,3)	49,7 (31,1)	184,0 (21,7)
	Non Traité	16,4 (10,4)	7,0 (0,3)	0,295 (0,058)	80,1 (1,1)	5,16 (0,86)	/	4 (2,0)	149,6 (19,0)

Les principaux paramètres de conduite, reportés dans le Tableau 33, montrent que la charge massique appliquée est toujours supérieure au niveau du réacteur traité, du fait de la réduction de la concentration en MES du bassin d'aération induite par le traitement à âge de boue maintenu identique sur les deux lignes (15 jours). En effet, rappelons qu'il a été choisi de se placer à âge de boue identique entre les deux pilotes (et non pas à concentration des boues constantes dans le bassin d'aération) afin de maintenir comparables les conditions de développement de la biomasse (cf. Partie 2 -I.2.2.3 p.76). L'étude de ces résultats montre, de plus, une augmentation du pH, de la fraction des matières minérales et de la DCO soluble pour le pilote traité.

Pendant toute la durée de l'expérimentation, la production de boues (exprimée en g MVS produites) est proportionnelle à la pollution dégradée (exprimée en g DCO traitée). Comme on peut le voir sur la Figure 29 et la Figure 30, la pente de la droite correspondant à cette relation est plus faible dans le réacteur comprenant un PRPB. Les productions de boues sont respectivement de 0,31 et 0,23 g MVS produites / g DCO dégradée pour le réacteur témoin et celui incluant la sonication. Lors de l'expérimentation sur le traitement thermique, les productions de boues sont respectivement de 0,39 et 0,27 g MVS produites / g DCO dégradée pour le réacteur témoin et celui incluant le traitement à 90°C. Dans les conditions expérimentales appliquées, la production de boue est ainsi réduite de 26 % par le traitement aux ultrasons et de 30,4% par le traitement à 90°C.



**Figure 29 - Variation du rendement de production de boue avec et sans sonication combinée au traitement biologique.** La production de boue est réduite de 26% pour le système avec traitement par ultrasons.

Ces valeurs sont sensiblement plus faibles que celles obtenues dans la littérature. Cependant, la comparaison entre les différentes expériences pilotes est très difficile à mettre en œuvre du fait de la grande variabilité des conditions expérimentales : taux de traitements, puissance des ultrasons, alimentation en eau usée (réelle ou synthétique), âge de boue, type de réacteur (membrane, boue activée, SBR...) comme le soulignent les données présentées dans le Tableau 34.

**Tableau 34 - Comparaison entre les performances de réduction de la production de boues de systèmes intégrant les ultrasons ou le traitement thermique sur la ligne eau**

Référence	Type de réacteur	Conditions de traitement	Taux de traitement (j <sup>-1</sup> )	RPB (%)
Cao <i>et al.</i> , 2006	Boue activée – Sonication intégrée sur une boucle de recirculation sur le bassin d’aération	Sonication : 0,25 W/mL pendant 10 minutes	1	44
Yoon <i>et al.</i> , 2004	MBR, sonication réalisée en batch quotidiennement	Sonication : 0,6 W/mL pendant 1h Energie spécifique de 216 000 kJ/kg MS	0,12	100
Zhang <i>et al.</i> , 2007b	SBR, sonication réalisée en batch quotidiennement	Sonication : 250W pendant 15 minutes Energie spécifique de 108 000 kJ/kg MS	0,21	91,1
Camacho <i>et al.</i> , 2005	Boue activée - traitement installé sur une boucle du bassin d’aération	Traitement thermique : 95°C, temps de contact de 45 minutes	0,2	52
Cette étude (sonication)	Boue activée, traitement réalisé quotidiennement sur la boucle de recirculation	0,4 W/mL pendant 33 minutes Énergie spécifique de 120 000 kJ/kg MS	0,21	26

Référence	Type de réacteur	Conditions de traitement	Taux de traitement (j <sup>-1</sup> )	RPB (%)
Cette étude (traitement thermique)	du décanteur	90°C, temps de contact de 1h	0,25	30,4

La faible solubilisation de la DCO obtenue par les deux traitements (Tableau 33) ne saurait expliquer à elle seule la réduction de la production de boues. D'autres phénomènes, comme l'augmentation de la biodégradabilité des boues traitées (Bougrier, 2005), ou l'exposition des micro-organismes à un stress favorisant la dépense énergétique vers des fonctions physiologiques de maintenance aux dépens de leur multiplication (Liu et Tay, 2001 ; Wei et al., 2003), permettent d'expliquer la réduction de boue obtenue.

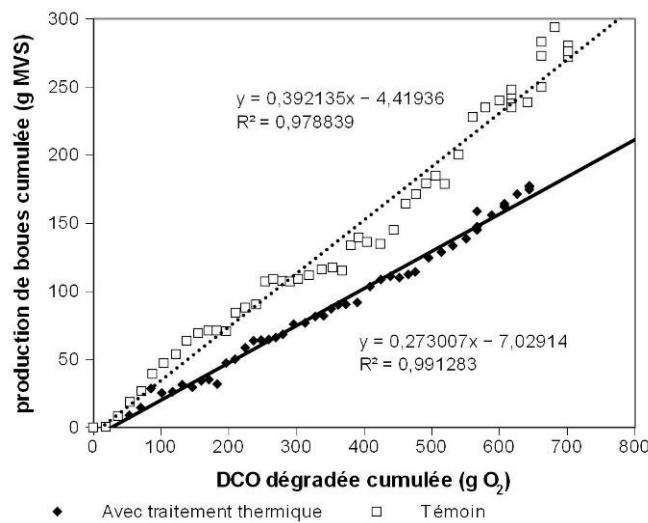


Figure 30 - Variation du rendement de production de boue avec et sans traitement thermique combiné au traitement biologique. La production de boue est réduite de 30,4% pour le système avec traitement thermique.

### I.3. Bilan énergétique

Afin d'évaluer l'intérêt économique de l'utilisation des traitements étudiés, un bilan énergétique simplifié a été réalisé, le surcoût engendré par les consommations énergétiques liées à la sonication et au traitement thermique a été estimé. Ce surcoût a ensuite été comparé aux économies réalisées par la réduction de la production de boues en se basant d'une part sur la quantité de matières sèches non produites et d'autre part, sur la diminution du volume de boues purgées. Les hypothèses suivantes ont été utilisées pour les calculs :

- L'énergie dépensée dans le cadre de la sonication correspond à la quantité d'énergie dépensée durant le temps de fonctionnement quotidien du sonicateur en considérant la puissance consommée par ce dernier (200W),
- L'énergie dépensée lors du traitement thermique correspond à l'énergie nécessaire pour élever la température du volume de boue traité quotidiennement de 20 à 90°C (en se basant sur la chaleur massique de l'eau de 4186 j/kg/K),
- Le prix du kWh d'électricité a été considéré égal à 0,1106€ (tarif EDF au 15/08/2008),

- Le coût de gestion des boues a été considéré égal à 350 à 750€ par tonne de matière sèche et à 170 à 690€ par tonne de matière humide (données issues du Tableau 1 p. 2),

Les données présentées dans le Tableau 35 présentent le bilan énergétique et économique établi. Il s'avère que le traitement thermique, dans les conditions expérimentales appliquées, est le traitement le moins énergivore avec une consommation environ 3,3 fois inférieure à celle du sonicateur. En revanche, en se basant sur le coût de gestion des boues non produites exprimé sur la base des matières sèches, aucun des deux traitements ne permet de réaliser d'économies et engendrent donc un surcoût global d'environ 0,04€/j pour la sonication et de 0,01€/j pour le traitement thermique. Dans la mesure où les boues extraites ne sont pas épaissies et nécessitent par conséquent une étape de déshydratation supplémentaire, il est intéressant de considérer le coût de gestion des boues exprimé sur la base de la matière humide purgée des systèmes. Ce mode de calcul permet alors de souligner un intérêt potentiel des deux traitements étudiés, dans le cas de figure où le coût de traitement excède 235€/t matière humide dans le cas de la sonication, et 72€/t matière humide dans le cas du traitement thermique : le traitement à 90°C serait le traitement le plus viable économiquement. Cependant, ces conclusions sont à nuancer dans la mesure où ces calculs ont été réalisés à partir d'expérimentations menées au laboratoire à l'échelle pilote et ne prennent pas en compte d'autres paramètres importants tels que le surcoût d'aération, les investissements, les coûts de maintenance, etc.

**Tableau 35 - Bilan énergétique de la réduction de la production de boues lors des deux études pilotes**

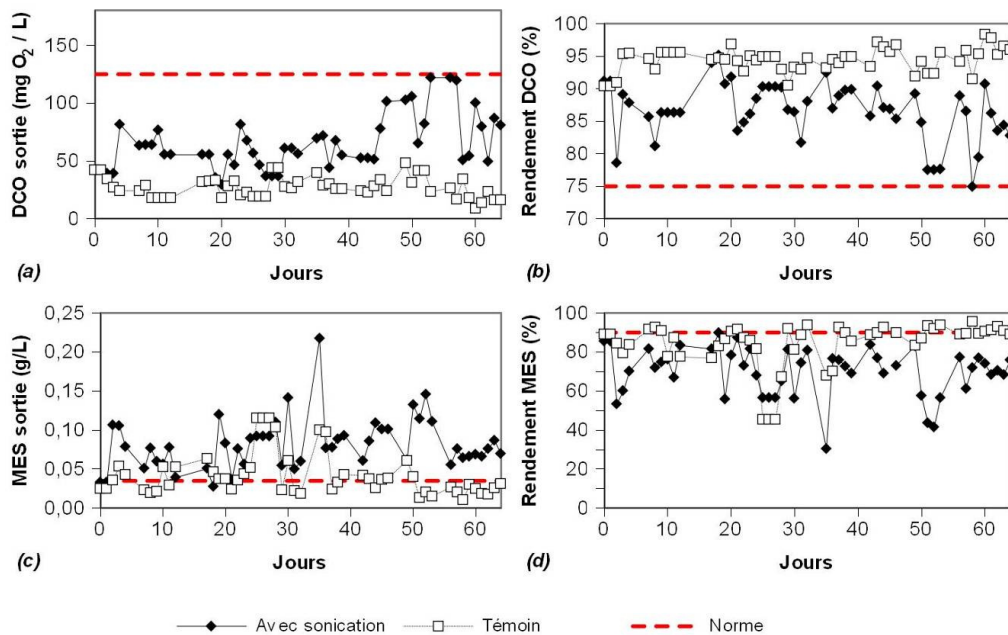
		Avec sonication	Avec traitement à 90°C
<i>Surcoût engendré par le PRPB</i>	Volume de boues traité moyen (L/j)	/	1,39
	Temps de fonctionnement moyen du PRPB (s/j)	6700	/
	Surcoût énergétique (kJ/j)	1340	407
	Surcoût énergétique (kWh/j)	0,372	0,113
	Surcoût énergétique (centimes d'€/j)	4,11	1,25
<i>Coûts économisés calculés sur la base de la matière sèche non produite</i>	Réduction moyenne de la production de boues (g MES/j)	1,13	2,38
	Coûts économisés de gestion des boues (centimes d'€/j)	0,040-0,085	0,083-0,179
	<b>Bilan (centimes d'€/j)</b>	<b>+ 4,02 à + 4,07</b>	<b>+1,167 à + 1,071</b>
<i>Coûts économisés sur la base du volume de boues non purgées</i>	Réduction moyenne de la production de boues (kg matière humide/j)	0,175	0,173
	Coûts économisés de gestion des boues sur la base de la matière humide (centimes d'€/j)	2,98-12,1	2,94-11,9
	<b>Bilan (centimes d'€/j)</b>	<b>+ 1,13 à - 7,99</b>	<b>-1,69 à - 10,65</b>

### I.4. Performances épuratoires et caractéristiques des boues

Si les ultrasons et le traitement thermique présentent un potentiel intéressant de réduction de la production de boues, cela doit s'accompagner du maintien des performances globales du procédé biologique. Pour cela, la qualité de l'eau traitée a été examinée durant les expérimentations. L'estimation des performances épuratoires des réacteurs est réalisée à partir du suivi de l'abattement de la DCO et des MES entre l'entrée et la sortie du pilote. Les résultats obtenus sont comparés aux normes de rejet. Une mesure ponctuelle effectuée le dernier jour des expérimentations (état stationnaire) a également fourni des informations sur le devenir de la pollution azotée.

#### I.4.1. Elimination de la DCO et des MES

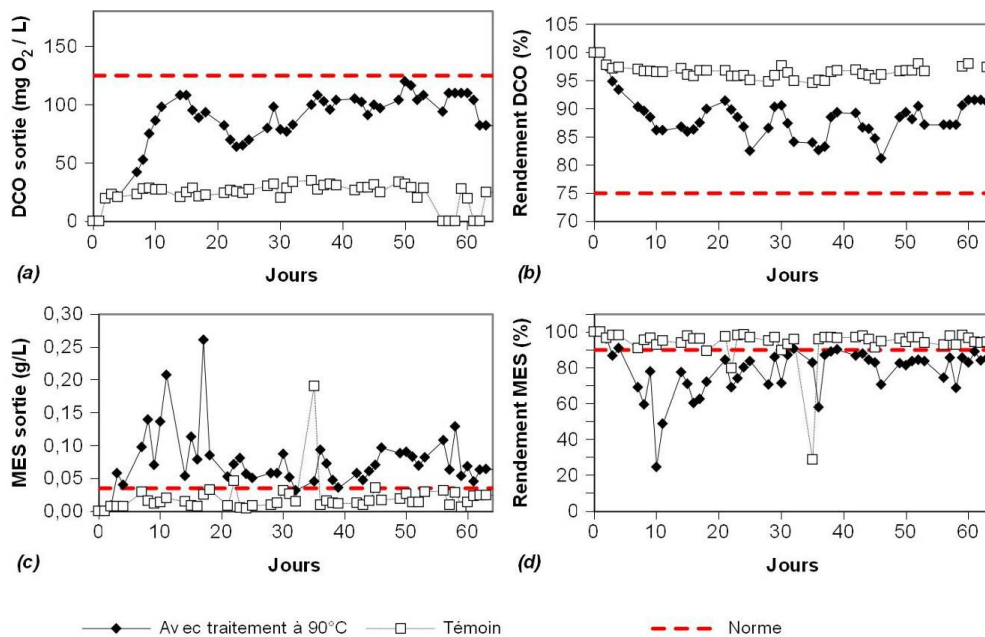
Dans cette étude, la sonication et le traitement thermique mènent à une détérioration de la qualité de l'effluent traité (Figure 31 et Figure 32). En revanche, Camacho *et al.* (2003) n'ont pas observé de détérioration de la qualité de l'effluent traité lors de leurs expériences sur le traitement thermique. La dégradation des boues de recirculation lors de la mise en place de la sonication sur la ligne eau engendre en effet une charge organique additionnelle ainsi qu'une perturbation de la structure des flocs dans le bassin d'aération qui peut conduire à une détérioration des performances épuratoires globales (Cao *et al.*, 2006 ; Yoon *et al.*, 2004).



**Figure 31 - Qualité de l'eau de sortie lors des expérimentations concernant la sonication. (a) DCO soluble de sortie (b) Rendement de dégradation de la DCO (c) MES de sortie (d) Rendement d'élimination des MES. La qualité de l'effluent est dégradée par la sonication : la DCO et les MES en sortie sont supérieures à celles du témoin.**

Ainsi, les taux d'abattement de la DCO soluble et des MES sont réduits sur les lignes traitées en comparaison des réacteurs témoins. De plus, les performances épuratoires des réacteurs traités présentent une variabilité accrue dans le temps. La dégradation des performances est comparable pour les deux procédés et la chute de rendement d'élimination se situe aux alentours de 15% pour la DCO et de 8% pour les MES. Toutefois, l'élimination de la DCO reste satisfaisante au regard des normes de rejet définies par la directive 91/271/EEC du 21 mai 1991. Ces moindres performances peuvent être expliquées par certains effets inhérents à l'introduction des procédés de désintégration :

- Les procédés incorporant la sonication et le traitement thermique sont exploités à des charges massiques supérieures à celle de ligne témoin (respectivement de 42% et 26%) : la solubilisation de la matière due au traitement génère de la DCO soluble supplémentaire tandis que dans le même temps, la réduction de la production de boues observée en maintenant l'âge de boue égal à celui de la ligne témoin (15 jours) induit une plus faible quantité de boues dans le bassin d'aération.
- Concernant les MES, un problème important de séparation a été observé avec la sonication : les ultrasons génèrent un nombre important de très petites particules non décantables qui dégradent significativement la qualité de l'eau de sortie, comme cela a été constaté par l'augmentation de la turbidité du surnageant. (Tableau 33). La structure des floccs est en effet profondément affectée par les deux traitements étudiés, comme le démontre la diminution de la taille moyenne des floccs présents dans les bassins d'aération (Figure 33).



**Figure 32 - Qualité de l'eau de sortie lors des expérimentations concernant le traitement thermique. (a) DCO soluble de sortie (b) Rendement de dégradation de la DCO (c) MES de sortie (d) Rendement d'élimination des MES. La qualité de l'effluent est dégradée par le traitement thermique : la DCO et les MES en sortie sont supérieures à celles du témoin.**

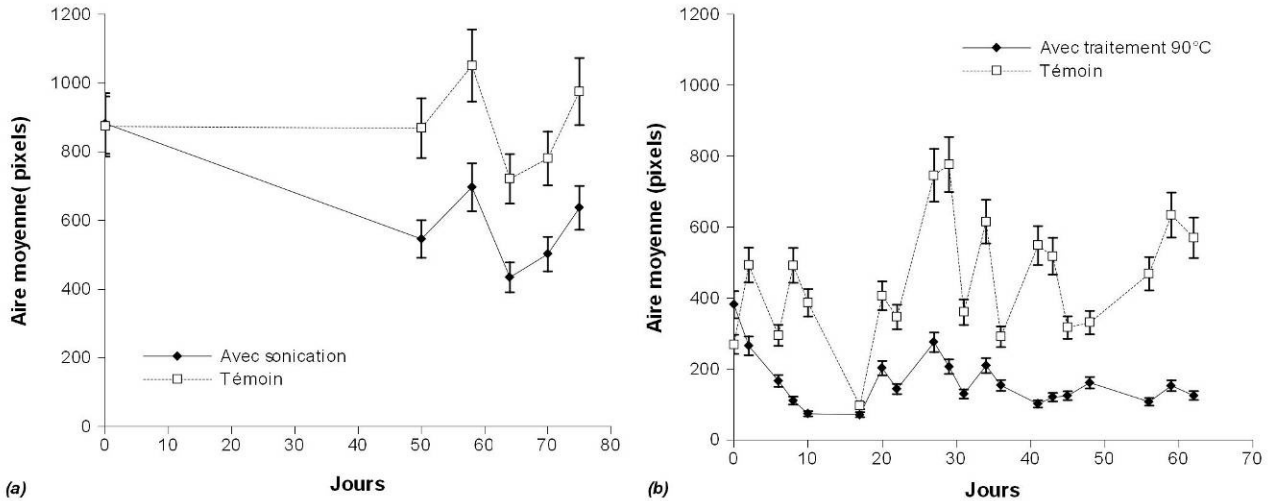


Figure 33 - Evolution de la taille moyenne des particules (flocs) dans les différents réacteurs (a) Etude de la sonication (b) Etude du traitement thermique. La taille des flocs dans les réacteurs traités est inférieure à celle des réacteurs témoins.

#### 1.4.2. Pollution azotée

La prise en compte de la pollution azotée (Tableau 36) montre une absence de nitrification dans les ouvrages incorporant un procédé de désintégration à travers l'accumulation de formes réduites de l'azote ( $\text{NH}_4^+$ ) et l'absence de formes oxydées ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ). Ces résultats peuvent traduire la disparition des espèces nitrifiantes au niveau de l'ouvrage traité qui représentent le cortège d'espèces le plus sensible à la présence de perturbations (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

Tableau 36 - Concentrations en espèces azotées mesurées dans le filtrat des boues à l'état stationnaire

		$\text{NH}_4^+$ (mg/L)	$\text{NO}_2^-$ (mg/L)	$\text{NO}_3^-$ (mg/L)
Sonication	Traité	13,94 ± 0,24	ND	ND
	Témoin	0,40 ± 0,02	ND	40,10 ± 0,37
Traitement thermique	Traité	35,30 ± 1,77	ND	ND
	Témoin	0,4 ± 0,02	ND	8,51 ± 0,42

D'autres études concernant la sonication ne font pas état de cette dégradation de la nitrification lors de l'introduction d'un procédé de cavitation sur la ligne eau (Hirooka *et al.*, 2009 ; Zhang *et al.*, 2009a). Les expérimentations de Camacho *et al.* (2003) ont abouti au maintien des performances de nitrification lors de l'introduction d'un traitement à basses températures. Cependant, toutes ces expériences ont été conduites à quantité de boues constante et non à âge de boue constant, ce qui a pu permettre aux nitrifiantes de se régénérer suffisamment malgré la désintégration. En revanche, Feng *et al.* (2009) ont observé le relargage d'ammonium suite à la désintégration des flocs liée à la sonication.

#### 1.5. Devenir du cuivre et du cadmium

La moindre quantité de matières sèches des boues des réacteurs traités (du fait de la réduction de production de boues) est susceptible de provoquer un phénomène de suraccumulation d'éléments métalliques. Dans le même temps, d'autres phénomènes liés aux modifications des caractéristiques

des boues (structure, composition), peuvent mener à un rejet accru et non contrôlé dans le milieu naturel de ces éléments via l'effluent traité. Afin d'envisager les diverses possibilités de valorisation des boues purgées du système ainsi que le degré de contamination en ETM de l'effluent, la répartition boues/eau traitée des flux sortants de cuivre et de cadmium à l'état stationnaire ont été déterminées ainsi que les concentrations massiques.

Deux cas de figure ont été envisagés :

- En conditions « normales » : la répartition du cuivre et du cadmium entre les boues et l'eau traitée, suite à l'apport anthropique régulier par l'influent, est étudiée à l'état stationnaire au niveau des réacteurs traité et non traité,
- En condition de déversement « accidentel » : cette expérience a consisté en une injection instantanée, d'une forte dose de cuivre équivalente à 40 mg/L dans le bassin d'aération effectuée directement dans le bassin d'aération. Cette étape simule une pollution accidentelle.

### *I.5.1. Apport anthropique en conditions normales*

#### I.5.1.1. Cuivre

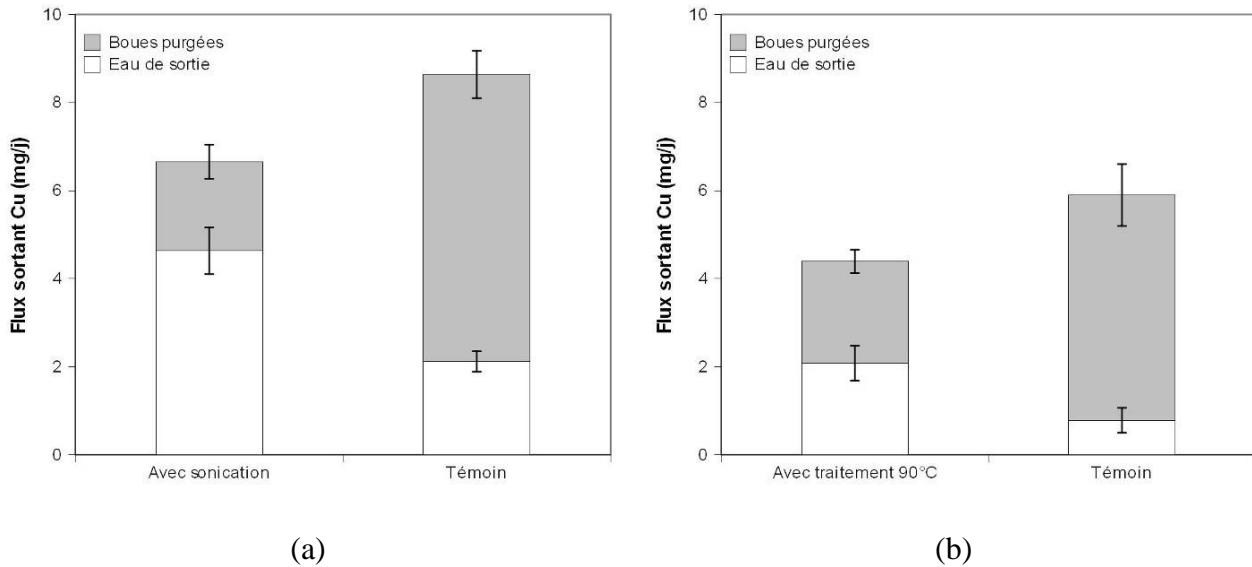
##### I.5.1.1.1. Flux en sortie de réacteur

La répartition du flux de cuivre, entre l'eau de sortie et les boues purgées, en sortie des réacteurs témoins et avec traitement a été déterminée à l'état stationnaire à partir des concentrations mesurées dans les différentes fractions et des débits correspondants (Figure 34). Le devenir du cuivre pendant la période étudiée est affecté de manière très importante par la présence du traitement : la majeure partie du cuivre sortant des réacteurs incorporant un traitement est rejetée avec l'eau traitée. Ainsi, le cuivre quittant le pilote incorporant la sonication est rejeté à 69% via l'eau traitée contre seulement 25% dans le réacteur témoin (Figure 34a). L'incorporation du traitement à 90°C entraîne quant à elle le rejet de plus de 40% du cuivre via l'eau traitée contre seulement 13% en sortie du réacteur témoin (Figure 34b).

Il est probable que, dans les réacteurs traités, une fraction du cuivre soit fixée sur les fines particules non décantables rejetées de manière importante avec l'eau de sortie (forte concentration en MES dans l'eau de sortie), pouvant ainsi expliquer ce comportement. Cependant, d'autres phénomènes sont probablement à l'origine de cette fuite de cuivre dans l'eau de sortie : en effet, même en considérant la fraction filtrée à 1,2 µm, les concentrations en cuivre relevées dans l'eau de sortie du réacteur traité sont toujours supérieures à celles constatées en sortie du réacteur témoin : elles sont de  $118 \pm 25$  µg/L en sortie du procédé avec sonication et de  $35 \pm 10$  µg/L en sortie du procédé avec traitement à 90°C contre  $70 \pm 4$  µg/L et  $16 \pm 1$  µg/L dans les témoins respectifs. Plusieurs hypothèses peuvent ainsi être émises pour expliquer ce phénomène :

- un effet direct de solubilisation du cuivre du au traitement,
- une meilleure rétention du cuivre dans la phase particulaire des boues non traitées,
- une complexation du cuivre avec la matière organique « soluble » dans le réacteur traité,
- une modification du pH durant la phase de décantation entraînant la resolubilisation du cuivre pour le réacteur traité.





**Figure 34 - Répartition du flux de cuivre sortant des pilotes. (a) Expérience sur la sonication (b) Expérience sur le traitement thermique.** La répartition entre les boues et l'eau de sortie est affectée par la présence du traitement : la majeure partie du cuivre se retrouve dans l'eau de sortie lorsque la sonication est appliquée alors que les boues sont le principal vecteur du cuivre sortant pour le réacteur témoin

#### I.5.1.1.2. Concentration massique des boues purgées

La présence d'un traitement de désintégration n'a que très peu d'influence sur le contenu en cuivre des boues purgées des pilotes au regard de l'écart-type sur la mesure de concentration (Tableau 37). Une très légère suraccumulation dans les boues issues des réacteurs traités peut être supposée en raison essentiellement de l'influence de la différence de concentrations en MES entre les réacteurs traité et témoin. En effet selon Hammaini *et al.* (2007) une augmentation de la concentration en biomasse, malgré une augmentation probable de la surface disponible pour la rétention, va diminuer la capacité de sorption des métaux en raison d'un effet protecteur de la biomasse qui limite les contacts avec les sites de fixation.

**Tableau 37 - Concentrations massiques en cuivre dans les boues en excès des deux lignes de traitement lors des expériences concernant la sonication et le traitement thermique.** Le traitement n'affecte pas significativement la quantité de cuivre dans les boues produites.

		Cuivre dans les boues purgées (mg/kg)
<i>Etude de la sonication</i>	Traité	1813 ± 215
	Non Traité	1649 ± 141
<i>Etude du traitement thermique</i>	Traité	1265 ± 106
	Non Traité	956 ± 80

Lors de l'étude sur la sonication, les concentrations en cuivre détectées dans les boues traitées et témoins sont supérieures à la valeur requise en France pour une valorisation agricole des boues (1000 mg/kg MS). En revanche, lors de l'étude du traitement thermique, la présence du traitement n'entraîne un dépassement de la norme que pour les boues issues du réacteur traité. Il est

vraisemblable que les concentrations relevées dans les boues issues des réacteurs témoins lors des deux campagnes d'expérimentations diffèrent suite à des différences de composition de l'influent.

**I.5.1.2. Cadmium**

Les concentrations dans l'eau usée d'entrée et l'effluent traité étant indétectables avec les moyens analytiques utilisés (absorption atomique four), il a été impossible de déterminer la répartition du flux de sortie comme cela a été réalisé pour le cuivre.

**Tableau 38 - Concentrations massiques en cadmium dans les boues en excès des deux lignes de traitement lors des expériences concernant la sonication et le traitement thermique.**

		<b>Cd dans les boues purgées (mg/kg)</b>
<i>Etude de la sonication</i>	Traité	4,0 ± 0,1
	Non Traité	2,1 ± 0,1
<i>Etude du traitement thermique</i>	Traité	3,0 ± 0,9
	Non Traité	1,7 ± 0,2

En revanche, l'accumulation des traces de cadmium apportées par l'influent entraînent sa détection à des concentrations relativement importantes au sein des boues activées purgées du système (Tableau 38) qui constituent ainsi l'exutoire principal du cadmium entrant dans les pilotes. Une nette suraccumulation de cadmium est constatée dans les boues issues des pilotes comprenant la sonication et le traitement thermique. Les hypothèses déjà émises concernant le cuivre peuvent également être émises dans le cas du cadmium : effet de la concentration en MES des boues, précipitation accrue (différence de pH), affinité et quantité de sites de fixation du cadmium présents sur les floes. Dans tous les cas, les concentrations en cadmium ne dépassent pas les seuils requis par la réglementation française en vigueur pour une valorisation agricole des boues (10 mg/kg).

*I.5.2. Déversement accidentel*

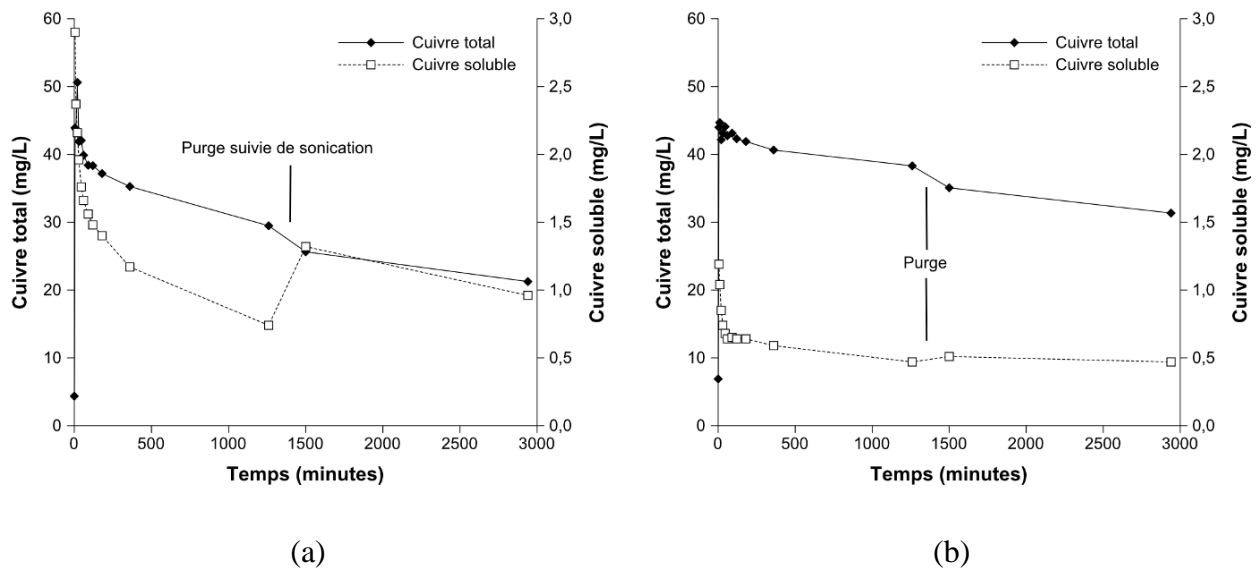
Un déversement accidentel a été simulé par l'injection ponctuelle de 40 mg/L de cuivre en entrée de bassin d'aération, les concentrations en cuivre soluble et total ont été mesurées pendant 48h. Durant cette période, les mécanismes à l'origine des variations de ces concentrations sont les suivants : dilution par l'apport de l'eau usée d'entrée, fuite avec l'eau de sortie, purge des boues en excès, rétention sur la phase particulaire.

Les résultats de la Figure 35 (étude de la sonication) et de la Figure 36 (étude du traitement thermique) montrent une rétention majoritaire du cuivre au niveau de la phase particulaire des boues, conformément aux données de la littérature (ADEME, 1995 ; Chipasa, 2003) : les concentrations en phase soluble (entre 0,5 et 3 mg/L) sont ainsi toujours nettement inférieures à la concentration totale lié à l'injection de 40 mg/L de cuivre à  $t_0$  (entre 20 et 40 mg/L). Cependant, les concentrations en phase soluble des réacteurs traités confirment les résultats obtenus dans les conditions normales et sont supérieures à celles observées dans les témoins. Les évolutions au cours du temps des concentrations totale et soluble diffèrent également d'un réacteur à l'autre :

- Fraction soluble : le cuivre est présent en plus grandes quantités dans la fraction soluble des réacteurs traités : les concentrations varient ainsi de 2,9 à 0,96 mg/L au sein du réacteur avec sonication et de 2,01 à 0,26 mg/L dans le réacteur avec traitement à 90°C contre 1,19 à 0,32 mg/L dans les réacteurs témoins. Ces résultats confirment ceux obtenus en conditions normales : le cuivre est moins bien retenu par les boues traitées (complexation en phase soluble, affinité et

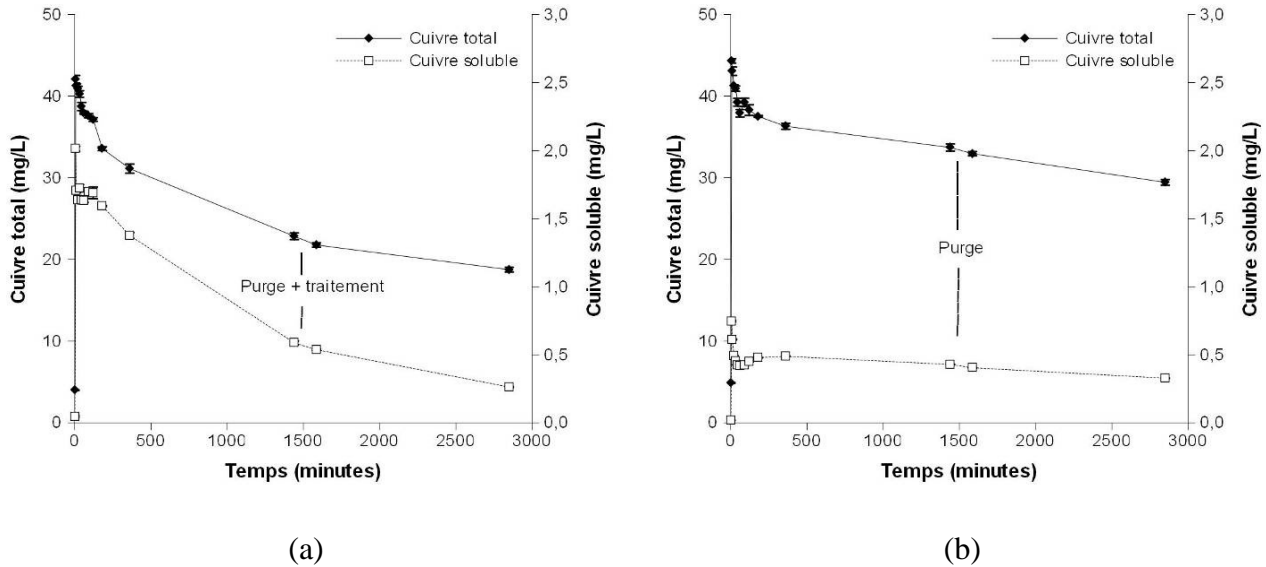
capacité de rétention moindre avec les flocs). La diminution plus importante de la quantité de cuivre soluble au sein des réacteurs traités peut être expliquée par la fuite d'autant plus importante avec l'eau de sortie. On constate également que la sonication (Figure 35a) provoque le relargage en phase soluble du cuivre : avant traitement 0,74 mg/L de cuivre sont présents en phase soluble contre 1,32 mg/L après la fin du traitement. Cela signifie que la sonication présente un effet direct de « solubilisation » du cuivre.

- Fraction totale : la rétention dans la fraction particulaire est plus marquée et stable au cours du temps pour les réacteurs témoins (Figure 35b et Figure 36b). La diminution plus rapide de la quantité de cuivre total dans les réacteurs traités peut être expliquée par deux phénomènes : d'une part, la fuite via la phase soluble – du fait du découplage des temps de séjour hydraulique (15,3 h) et solide (15 jours) - est plus importante comme démontré précédemment ; d'autre part, une fraction du cuivre particulaire a pu quitter prématurément le système via la forte concentration en MES de sortie due à la mauvaise séparation lors de la décantation (cf. § I.4.1 p. 108)



**Figure 35 - Evolution des concentrations en cuivre dans les fractions soluble et totale suite à l'injection de 40 mg/L de Cu dans le bassin d'aération. (a) Réacteur avec sonication (b) Réacteur témoin**

*On peut constater que la fraction soluble contient plus de cuivre dans le réacteur avec traitement, ce qui entraîne un relargage plus important via l'eau de sortie.*



**Figure 36 - Evolution des concentrations en cuivre dans les fractions soluble et totale suite à l'injection de 40 mg/L de Cu dans le bassin d'aération. (a) Réacteur avec traitement à 90°C (b) Réacteur témoin**  
*La fraction soluble contient plus de cuivre dans le réacteur avec traitement, ce qui entraîne un relargage plus important via l'eau de sortie.*

## I.6. Conclusions

La sonication et le traitement thermique positionnés sur la boucle de recirculation des boues permettent de réduire significativement la production de boues. Dans les conditions appliquées, la sonication à 200W permet ainsi une réduction de 25% de la production de boues et le traitement thermique à 90°C une réduction de 30%.

Cependant, la qualité de l'effluent se trouve détériorée notamment à cause des variations de charge massique inhérentes au traitement et à l'âge de boue maintenu constant (présence de moins de boues dans le bassin d'aération et génération de DCO soluble) et des modifications structurelles des floccs qui entraînent le relargage de fines particules non décantables, augmentant ainsi la quantité de MES dans l'eau de sortie. De plus, dans les conditions de mise en œuvre testées (âge de boue constant), la sonication et le traitement thermique génèrent une diminution des performances de traitement de l'azote (nitrification) probablement due à une altération de la flore nitrifiante.

Dans le même temps, les flux d'éléments métalliques au sein du procédé sont touchés par la présence de la sonication ou du traitement thermique sur la boucle de recirculation (Figure 37). En effet, il s'avère que ces traitements engendrent une fuite de cuivre avec l'eau de sortie tandis que l'accumulation du cadmium dans les boues est accrue. Une solubilisation directe du cuivre suite au traitement a même été constatée lors de la sonication.

Ces modifications sont susceptibles d'altérer les possibilités de valorisation des boues dans la mesure où les concentrations en éléments métalliques augmentent dans les boues purgées du système. Dans le même temps, la dissémination incontrôlée du cuivre via l'effluent de sortie constitue un risque non négligeable pour le milieu récepteur.

Ainsi, le simple effet d'une moindre quantité de boues produites pouvant entraîner une suraccumulation de métaux dans celles-ci ne peut expliquer à lui seul les phénomènes observés. Il apparaît donc que d'autres phénomènes sont mis en jeu dans les modifications des interactions

boues / métaux suite à l'introduction d'un procédé de désintégration. De plus, les effets générés ne sont pas les mêmes en fonction de l'espèce métallique considérée.

Afin de mieux estimer et comprendre l'impact des PRPB sur le contenu en éléments métalliques des eaux traitées et des boues produites, il apparaît donc essentiel de s'attacher à l'étude précise des mécanismes d'interactions boues / métaux suite aux traitements. Il s'agit donc de comprendre dans quelle mesure les évolutions des propriétés physico-chimiques des boues suite aux différents traitements sont susceptibles de modifier ces mécanismes d'interaction.

La suite de cette étude consiste à déterminer les modifications des propriétés des boues liées aux différents traitements susceptibles d'impacter la rétention d'éléments métalliques sur les boues. Ces modifications seront ensuite reliées au comportement et aux évolutions des mécanismes effectivement constatés lors de tests de rétention de métaux par des boues activées effectués en batch.

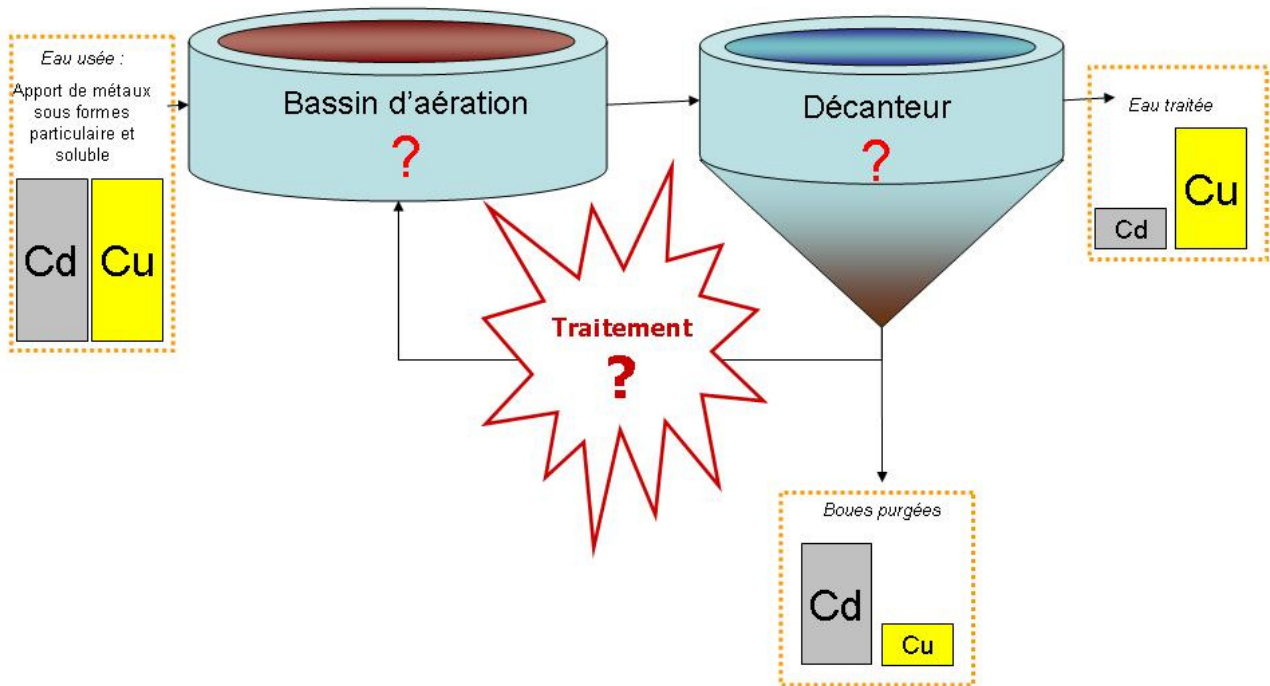


Figure 37 - Représentation schématique des flux de cadmium et de cuivre en sortie des pilotes

## II. Etudes des propriétés physico-chimiques de boues activées suite à la sonication, au traitement thermique et à l'ozonation en réacteurs fermés

Ce chapitre présente la caractérisation physico-chimique des boues déterminée lors des études séparées de la sonication, du traitement thermique et de l'ozonation réalisés en réacteurs fermés. Les propriétés des boues ont été caractérisées dans le but d'apprécier leurs évolutions au cours des différents traitements et d'estimer dans quelle mesure ces modifications seraient susceptibles d'impacter les interactions boues activées / éléments métalliques. Les caractéristiques des boues ont ainsi été déterminées et corrélées selon trois axes :

- composition de la fraction particulaire et de la fraction soluble des boues suite aux traitements,
- structure physique des floccs (répartition granulométrique et propriétés de décantation),
- pH et propriétés de surface des floccs (charge globale, caractère hydrophobe, nature et quantité des groupements fonctionnels).

Pour chaque technique de désintégration, plusieurs intensités de traitement (énergies spécifiques, températures, doses d'ozone) ont été étudiées en batch sur des boues activées prélevées à la station d'épuration de Limoges (87) afin de constituer une gamme représentative des intensités fréquemment employées dans la littérature scientifique ou à l'échelle industrielle. Les caractéristiques des boues activées ont été étudiées pour des énergies spécifiques allant de 24 700 à 163 300 kJ/kg MS (ultrasons), des températures allant de 45 à 120°C (traitement thermique) et des doses d'ozone de 3,4 à 32 mg O<sub>3</sub>/g MS (ozonation).

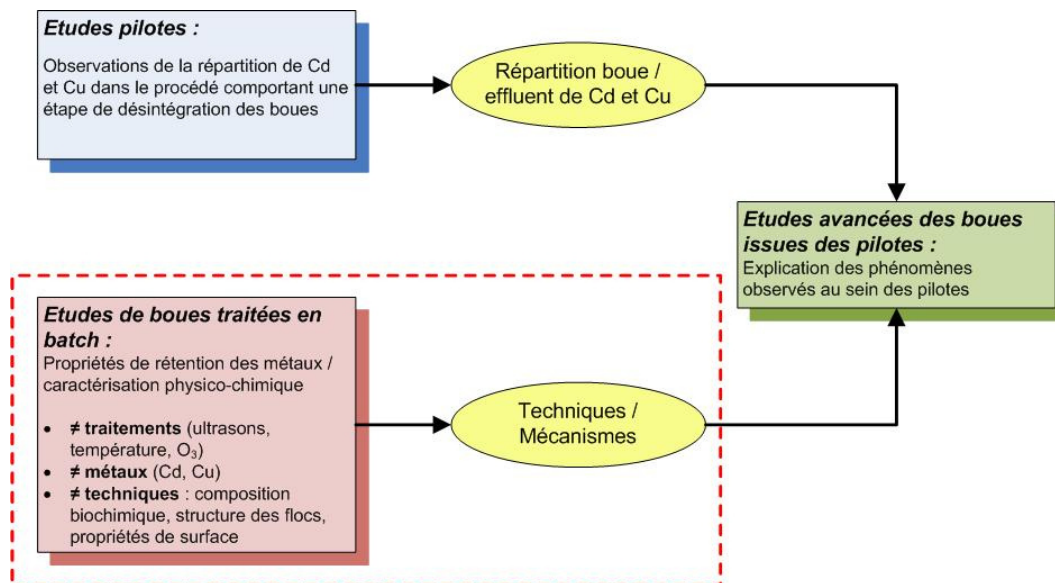


Figure 38 - Stratégie expérimentale développée au cours de la thèse

Les résultats de cette partie concernant la sonication ont en grande partie été publiés dans la revue *Ultrasonics Sonochemistry* (Laurent *et al.*, 2009a). La plupart de ceux concernant le traitement thermique sont publiés dans la revue *Chemosphere* (Laurent *et al.*, 2009d).

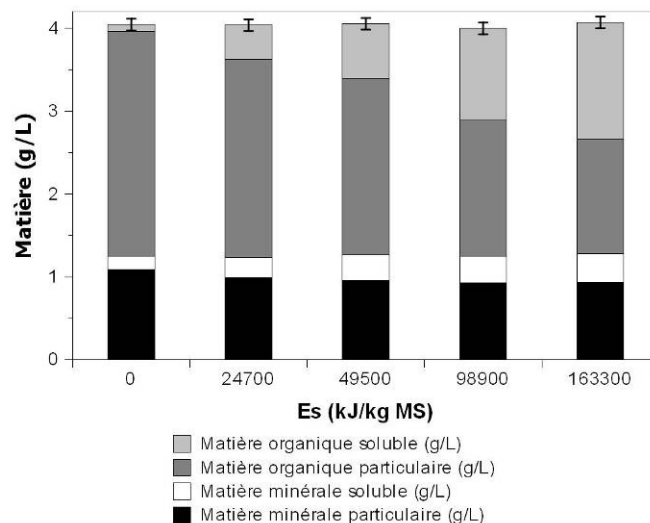
## II.1. Effets des traitements sur la composition de la boue et la répartition de la matière

Afin de réduire la production de boues, l'un des objectifs des ultrasons, du traitement thermique et de l'ozonation est de convertir la matière organique particulaire en matière soluble qui puisse être plus facilement assimilée par la biomasse. Cette solubilisation, démontrée par de très nombreuses études pour les trois traitements étudiés, affecte les composés organiques et de manière plus limitée les composés minéraux. Ce phénomène est susceptible d'impacter le comportement des espèces métalliques dans la mesure où les composés relargués présentent une grande affinité pour les cations métalliques, qu'il s'agisse de matière organique (Volesky, 1990 ; Wang *et al.*, 2003) ou d'anions comme les sulfates (Volesky, 1990). Dans l'environnement, la mobilité des éléments métalliques est en effet influencée de manière importante par la quantité de ligands présents en solution.

Suite à des essais de traitements de boues réalisés en batch, la quantité et la répartition de la matière ont été déterminées. Des dosages de composés biochimiques et d'espèces ioniques ont été effectués dans les fractions totale et soluble des boues activées. Ces mesures ont permis de déterminer la composition de la fraction particulaire et de la fraction soluble des boues ainsi que d'estimer le devenir de composés clés ayant un impact potentiel sur le devenir de métaux au cours des traitements.

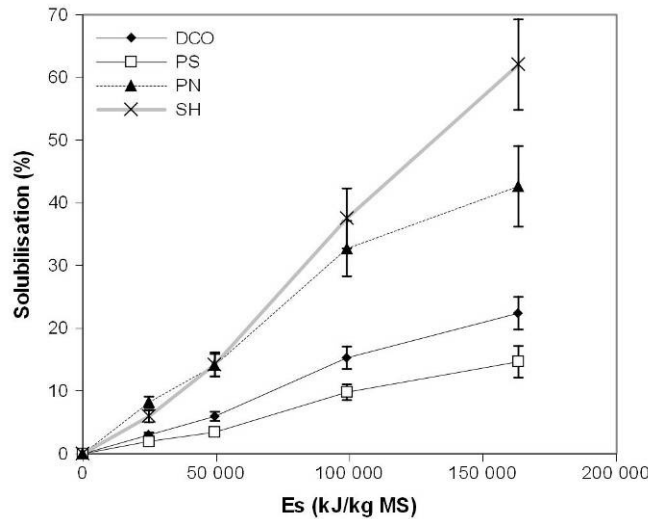
### II.1.1. Sonication

Les ultrasons n'induisent pas de modifications de la quantité totale de matière : la concentration en matières sèches (MS) reste constante quelle que soit l'énergie spécifique appliquée (Figure 39). Le ratio de matière organique reste également constant : les ultrasons n'induisent pas de phénomène de minéralisation de la matière. En revanche, la répartition de la matière entre la fraction soluble et la fraction particulaire varie de manière importante (Figure 39) : la matière minérale et surtout la matière organique sont solubilisées au cours du traitement. Ainsi, le taux de solubilisation de la matière organique atteint près de 50% pour l'énergie spécifique maximale appliquée de 163 300 kJ/kg MS alors que celui de la matière minérale est dans le même temps de 17,7%.



**Figure 39 - Quantité et répartition de la matière de boues soniquées à différentes énergies spécifiques.** La quantité de matière totale reste constante tandis que la matière organique et dans une moindre mesure minérale sont solubilisées.

La solubilisation de la matière organique est confirmée par l'augmentation des concentrations en DCO, protéines, substances de type humique et polysaccharides en solution (Figure 40). Les concentrations totales de ces composés restent constantes mais le transfert de ceux-ci dans la fraction soluble est observé. Globalement, l'ordre de solubilisation est le suivant : substances de type humique > protéines > polysaccharides.



**Figure 40 - Solubilisation des composés biochimiques au cours de la sonication.** *Le taux de solubilisation des différents composés augmente avec l'énergie spécifique.*

Ces résultats sont cohérents avec les nombreuses études disponibles dans la littérature : aux basses fréquences, les ultrasons n'induisent pas de phénomène de minéralisation de la matière mais un transfert important de celle-ci dans la fraction soluble. Cette solubilisation touche essentiellement les composés organiques, et la matière minérale est affectée de manière plus limitée (Bougrier *et al.*, 2005). La solubilisation plus importante des substances humiques par rapport aux autres composés étudiés, les protéines notamment, suppose une action des ultrasons essentiellement portée sur la matière extracellulaire et une lyse cellulaire plus limitée voire inexistante (Prorot, 2008 ; Salsabil *et al.*, 2009).

**Tableau 39 - Espèces ioniques dans la fraction soluble de boues soniquées\***

Ions (mg/L)	Energie spécifique (kJ/kg MS)				
	0	27 900	56 400	113 400	208 700
Cl <sup>-</sup>	76,84	77,59	96,42	90,30	75,69
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,14	0,20	9,48	11,78	4,89
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	24,18	12,95	16,31	48,16	4,57
PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,94	19,57	19,40	45,07	48,20
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	45,60	47,00	74,11	69,27	50,23
Na <sup>+</sup>	49,82	49,29	70,25	63,83	53,97
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,67	4,29	3,51	6,20	5,87
K <sup>+</sup>	20,39	27,49	36,80	45,06	32,91
Mg <sup>2+</sup>	3,51	4,32	6,40	4,78	3,82
Ca <sup>2+</sup>	25,26	25,85	33,09	29,16	25,12

\*résultats obtenus sur plusieurs séries de traitements et à interpréter par conséquent avec prudence

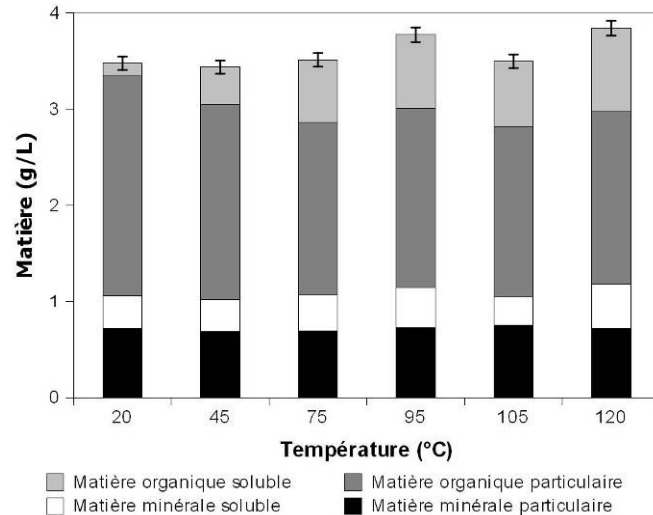


La sonication génère également le relargage en solution d'espèces ioniques. Ainsi, le relargage de phosphates est clairement observé : leur concentration dans les boues traitées à 208 700 kJ/kg MS est 7 fois supérieure à celle des boues non traitées. L'azote ammoniacal est relargué comme l'ont également observé Feng *et al.* (2009). Les concentrations en calcium et en magnésium dans la phase soluble augmentent avec l'énergie spécifique de 0 à 56 400 kJ/kg MS et diminuent pour des énergies supérieures. Ce phénomène peut être attribué, sachant que les résultats ont été obtenus sur plusieurs séries d'expérimentations, à des variations du contenu initial des différents échantillons en calcium et en magnésium. Les deux éléments en question suivent la même tendance. Selon, la théorie du pontage par cations divalents, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont impliqués dans la floculation (Sobeck et Higgins, 2002). En induisant la rupture des liaisons cationiques existantes entre les biopolymères des PEC, les ultrasons peuvent entraîner le relargage d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  en phase soluble comme déjà observé par Wang *et al.* (2006a). Pour les énergies supérieures à 56 400 kJ/kg MS, une réadsorption de ces cations sur les particules devenues plus petites suite à la désintégration et présentant des sites électronégatifs plus disponibles peut expliquer la diminution observée des concentrations de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

### II.1.2. Traitement thermique

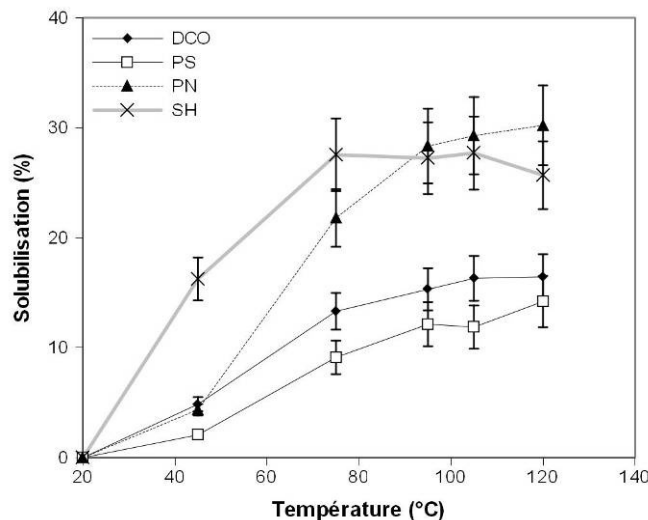
Les modifications de composition de la boue activée constatées lors de ces essais sont en accord avec les données de la littérature pour des températures comparables (Bougrier *et al.*, 2008a ; Paul *et al.*, 2006a ; Prorot *et al.*, 2008) :

La Figure 41 présente la quantité et la répartition de la matière déterminées suite au traitement thermique. Aux températures étudiées, ce traitement n'induit pas de phénomène de minéralisation significatif dans la mesure où la concentration en matières sèches ne diminue pas et où le taux de matière organique (MV) reste constant à  $69,7 \pm 0,4$  %. La concentration en matières sèches augmente même légèrement avec la température de traitement : elle passe ainsi de 3,48 à température ambiante à 3,84 g/L après traitement à 120°C. Cela est sans doute la conséquence d'une légère évaporation due à une mauvaise étanchéité du système de traitement thermique utilisé (flacons vissés). On observe, comme pour le traitement aux ultrasons, que les matières organique et minérale sont transférées de la phase particulaire vers la phase soluble : ainsi, le taux de solubilisation des MES atteint 28,3% pour une température de traitement de 120°C. L'action de la température est moins importante sur la matière minérale : la solubilisation de celle-ci atteint seulement 16,6% à 120°C alors que dans le même temps, les MVS sont solubilisées à 32%. Ainsi, la fraction particulaire tend à devenir plus minérale avec l'augmentation de la température de traitement.



**Figure 41 - Quantité et répartition de la matière de boues traitées à différentes températures.** La quantité de matière totale augmente légèrement suite à un phénomène d'évaporation tandis que la matière organique et dans une moindre mesure minérale sont solubilisées.

Les différents compartiments de matière organique réagissent de manière différente au traitement thermique (Bougrier *et al.*, 2008a ; Neyens *et al.*, 2004). Ainsi, pour des températures de 20 à 75°C, l'ordre de solubilisation des composés organiques étudiés est le suivant : substances de type humique > protéines > polysaccharides (Figure 42). Cet ordre de solubilisation évolue ensuite pour des températures plus élevées (> 95°C) où les protéines deviennent les plus solubilisées.



**Figure 42 - Solubilisation des composés biochimiques au cours du traitement thermique.** Le taux de solubilisation des différents composés augmente avec la température.

Ces résultats concordent avec l'hypothèse émise par Bougrier *et al.* (2008a) : pour les plus faibles températures, les composés localisés dans les PEC, comme les substances de type humique, sont les plus touchés par le traitement thermique alors que pour les plus hautes températures, les protéines, principalement localisées au sein des cellules, sont relarguées suite à une lyse cellulaire. Prorot *et al.* (2008) ont mis en évidence cette corrélation entre lyse cellulaire et relargage de composés intracellulaires durant le traitement thermique de boues activées à 80°C. Yan *et al.* (2008) ont également mis en évidence une lyse cellulaire due au traitement à 60°C.

Les concentrations totales des composés biochimiques étudiés demeurent constantes avec l'augmentation de la température: les concentrations en protéines, polysaccharides et substances de type humique sont respectivement de  $3,6 \pm 0,2$  g/L,  $710 \pm 70$  mg eqBSA/L,  $430 \pm 50$  mg eqGlucose/L et  $360 \pm 50$  mg eqAH/L. Ainsi, aucune réaction chimique entre les différents composés n'a pu être mise en évidence aux températures étudiées avec les méthodes colorimétriques utilisées.

Certaines espèces inorganiques sont également affectées au cours du traitement (Tableau 40). Par exemple, la concentration en ion sulfate soluble croît en deux étapes : une augmentation lente de 53,0 à 61,0 mg/l lorsque la température passe de 20 à 95°C puis une augmentation rapide de 61,0 à 85,1 mg/L après une élévation de température de 95°C à 120°C. Dans le même temps, la concentration en ions phosphate croît après un traitement à 45°C ou 75°C (de 11,0 à 41,3 mg/L) puis décroît pour des températures plus élevées (23,9 mg/L à 120°C). Les concentrations en ions chlorure, sodium et potassium connaissent également une élévation avec la température. Concernant les espèces azotées (nitrites, nitrates, ammonium), aucune tendance claire n'est observée. Les concentrations en ions magnésium et calcium demeurent relativement constantes quelle que soit la température considérée : cela suggère une désintégration relativement limitée de la structure du floc dans la mesure où ces cations sont en grande partie responsables du maintien de cette structure par le pontage entre les PEC négativement chargés (Sobeck et Higgins, 2002).

Tableau 40 - Espèces ioniques dans la fraction soluble de boues traitées thermiquement.

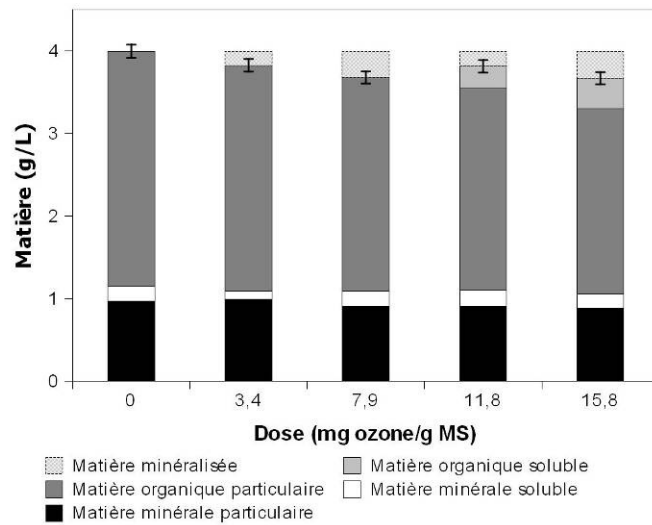
Ions (mg/L)	Température (°C)					
	20	45	75	95	105	120
Cl <sup>-</sup>	133,91	143,32	149,81	150,41	161,14	163,01
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,22	1,08	0,14	ND	0,25	0,14
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	51,12	18,02	36,74	21,99	48,60	25,11
PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	11,04	30,99	41,28	33,11	32,77	23,89
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	53,04	58,35	58,85	61,03	76,44	85,08
Na <sup>+</sup>	85,75	88,35	91,90	92,47	97,79	97,81
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,10	4,90	3,56	3,41	3,00	3,87
K <sup>+</sup>	31,55	37,04	42,07	44,21	45,28	44,93
Mg <sup>2+</sup>	5,56	6,11	7,15	7,00	7,73	6,38
Ca <sup>2+</sup>	32,89	35,42	31,22	33,32	36,06	27,64

### II.1.3. Ozonation

La composition de la boue activée suite à l'ozonation a été étudiée pour des doses de 3,4 à 15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS.

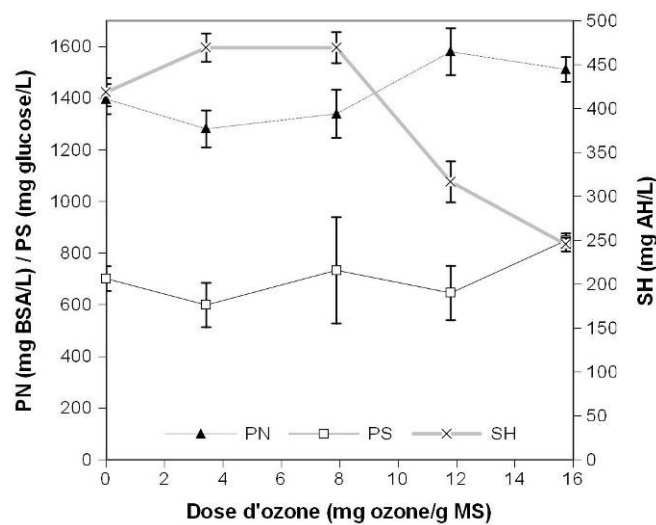
La Figure 43 montre la quantité et la répartition de la matière dans les boues ozonées. Aux doses étudiées, une très légère diminution de la quantité totale de matière sèche est observée: la concentration passe de  $4,1 \pm 0,1$  g/L dans les boues non traitées à  $3,7 \pm 0,1$  g/L pour les boues traitées à 15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS, suggérant une minéralisation de la matière jusqu'à la formation de CO<sub>2</sub> (oxydation totale) : ce taux de minéralisation serait de 10% à 15,8 g O<sub>3</sub>/g MS. Le ratio de matière organique par rapport à la matière totale reste cependant constant ( $71,2 \pm 0,2$  %). L'ozonation entraîne une faible solubilisation de la matière organique : le taux de solubilisation est de 8% pour

une dose 15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS. Cependant, le probable phénomène de minéralisation observé en parallèle de la solubilisation peut conduire à une sous-estimation du taux de solubilisation réel. En effet, en tenant compte de ce phénomène, les MVS sont réduites de 17,5%.



**Figure 43 - Quantité et répartition de la matière de boues ozonées.** La quantité de matière totale semble diminuer légèrement, suggérant une minéralisation de la matière alors que la matière organique est solubilisée.

Les dosages biochimiques réalisés sur la fraction totale des boues ozonées confirment l’hypothèse de minéralisation dans la mesure où la DCO totale passe de 5080 ± 110 mg O<sub>2</sub>/L à 4520 ± 170 mg O<sub>2</sub>/L lorsque les boues sont traitées à 15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS. Cela correspond au taux de minéralisation de 10% déterminé sur la matière sèche. Les différents composés étudiés ne sont pas tous minéralisés : ainsi, les polysaccharides et les protéines totaux demeurent constants au cours de l’ozonation alors que les substances humiques sont significativement dégradées dès une dose de 11,8 mg O<sub>3</sub>/g MS (Figure 44) : leur concentration est constante à 450 ± 30mg AH/L jusqu’à 7,9 mg O<sub>3</sub>/g MS puis diminue pour les doses supérieures et ce jusqu’à une valeur de 245 mg AH/L pour 15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS.



**Figure 44 - Concentrations en composés totaux des boues ozonées.** La dégradation des substances de type humique (SH) est mise en évidence alors que les concentrations en protéines (PN) et polysaccharides (PS) restent constantes.

Dans le même temps, les différents composés organiques sont solubilisés (Figure 45). Jusqu'à une dose de 11,8 mg O<sub>3</sub>/g MS l'ordre de solubilisation est le suivant : substances de type humique = protéines > polysaccharides. Pour la dose la plus élevée (15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS), les protéines sont les plus solubilisées : 28,8% contre 19,6% et 14,5% pour les SH et les polysaccharides respectivement. Les profils de solubilisation semblent suivre une loi d'ordre 2. Cependant, de manière similaire à ce qui a été observé concernant les MVS, le phénomène de minéralisation a pu mener à une sous-estimation de la quantité de matière effectivement solubilisée, notamment en ce qui concerne les substances de type humique.

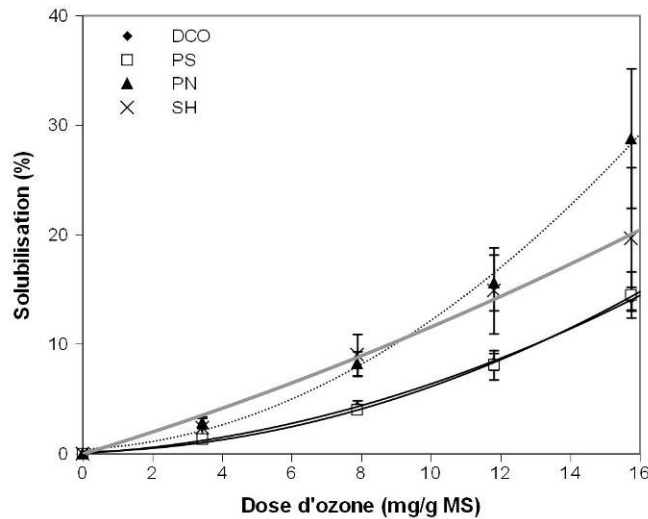


Figure 45 - Solubilisation des composés biochimiques au cours de l'ozonation des boues. Le taux de solubilisation des différents composés augmente selon une loi d'ordre 2 avec l'énergie spécifique.

Les espèces ioniques sont également affectées au cours du traitement (Tableau 41) : les concentrations en phase soluble des nitrates, des phosphates, et du potassium augmentent de manière importante avec la dose d'ozone. La déstructuration du floc est suggérée par l'augmentation de la concentration en magnésium soluble alors que la concentration en calcium n'évolue pas de manière significative.

Tableau 41 - Espèces ioniques dans la fraction soluble de boues ozonées

Ions (mg/L)	Dose (mg O <sub>3</sub> /g MS)				
	0	3,4	7,9	11,8	15,8
Cl <sup>-</sup>	46,1	51,59	51,46	47,07	48,01
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0	0,35	0,63	0,55	0,21
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,85	2,48	4,65	9,83	16
PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	16,52	20,09	27,02	29,3	26,8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	36,1	41,64	42,5	40,14	42,99
Na <sup>+</sup>	28,16	32,84	34,68	30,77	30,19
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,94	1,03	0,69	1,38	3,26
K <sup>+</sup>	11,83	18,14	24,53	27,65	30,62
Mg <sup>2+</sup>	5,55	7,24	8,72	8,66	9,73
Ca <sup>2+</sup>	32,42	34,06	32,7	27,98	27,89

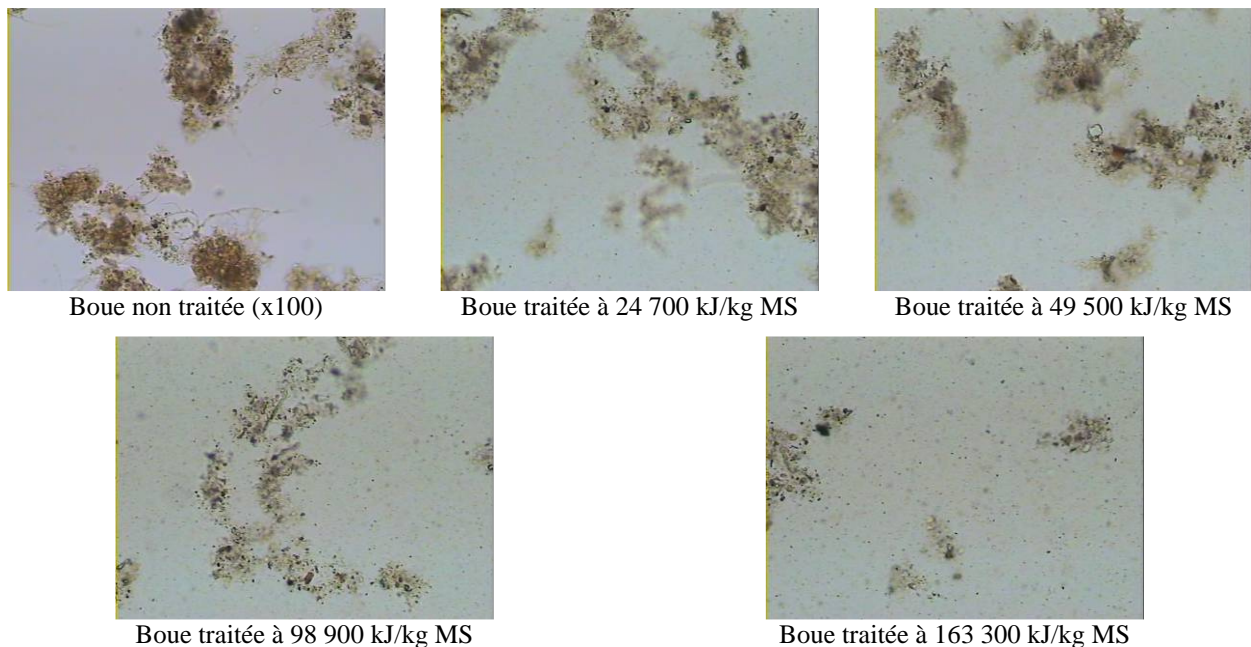
## II.2. Effets des traitements sur la taille des floccs

Outre leur action sur la composition et la répartition de la matière des boues, les mécanismes des traitements utilisés (cavitation, chauffage, oxydation) ont, d'après la littérature, pour conséquences des évolutions importantes de la structure du flocc : réduction drastique de la taille des particules lors de la sonication (Bougrier *et al.*, 2005 ; Gonze *et al.*, 2003), défloculation lors d'une faible élévation de température (Morgan-Sagastume et Allen, 2005), augmentation de la taille des particules lors de l'ozonation (Kwon *et al.*, 2001 ; Song *et al.*, 2003). Ces modifications sont susceptibles d'altérer l'accessibilité de certains groupements fonctionnels pour la rétention d'éléments métalliques (variations de la surface spécifique...). Il a en effet été montré que l'accroissement de la surface spécifique des floccs de boues activées augmentait leur capacité à se lier aux éléments métalliques (Brown et Lester, 1982a ; Kim *et al.*, 2002).

Suite aux traitements effectués en batch, la structure des boues activées a donc été étudiée par la combinaison d'observations microscopiques et de la détermination de la répartition granulométrique des floccs par différentes méthodes (analyse d'images, granulométrie laser). Ces données complémentaires permettront d'estimer les évolutions potentielles de la disponibilité de sites de fixation des cations métalliques.

### II.2.1. Sonication

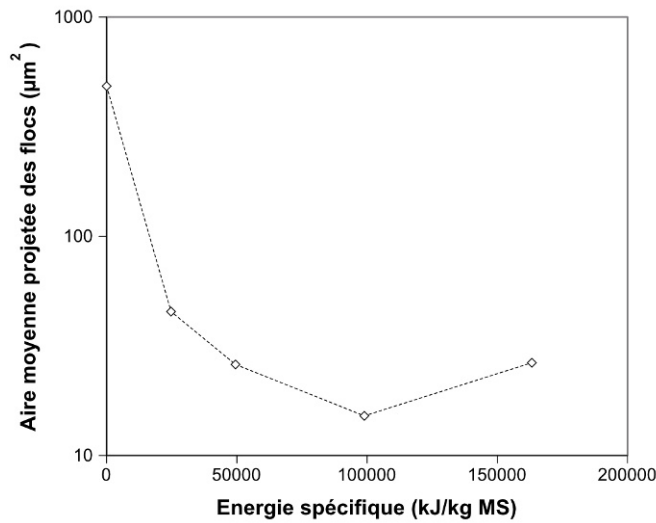
Les observations microscopiques présentées sur la Figure 46 montrent clairement la désintégration brutale des floccs, et ce dès la plus faible énergie spécifique appliquée de 24 700 kJ/kg MS. Les floccs sont rapidement scindés en très petites particules alors que les macro floccs restant présentent une structure de moins en moins compacte.



**Figure 46 - Observation microscopique de boues traitées par ultrasons.** On observe la désintégration progressive des floccs et l'augmentation du nombre de très petites particules.

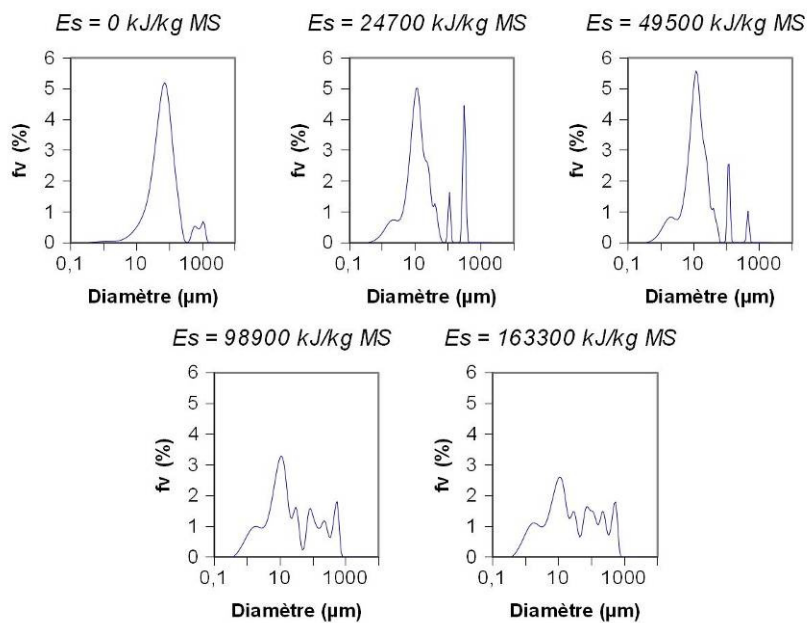
Les résultats d'analyse d'images (Figure 47) confirment ces observations : l'aire projetée moyenne des floccs passe de 484 à 45  $\mu\text{m}^2$  quand la boue est traitée à 24 700 kJ/kg MS. La diminution est ensuite moins prononcée pour les plus hautes énergies : de 45 à 15  $\mu\text{m}^2$  quand l'énergie spécifique passe de 24 700 à 98 900 kJ/kg MS. L'aire moyenne semble alors étonnamment augmenter à une

valeur de  $26 \mu\text{m}^2$  pour la dernière énergie étudiée (163,300 kJ/kg MS): le nombre de particules de très petite taille est tellement élevé pour cet échantillon que plusieurs objets se touchent sur l'image et sont alors considérés comme un unique par la procédure d'analyse informatisée.



**Figure 47 - Evolution de l'aire projetée moyenne des floes lors du traitement par ultrasons.** La taille moyenne des particules diminue brutalement dès les plus faibles énergies spécifiques puis la désintégration est plus progressive.

Les résultats de l'analyse par granulométrie laser permettent d'affiner cette analyse (Figure 48). Pour les boues non traitées, la répartition granulométrique est assez homogène et consiste en un pic principal centré sur une valeur de  $70 \mu\text{m}$  et en un pic mineur centré sur  $790 \mu\text{m}$ . Dès une énergie de  $24\,700 \text{ kJ/kg MS}$  et jusqu'à  $48\,500 \text{ kJ/kg MS}$ , les floes sont désintégrés et le pic principal se centre sur une valeur de  $10 \mu\text{m}$  mais la répartition demeure homogène. Pour des énergies supérieures à  $98\,900 \text{ kJ/kg MS}$ , la répartition devient très hétérogène alors que la fraction de particules de petite taille continue d'augmenter.

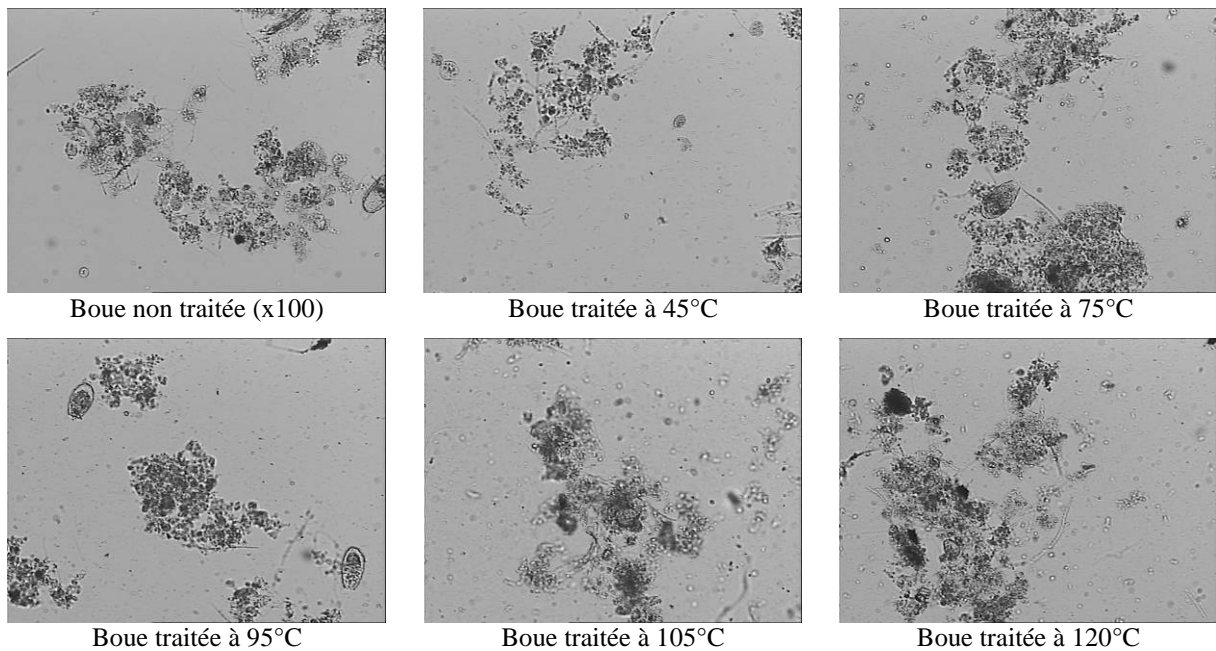


**Figure 48 - Répartition granulométrique des boues en fonction de l'énergie spécifique fournie lors de la sonication.** La désintégration des floes est caractérisée par l'augmentation du nombre de petites particules.

Toutes ces techniques démontrent la désintégration mécanique des floccs liée à la cavitation ultrasonique : les macro floccs sont rapidement brisés dans les premières étapes de la sonication alors que la désintégration des micro floccs est plus progressive (Bougrier et *al.*, 2005 ; Gonze et *al.*, 2003).

### II.2.2. Traitement thermique

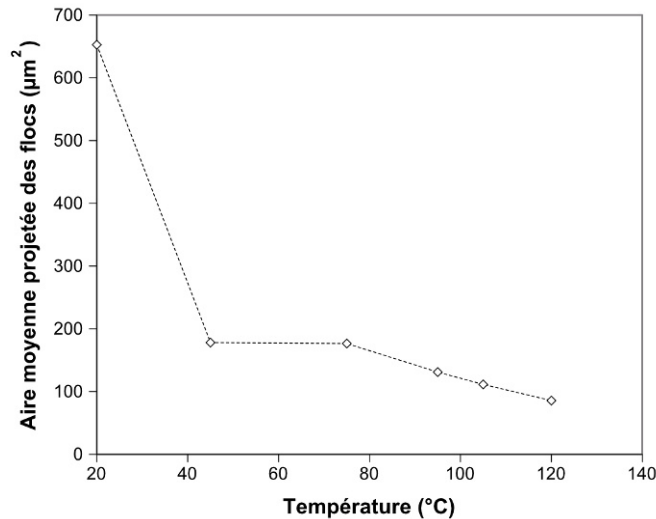
Les observations microscopiques présentées sur la Figure 49 ne mettent pas en évidence de désintégration importante des floccs au cours du traitement thermique. L'eau interstitielle se charge progressivement en particules de petite taille avec l'augmentation de la température mais la macrostructure des floccs semble cependant peu affectée.



**Figure 49 - Observation microscopique de boues traitées à différentes températures.** *On observe une légère déstructuration des floccs et l'apparition de fine particules interstitielles.*

L'évolution de la taille moyenne des floccs est marquée par deux étapes distinctes (Figure 50) : l'aire projetée moyenne chute de 653 à 178  $\mu\text{m}^2$  lorsque la température augmente à 45°C. Pour les températures plus élevées l'évolution est beaucoup plus lente : l'aire moyenne projetée des floccs est de 86  $\mu\text{m}^2$  dans les boues traitées à 120°C.

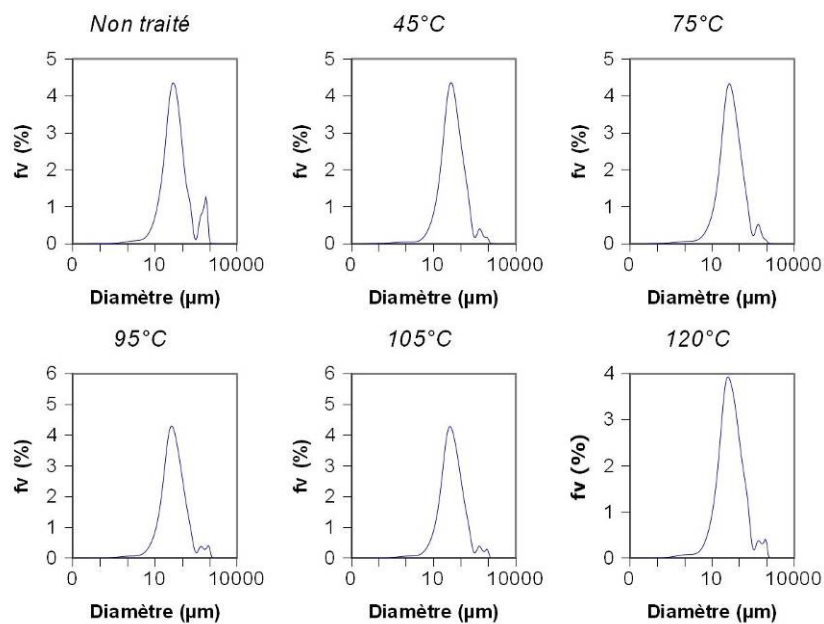




**Figure 50 - Evolution de l'aire projetée moyenne des floccs lors du traitement thermique.** La taille moyenne diminue fortement dès 45°C puis de manière beaucoup plus lente pour les températures supérieures.

Comme dans le cas de l'analyse d'images, dès 45°C une diminution du pic secondaire centré sur 700 µm est observée sur la répartition granulométrique des boues traitées (Figure 49). Pour des températures plus élevées, les résultats ne font apparaître aucune différence significative : le pic principal reste centré sur un diamètre d'environ 50 µm et aucun nouveau pic n'apparaît.

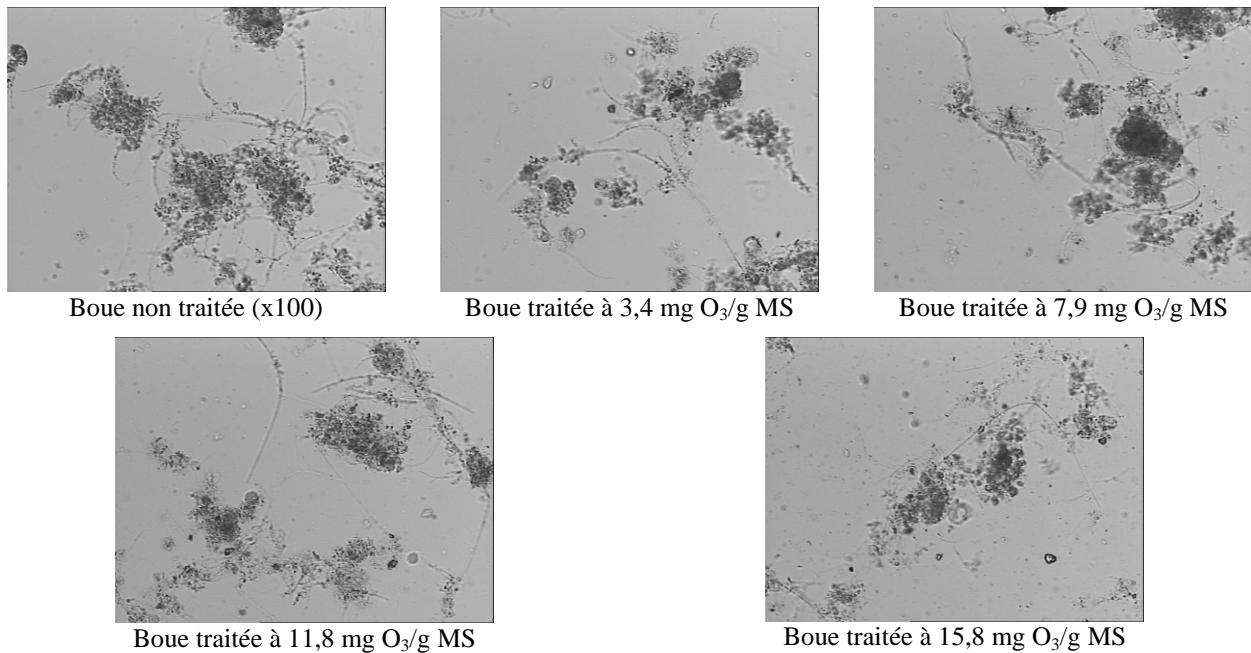
Il apparaît donc que le traitement thermique ne provoque pas de réelle désintégration de la structure des floccs mais seulement une défloculation des plus grosses particules. Cet effet est visible dès une température de 45°C et aucune évolution significative n'est observée ensuite. Cette déstructuration partielle de la boue lors du traitement à basses températures a déjà été suggérée par Paul *et al.* (2006a).



**Figure 51 - Répartition granulométrique des boues suite au traitement thermique (jusqu'à 120°C).** La diminution du pic centré à 700 µm met en évidence la désagrégation de macro floccs dès une température de 45°C.

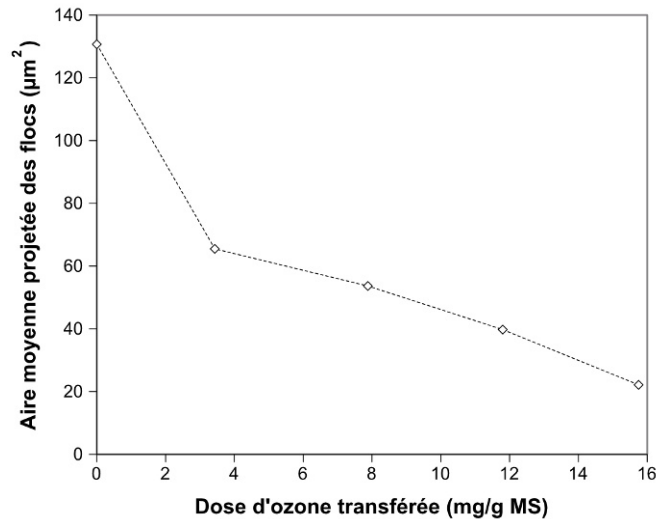
### II.2.3. Ozonation

Les boues utilisées lors de cette étude contiennent un nombre important de bactéries filamenteuses (Figure 52). Les observations microscopiques ne mettent pas en évidence a priori de modifications significatives de la structure des floccs avec l'ozonation. Cependant, il semble que les bactéries filamenteuses soient détruites par l'ozone pour une dose seuil de 15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS. L'ozonation est en effet un procédé connu pour son aptitude à réguler la croissance des filamenteuses dans le bassin d'aération (Boehler et Siegrist, 2007). Cette destruction s'accompagne d'un appauvrissement de la structure des floccs : ceux-ci paraissent moins compacts pour la dose maximale de 15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS tandis que de nombreuses particules de petite taille sont observées.



**Figure 52 - Observation microscopique de boues ozonées.** La rupture des floccs n'est pas clairement visible jusqu'à une dose de 11,8 mg O<sub>3</sub>/g MS alors qu'une déstructuration accompagnée de l'accroissement du nombre de particules de petite taille est observée à une dose de 15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS.

Les résultats de l'analyse d'images font apparaître une diminution progressive de la taille moyenne des particules (Figure 53). Dans la mesure où aucune rupture importante des floccs n'a pu être mise en évidence par l'observation microscopique, il s'avère que cette diminution soit essentiellement due au relargage de fines particules dans l'eau interstitielle.



**Figure 53 - Evolution de l'aire projetée moyenne des floccs lors de l'ozonation.** *La taille moyenne des floccs diminue de manière relativement progressive avec l'augmentation de la dose d'ozone transférée.*

Ces résultats sont contradictoires avec la plupart de ceux obtenus dans la littérature où une tendance à l'augmentation de la taille des floccs est rapportée (Kwon et *al.*, 2001 ; Song et *al.*, 2003). Cependant, les mesures présentées ici ont été réalisées directement après l'ozonation en batch d'un lot de boues activées. Au contraire, les résultats des deux études citées ci-dessus ont été obtenus sur des boues prélevées dans le bassin d'aération de procédés intégrant une étape d'ozonation. Ainsi, dans ces études, les particules ont sans doute eu le temps de refloculer dans le bassin d'aération, l'ozonation entraînant une diminution de la charge négative des floccs.

La granulométrie laser ne permet pas de mettre en évidence de relargage significatif de fines particules jusqu'à une dose de 11,5 mg O<sub>3</sub>/g MS. En revanche, il s'avère qu'une dose seuil est atteinte entre 11,5 et 32 mg O<sub>3</sub>/g MS dans la mesure où la granulométrie des particules est totalement modifiée pour cette dernière dose : le pic principal centré sur 70 µm diminue considérablement tandis que de nouveaux pics apparaissent pour des diamètres compris entre 170 et 590 µm. L'analyse détaillée du profil granulométrique (Figure 55) fait également apparaître une augmentation significative du nombre de très petites particules (entre 1 et 2 µm).

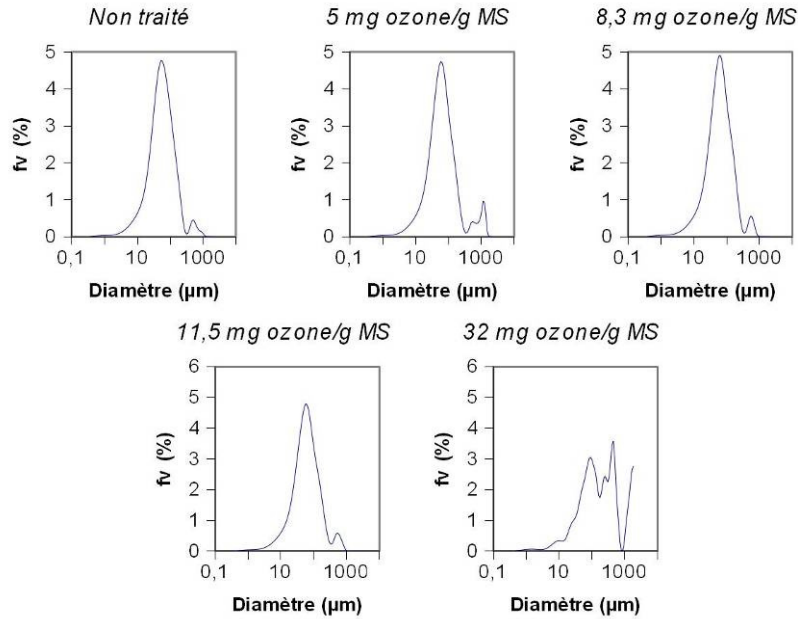


Figure 54 - Répartition granulométrique des boues ozonées. Les floccs sont brutalement déstructurés à une dose d’ozone transférée de 32 mg O<sub>3</sub>/g MS.

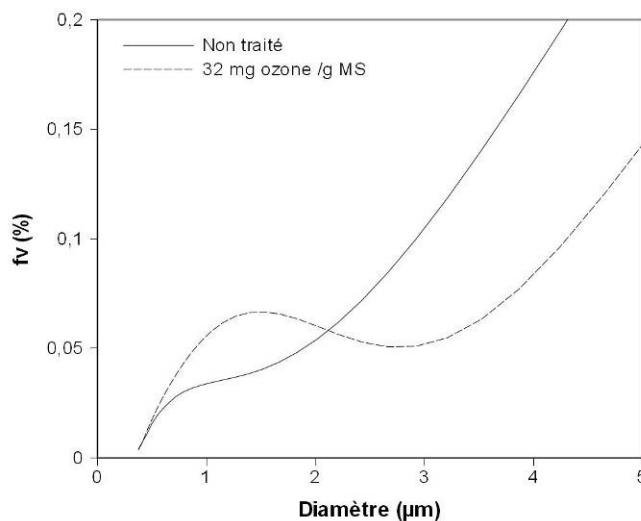


Figure 55 - Zoom sur les plus faibles diamètres de la répartition granulométrique des boues ozonées à 32 mg O<sub>3</sub>/g MS. La fraction volumique de particules entre 1 et 2 µm est plus importante que dans les boues témoin.

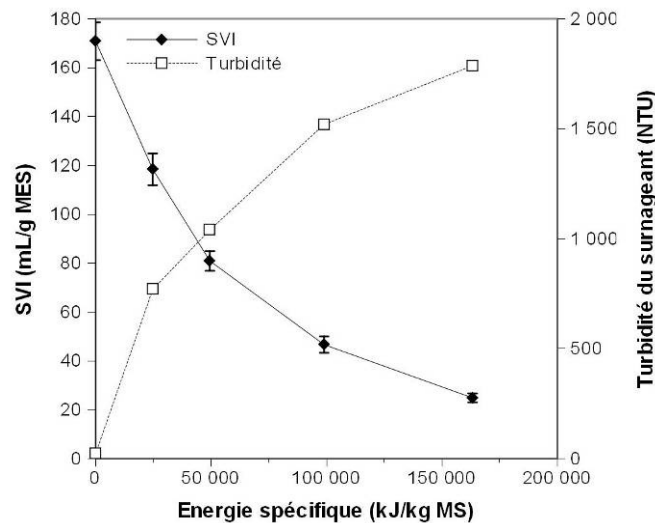
### II.3. Effets des traitements sur la décantation des boues activées

La décantation des boues est un paramètre clé du traitement à boues activées car elle conditionne la bonne séparation entre la biomasse épuratoire et l’eau traitée et donc en grande partie la qualité de cette dernière. De plus, les propriétés de sédimentation fournissent des informations complémentaires sur les propriétés des floccs. Enfin, une mauvaise séparation boue/eau peut altérer les flux de métaux si ceux-ci sont fixés sur des particules non décantables qui seront rejetées avec l’eau traitée. La décantation des boues traitées a donc été étudié en mesurant un indice de boue après 30 minutes (Sludge Volume Index, SVI) dans un cône de Imhoff ainsi que la turbidité du surnageant. Les résultats de cette partie concernant l’influence de la sonication et du traitement

thermique ont été publiés dans la revue *Journal of Residuals Science & Technology* (Laurent *et al.*, 2009b).

### II.3.1. Sonication

Les résultats précédents ont montré la rupture brutale des floccs et l'augmentation très importante du nombre de petites particules au cours de la sonication. Les résultats présentés sur la Figure 56 constituent la conséquence logique de cette évolution. Le SVI diminue rapidement de 171 à 25 mL/g MES quand l'énergie spécifique passe de 0 à 163 300 kJ/kg MS. Cependant, cette amélioration supposée de la décantation se déroule en parallèle d'une augmentation très importante de la turbidité du surnageant de 22 à 1790 NTU.



**Figure 56 - Evolutions de la décantation et de la turbidité du surnageant de décantation suite à la sonication. Le SVI est réduit de manière significative tandis que la turbidité augmente très fortement en parallèle.**

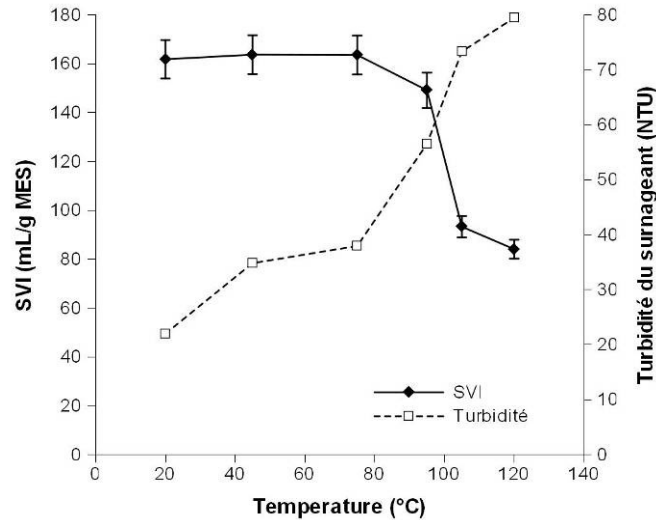
Ainsi, le nombre de macro floccs décantables diminue fortement dès les plus faibles énergies spécifiques, ce qui provoque la diminution apparente du SVI. Dans le même temps, les très petites particules non décantables générées par la rupture de ces macro floccs provoquent l'augmentation de la turbidité. Ces phénomènes sont d'abord très rapides puis deviennent plus progressifs à mesure que l'énergie spécifique augmente : cela illustre la désintégration massive des macro floccs puis celle plus progressive des floccs de plus petite taille déjà évoquées. Ces modifications sont susceptibles d'entraîner une détérioration de la qualité de l'effluent traité (augmentation de la quantité de matière colloïdale, problèmes de séparation).

### II.3.2. Traitement thermique

L'analyse d'images et la granulométrie laser ont montré une déstructuration partielle des floccs suite au traitement thermique. La décantation devrait donc être peu affectée. La Figure 57 montre les résultats obtenus suite aux traitements à une température variant de 45 à 120°C. Jusqu'à 75°C, le SVI demeure quasi-constant à une valeur de  $163 \pm 1$  mL/g MES. Cependant, 95°C semble être une température seuil puisque le SVI décroît brutalement à partir de cette température jusqu'à une valeur de 84 mL/g MES à 120°C. Ce seuil de température a déjà été observé dans la littérature mais pour une température de 150°C (Bougrier *et al.*, 2008b). Cette différence est probablement due au fait que les boues traitées dans l'étude citée étaient des boues concentrées (15 à 33 g/L MS) et également au dispositif de traitement utilisé (autoclave sous pression). Ce seuil de température peut être expliqué par le relargage d'eau interstitielle et par la solubilisation des PEC (fortement

hydratés) lors du chauffage des boues au delà de cette température, ce qui engendre une meilleure compressibilité des floccs (Neyens *et al.*, 2004).

Dans le même temps, la turbidité augmente de façon quasi-linéaire avec la température de traitement. Cette augmentation, liée au relargage de fines particules précédemment démontré, n'est cependant pas très importante : la turbidité passe ainsi de 22 à 79 NTU quand la température augmente de 20 (ambiante) à 120°C.

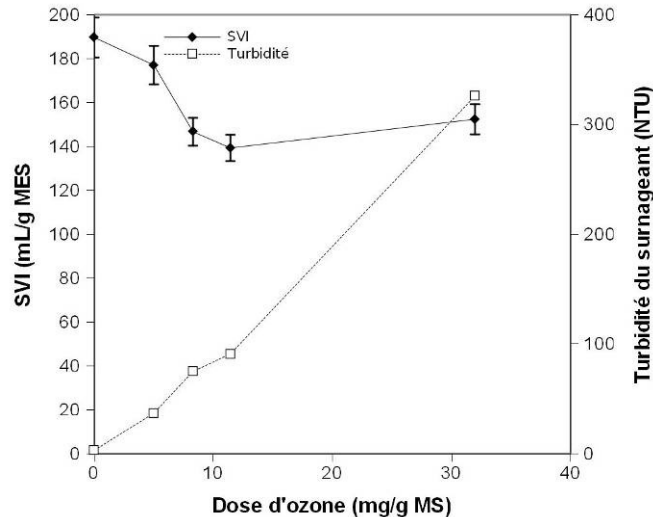


**Figure 57 – Evolutions de la décantation et de la turbidité du surnageant de décantation suite au traitement thermique.** *Le SVI diminue significativement à partir d'une température seuil de 95°C alors que la turbidité augmente de manière quasi linéaire avec la température.*

### II.3.3. Ozonation

L'ozone provoque la destruction des microorganismes filamenteux (Boehler et Siegrist, 2007) et permet ainsi une décantation améliorée de la boue (Ahn *et al.*, 2002a ; Weemaes *et al.*, 2000). De plus, les réactions d'oxydation par l'ozone engendrent une diminution du potentiel zêta et donc une meilleure agglomération des particules (Park *et al.*, 2003). Mais il provoque également dans le même temps le relargage de fines particules dans le surnageant (Zhang *et al.*, 2009b).

Ces différents phénomènes sont illustrés par les résultats obtenus dans notre étude (Figure 58). Le SVI est de 190 mL/g MES sur l'échantillon non traité (qui contient un nombre important de bactéries filamenteuses, cf. p. 129) et diminue jusqu'à 140 mL/g MES pour une dose de 11,4 mg O<sub>3</sub>/g MS. Pour des doses supérieures, il demeure relativement constant. Parallèlement, la turbidité du surnageant augmente considérablement, de manière linéaire avec la dose d'ozone transférée : elle passe ainsi de 3 à 326 NTU lorsque la dose d'ozone atteint 32 mg O<sub>3</sub>/g MS. Ainsi, la destruction progressive des filamenteuses améliore la décantation tandis que la désintégration des floccs provoque la formation de fines particules non décantables.



**Figure 58 - Evolutions de la décantation et de la turbidité du surnageant de décantation suite à l'ozonation. Le SVI diminue rapidement jusqu'à une dose de 11,4 mg O<sub>3</sub>/g MS puis reste constant tandis que la turbidité augmente fortement et linéairement avec la dose appliquée.**

#### II.4. Effets des traitements sur les propriétés de surface des boues

L'étude des évolutions respectives de la composition biochimique des boues et de leur structure a clairement mis en évidence des modifications importantes de la boue activée suite aux différents traitements : transfert de molécules vers la fraction soluble, modifications de la répartition granulométrique, minéralisation, etc.

Ces modifications sont susceptibles d'affecter les groupements fonctionnels réactifs présents à la surface des floccs et dans la fraction soluble. La complexation de surface avec les groupements fonctionnels négativement chargés (carboxyles, hydroxyles, phosphorique...) a en effet été identifiée comme l'un des mécanismes prédominants de la rétention des éléments métalliques par les boues (par exemple Guibaud *et al.*, 2005). L'équilibre de cette rétention est également grandement affecté par la composition de la fraction soluble. Il est donc essentiel de fournir une caractérisation poussée des effets des traitements de désintégration sur les propriétés et la disponibilité des groupements de surface des boues activées si l'on veut comprendre et prédire les interactions boues / métaux lors de la mise en œuvre de ces procédés.

A cette fin, les boues traitées ont été analysées afin de déterminer certaines propriétés globales liées à la quantité et à la disponibilité des groupements fonctionnels (pH, capacité d'échange cationique et caractère hydrophobe) ainsi que la nature et la quantité de groupements de surface (FTIR, titrations acido-basiques).

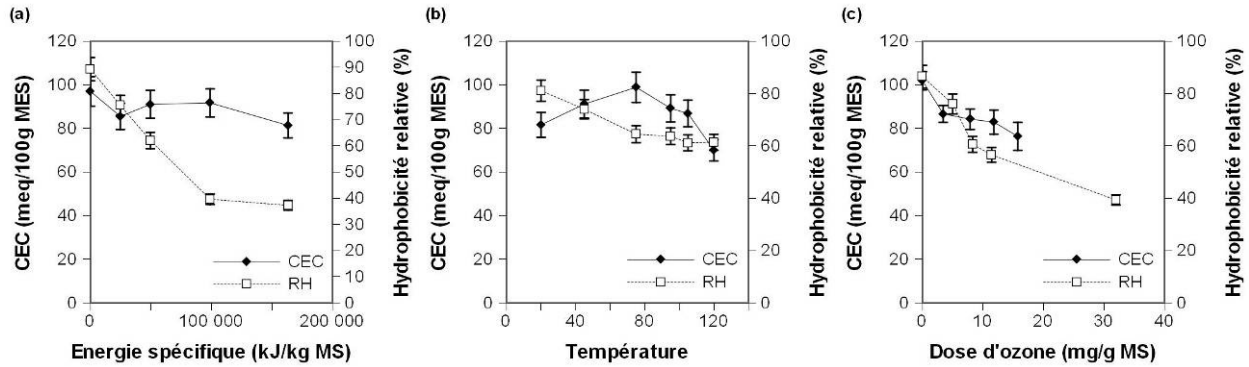
##### II.4.1. Propriétés globales : CEC et caractère hydrophobe

Suite aux différents traitements, les propriétés de surface des floccs ont en premier lieu été déterminées de manière globale par la mesure de deux paramètres :

- La capacité d'échange cationique (CEC) exprime la capacité de la biomasse à lier des cations par un mécanisme d'échange d'ions. Elle correspond au nombre de sites (négativement chargés) effectivement disponibles pour la liaison des cations et s'exprime en milliéquivalents de charges positives pour 100g de matière.

- Le caractère hydrophobe ou hydrophobicité relative indique l'abondance et la disponibilité relatives des groupements à caractère hydrophobe et hydrophile à la surface des floes. Les molécules à caractère hydrophile sont généralement polaires et/ou chargées alors que les molécules à caractère hydrophobes sont apolaires (Jin *et al.*, 2003).

La Figure 59 présente l'évolution des ces deux paramètres lors des trois traitements de désintégration étudiés :



**Figure 59 - CEC et hydrophobicité relative des boues traitées (a) par sonication (b) thermiquement (c) par ozonation.** L'hydrophobicité relative diminue pour les trois traitements. La CEC reste constante lors de la sonication, présente une courbe en cloche avec la température et diminue avec l'ozonation.

Les trois traitements étudiés conduisent à une diminution du caractère hydrophobe. Cette diminution est très importante dans le cas de la sonication (de 89,3% à 37,3% lorsque l'énergie spécifique atteint 163 300 kJ/kg MS) et de l'ozonation (de 86,4% à 36,4% lorsque la dose atteint 32 mg O<sub>3</sub>/g MS) et un peu moins prononcée lors du traitement thermique (de 81,1% à 61,4% lorsque la température atteint 120°C). Ainsi, les traitements qui induisent la plus forte déstructuration des floes ont la plus forte influence sur l'hydrophobicité relative : la réduction de taille des particules induit une disponibilité accrue des sites chargés à la surface des floes. Ces sites, auparavant présents à l'intérieur de la matrice du floe, sont libérés en surface par l'éclatement de cette structure lors des traitements.

La CEC diminue légèrement lors de la sonication (de 97 à 81,4 méq/100g lorsque l'énergie spécifique atteint 163 300 kJ/kg MS). Lors du traitement thermique, elle augmente jusqu'à la température de 75°C (de 81,6 à 98,9 méq/100g), puis diminue au-delà (70 méq/100g à 120°C). Lors de l'ozonation, elle diminue fortement de 101,9 méq/100g pour les boues non traitées à 76,4 méq/100g pour les boues traitées à 15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS. Ainsi, il s'avère que, globalement, les trois traitements étudiés, conduisent à une diminution de la capacité des floes à lier des cations, ceci malgré la plus grande disponibilité de sites polaires/chargés montrée par la diminution du caractère hydrophobe.

De plus, dans la mesure où sa valeur détermine le degré de déprotonation, et donc la charge, des groupements fonctionnels, le pH a également été mesuré au cours des expérimentations. Les traitements étudiés génèrent peu d'effets sur la valeur du pH mesurée immédiatement après le traitement : lors de la sonication, il demeure relativement constant (de 6,7 ± 0,1 pour les boues non traitées à 7,0 ± 0,1 à 163 300 kJ/kg MS) tandis que l'ozonation conduit à une légère acidification du milieu (de pH 6,5 ± 0,1 pour les boues non traitées à 6,0 ± 0,1 à 15,7 mg O<sub>3</sub>/g MS). Concernant le traitement thermique, aucune tendance n'a pu être mise en évidence (valeurs de pH en moyenne de 7,1 ± 0,3).



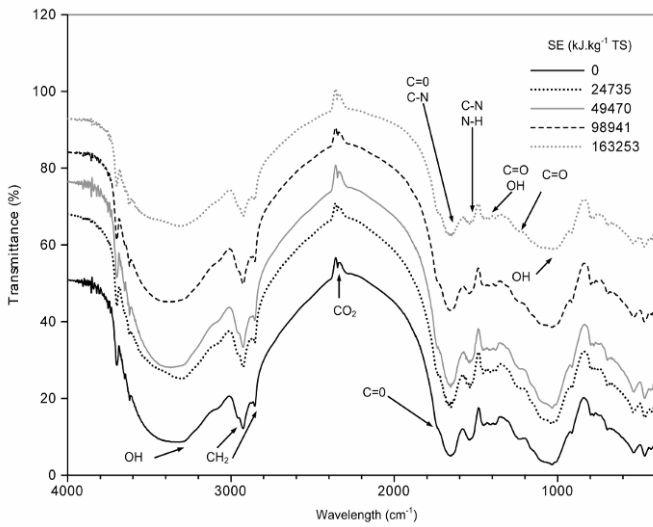
Finalement, ces résultats suggèrent une meilleure disponibilité des sites de fixation en surface des floccs due à la diminution de taille des particules, suite aux différents traitements (augmentation de la surface spécifique), mais dans le même temps une diminution de la quantité de sites capables de fixer des cations. Les traitements de désintégration induisent donc des modifications de fonctionnalité qui seront étudiées dans les paragraphes suivants.

#### *II.4.2. Nature des liaisons chimiques : spectre IR*

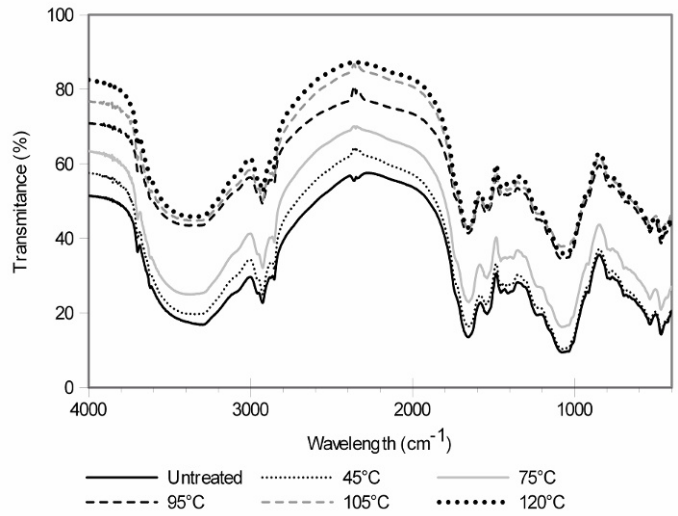
D'après les données de la littérature, les cellules ne représentent qu'entre 2 et 20% de la matière organique contenue dans les boues qui représente elle-même environ 60 à 75% de la matière sèche totale (Frølund *et al.*, 1996 ; Wilén *et al.*, 2003). La nature des groupements et des liaisons présents dans les floccs doit donc être principalement affectée par la composition des PEC.

Les spectres infrarouges ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) des fractions particulaires (floccs) des boues traitées par sonication, traitement thermique et ozonation sont représentés respectivement sur la Figure 60, la Figure 61 et la Figure 62. Les pics observés sont en relation avec la composition biochimique des boues précédemment déterminée. Les bandes les plus caractéristiques peuvent être attribuées à des groupements fonctionnels présents sur les protéines, les polysaccharides et les substances de type humique (Tableau 42). Ces spectres soulignent également le rôle prédominant des PEC pour la réactivité de la boue dans la mesure où ils sont tous similaires à ceux obtenus par Guibaud *et al.* (2003) sur des PEC extraits de différentes boues activées. Les groupements fonctionnels ainsi identifiés présentent une réactivité potentielle avec les cations métalliques puisqu'ils présentent des propriétés acido-basiques et seront chargés négativement aux pH proches de la neutralité rencontrés dans les stations d'épuration.

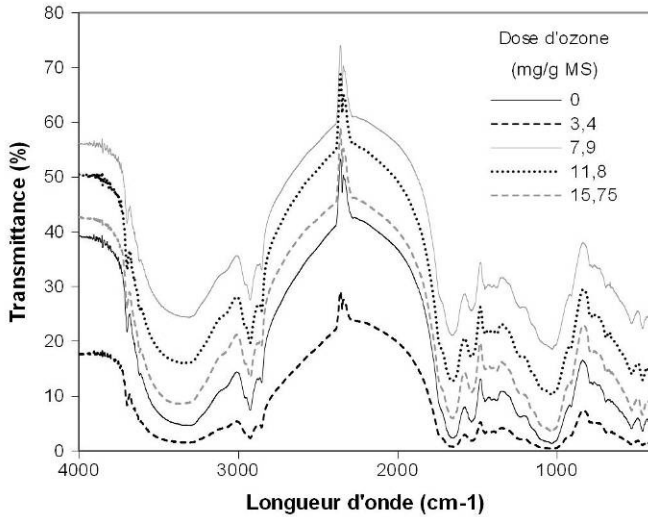
L'influence des traitements de sonication, thermique et d'ozonation sur la fonctionnalité des boues n'est pas démontrée par l'analyse comparative des spectres de boues traitées et non traitées. Cependant, ces spectres ne permettent qu'une analyse qualitative des types de liaisons présents. Afin de caractériser de manière précise les modifications de fonctionnalité, il est donc nécessaire d'effectuer une analyse complémentaire. A cette fin, la titration acido-basique couplée à une modélisation de la réactivité des protons s'avère un outil précieux qui fait l'objet de la partie suivante.



**Figure 60 - Spectres infrarouge de boues soniquées.** Les spectres ne mettent en évidence aucune modification des types de liaisons (d'après Laurent et al., 2009a)



**Figure 61 - Spectres infrarouge de boues traitées thermiquement.** Les spectres ne mettent en évidence aucune modification des types de liaisons (d'après Laurent et al., 2009d)



**Figure 62 - Spectre infrarouge de boues ozonées.** Les spectres ne mettent pas évidence les modifications de fonctionnalité due à l'ozone

**Tableau 42 - Principaux types de liaisons et groupes fonctionnels associés observés sur les spectres infrarouge**

Wave number (cm <sup>-1</sup> )	Vibration type	Functional type
3200-3400	Stretching vibration of OH	OH into polymeric compounds
2930	Asymmetric stretching Vibration of CH <sub>2</sub>	
2845	Symmetric stretching Vibration of CH <sub>2</sub>	
1720	Stretching variation of C=O (shoulder)	Carboxylic acids
1640-1660	Stretching variation of C=O and C-N (amide I)	Proteins (peptidic bond)
1550-1560	Stretching variation of C-N and deformation vibration of N-H (amide II)	Proteins (peptidic bond)
1455	Deformation vibration of CH <sub>2</sub>	
1400-1410	Stretching vibration of C=O	Carboxylates
	Deformation vibration of OH	Alcohols and phenols
1240	Deformation vibration of C=O	Carboxylic acids
	Stretching vibration of OH	Phenols
1130-1160	Stretching vibration of C-O-C	Polysaccharides
1040-1070	Stretching vibration of OH	
<1000	« Fingerprint » zone	
	Several bands visible	Phosphate or sulphur functional groups

### II.4.3. Nature et quantité des groupements : titrations acido-basiques

#### II.4.3.1. Choix d'un modèle d'adsorption des protons à la surface des boues

La titration acide base couplée à la modélisation de la complexation de surface a déjà été utilisée avec succès pour caractériser les propriétés de surface de bactéries (Fein *et al.*, 2005 ; Hong et Brown, 2006 ; Johnson *et al.*, 2007) et de polymères extracellulaires issus de boues activées (Guibaud *et al.*, 2003 ; Liu et Fang, 2002b). Cette méthode a donc été choisie dans cette étude pour l'examen d'une boue activée fraîche, constituée d'un mélange de microorganismes et de PEC. Cette mesure permet de déterminer à la fois les constantes d'acidité (pKa) et le nombre de groupements fonctionnels correspondants à l'ajustement du modèle choisi aux données expérimentales issues de la titration. En fonction des valeurs obtenues, et en lien avec les résultats du spectre infrarouge, il est possible d'associer les pKa obtenus avec des types de groupements fonctionnels connus.

Dans cette étude, un modèle discret d'adsorption non électrostatique (non electrostatic model : NEM), similaire à celui utilisé sur des bactéries par Johnson *et al.* (Johnson *et al.*, 2007), Fein *et al.* (Fein *et al.*, 2005) et Borrok *et al.* (Borrok *et al.*, 2004) est appliqué aux données de titration des boues non traitées et traitées par les différentes techniques (sonication, thermique, ozonation). Ce modèle a été choisi par rapport aux autres modèles disponibles car, pour appliquer un modèle de type électrostatique (comme celui de la double couche), il serait nécessaire de déterminer la surface spécifique des boues étudiées. Dans la fraction soluble, cela est évidemment impossible tandis que la complexité de la structure des floccs de boues activées ne permet pas une détermination précise de ce paramètre pour la fraction particulaire.

L'approche utilisée est ainsi fondée sur l'hypothèse que l'adsorption des protons est due à l'interaction de ces derniers avec les groupements fonctionnels négativement chargés présents à la surface des bactéries ou des PEC (Johnson *et al.*, 2007). Ce modèle considère implicitement les nombreux types de surfaces présents dans la boue comme une « surface moyenne » comprenant un nombre limité de types de groupements fonctionnels. Dans ce modèle discret, la déprotonation de chaque groupement fonctionnel est donc représentée comme une réaction simple de déprotonation (par exemple dans Borrok *et al.*, 2004 ; Fein *et al.*, 1997 ; Fein *et al.*, 2005, cf. Partie 2 -III.5.2.4 p. 93). Ce modèle non électrostatique constitue donc une simplification des mécanismes impliqués et ne doit par conséquent pas être considéré comme une exacte représentation du système complexe et hétérogène formé par la boue activée (Johnson *et al.*, 2007).

Les données de titration sont utilisées pour déterminer combien de types de groupements fonctionnels sont impliqués dans les données de titration, mais aussi le nombre de sites correspondants à une constante d'acidité donnée. Le nombre total de groupements fonctionnels ainsi calculé (mmol/g MES) est appelé Capacité d'Echange Protonique (CEP).

De manière similaire à ce qu'ont observé Johnson *et al.* (Johnson *et al.*, 2007) et Borrok *et al.* (Borrok *et al.*, 2004) lors de la titration de consortiums bactériens, un modèle incluant 4 types de groupements fonctionnels s'est ici révélé le plus proche des données expérimentales, sauf dans le cas de la fraction soluble des boues non traitées (deux types de sites).

La modélisation des données de titrations par le logiciel PROTOFIT a ainsi permis la détermination des propriétés acido-basiques de la fraction particulaire et de la fraction soluble. Comme cela a été souligné par Johnson *et al.* (2007), les données de titrations ne peuvent pas être utilisées seules pour déterminer la nature exacte de chaque type de groupement fonctionnel en fonction des constantes d'acidité obtenues. En revanche, en fonction des types de liaisons détectées par FTIR et des valeurs typiques de pKa rencontrées sur les surfaces bactériennes (Hong et Brown, 2006) ou les PEC (Liu et Fang, 2002b), il est possible d'assimiler les constantes obtenues dans les boues via PROTOFIT

avec la nature de certains groupements. Dans la mesure où un modèle non électrostatique d'adsorption des protons prenant en compte 4 types de sites a fourni les meilleurs résultats, l'application de ce modèle a donc fourni, pour chaque échantillon, 4 constantes d'acidité et les concentrations massiques correspondantes. Le Tableau 43 présente les principaux groupements présents dans les boues (bactéries + PEC) et les gammes de pKa correspondantes.

Tableau 43 - Valeurs de pKa rencontrées dans les boues et groupements fonctionnels associés\*

pKa	Type de groupement	Formule	Molécules associées
0,9-2,9	Phosphorique (pKa <sub>1</sub> )	$R-H_2PO_3 \rightleftharpoons R-HPO_3^- + H^+$	Phospholipides
			ADP
			ATP
1,7-6,0	Carboxyle	$R-COOH \rightleftharpoons R-COO^- + H^+$	Protéines
			Substances de type humique
			Acides uroniques
6,1-7,2	Phosphorique (pKa <sub>2</sub> )	$R-HPO_3^- \rightleftharpoons R-PO_3^{2-} + H^+$	Phospholipides
			ATP
			ADP
8,3-10,8	Sulfhydryl (thiol)	$R-SH \rightleftharpoons R-S^- + H^+$	Protéines (acides aminés)
8,4-13	Hydroxyle	$R-OH \rightleftharpoons R-O^- + H^+$	Polysaccharides, acides uroniques, polysaccharides sulfatés, protéines, substance de type humiques
			Protéines (et certains polysaccharides)
8-11	Amine	$R-NH_2 \rightleftharpoons R-NH^+ + H^+$	

\*d'après les données de Hong et Brown, 2006 ; Liu et Fang, 2002b ; Volesky, 2007

Afin de réaliser la caractérisation complète des boues traitées sur une gamme de traitement (5 échantillons) dans les 24h suivant l'échantillonnage et le traitement, il n'a pas été possible de réaliser les mesures en triplicat. Les résultats présentés dans ce manuscrit correspondent donc à une série de mesures représentative des tendances observées sur l'ensemble des expérimentations.

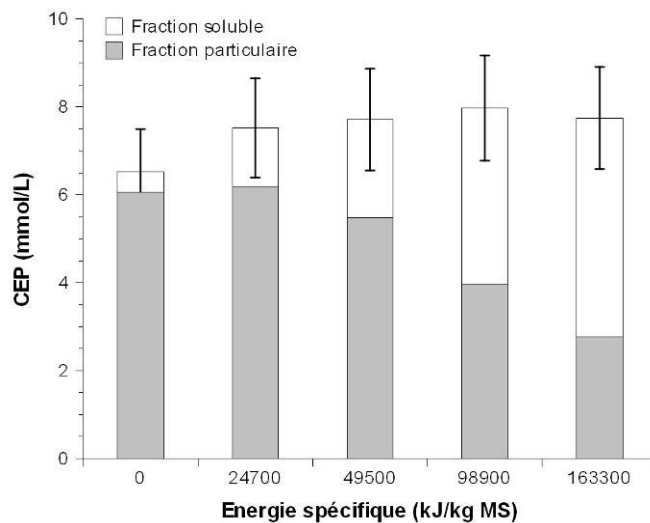
#### II.4.3.2. Sonication

A basses fréquences, les effets des ultrasons sont essentiellement de nature mécanique (Gonze et al., 1999 ; Wang et al., 2005) et les réactions radicalaires sont minoritaires. Par conséquent, l'essentiel des modifications de fonctionnalité liées aux ultrasons doivent être essentiellement liées au transfert de matière vers la fraction soluble. Les données de titration ont été modélisées afin d'obtenir le nombre total de sites dans la fraction particulaire et la fraction soluble ainsi que les constantes d'acidité correspondantes.

## II.4.3.2.1. Quantité et répartition des sites d'échange de protons

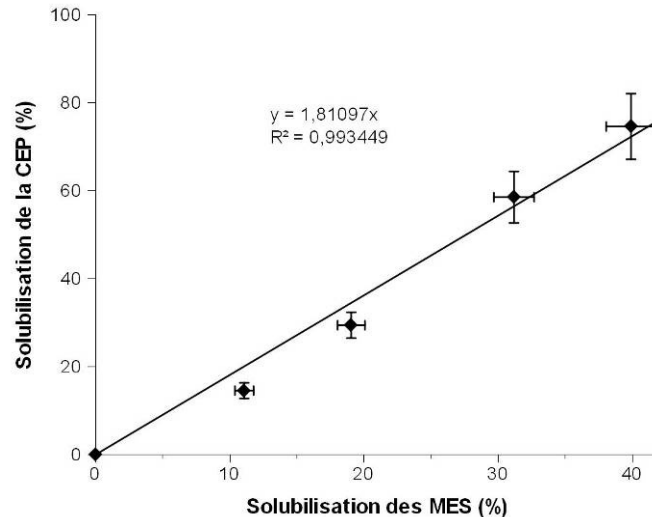
La CEP initiale de la fraction particulaire est de  $15,9 \cdot 10^{-4}$  mol/kg MES, ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues par Hong and Brown (Hong et Brown, 2006) sur des cultures pures de *E. coli* et *B. brevis*.

Connaissant la concentration en MES des échantillons, le “bilan matière” des groupements fonctionnels exprimé en mmol/L entre les fractions particulaire et soluble a pu être calculé pour les boues traitées à différentes énergies spécifiques (Figure 63). La CEP totale augmente légèrement de 6,52 à 7,52 mmol/L quand la boue est traitée à 24 700 kJ/kg MS. Elle demeure ensuite constante à 7,75 mmol/L. La valeur un peu plus faible obtenue sur l'échantillon non traité peut s'expliquer par la désintégration ultrasonique qui entraîne une meilleure disponibilité des sites de fixations des protons pendant la titration. On peut donc émettre l'hypothèse d'une conservation du nombre total de groupements fonctionnels contenus dans la boue au cours de la sonication.



**Figure 63 - Répartition entre les fractions particulaire et soluble de la CEP de la boue activée en fonction de l'énergie spécifique appliquée. Le transfert en phase soluble des groupements ionisables augmente avec l'énergie spécifique.**

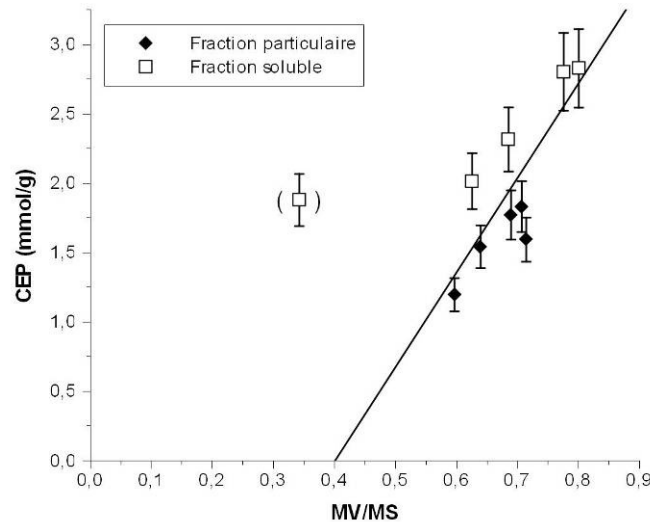
Cependant, la répartition entre les fractions soluble et particulaire évolue : les groupements fonctionnels sont transférés vers la phase soluble. Les sites ionisables solubles représentent ainsi 6,9 % et 64,3 % de la CEP totale pour respectivement la boue non traitée et celle traitée à 163 300 kJ/kg MS. Ce transfert est bien évidemment lié à la solubilisation de la matière induite par le traitement avec laquelle il est d'ailleurs corrélé linéairement (Figure 64).



**Figure 64 - Relation entre le transfert en phase soluble des groupements ionisables et la solubilisation des MS lors de la sonication. Cette relation est proportionnelle.**

De plus, dans la mesure où la plupart des groupements fonctionnels détectés dans les boues sont d'origine organique, la CEP (exprimée alors en mmol/g matière sèche) doit être reliée au contenu en matière organique des fractions soluble et particulaire. Ceci est démontré par les corrélations significatives entre la concentration en matières volatiles et la CEP des deux fractions : une augmentation quasi-linéaire de la CEP est observée à mesure que le rapport matières volatiles / matières totales augmente (Figure 65). En effet, comme déjà évoqué dans la littérature (Bougrier *et al.*, 2005) et montré dans cette étude, la sonication agit différemment sur la matière organique et sur la matière minérale : la matière organique est solubilisée de manière plus importante et le ratio de matière organique diminue donc dans la fraction particulaire (c'est à dire les floccs) de nature de plus en plus minérale, alors qu'il augmente dans la phase soluble. La CEP passe ainsi dans la fraction particulaire de 1,59 mol/kg MS pour la boue non traitée à 1,20 mol/kg pour la boue traitée à 163 300 kJ/kg MS.

Sur la Figure 65, un point correspondant à la fraction soluble de la boue non traitée ne concorde pas avec ces observations : la composition de cet échantillon résulte essentiellement de composés présents initialement dans l'eau usée dont la composition est très différente des produits de solubilisation de la boue par les ultrasons.

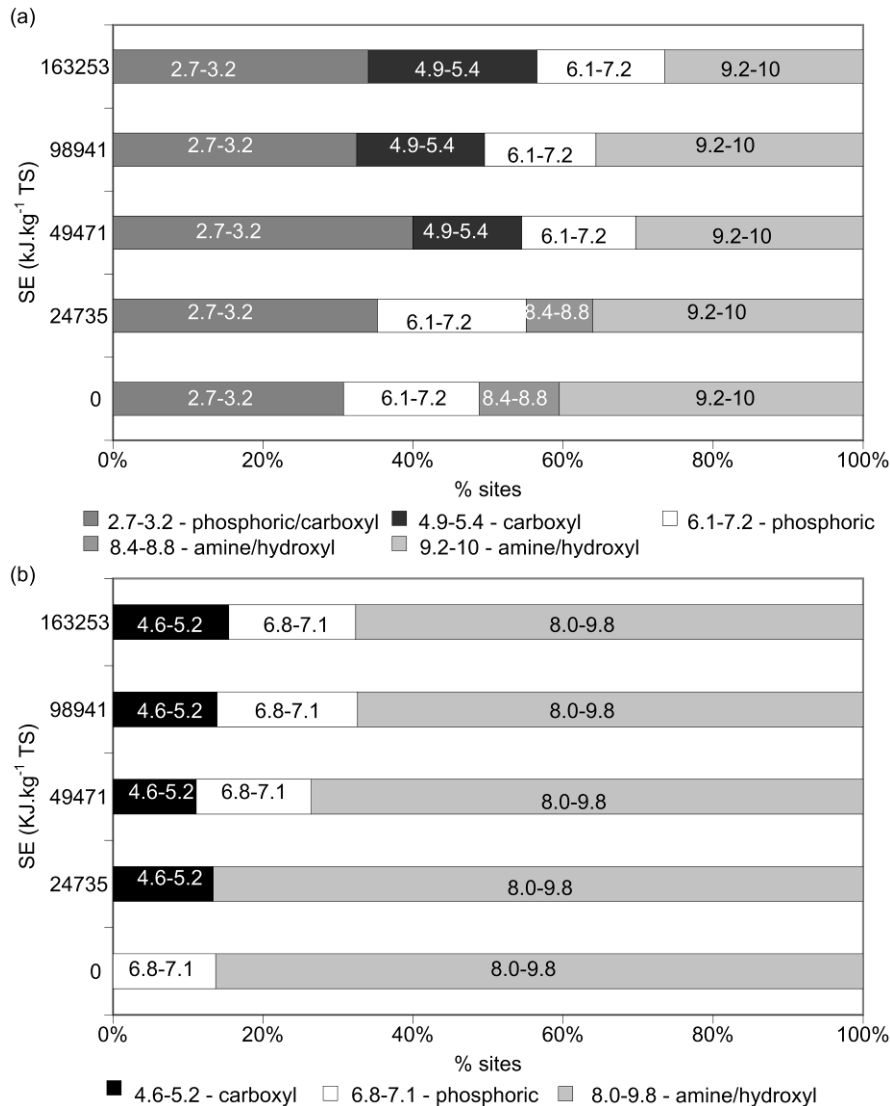


**Figure 65 - Relation entre le nombre de groupements ionisables et le contenu en matière organique des fractions particulaire et soluble.** Les deux paramètres sont corrélés positivement, indiquant l'origine essentiellement organique des groupements fonctionnels observés.

#### II.4.3.2.2. Nature des sites présents dans la fraction particulaire et la fraction soluble

La composition chimique a montré que l'ordre de solubilisation des composés organiques lors de la sonication était : substances de type humique > protéines > polysaccharides. Dans la mesure où ces molécules présentent des fonctionnalités différentes, les contributions relatives des différents groupements fonctionnels doivent varier au cours du traitement dans la fraction particulaire et dans la fraction soluble.

Les résultats présentés sur la Figure 66 confirment cette hypothèse: la répartition du nombre de sites associés aux différents pKa déterminés évolue effectivement pour les différents échantillons à la fois dans la fraction particulaire (Figure 66a) et la fraction soluble (Figure 66b).



**Figure 66 – Abondance relative des quatre types de sites associés à leur pKa pour (a) la fraction particulaire (flocs) et (b) la phase soluble de boues soniquées. La contribution relative de groupements de type carboxyle augmente considérablement à la surface des flocs.**

#### II.4.3.2.2.1. Fraction particulaire

Les flocs non traités et traités à la plus faible énergie spécifique étudiée (24 700 kJ/kg MS) présentent quatre constantes moyennes d'acidité : 2,7-3,2 (pKa<sub>1</sub>) ; 6,1-7,2 (pKa<sub>2</sub>) ; 8,4-8,8 (pKa<sub>3</sub>) et 9,2-10 (pKa<sub>4</sub>) (Figure 66a). D'après les données du Tableau 43, le pKa<sub>1</sub> peut être assimilé à la fonction carboxyle ou à la fonction phosphorique. Le pKa<sub>2</sub> peut être assimilé à la fonction phosphorique, le pKa<sub>3</sub> et le pKa<sub>4</sub> peuvent être assimilés à des groupements amine ou hydroxyle. Pour les énergies spécifiques plus élevées, le pKa<sub>3</sub> disparaît au profit d'un pKa supplémentaire compris dans une gamme de 4,9 à 5,4 (pKa<sub>5</sub>) qui peut être assimilé à la fonction carboxyle.

Ces résultats suggèrent que la contribution relative des groupements carboxyles s'accroît avec l'énergie spécifique (N<sub>1</sub> + N<sub>5</sub> de 30,7 à 56,5 % pour une énergie spécifique de 0 to 163 300 kJ/kg MS). Au contraire, la contribution relative de groupements assimilés à la fonction amine ou à la fonction hydroxyle décroît (N<sub>3</sub> + N<sub>4</sub> de 51,2 à 26,4 % pour une énergie spécifique de 0 à 163 300 kJ/kg MS).



Au regard des données du Tableau 43, ces évolutions sont concordantes avec l'ordre de solubilisation des composés organiques : les groupements associés aux protéines et aux substances de type humique sont de moins en moins prédominants à la surface des floccs car ces composés sont les plus solubilisés.

#### **II.4.3.2.2. Fraction soluble**

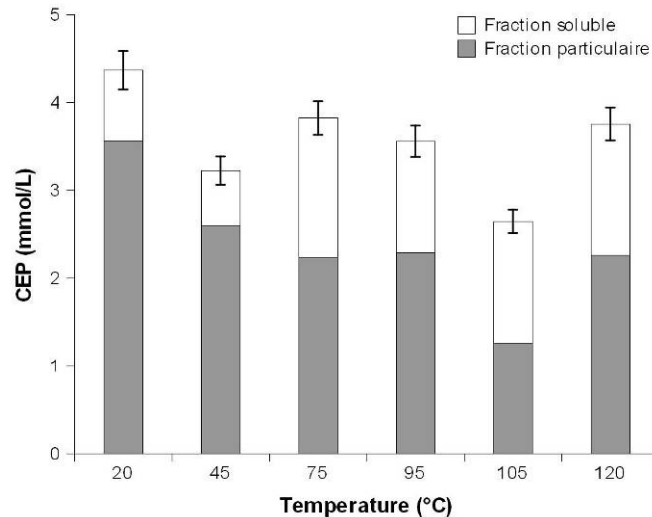
L'évolution des contributions relatives des différents groupements fonctionnels dans la fraction soluble (Figure 66b) confirme le passage préférentiel en solution des groupements assimilés aux fonctions amines ou hydroxyles. Ces groupements sont les plus abondants à toutes les énergies spécifiques étudiées (plus de 60%). Les groupements assimilés à la fonction carboxyle sont absents de la fraction soluble des boues non traitées. La solubilisation des polysaccharides, bien plus limitée que celle des protéines ou des substances humiques est toutefois soulignée par l'apparition du pKa correspondant dès la plus faible énergie étudiée : la contribution relative de pKa compris entre 4,6 et 5,2 (carboxyle) est alors de 13,4 % à 15,4% quand l'énergie spécifique passe de 24 700 à 163 300 kJ/kg MS.

#### **II.4.3.3. Traitement thermique**

Le traitement thermique, particulièrement aux hautes températures, induit des réactions de brunissement (interactions entre polysaccharides) ou de type Maillard (interactions entre protéines et polysaccharides) dans les boues (Bougrier *et al.*, 2008a) ainsi que la décomposition en composés de faible poids moléculaires comme les acides gras volatils (AGV) (Li et Noike, 1992). Couplées au transfert plus ou moins important de composés vers la phase soluble et à des modifications de la structure physique des floccs (taille, forme), ces modifications doivent induire des évolutions importantes des groupements fonctionnels à la surface des floccs et dans la fraction soluble.

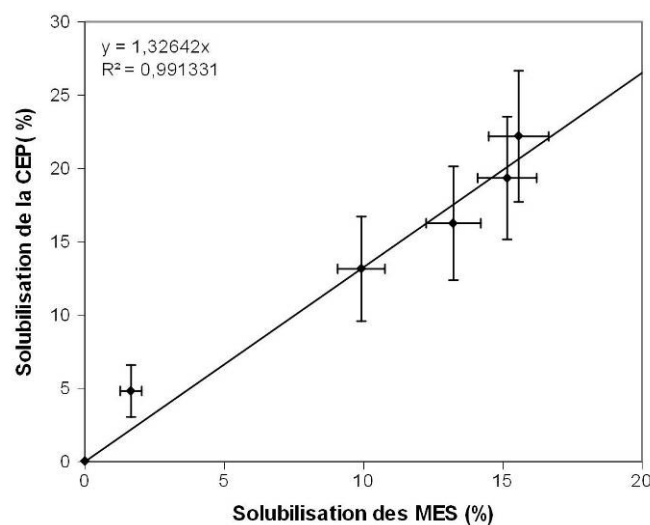
##### **II.4.3.3.1. Quantité et répartition des sites d'échange de protons**

La CEP initiale de la phase particulaire est de 1.23 mol/kg MES et donc dans le même ordre de grandeur que l'échantillon utilisé lors de l'étude de la sonication et que la valeur obtenue sur une boue activée par Pagnanelli *et al.* (2009). Similairement à ce qui a été réalisé lors de l'étude de la sonication, le bilan matière des groupements fonctionnels (mmol/L<sup>-1</sup>) entre la phase soluble et la phase particulaire a été déterminé (Figure 67).



**Figure 67 - Répartition entre les fractions particulaire et soluble de la CEP de la boue activée en fonction de la température de traitement. Les groupements ionisables sont transférés en phase soluble et le nombre total de sites diminue.**

Le nombre total de sites diminue avec l'augmentation de la température de 20°C à 105°C : il passe de 4,37 à 2,65 mmol/L. Ce phénomène est sans doute la conséquence de réarrangements moléculaires entre les différents composés tels un début de réaction de Maillard ou de caramélisation. Pour la boue traitée à 120°C, la CEP totale augmente en comparaison avec l'échantillon traité à 105°C (de 2,65 à 3,76 mmol/L). Cette augmentation constitue vraisemblablement la conséquence de l'évaporation qui a conduit à une augmentation de la concentration en matière sèche sur le même échantillon (cf. § II.1.2 p. 120). Dans le même temps, la répartition de la CEP entre les différentes fractions évolue et les groupements fonctionnels sont solubilisés : la fraction soluble représente 18,4% des sites ionisables sur l'échantillon non traité contre 39,8% à 120°C. Ce transfert est bien évidemment la conséquence directe de la solubilisation de la matière suite au traitement, comme le souligne la corrélation significative entre les deux paramètres (Figure 68).



**Figure 68- Relation entre le transfert en phase soluble des groupements ionisables et la solubilisation des MS lors du traitement thermique. Cette relation est proportionnelle.**

II.4.3.3.2. Nature des sites présents dans la fraction particulaire et la fraction soluble

Dans la mesure où les différents composés de la boue ne sont pas également touchés et où ils réagissent entre eux durant le traitement thermique, les contributions relatives des différents groupements doivent varier avec la température de traitement. Le modèle non électrostatique utilisé a fourni quatre types de groupements fonctionnels associés à leurs constantes d'acidité à la surface des floccs : 3,8-5,3 (pKa<sub>1</sub>) ; 6,3-7,2 (pKa<sub>2</sub>) ; 7,8-8,6 (pKa<sub>3</sub>) et 9,4-10,1 (pKa<sub>4</sub>) (Figure 69). D'après les données du Tableau 43, le pKa<sub>1</sub> peut être assimilé à la fonction phosphorique et/ou carboxyle. Le pKa<sub>2</sub> peut être assimilé à la fonction phosphorique. Le pKa<sub>3</sub> et le pKa<sub>4</sub> peuvent être attribués à la fonction amine et/ou hydroxyle. Les groupements phosphoriques sont liés aux phospholipides des membranes bactériennes, et aux composés de l'ATP et de l'ADP. Les groupements carboxyles sont présents dans les protéines, les substances de type humique et les acides uroniques. Enfin, les groupements de type amine sont principalement présents dans les protéines tandis que les hydroxyles proviennent essentiellement des polysaccharides et des substances de type humique.

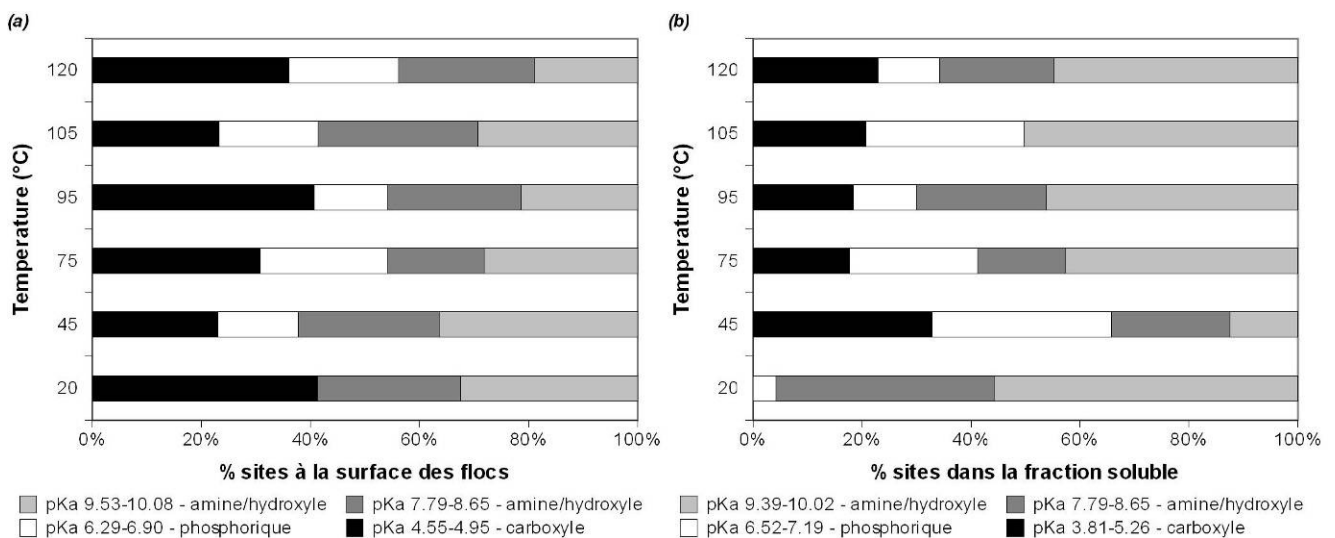


Figure 69 - Contributions relatives des types de sites associés à leur pKa pour (a) la fraction particulaire (floccs) et (b) la phase aqueuse de boues traitées thermiquement. La répartition des différents groupements évolue de manière significative.

II.4.3.3.2.1. Fraction particulaire

Les contributions relatives des groupements fonctionnels à la surface des floccs varient suite au traitement thermique (Figure 69a) : un pKa supplémentaire correspondant au pKa<sub>2</sub> (groupement phosphorique) apparaît quand la température atteint 75°C. Ce phénomène peut être lié à la déstructuration de la matrice des floccs : les cellules bactériennes sont mieux individualisées, conduisant à une exposition des groupements phosphoriques liés aux phospholipides des membranes bactériennes. Pour les plus hautes températures de traitement, aucune évolution significative n'a pu être mise en évidence. Les phénomènes complexes et antagonistes se déroulant durant le traitement thermique (solubilisation, réarrangements moléculaires ...) rendent l'interprétation de ces résultats très difficile.

II.4.3.3.2.2. Fraction soluble

La Figure 69b présente les contributions relatives des différentes constantes d'acidité à la CEP soluble. Les propriétés acido-basiques de la fraction soluble dans la boue non traitée sont essentiellement liées aux composés provenant de l'eau usée et ne sont que faiblement

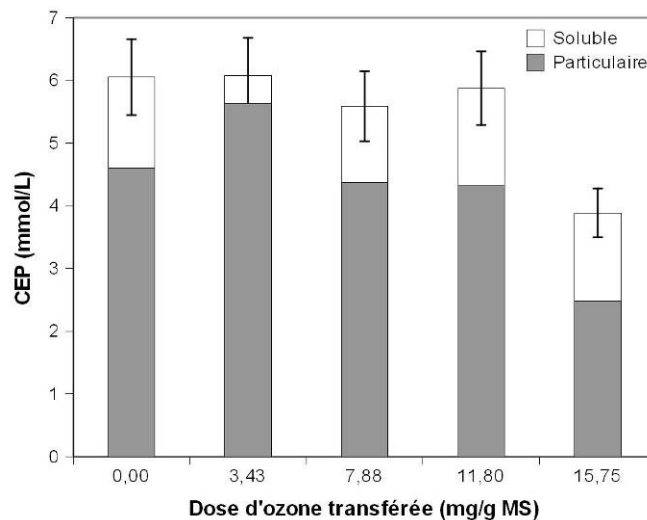
représentatives des composés solubilisés de la boue. Quand la température de traitement augmente de 45 à 120°C, la contribution relative du pKa<sub>4</sub> (correspondant à la fonction amine et/ou hydroxyle) croît de 12,5 à 44,8% du nombre total de sites solubles. Ce résultat est concordant avec le taux de solubilisation plus important des protéines précédemment observé (cf. Partie 3 -II.1.2 p. 120).

#### II.4.3.4. Ozonation

L'ozone permet à la fois une solubilisation de la matière contenue dans les boues et, par son action oxydante, une minéralisation de celle-ci (Ahn *et al.*, 2002b, cf. § Partie 3 -II.1.3 p. 122). Des modifications des propriétés de surface permettant une meilleure floculation ont également été observées (Kwon *et al.*, 2001 ; Park *et al.*, 2003) tandis que l'augmentation de la biodégradabilité des boues ozonées peut en partie être expliquée par l'incorporation d'atomes d'oxygène dans certaines molécules (Salhi *et al.*, 2003 cité dans Paul *et al.*, 2006b). Ces phénomènes doivent conduire à des évolutions importantes des propriétés acido-basiques des boues.

##### II.4.3.4.1. Quantité et répartition des sites d'échange de protons

La Figure 70 présente la quantité et la répartition de la CEP dans la boue suite au traitement à l'ozone pour des doses jusqu'à 15,75 mg O<sub>3</sub>/g MS. Une conservation du nombre total de groupements ( $5,90 \pm 0,22$  mmol/L) est observée pour des doses jusqu'à 11,8 mg O<sub>3</sub>/g MS. A 15,75 mg O<sub>3</sub>/g MS, un seuil est franchi et la CEP totale diminue de manière significative à 3,89 mmol/L. La CEP de la fraction soluble diminue dans un premier temps de 1,45 à 0,45 mmol/L lorsque la dose d'ozone atteint 3,43 mg O<sub>3</sub>/g MS. Sa part augmente à nouveau par la suite jusqu'à une valeur de 1,40 mmol/L à une dose de 15,75 mg O<sub>3</sub>/g MS.



**Figure 70 - Répartition entre les fractions particulaire et soluble de la CEP de la boue activée en fonction de la dose d'ozone appliquée.** L'oxydation de la matière entraîne une diminution du nombre total de groupements tandis que la part de groupements en fraction soluble augmente.

Les évolutions des CEP soluble et particulaire (Figure 70) constituent la conséquence des phénomènes concomitants de minéralisation et de solubilisation de la matière liés à l'ozone : dans un premier temps, l'ozone oxyde les composés solubles présents dans l'eau (Cesbron *et al.*, 2003), entraînant la diminution de la CEP soluble observée à la plus faible dose testée. Par la suite, le phénomène de solubilisation devient suffisamment important pour qu'une augmentation de la CEP soluble soit observée pour les doses plus élevées. Dans le même temps, pour les plus fortes doses testées, le CEP particulaire diminue de manière importante : la matière particulaire est ainsi soit directement oxydée, soit d'abord solubilisée puis minéralisée.

Ainsi, l'occurrence de ces deux phénomènes constatée lors du bilan matière des boues (cf. Partie 3 - II.1.3 p. 122) et lors du bilan effectué sur la CEP est corrélée de manière significative (Figure 71).

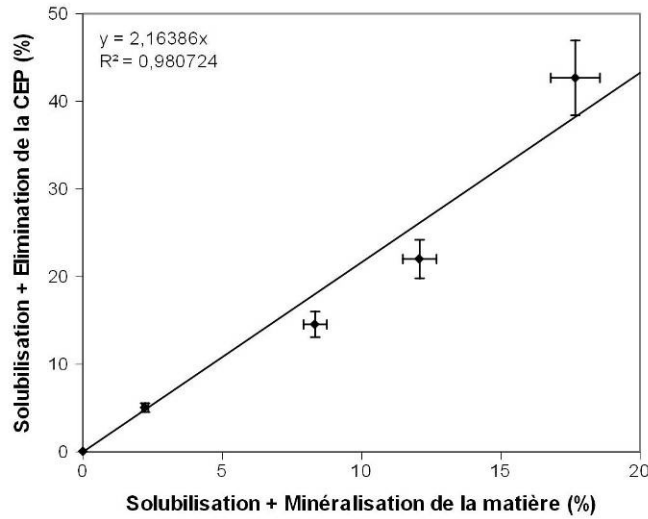


Figure 71 - Corrélation entre les phénomènes de solubilisation et minéralisation de la matière et le transfert en phase soluble et l'élimination de la CEP

#### II.4.3.4.2. Nature des sites présents dans la fraction particulaire et la fraction soluble

Au cours de l'ozonation, les composés de la boue sont solubilisés dans des proportions variables en fonction de leur nature et certains d'entre eux sont minéralisés (substances de type humique, cf. Partie 3 -II.1.3 p. 122). Logiquement, la nature et le nombre de groupements fonctionnels à la surface des floccs et dans la fraction soluble doivent varier. Le modèle non électrostatique utilisé a fourni quatre types de groupements fonctionnels associés à leurs constantes d'acidité à la surface des floccs : 3,8-4,6 (pKa<sub>1</sub>, groupement carboxyle) ; 5,3-6,3 (pKa<sub>2</sub>, groupement carboxyle) ; 6,5-8,1 (pKa<sub>3</sub>, groupement phosphorique) et 9,1-9,6 (pKa<sub>4</sub>, groupement amine ou hydroxyle) (Figure 72).

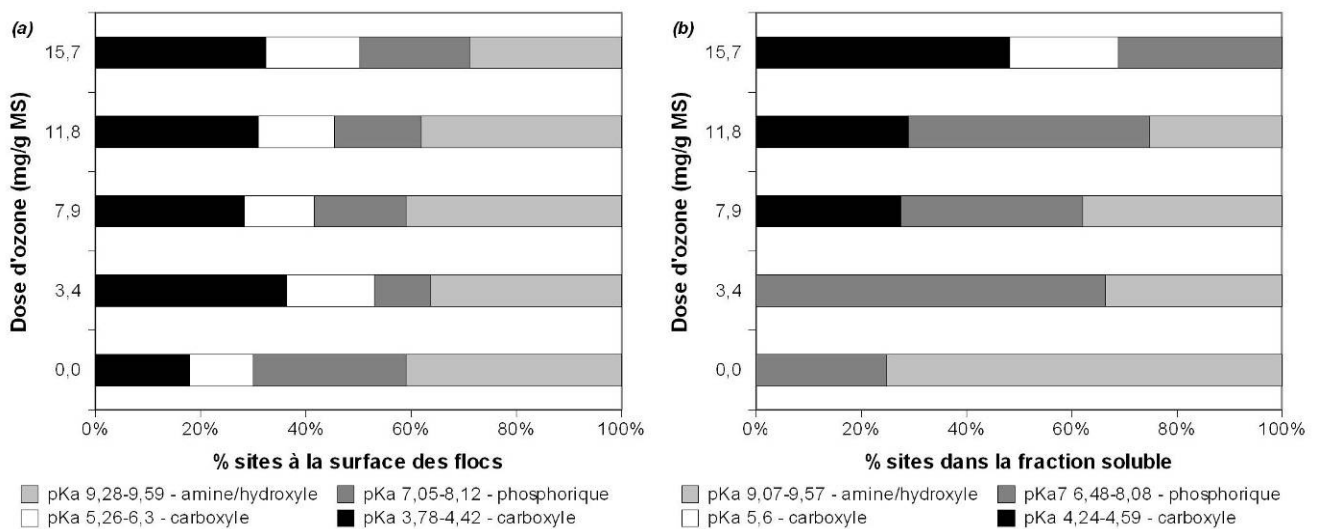


Figure 72 - Contributions relatives des types de sites associés à leur pKa pour (a) la fraction particulaire (floccs) et (b) la phase aqueuse de boues ozonées. La disparition de sites à pKa compris entre 9,28 et 9,59 de la fraction particulaire n'est pas liée à l'apparition de ces sites dans la fraction soluble dont la contribution y diminue.

#### II.4.3.4.2.1. Fraction particulaire

La Figure 72a présente les quantités respectives des groupements correspondants aux quatre constantes d'acidité déterminées. Le principal phénomène observé est la diminution très importante pour la plus forte dose testée (15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS) du nombre de sites aux pKa de la gamme 9,3-9,6 (groupements de type hydroxyle). La quantité de ces groupements passe ainsi de 0,50 mmol/g pour les floes non traités à 0,23 mol/g pour les floes traités à 15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS. Ces pKa pouvant notamment être associés à des fonctions hydroxyles présentes en grande quantité dans les substances de type humique, leur diminution peut être associée à l'oxydation de ces composés qui entraîne la diminution de leur concentration totale dans la boue. Aucune évolution significative ne peut être mise en évidence concernant les autres groupements.

#### II.4.3.4.2.2. Fraction soluble

La Figure 72b présente les quantités respectives des groupements correspondants aux quatre constantes d'acidité déterminées. On peut constater l'oxydation de ces composés dès une dose de 3,4 mg O<sub>3</sub>/g MS : le nombre de groupements aux pKa compris entre 6,5 et 8,1 (groupements de type phosphorique ou phénolique) chute ainsi de 1,17 mmol/g à 0,45 mmol/g. A partir d'une dose de 7,9 mg O<sub>3</sub>/g MS, le phénomène de solubilisation des composés de la boue est mis en évidence par l'augmentation de la fraction de groupements attribués à la fonction carboxyle (pKa dans une gamme 4,2-4,6 et pKa 5,6) qui passe ainsi de 0,20 à 0,96 mmol/g lorsque la dose d'ozone passe de 7,9 à 15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS. En parallèle, aucune augmentation de la fraction des pKa compris entre 9,1 et 9,6 (groupements de type amine ou hydroxyle) n'est observée, cette fraction disparaît même à 15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS : cela suppose le fait que l'attaque de l'ozone sur ce type de groupement (notamment associés aux fonctions hydroxyle et phénolique) a lieu directement sur la fraction particulaire où se déroule de manière immédiate sur les composés solubilisés.

### II.5. Conclusion & discussion

Les trois traitements étudiés conduisent effectivement à d'importantes modifications des propriétés physico-chimiques des boues activées. Ces effets sont modulés en fonction du type et de l'intensité du traitement étudié.

Les évolutions de disponibilité et de quantité de groupements fonctionnels à la surface des floes peuvent modifier l'affinité des floes envers les cations métalliques : la biosorption et la complexation avec les groupements portés par les polymères extracellulaires a été identifiée comme un des mécanismes prépondérants de la rétention de métaux par les boues activées (Guibaud *et al.*, 2005).

Les éléments relargués lors des traitements sont susceptibles de modifier les équilibres d'interaction boues activées / métaux dans la mesure où aussi bien les composés organiques comportant des groupements fonctionnels négativement chargés que les composés minéraux (sulfates, nitrates) - relargués de manière plus ou moins importante lors des traitements - peuvent présenter une affinité importante vis-à-vis des cations métalliques (Volesky, 1990).

Le Tableau 44 résume l'influence des différents traitements sur certaines propriétés liées à la rétention d'éléments métalliques par les boues activées.

#### II.5.1. Sonication

La sonication génère la rupture massive et brutale des floes qui se scindent en très nombreuses particules de petite taille. La macrostructure des floes est très rapidement détruite dès les plus

faibles énergies étudiées tandis que la désintégration des micro floccs est plus lente pour les plus fortes énergies. La sonication conduit ainsi à une solubilisation très importante de composés d'origine vraisemblablement extracellulaire. C'est donc essentiellement la matrice des PEC qui est affectée par ce traitement et l'ordre de solubilisation des composés organiques est le suivant : substances de type humique > protéines > polysaccharides. Des ions phosphate sont également relargués en solution. Dans le même temps, la désintégration de la structure des floccs entraîne le relargage puis la réadsorption d'ion calcium et magnésium.

Les propriétés de surface des floccs sont modifiées par l'effet essentiellement mécanique des ultrasons. Si une augmentation de la disponibilité des sites ionisables est attendue suite à la diminution de la taille moyenne des particules, la quantité totale de groupements (floccs + fraction soluble) est conservée, ce qui confirme qu'aucune réaction chimique entre composés de la boue n'a lieu. Cependant, la solubilisation importante de la matière organique par rapport à la matière minérale, génère des floccs à caractère plus minéral présentant un nombre de sites ionisables plus faible. Dans la mesure où les substances humiques et les protéines sont beaucoup plus solubilisées que les polysaccharides, les groupements fonctionnels associés aux polysaccharides, notamment les fonctions carboxyles liées aux acides uroniques ainsi que les fonctions phosphoriques liées aux phospholipides des membranes bactériennes plus accessibles, deviennent prédominants à la surface des floccs avec la sonication.

Ces groupements, sous forme dissociée aux pH proches de la neutralité rencontrés dans les stations d'épuration, contribueront alors à une charge négative des floccs plus importante suite à la sonication, ce qui est susceptible d'accroître leur capacité à se lier à des cations métalliques. Cependant, la matière organique relarguée au cours du traitement est elle aussi porteuse de groupements à forte affinité avec les métaux et est donc susceptible de complexer ceux-ci en solution, tout comme certains ligands inorganiques (phosphates...).

#### *II.5.2. Traitement thermique*

Le traitement thermique génère une déstructuration partielle de la macrostructure des floccs dès une température de 45°C. Ceci entraîne le relargage de fines particules. Pour des températures inférieures à 95°C, le traitement thermique conduit à l'ordre de solubilisation suivant : substances de type humique > protéines > polysaccharides. Les températures plus élevées favorisent la solubilisation des protéines. Les ions sulfate sont relargués de manière importante pour une température supérieure à 95°C tandis que la concentration en phosphate augmente jusqu'à 75°C puis diminue de 95 à 120°C.

Cette déstructuration accroît la disponibilité des groupements de surface. Ainsi, les groupements phosphoriques, associés aux phospholipides des membranes bactériennes, paraissent plus accessibles suite au traitement. Cependant, les molécules présentes dans la boue semblent subir des réactions (Maillard, caramélisation...) qui entraînent la diminution du nombre total de groupements fonctionnels à la surface des floccs. Dans le même temps, les groupements correspondants aux molécules solubilisées (en particulier les groupements liés aux protéines et aux substances humiques) sont transférés dans la fraction soluble.

Ainsi, la meilleure disponibilité des sites de surface est contrebalancée au cours du traitement par une diminution de la quantité de ces sites. L'affinité des floccs vis-à-vis de cations métalliques doit s'en trouver modifiée d'autant plus que le traitement provoque le relargage de ligands organiques et inorganiques (sulfates, phosphates) en phase soluble.

II.5.3. Ozonation

L'ozonation conduit à une solubilisation des composés organiques (globalement protéines > substances de type humique > polysaccharides) et en parallèle à une oxydation de la matière (dégradation des substances de type humique). Un relargage important de nitrates et de phosphates en solution est constaté pour des doses allant jusqu'à 15,8 mg O<sub>3</sub>/g MS. Lors de l'ozonation, de petites particules sont relarguées dès les plus faibles doses étudiées mais la structure des floccs n'est profondément modifiée qu'à partir d'une dose seuil au-delà de laquelle un phénomène de refloculation vient accompagner ce relargage de très fines particules.

Ces fines particules accroissent la disponibilité de sites de fixation de cations métalliques. Toutefois, l'oxydation entraîne également la disparition massive, de groupements assimilables aux fonctions hydroxyles (phénoliques) portées par les substances de type humique. La fraction soluble des boues est quant à elle oxydée aux plus faibles doses étudiées, entraînant la diminution du nombre de sites ionisables. Pour des doses plus élevées, la solubilisation des composés de la boue enrichit par la suite la fraction soluble en groupements fonctionnels (de type carboxyle notamment).

Ainsi, similairement à ce qui est observé au cours du traitement thermique, mais selon des mécanismes différents, la meilleure disponibilité de sites de fixation est contrebalancée au fur et à mesure du traitement par une disparition pure et simple de certains groupements et par l'accroissement de la capacité complexante de la fraction soluble (relargage de nitrates et phosphates).

**Tableau 44 - Bilan des effets des traitements étudiés sur certaines propriétés des boues ayant un impact potentiel sur la capacité des boues à retenir les éléments métalliques\***

Impact supposé sur les interactions boues/métaux	Effets des traitements	Sonication	Thermique	Ozone
<i>Augmentation de la rétention des éléments métalliques par les boues</i>	Réduction de la taille des particules : augmentation de surface spécifique et de la disponibilité de sites	+++	++	++
	Relargage d'ions (phosphates) susceptibles de précipiter avec les métaux	+++	++	++
	Augmentation du pH (augmentation de la précipitation des métaux et du degré de dissociation des sites de fixation)	+	=	-
	Groupements de surface des floccs sous forme dissociée à pH 7 ?	+++	=	=
<i>Limitation de la rétention des éléments métalliques par les boues</i>	Relargage de ligands inorganiques	+++	++	+++
	Relargage de ligands organiques	+++	++	++
	Diminution du nombre de sites ionisables à la surface des floccs	++	++	++
	Diminution du pH (diminution de la précipitation et du degré de dissociation des sites de fixation)	-	=	+

\* +++ effets très importants ; ++ effets importants ; + peu d'effets ; = pas d'effets



### III. Effets des traitements de désintégration sur les interactions boues / éléments métalliques en réacteurs fermés

Ce chapitre présente les résultats obtenus en vue de la caractérisation des interactions boues / métaux suite aux traitements des boues par sonication, traitement thermique et ozonation effectués en réacteurs fermés. Ces interactions ont été étudiées de manière quantitative et qualitative : l'influence des traitements sur la quantité de métal retenue par les boues ainsi que les mécanismes de sorption ont ainsi été caractérisés. Ces données ont ensuite été discutées vis-à-vis des modifications des propriétés des boues étudiées dans le chapitre précédent. Plusieurs étapes ont donc permis d'apprécier les modifications des interactions boues / métaux :

- Dans un premier temps, l'impact direct des traitements sur la répartition solide/liquide des éléments métalliques initialement présents dans la boue a été déterminé par la mesure du contenu en métal dissous avant et après traitement.
- Dans un second temps, les propriétés de rétention / sorption des éléments métalliques par les boues traitées ont été caractérisées : les isothermes de rétention ont été déterminées à l'équilibre en réacteurs fermés puis modélisées et comparées sur la base de modèles de sorption.
- Enfin, les évolutions au cours des traitements de certains mécanismes mis en jeu pendant la rétention des éléments métalliques ont été estimées : échange d'ions, échange de protons, précipitation.

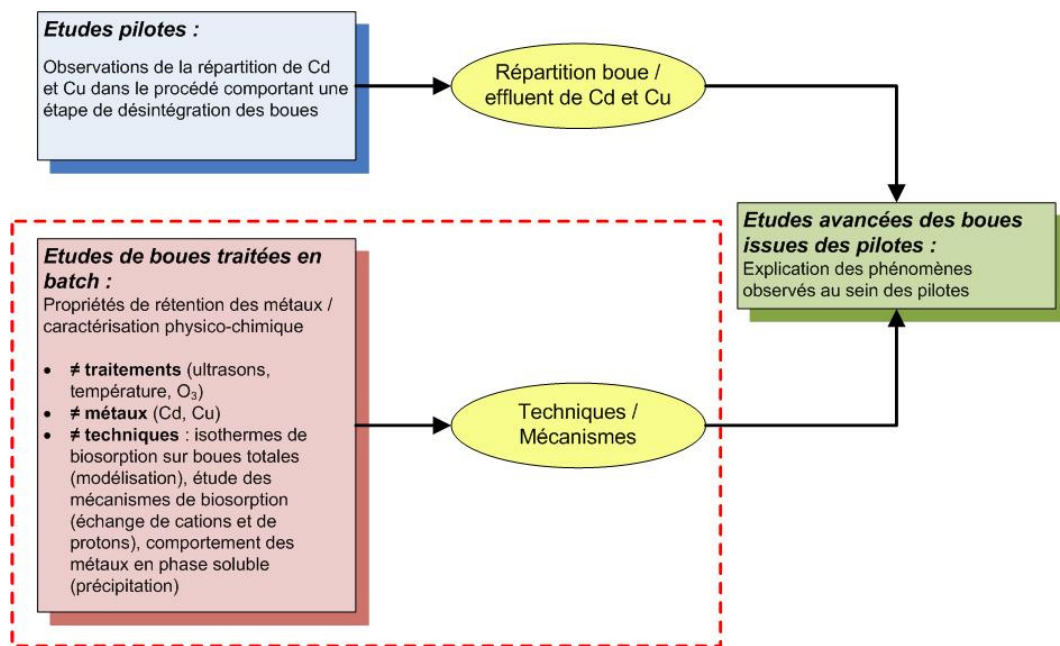


Figure 73 - Stratégie expérimentale développée au cours de la thèse

Le cadmium et le cuivre ont été étudiés compte tenu de leurs concentrations potentiellement significatives dans les eaux usées (Chipasa, 2003 ; Karvelas *et al.*, 2003). Pour chaque technique de désintégration, plusieurs intensités de traitement (énergies spécifiques, températures, doses d'ozone) ont été étudiées en réacteur fermé sur des boues activées prélevées à la station d'épuration de Limoges (87) afin de constituer une gamme représentative des intensités fréquemment employées dans la littérature scientifique ou à l'échelle industrielle. Les caractéristiques des boues activées ont ainsi été étudiées suite à l'application d'énergies spécifiques allant de 32 800 à 198 100 kJ/kg MS

(ultrasons), de températures allant de 45 à 120°C (traitement thermique) et des doses d’ozone de 3,1 à 16,8 mg O<sub>3</sub>/g MS (ozonation).

Une partie des résultats concernant l’influence du traitement thermique sur la sorption du cadmium ont été publiés dans la revue *Chemosphere* (Laurent *et al.*, 2009d).

### III.1. Spéciation en solution du cadmium et du cuivre

Afin de pouvoir interpréter les données acquises au cours des expérimentations concernant le devenir du cadmium et du cuivre au cours des traitements de désintégration, il est essentiel de connaître sous quelles formes seront potentiellement présentes les deux espèces étudiées, et notamment leur solubilité. La spéciation des deux éléments en solution a été déterminée par le logiciel Visual MINTEQ v 2.60<sup>10</sup>. Les données initiales utilisées pour calculer la spéciation sont présentées dans le Tableau 45 et dérivent de la composition ionique d’une boue soniquée à 198 100 kJ/kg MS. Le contenu en matière organique des boues, d’origine essentiellement anthropique, n’a pas été pris en compte dans les simulations, le logiciel offrant la possibilité de ne simuler que la présence de matière organique naturelle composée d’acides humiques et fulviques.

Tableau 45 - Composition ionique utilisée pour les calculs de spéciation sous Visual MINTEQ

Ions (mg/L)									
Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
87,11	0,39	0,54	58,36	39,19	74,99	4,51	31,88	6,68	30,05

Les spéciations du cadmium et du cuivre ont été calculées pour un pH variant de 3 à 10 en simulant l’ajout de 40 mg/L de Cd ou Cu sous forme de chlorures (CdCl<sub>2</sub> et CuCl<sub>2</sub>). Les résultats obtenus sont présentés Figure 74 et Figure 75.

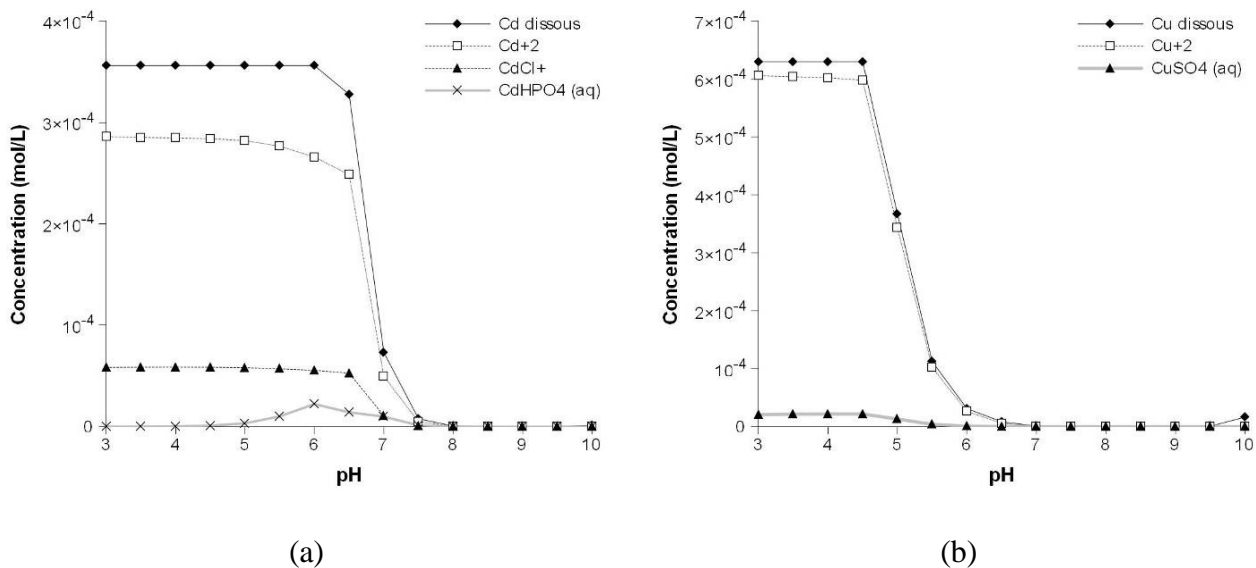


Figure 74 - Spéciation en phase soluble du cadmium (a) et du cuivre (b) simulées via Visual MINTEQ

<sup>10</sup> Téléchargeable sur <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>

On observe Figure 74 que les deux espèces métalliques étudiées ont une solubilité très faible pour des pH supérieurs à 7 et 5 pour le cadmium et le cuivre respectivement : au-delà de ces pH, la concentration en métal total dissous chute brutalement, indiquant un phénomène de précipitation. Aux pH inférieurs, la spéciation est dominée dans les deux cas par l'ion libre. L'occurrence de la précipitation dans ces simulations met en évidence l'importance potentielle de ce mécanisme dans la rétention des éléments métalliques par les boues de stations d'épuration où le pH est souvent proche de la neutralité. Cependant, cette conclusion est à nuancer dans la mesure où les phénomènes complexes existant dans les boues activées (adsorption sur les floes, complexation etc.) ne sont pas tous représentés dans ces simulations : la matière organique dissoute et/ou colloïdale, susceptible de complexer les métaux et d'augmenter leur solubilité apparente, n'a notamment pas été prise en compte.

La Figure 75 présente les formes précipitées des deux métaux étudiés. Elle met en évidence le rôle important des ions phosphate dans la précipitation du cadmium aux pH compris entre 6 et 7 et du cuivre à pH compris entre 4,5 et 7. En effet, les composés formés par la précipitation du cadmium et du cuivre avec les phosphates présentent des solubilités très faibles : par exemple, le pKs pour le cadmium est de 32,6 contre seulement 26 pour le phosphate de calcium (Tonneau, 2000). Pour des pH plus élevés, les précipitations sous formes de carbonates ou d'oxydes dominent respectivement pour le cadmium et le cuivre.

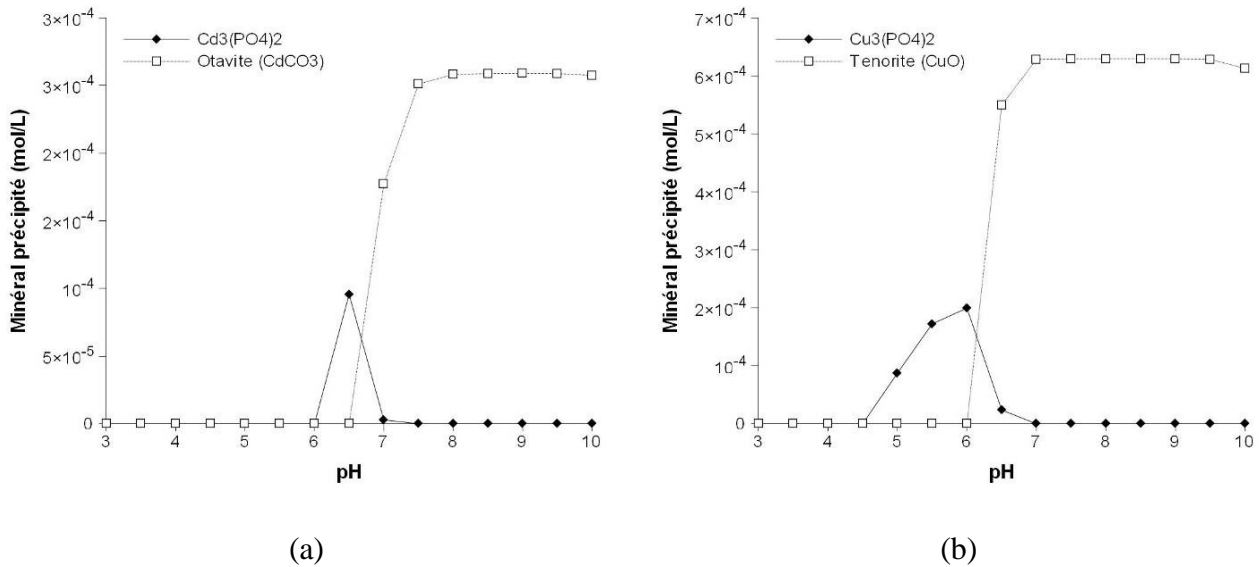


Figure 75 - Quantités de minéraux précipités en fonction du pH lors des simulations de spéciations pour le cadmium (a) et le cuivre (b)

### III.2. Quantité et répartition des éléments métalliques présents dans les boues suite aux traitements

L'influence des traitements de désintégration sur la répartition soluble / particulaire des éléments métalliques présents dans les boues a été étudiée. Au cours des trois traitements, les quantités totales (soluble + particulaire) de cuivre et de cadmium ne varient pas (cuivre :  $5 \pm 0,2$  mg/L, cadmium : < LD). En revanche, des variations des concentrations sont observées dans la fraction soluble.

### III.2.1. Sonication

La mesure de la concentration en cuivre soluble après la sonication (Tableau 46) montre que le cuivre est relargué de manière importante dans la fraction soluble (+ 659% à 189 700 kJ/kg MS) lorsque l'énergie spécifique augmente. Aucune conclusion concernant le cadmium ne peut être établie car les concentrations sont toujours restées inférieures au seuil de détection.

**Tableau 46 – Concentrations en cuivre et en cadmium dans la fraction soluble (0,45 µm) des boues soniquées**

Energie spécifique (kJ/kg MS)	Cuivre soluble (µg/L)	Cadmium soluble (µg/L)
0	17	< LD
28 700	35	< LD
57 500	43	< LD
114 900	56	< LD
189 700	112	< LD

Ces résultats sont en accord avec ceux de Kim *et al.* (2004) qui ont obtenu une réduction de la quantité de Cu, As, Se, Pb, Zn et Zn dans le gâteau de filtration de boues soniquées : les métaux lourds liés aux floes sont solubilisés avec les composés de la boue et sont par conséquent relargués via le filtrat. De plus, la technique des ultrasons a été utilisée pour accélérer le relargage d'espèces métalliques durant la réalisation de procédures d'extractions séquentielles sur des échantillons de boues (Pérez-Cid *et al.*, 1998 ; Pérez-Cid *et al.*, 1999).

### III.2.2. Traitement thermique

Durant le traitement thermique, le cuivre est relargué dans la fraction soluble de manière importante. Cependant ce relargage n'est pas proportionnel à la température de traitement : la concentration en cuivre soluble augmente d'abord de 0 à 130 µg/L lorsque la température passe de 20 à 75°C. Pour les températures supérieures à 75°C, la concentration diminue ensuite jusqu'à 50 µg/L à 120°C. On peut supposer que, de manière similaire à ce qui est observé avec les ultrasons, le cuivre est dans un premier temps solubilisé de manière concomitante à la matière organique. Au-delà de 95°C, la moindre solubilisation observée pourrait être due à une précipitation du cuivre aux plus fortes températures qui viendrait contrebalancer la solubilisation. Par contre, le cadmium n'a pu être détecté dans la phase soluble.

**Tableau 47 - Concentrations en cuivre et en cadmium dans la fraction soluble (0,45 µm) des boues traitées thermiquement**

Température (°C)	Cuivre soluble (µg/L)	Cadmium soluble (µg/L)
20	0	< LD
45	50	< LD
75	130	< LD
95	110	< LD
105	60	< LD
120	50	< LD

### III.2.3. Ozonation

Lors de l'ozonation, la solubilisation du cuivre suit deux phases : durant la première, jusqu'à une dose de 7,5 mg O<sub>3</sub>/g MS, la concentration en cuivre soluble augmente de manière importante (+530%) puis diminue ensuite pour les plus fortes doses : on suppose, qu'à l'instar du traitement thermique, la solubilisation avec la matière organique est contrebalancée par des phénomènes de précipitation. Concernant le cadmium, aucune concentration significative n'a pu être détectée.

**Tableau 48 - Concentrations en cuivre et en cadmium dans la fraction soluble (0,45 µm) des boues ozonées**

Dose (mg O <sub>3</sub> /g MS)	Cuivre soluble (µg/L)	Cadmium soluble (µg/L)
0	120	< LD
3,5	220	< LD
7,5	640	< LD
11,2	240	< LD
15	270	< LD

### III.3. Caractérisation de la biosorption du cuivre et du cadmium par les boues traitées

La caractérisation physico-chimique des boues traitées par les trois traitements (cf. Partie 3 -II. ) a clairement mis en évidence d'importantes modifications de la fraction particulaire et de la fraction soluble / colloïdale liées aux effets des ultrasons, de la température et de l'ozone. Ces modifications sont à même de modifier les caractéristiques de rétention des éléments métalliques par les boues comme le soulignent les résultats obtenus dans la section précédente.

La rétention du cuivre et du cadmium par les boues traitées a été étudiée à l'équilibre. D'une part, les isothermes de rétention ont été établies et modélisées à un pH régulé à 7. D'autre part, l'évolution des mécanismes d'échange d'ions ainsi que les interactions en phase aqueuse ont été suivies afin de comprendre les évolutions observées. Ces phénomènes ont été mis en parallèle avec, les évolutions des caractéristiques physico-chimiques des boues étudiées.

#### III.3.1. Rappel méthodologique

Pour chaque échantillon de boue traitée ou non, les biosorptions du cuivre et du cadmium ont été étudiées séparément par l'analyse des données recueillies lors de tests en réacteurs fermés (cf. Partie 2 -II.2.2.1 p. 82) pour des ajouts de métal allant de 0 à 200 mg/L. Les profils de rétention de chaque métal ont été déterminés à pH fixé et régulé à 7 au cours de la biosorption à l'aide du tampon HEPES. Le temps d'équilibre fixé par une étude cinétique préalable est fixé à 3h.

La filtration 0,45 µm employée lors de ces tests de biosorption ne fait pas la distinction dans la fraction particulaire entre les particules décantables ou colloïdales. Les pourcentages d'élimination obtenus lors des tests en réacteurs fermés peuvent donc être supérieurs à ceux observés in situ (Brown et Lester, 1982b). On constate par ailleurs que dans les ouvrages industriels de traitement des eaux, les métaux liés à des particules non décantables seront relargués avec l'effluent et par conséquent non éliminés de la phase aqueuse.

### III.3.2. Modélisation des isothermes

Les trois traitements étudiés (sonication, thermique, ozonation) génèrent le relargage plus ou moins important de composés organiques (protéines, substances de type humique, polysaccharides...) et inorganiques (sulfates, nitrates...) des boues présentant potentiellement une affinité importante vis-à-vis des éléments métalliques étudiés (cf. Partie 3 -II.1 p. 118).

Lors de la formation de complexes stables entre le composé à adsorber et un ligand présents en solution limitant le processus de sorption (Hinz, 2001), des isothermes appartenant à la classe « S » de la classification mise au point par Giles *et al.* (1974) sont observables : à faible concentration, la sorption est limitée par la présence du ligand. Une fois le ligand saturé, la sorption se déroule normalement et le point d'inflexion de la courbe illustre la concentration pour laquelle la sorption dépasse la complexation (Limousin *et al.*, 2007). La détermination des isothermes de sorption du cuivre et du cadmium par les boues traitées devrait aboutir à ce type d'isotherme

#### III.3.2.1. Modélisation de la sorption : proposition d'un modèle dérivé de celui de Freundlich

Dans la littérature, des modèles d'adsorption sont proposés pour la description des isothermes de type S :

- le modèle de Langmuir sigmoïdal (équation 26) cité dans Limousin *et al.*, 2007
- le modèle GAB (Guggenheim – Anderson – de Boer, équation 27) cité par Labuza *et al.* (1985), utilisé pour décrire l'adsorption de l'eau sur des produits alimentaires, qui présente également une allure sigmoïdale (sans plateau).

$$Q = \frac{Q_{\max} LC}{1 + LC + \frac{S}{C}} \quad \text{Équation 26}$$

$$Q = \frac{K_1 K_2 K_3 C}{(1 - K_3 C)(1 - K_3 C + K_2 K_3 C)} \quad \text{Équation 27}$$

Si ces deux modèles peuvent permettre d'ajuster mathématiquement les données expérimentales, les constantes déterminées par ces modèles ne présentent pas forcément de significations physique et/ou chimique dans le cas de l'étude des interactions boues / métaux dans les boues. En effet, par exemple, le modèle de GAB a été développé pour décrire des phénomènes liés aux propriétés de l'eau. Le modèle de Langmuir sigmoïdal, quant à lui, est utilisé pour décrire des isothermes présentant un plateau, ce qui n'est pas le cas des courbes concernant le cuivre présentées dans cette étude.

Afin de tenir compte des différents phénomènes d'interactions avec la phase particulaire et la phase dissoute/colloïdale, un modèle déterministe fondé sur les conditions expérimentales utilisées dans cette étude est développé à partir des hypothèses suivantes:

- pH constant à 7 lors de toutes les mesures, (pas de prise en compte de l'effet du pH dans le modèle),

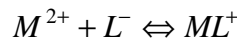
- les différents ligands présents en phase aqueuse ayant une affinité pour le métal considéré seront intégrés dans une constante de formation moyenne représentant l’affinité globale de la matière organique et minérale contenue dans la phase aqueuse vis-à-vis du métal considéré,
- on suppose que les complexes formés en phase aqueuse sont de type monodenté,
- les interactions du métal avec la surface des floes (adsorption, complexation et précipitation de surface) ainsi que la précipitation du métal (qui est importante car les études ont été menées à pH 7) seront représentées par une équation de type Freundlich.

Lors des expérimentations, la concentration en phase aqueuse à l’équilibre (t = 3h) est déterminée par filtration à 0,45µm. Cette fraction comprend donc le métal sous sa forme libre et sous toutes les formes complexées (équation 28):

$$[M_{aq}] = [M^{2+}] + [ML^+] \quad \text{Équation 28}$$

Avec :  $[M_{aq}]$  = concentration totale en métal dans la phase aqueuse (mol/L) ;  $[M^{2+}]$  = concentration en métal libre en solution (mol/L) ;  $[ML^+]$  = concentration en métal complexé en solution ou sous forme colloïdale (mol/L).

La complexation en phase aqueuse (soluble + colloïdale) est représentée par la réaction :



dont l’équilibre est décrit par la constante de formation globale (équation 29):

$$K = \frac{[ML^+]}{[M^{2+}][L^-]} \quad \text{Équation 29}$$

La biosorption/précipitation en phase particulaire est représentée par une équation de type Freundlich (équation 30) :

$$[M_s] = F[M^{2+}]^n \quad \text{Équation 30}$$

avec :  $[M_s]$  = concentration en métal sorbé (mol/g) ; F = constante de type Freundlich (L/g) ; n = facteur de lissage (sans unité)

En remplaçant  $[ML^+]$  dans l’équation 29 en utilisant l’équation 28, on obtient :

$$K = \frac{[M_{aq}] - [M^{2+}]}{[M^{2+}][L^-]}$$

qui donne après réarrangements :

$$[M^{2+}] = \frac{[M_{aq}]}{K_1[L^-] + 1}$$

Dans la mesure où la matière solubilisée lors des traitements de désintégration est essentiellement de nature organique, la quantité de ligands solubles/colloïdaux sera représentée par la concentration en carbone organique dissous (COD) d’où l’équation 31 :

$$[M^{2+}] = \frac{[M_{aq}]}{K * COD + 1} \quad \text{Équation 31}$$

Finalement, en remplaçant  $[M^{2+}]$  dans l'équation 30 par son expression fournie par l'équation 31, l'équation 32 décrivant notre modèle est obtenue :

$$[M_s] = F \frac{[M_{aq}]^n}{K * COD + 1} \quad \text{Équation 32}$$

avec :

- $[M_s]$  = concentration en métal sorbé (mol/g)
- $[M_{aq}]$  = concentration totale en métal dans la phase aqueuse (mol/L)
- K = constante d'affinité globale du métal avec la matière organique dissoute/colloïdale (L/mg COD)
- COD : concentration en carbone organique dissous (0,45  $\mu$ m) de l'échantillon (mg C/L)
- F = constante de type Freundlich (L/g)
- n = facteur de lissage (sans unité)

Ce modèle constitue ainsi une modification du modèle de type Freundlich : avec  $K = 0$  (c'est à dire sans prise en compte des ligands en phase aqueuse), l'équation correspond à un modèle type Freundlich classique.

Les trois modèles ont été comparés par la simulation des données expérimentales recueillies lors de l'étude de la rétention du cuivre sur les boues traitées à 45°C (cf. Partie 3 -III.3.4.2 p. 171). La Figure 76 présente la courbe expérimentale obtenue ainsi que les courbes calculées par les trois modèles. La Figure 77 présente les corrélations obtenues pour les trois modèles testés entre points expérimentaux et simulés.

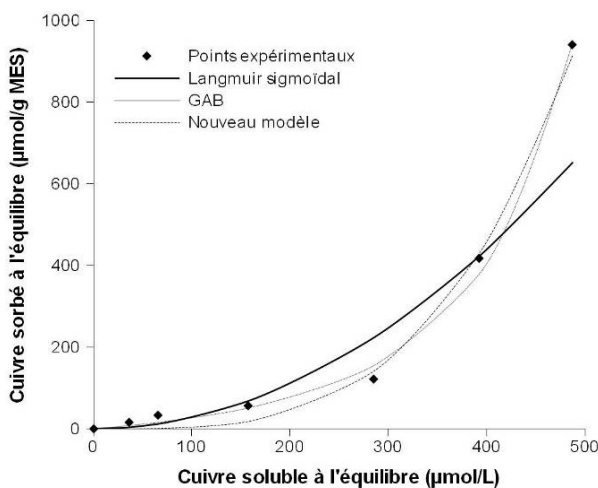


Figure 76 - Comparaison des courbes expérimentales de rétention et prédites par les modèles type "Langmuir sigmoïdal", "GAB" et le nouveau modèle développé dans cette étude.

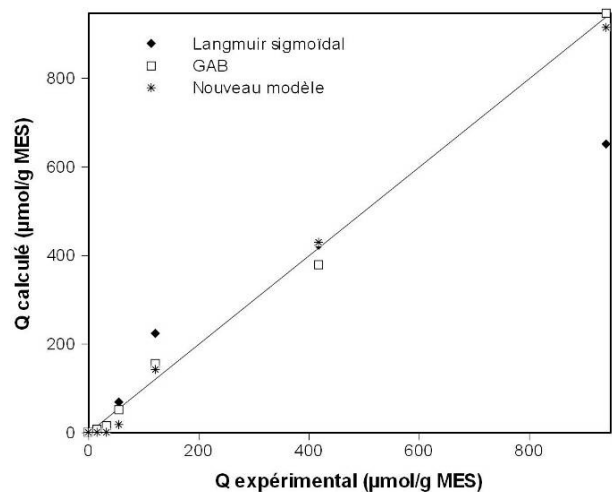


Figure 77 - Corrélations entre les paramètres expérimentaux et calculés pour les trois modèles

Le Tableau 49 présente les paramètres déterminés via les trois modèles :



Tableau 49 - Paramètres des isothermes déterminés par l'algorithme de régression non linéaire

Modèles	Paramètres	R <sup>2</sup>	HYBRID
Type « Langmuir sigmoïdal »	$Q_{max}$	4,24.10 <sup>9</sup>	0,8694
	$L$	4,51.10 <sup>-4</sup>	
	$S$	6,97.10 <sup>8</sup>	
Type « GAB »	$K1$	-2726	0,9958
	$K2$	-0,053	
	$K3$	1,36.10 <sup>-3</sup>	
Nouveau modèle	$F$	51,98	0,9947
	$K$	2,63	
	$n$	3,49	

Le modèle de type « Langmuir sigmoïdal » ne permet pas un ajustement correct des valeurs, notamment aux fortes concentrations. De plus, ce modèle comprend dans ses paramètres une capacité maximale d'adsorption ( $Q_{max}$ ) qui n'est pas observable dans nos expérimentations (pas de plateau dans les courbes), ce qui induit l'obtention de paramètres irréalistes. Le modèle de type « GAB » permet le meilleur ajustement vis-à-vis des données expérimentales (Tableau 49). Cependant, les constantes déterminées sont purement empiriques et ne présentent pas de signification physique (valeurs négatives de  $K1$  et  $K2$ ). De plus, une extrapolation de ce modèle aux fortes concentrations est totalement incohérente (Figure 78).

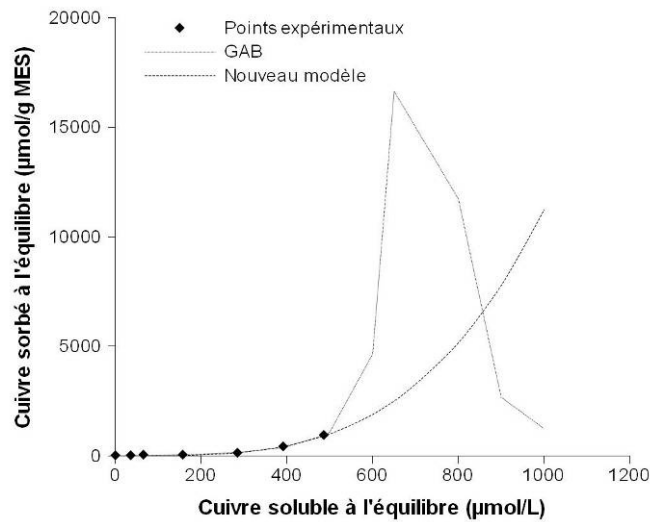


Figure 78- Extrapolation du modèle de type GAB vers les plus fortes concentrations

En revanche, le nouveau modèle fournit une bonne corrélation entre les points expérimentaux et calculés (Figure 77 Tableau 49). Son extrapolation conduit à une augmentation continue et infinie (absence de plateau, comme pour une équation de Freundlich) de la quantité de métal sorbé (Figure 78). Ce comportement est cohérent dans la mesure où, à pH 7, une fois les ligands solubles/colloïdaux saturés, il est fort probable que le phénomène de précipitation du cuivre soit majoritaire (cf. Partie 3 -III.1 p. 153). Ses limites de validité sont la simulation de la sorption à très faibles concentrations.

L'utilisation du modèle de Freundlich modifié développé est ainsi validée :

- Il permet un bon ajustement entre valeurs expérimentales et déterminées ( $R^2 > 0,98$ )
- L'utilisation du modèle de Langmuir sigmoïdal n'est pas envisageable, compte tenu de l'absence de plateau des isothermes de rétention du cuivre
- L'approche déterministe liée à ce modèle permet la détermination de constantes ayant une signification physique et ainsi de fournir des informations sur la réactivité des différents compartiments de la boue activée vis-à-vis des métaux étudiés

#### III.3.2.2. Modèles descriptifs des interactions boues / métaux

Plusieurs possibilités de modélisation sont possibles selon que l'on veuille représenter les isothermes de rétention du cuivre ou du cadmium :

- Les isothermes de rétention du cuivre obtenues dans cette étude sont toujours de type S selon la classification de Giles *et al.* (1974) (Figure 79). Par conséquent, elles ont été modélisées suivant l'équation précédemment décrite.
- En revanche, les courbes obtenues lors de l'étude de la rétention du cadmium sont toutes de forme convexe, de type L selon la classification de Giles *et al.* (1974) (Figure 79) et un plateau semble être obtenu aux plus fortes concentrations en métal, notamment en ce qui concerne les boues ayant subi les plus faibles intensités de traitement. La détermination des paramètres de l'équation précédemment développée fait toujours apparaître une constante  $K$  (relative à l'affinité du métal avec la fraction soluble/colloïdale) toujours nulle, ce qui implique une équation de type Freundlich classique. Les courbes de rétention du cadmium seront donc décrites selon une équation de type Freundlich ( $R^2$  compris entre 0,9805 et 0,9980). A des fins de comparaison, le modèle classique de type Langmuir est également utilisé ( $R^2$  compris entre 0,9767 et 0,9991).

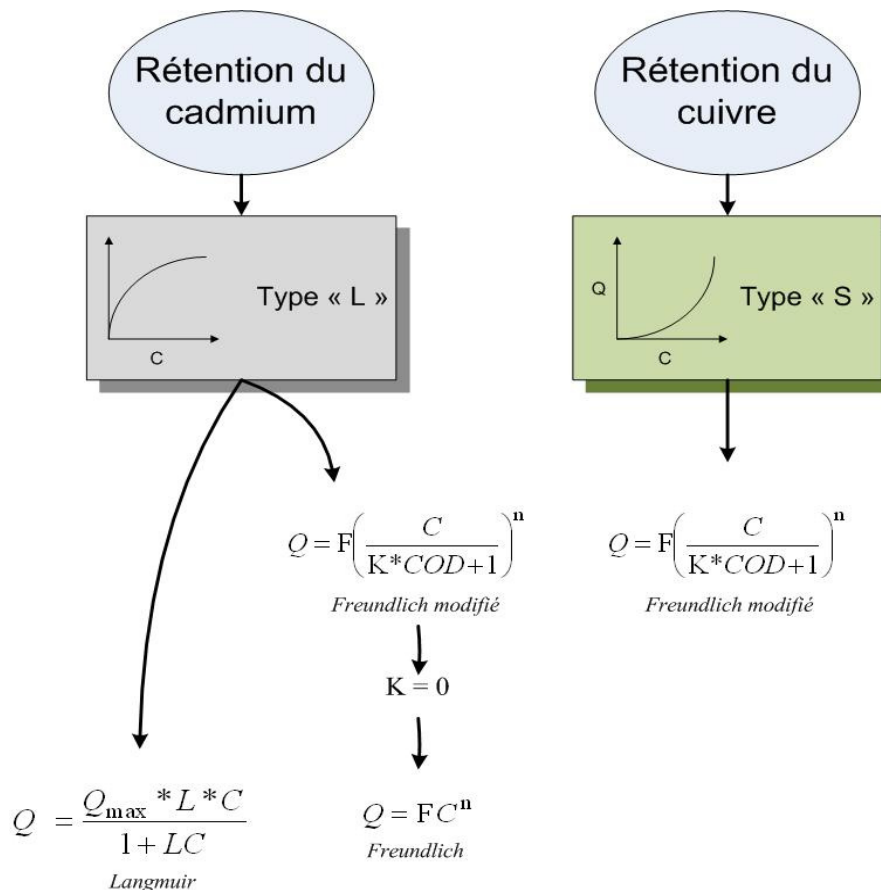


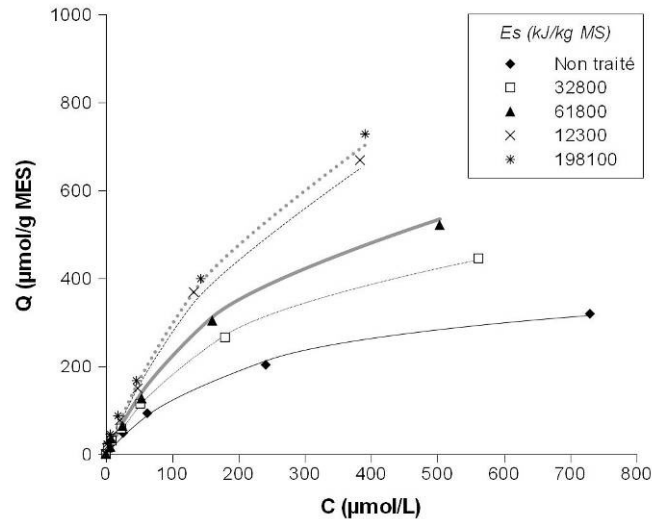
Figure 79 - Equations utilisées pour modéliser la rétention du cadmium et du cuivre sur les boues traitées

### III.3.3. Etude de la sonication

La caractérisation physico-chimique des boues soniquées (cf. Partie 3 -II. ) a montré que la sonication engendrait une meilleure disponibilité des sites à caractère électronégatifs à la surface des floes, d'une part à cause de la réduction de taille des particules (surface spécifique accrue) et d'autre part suite aux évolutions de la nature de ces groupements. Parallèlement, de nombreux composés organiques et minéraux sont relargués dans la fraction soluble et sont susceptibles de se complexer et/ou précipiter avec les cations métalliques. Ainsi, la capacité des boues à retenir les éléments métalliques est susceptible d'augmenter suite à la sonication tandis que l'affinité relative des cations métalliques vis-à-vis des composés présents en phase soluble est sans doute modifiée suite aux évolutions de composition de celle-ci.

#### III.3.3.1. Rétention du cadmium

La rétention du cadmium augmente avec l'énergie spécifique appliquée quelle que soit la concentration en métal ajoutée (Figure 80). L'analyse de la variance (ANOVA) met ainsi en évidence une influence significative de l'énergie spécifique sur les profils de rétention ( $p = 0,02$ ). Par exemple, pour une concentration de cadmium ajoutée de 200 mg/L, 57% du Cd est retenu par les floes de la boue non traitée contre 77% par les floes de la boue traitée à 198 100 kJ/kg MS.



**Figure 80 – Courbes de rétention du cadmium sur les boues soniquées (pH 7).** Les points représentent les données expérimentales tandis que les traits pleins correspondent aux valeurs calculées par un modèle de type Langmuir. La capacité de rétention des boues s'accroît avec l'énergie spécifique.

### III.3.3.1.1. Modélisation des isothermes

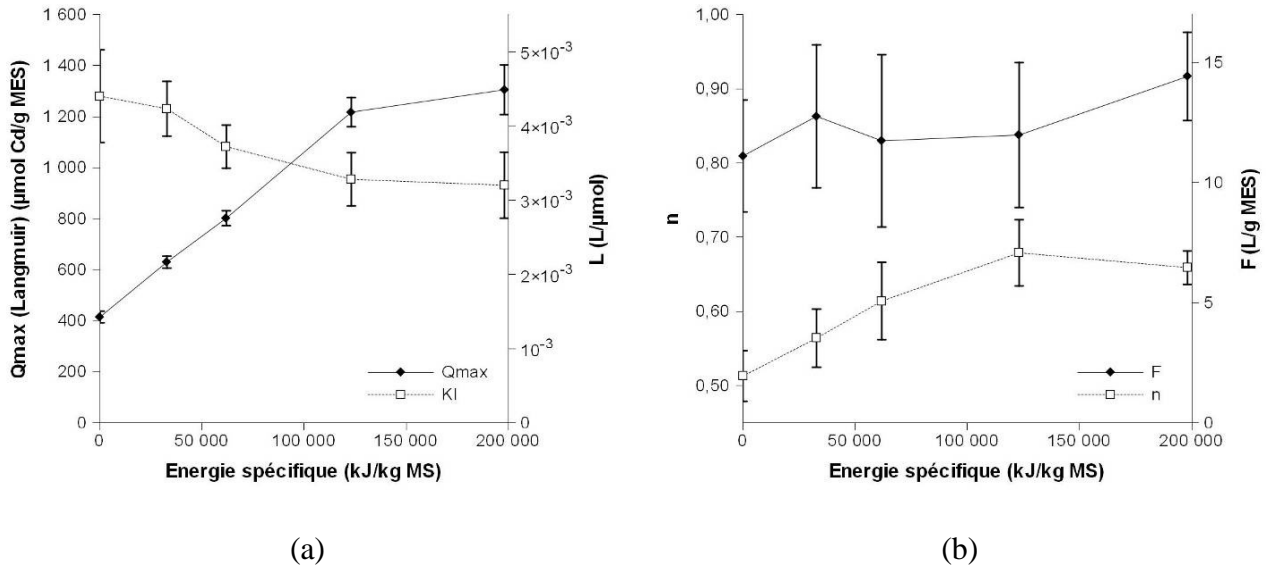
L'exploitation des modèles de type Langmuir (Figure 81a) et Freundlich (Figure 81b) souligne l'augmentation de la capacité de biosorption du cadmium avec l'énergie spécifique mais pas de variations significatives de l'affinité du cadmium vis-à-vis des boues.

- Langmuir

La capacité maximale de sorption  $Q_{max}$  selon Langmuir augmente fortement de  $415 \pm 23$  à  $1217 \pm 57$   $\mu\text{mol Cd/ g MES}$  lorsque l'énergie spécifique passe de 0 à 123 100 kJ/kg MS. Pour une énergie spécifique supérieure (198 100 kJ/kg MS),  $Q_{max}$  demeure relativement constant à  $1305 \pm 97$   $\mu\text{mol Cd/ g MES}$ . Dans le même temps, la constante d'affinité selon Langmuir  $K_L$  diminue très légèrement de  $4,4 \cdot 10^{-3} \pm 0,62 \cdot 10^{-3}$   $\text{L}/\mu\text{mol}$  à  $3,2 \cdot 10^{-3} \pm 0,44 \cdot 10^{-3}$   $\text{L}/\mu\text{mol}$ . Ces valeurs suggèrent à la fois une augmentation de la capacité de rétention du cadmium et, compte tenu de l'erreur sur la détermination du paramètre, aucune variation significative de l'affinité relative des ions cadmium (II) vis-à-vis des floes suite au traitement par ultrasons.

- Modèle de type Freundlich

La constante  $n$  suit la même tendance que la capacité maximale de sorption selon Langmuir : elle augmente de  $0,513 \pm 0,034$  à  $0,679 \pm 0,045$  lorsque l'énergie spécifique passe de 0 à 123 100 kJ/kg MS puis demeure relativement constante à  $0,659 \pm 0,022$  pour une énergie spécifique de 198 100 kJ/kg MS. Dans le même temps, aucune évolution significative de la constante d'affinité  $F$  n'est mise en évidence.



**Figure 81 - Paramètres des équations de type Langmuir (a) et Freundlich (b) appliqués à la sorption (pH réglé à 7) du cadmium sur les boues soniquées. La capacité maximale d'adsorption  $Q_{max}$  augmente avec l'énergie spécifique fournie tandis qu'une légère diminution de la constante d'affinité  $K_L$  est mise en évidence.**

### III.3.3.1.2. Discussion

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer l'augmentation observée de la capacité de rétention du cadmium par les boues soniquées :

- une augmentation de la disponibilité des sites de fixation des ions Cd(II) suite à l'augmentation du nombre de petites particules (accroissement de la surface spécifique), comme cela a déjà été constaté par Laurent *et al.* (2009c).
- les résultats de la Partie 3 -II.4.3.2.2.1 (p. 143) ont également montré que le nombre de sites à caractère acide (carboxyles) - donc sous forme dissociée à pH 7 – deviennent prédominant sur les floes avec l'augmentation de l'énergie spécifique, ce qui peut expliquer l'accroissement du nombre de sites de fixation du cadmium ( $Q_{max}$ )
- la sonication génère le relargage très important d'ions phosphate en solution (cf. Partie 3 -II.1.1 p. 118). Or, ces composés sont susceptibles de précipiter le cadmium (sous la forme  $Cd_3(PO_4)_2$ ) et donc également d'augmenter la rétention du cadmium sur la phase particulaire (c'est à dire les boues). En effet, parmi toutes les espèces ioniques dosées, les phosphates sont les seuls dont la teneur est corrélée avec les paramètres de rétention du cadmium : on observe une relation linéaire significative entre la concentration initiale en  $PO_4^{3-}$  des échantillons de boues et les paramètres  $Q_{max}$  et  $n$  (Figure 82) ce qui explique que la capacité de biosorption augmente alors que l'affinité diminue.

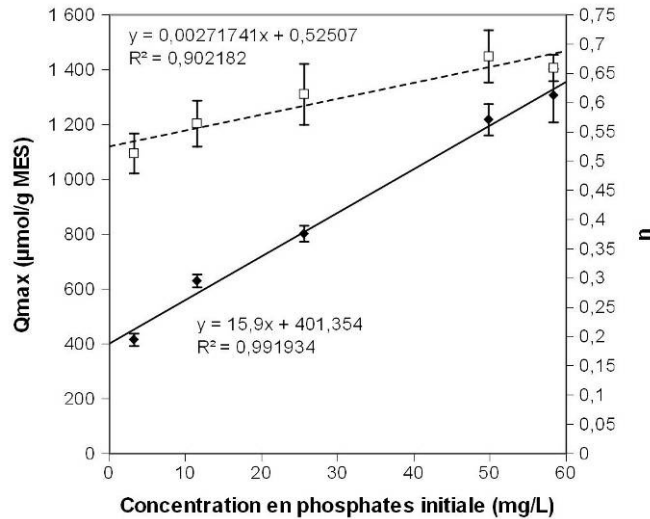


Figure 82 - Corrélation entre la concentration en ions phosphate en solution et les paramètres  $Q_{max}$  et  $n$ . Les capacités maximales de rétention sont proportionnelles au contenu en ions phosphate.

### III.3.3.2. Rétention du cuivre

#### III.3.3.2.1. Description des isothermes

Les courbes obtenues lors des tests de rétention du cuivre sur les boues soniquées (Figure 83) sont toutes de forme concave (isothermes de type S selon la classification de Giles *et al.*, 1974). Cette forme d'isothermes peut être la conséquence de deux phénomènes (Hinz, 2001) :

- D'une part, l'attraction entre solutés à la surface peut causer un phénomène d'adsorption coopérative (Giles *et al.*, 1974) : la sorption devient plus importante dès qu'une faible quantité de soluté est présente en surface de l'adsorbant,
- D'autre part, la sorption peut être limitée par la compétition d'une autre réaction en solution, comme la complexation avec un ligand (Hinz, 2001),

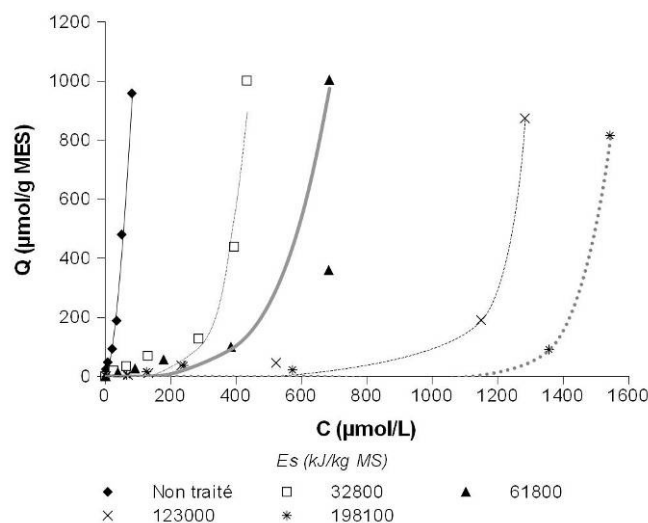


Figure 83 - Courbes de rétention du cuivre sur les boues soniquées (pH 7). Les points représentent les données expérimentales tandis que les traits pleins correspondent aux valeurs calculées par le modèle spécifique développé dans cette étude.

La deuxième hypothèse semble vérifiée ici dans la mesure où l'adsorption coopérative est souvent le fait de composés organiques apolaires ou de tensioactifs (Limousin *et al.*, 2007). De plus, plusieurs études (Katsoyiannis et Samara, 2007 ; Wang *et al.*, 1999 ; Wang *et al.*, 2003) ont démontré que la matière organique dissoute a une forte influence sur la rétention des éléments métalliques par les boues activées. Dans la mesure où aucun plateau n'est observé sur les courbes présentées sur la Figure 83, l'utilisation du modèle de Freundlich modifié développé dans la Partie 3 -III.3.2.1 (p. 157) pour décrire ces isothermes est justifiée. Les coefficients de détermination  $R^2$  sont compris entre 0,9664 et 0,9962.

Sur la Figure 83, il apparaît que la rétention du cuivre est de plus en plus limitée par les interactions de ce dernier avec la phase soluble à mesure que l'énergie spécifique augmente : le point d'inflexion des courbes correspond à une concentration en cuivre soluble de plus en plus importante. Ces différences significatives sont confirmées par l'analyse de la variance (ANOVA) avec une valeur  $p$  égale à 0,0066. Une fois le point d'inflexion dépassé, la rétention devient très importante (supérieure à 800  $\mu\text{mol/g}$  MES dans tous les cas pour la plus forte concentration en cuivre ajoutée).

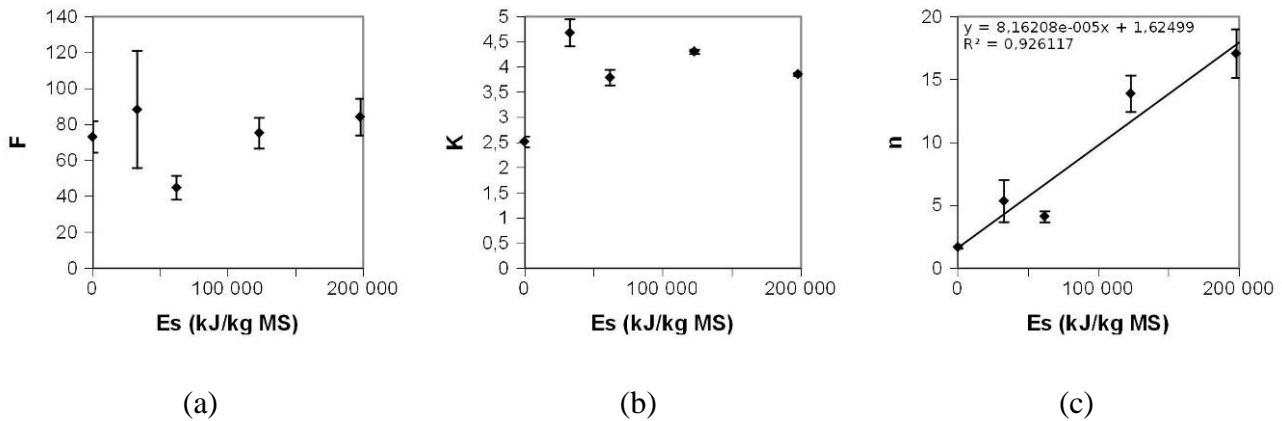
#### III.3.3.2.2. Modélisation des isothermes et discussion

L'affinité du cuivre envers la fraction particulaire ne paraît pas modifiée tandis que la capacité de rétention augmente fortement. Mais, dans le même temps, les concentrations croissantes de matière organique dissoute présentant une forte affinité pour le cuivre limitent le passage de celui-ci sous forme particulaire.

L'exploitation du modèle de Freundlich modifié (Figure 84) fait clairement apparaître les évolutions des interactions entre les ions Cu(II) d'une part et les composés soluble et les floccs d'autre part. Les concentrations en COD dosées lors des expérimentations et utilisées pour le calcul sont présentées dans le Tableau 50.

**Tableau 50 - Concentration en COD dans les boues soniquées**

Energie spécifique (kJ/kg MS)	COD (mg C/L)
0 (Non traité)	7
32 800	67
61 800	85
123 100	250,2
198 100	350,8



**Figure 84 - Paramètres de l'équation de Freundlich modifiée appliqués à la sorption (pH réglé à 7) du cuivre sur les boues soniquées : (a)  $F$ , (b)  $K$ , (c)  $n$ .**

L'analyse des évolutions en fonction de l'énergie spécifique de la constante  $F$  liée à l'affinité des ions  $\text{Cu(II)}$  vis-à-vis de la fraction particulaire (Figure 84a) ne fait pas apparaître de tendance significative, ce qui laisse supposer que les évolutions de la composition et de l'état de surface des floes au cours de la sonication n'a que peu d'influence sur la rétention du cuivre.

En revanche, la constante  $K$  liée à l'affinité avec la matière organique contenue dans la fraction soluble / colloïdale (Figure 84b) varie au cours de la sonication : elle passe de  $2,51 \pm 0,11$  à  $4,68 \pm 0,27$  L/mg COD lorsque l'énergie spécifique passe de 0 à 32 800 kJ/kg MS. Cette augmentation traduit essentiellement la différence de composition de la matière soluble présente initialement dans l'échantillon non traité et la matière solubilisée par l'action des ultrasons : les ions  $\text{Cu(II)}$  présentent une affinité plus importante pour cette dernière. Pour des énergies spécifiques supérieures, la constante  $K$  ne varie plus de manière importante et reste comprise entre  $3,79 \pm 0,16$  et  $4,30 \pm 0,04$  L/mg COD. Ainsi, la limitation de plus en plus importante de la rétention du cuivre par les boues soniquées observée sur la Figure 83 est essentiellement le fait de la quantité croissante de matière organique relarguée (Tableau 50) dans la mesure où la nature des sites de fixation sur la matière soluble évolue peu avec la sonication (cf. Partie 3 -II.4.3.2.2.2 p. 144).

Le facteur  $n$  lié à la capacité de rétention (Figure 84c) du cuivre par la phase particulaire augmente de manière linéaire avec l'énergie spécifique appliquée. En d'autres termes, une fois la capacité de complexation en solution dépassée, les boues soniquées présentent une plus grande capacité à retenir le cuivre dans la fraction particulaire. De manière similaire à la rétention du cadmium (cf. § III.3.3.1 p. 162), deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce comportement : d'une part, la surface spécifique accrue des fines particules formées lors de la désintégration ultrasonique et d'autre part, une précipitation accrue due aux concentrations plus élevées en ions  $\text{PO}_4^{3-}$ . Cette dernière hypothèse paraît vérifiée par la corrélation linéaire significative entre les deux paramètres (Figure 85).



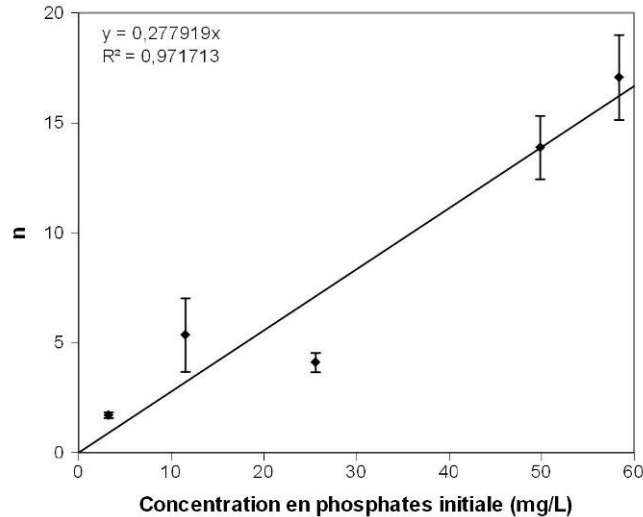


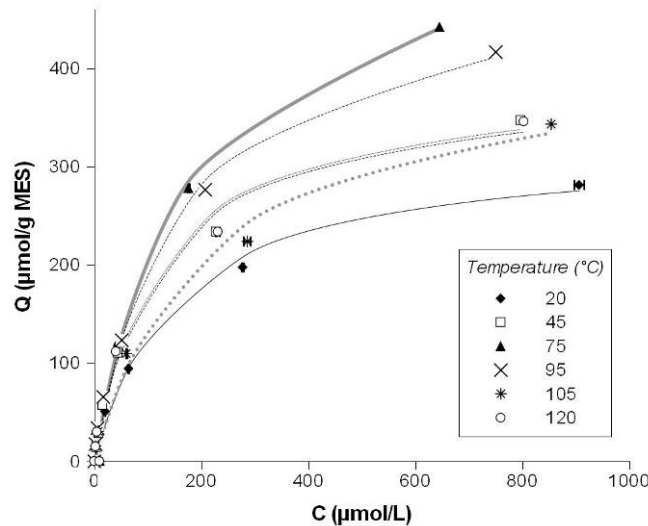
Figure 85 - Relation entre le facteur  $n$  de biosorption du cuivre et la concentration initiale en ion phosphate dans les boues soniquées

#### III.3.4. Etude du traitement thermique

La caractérisation physico-chimique des boues traitées thermiquement (cf. Partie 3 -II.) a montré que le chauffage des boues engendre à la fois une meilleure disponibilité des sites à caractère électro-négatif à la surface des floes à cause de la réduction de taille des particules (surface spécifique accrue) et une diminution du nombre total de ces groupements. Les composés organiques solubilisés lors du traitement sont susceptibles de provoquer une complexation des cations métalliques dans la fraction soluble / colloïdale ainsi que les ions sulfate relargués en quantité importante au-delà de 95°C. D'autre part, le relargage de phosphates est observé jusqu'à 75°C et la concentration de ces ions diminue ensuite de 95 à 120°C. Ainsi, en fonction de la température étudiée, la capacité et l'affinité des boues à retenir les éléments métalliques seront variables.

##### III.3.4.1. Rétention du cadmium

Les isothermes de rétention du cadmium présentées sur la Figure 86 mettent en évidence des différences significatives (ANOVA :  $p = 0,02$ ) entre les boues traitées à différentes températures. La capacité de biosorption des boues paraît augmenter jusqu'à une température de traitement de 75°C puis diminuer par la suite.



**Figure 86 - Courbes de rétention du cadmium sur les boues traitées thermiquement (pH 7).** Les points représentent les données expérimentales tandis que les traits pleins correspondent aux valeurs calculées par un modèle de type Langmuir.

#### III.3.4.1.1. Modélisation des isothermes

L'utilisation des modèles de type Langmuir et Freundlich pour décrire les profils de rétention du cadmium sur les boues traitées thermiquement permet de démontrer le passage par un maximum de la capacité de biosorption pour une température de 75°C. L'affinité du cadmium vis-à-vis des boues n'est par contre pas modifiée de manière significative.

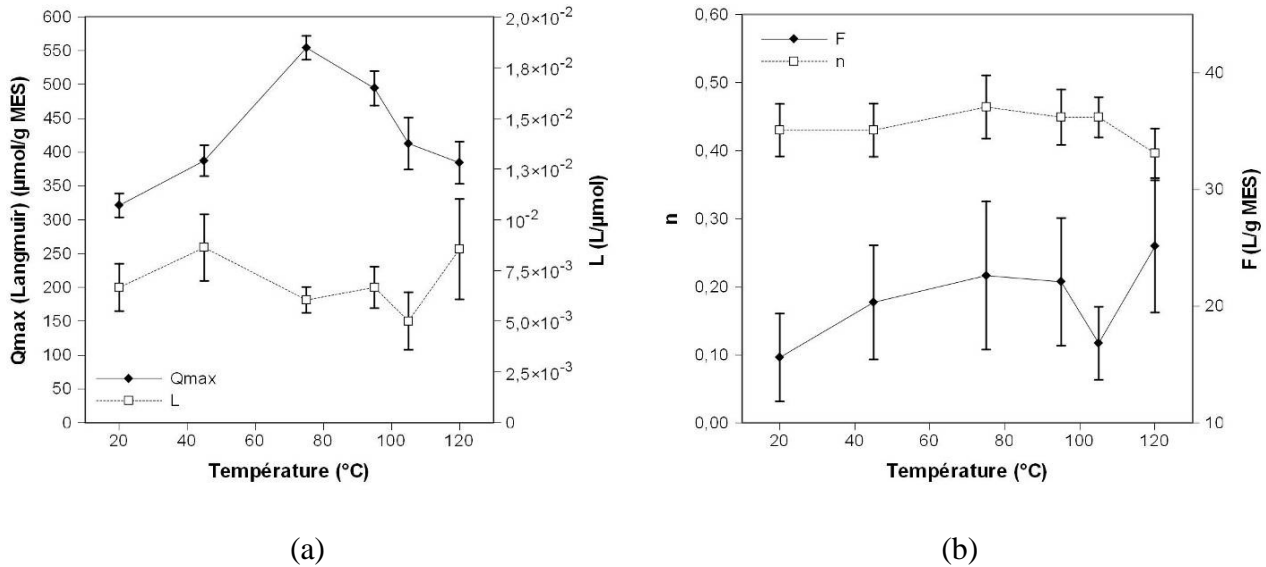
- Modèle de type Langmuir

La Figure 87a montre les évolutions des paramètres ajustables de l'équation de type Langmuir  $Q_{max}$  et  $K_L$ . Les valeurs de  $Q_{max}$  sont comprises entre 0,3 et 0,5 mmol/g MES. Cette valeur est nettement inférieure au nombre total de groupements fonctionnels déterminé par titration potentiométrique (cf. Partie 3 -II.4.3.3.1 p. 144). Cela suggère que le cadmium ne peut réagir avec tous les sites dosables sur les floes et que sa rétention est spécifique à certains sites.  $Q_{max}$  augmente quand la température augmente de 20 à 75°C (de  $321 \pm 18$  à  $554 \pm 18$  µmol/g MES) puis diminue pour des températures plus élevées ( $384 \pm 31$  µmol/g MES à 120°C).

On peut souligner que, vu l'erreur sur la détermination des paramètres, aucune évolution significative de la constante d'affinité  $K_L$  (équation type Langmuir) ne peut être mise en évidence, ce qui suggère que la nature des interactions entre les ions cadmium et les floes est peu modifiée.

- Modèle de type Freundlich

Compte tenu de l'erreur sur la détermination des paramètres  $n$  et  $F$  (Figure 87b), les évolutions de ces paramètres en fonction de la température de traitement ne mettent pas en évidence de différences significatives. La nature des interactions entre le cadmium et les boues est peu modifiée au cours du traitement thermique.

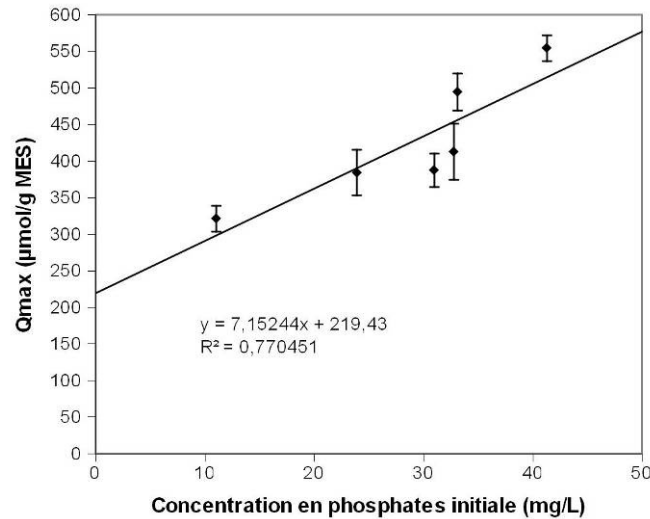


**Figure 87 - Paramètres des équations de type Langmuir (a) et Freundlich (b) appliqués à la sorption (pH réglé à 7) du cadmium sur les boues traitées thermiquement. La capacité maximale d'adsorption  $Q_{max}$  augmente avec la température jusqu'à 75°C puis diminue ensuite.**

#### III.3.4.1.2. Discussion

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer les évolutions de la capacité maximale de rétention déterminées par le modèle de type Langmuir :

- De 20 à 75°C, la déstructuration des floes (diminution de taille des particules) implique une augmentation de la surface spécifique et donc une meilleure disponibilité des sites de fixation du Cd(II) à la surface des floes. Dans le même temps, le relargage de phosphate a également pu favoriser la précipitation du cadmium.
- Pour les plus fortes températures, la diminution du nombre total de groupements à la surface des floes (solubilisation, réarrangements moléculaires) constatée lors des mesures de la capacité d'échange cationique et des titrations acido-basiques (cf. Partie 3 -II.4) peut expliquer en partie la diminution observée de  $Q_{max}$ . De plus, le relargage de ligands inorganiques ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et organiques durant le traitement peut limiter la rétention du cadmium. Il s'avère enfin que la diminution de la concentration en phosphates au-delà de 75°C peut engendrer une diminution de la précipitation du cadmium.
- Dans la mesure où les contributions relatives des groupements de différentes natures chimiques à la surface des floes (cf. Partie 3 -II.4.3.3.2.1 p. 146) n'évoluent pas de manière significative avec la température, la fonctionnalité de surface des floes ne semble pas être à l'origine des évolutions observées
- Enfin, le rôle important des phosphates dans la rétention du cadmium par les boues est clairement mis en évidence par la corrélation linéaire significative entre la concentration initiale des échantillons en ions phosphate et  $Q_{max}$  (Figure 88) :



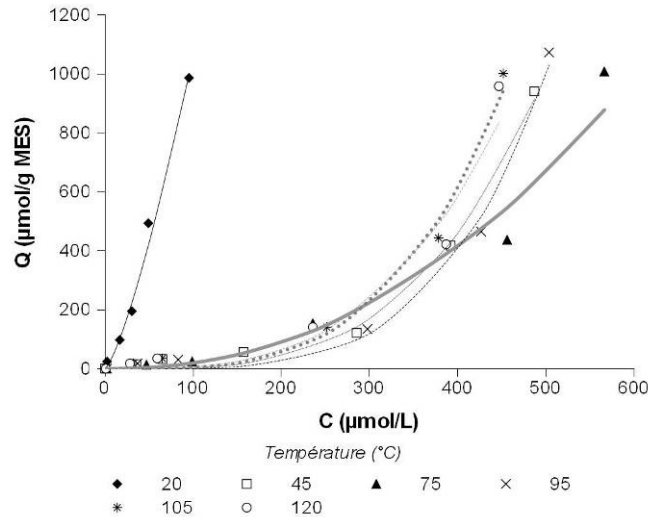
**Figure 88 - Corrélation entre la concentration en ions phosphate en solution et le paramètre  $Q_{\max}$ .** La capacité maximale de rétention est proportionnelle au contenu en ions phosphate.

### III.3.4.2. Rétention du cuivre

#### III.3.4.2.1. Description des isothermes

L'observation des courbes de rétention obtenues (Figure 89) ainsi que l'analyse de la variance (ANOVA) mettent en évidence l'impact du traitement thermique sur le comportement du cuivre. Deux groupes d'échantillons aux comportements distincts sont observés : les boues non traitées d'une part et les boues traitées à différentes températures d'autre part. En effet, en effectuant l'analyse de la variance entre les boues non traitées et les boues traitées à 45°C puis entre les différentes boues traitées, les valeurs de  $p$  obtenues sont respectivement de 0,02 et 0,26 ( $\alpha = 0,05$ ). Les concentrations en COD utilisées pour le calcul sont présentées dans le Tableau 51.

Ainsi, la rétention du cuivre par les boues est limitée par les interactions de ce dernier avec la matière dissoute dès une température de traitement de 45°C mais, malgré la solubilisation plus importante de composés organiques à des températures plus élevées (Tableau 51 Partie 3 -II.1.2 p. 120), aucune limitation supplémentaire de la rétention du cuivre par les boues n'apparaît pour les températures supérieures (jusqu'à 120°C).



**Figure 89 - Courbes de rétention du cuivre sur les boues traitées thermiquement (pH 7).** Les points représentent les données expérimentales tandis que les traits pleins correspondent aux valeurs calculées par le modèle spécifique développé dans cette étude.

**Tableau 51 - Concentration en COD dans les boues traitées thermiquement**

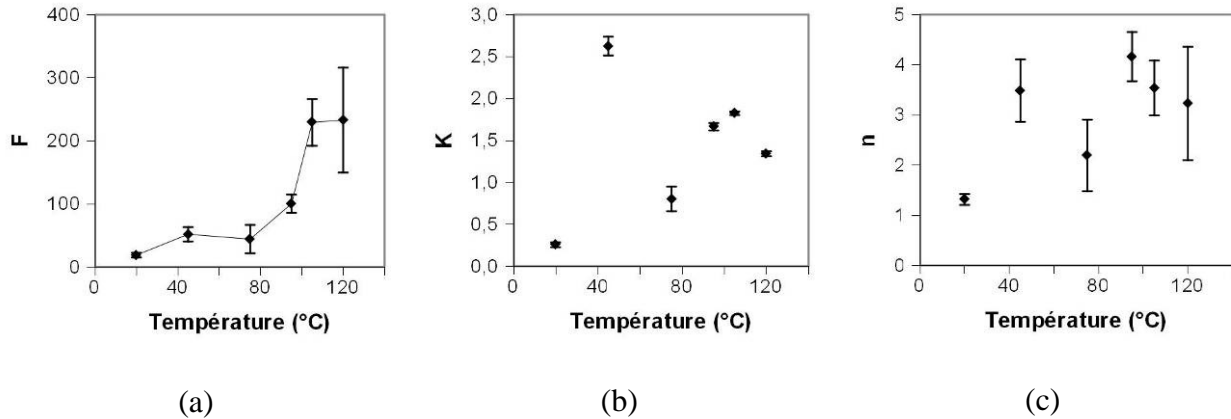
Température (°C)	COD (mg C/L)
20 (Non traité)	14,4
45	81,2
75	179,6
95	172,5
105	165,4
120	223,6

#### III.3.4.2.2. Modélisation des isothermes et discussion

Le calcul des paramètres du modèle de Freundlich modifié permet d'affiner cette analyse (Figure 90). Ainsi, l'affinité du cuivre vis-à-vis des floccs, représentée par la constante  $F$  (Figure 90a), augmente de manière importante à partir d'une température de traitement de 95°C. Cela est certainement dû à la déstructuration du floc, qui offre une meilleure accessibilité des sites de fixation. L'affinité du cuivre envers la matière organique soluble est maximale pour une température de 45°C puis diminue pour les températures supérieures. Dans le même temps, la capacité maximale de sorption est accrue dès 45°C puis demeure relativement constante aux températures supérieures.

De manière similaire à ce qui a été observé avec la sonication, l'affinité du cuivre est beaucoup plus importante vis-à-vis de la matière solubilisée lors du traitement que vis-à-vis de la matière soluble initiale (Figure 90b) :  $K$  passe de  $0,26 \pm 0,03$  à  $2,63 \pm 0,11$  L/mg COD pour les boues non traitées et celles traitées à 45°C respectivement. Cependant, pour des températures supérieures,  $K$  diminue par la suite jusqu'à une valeur de  $1,34 \pm 0,03$  L/mg COD : la nature de la matière solubilisée affecte son degré de complexation avec le cuivre : l'étude des groupements fonctionnels (cf. Partie 3 - II.4.3.3.2.2 p. 146) a notamment montré une augmentation de la part relative dans la fonctionnalité de la fraction soluble/colloïdale des groupements de nature amine et/ou phénolique (liés aux

protéines / substances de type humique) avec la température. Ces groupements semblent donc avoir une affinité moindre vis-à-vis du cuivre. C'est pourquoi, malgré la quantité plus importante de ligands organiques relargués aux fortes températures, la rétention du cuivre n'est pas limitée de manière plus importante qu'aux plus faibles températures.



**Figure 90 - Paramètres de l'équation de Freundlich modifiée appliquée à la sorption (pH réglé à 7) du cuivre sur les boues traitées thermiquement.** L'affinité relative du cuivre vis-à-vis des floes diminue de manière très importante et devient très faible ( $\log(F)$ ) tandis que la constante liée à l'affinité avec des ligands soluble augmente.

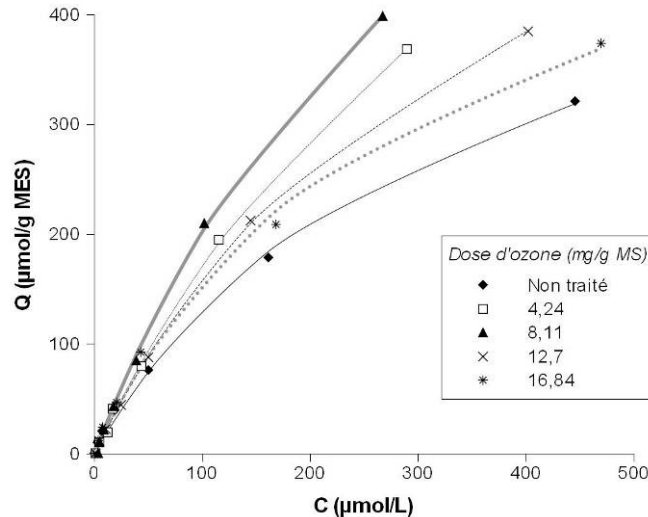
Une importante augmentation du facteur  $n$ , lié à la capacité de rétention (Figure 90c), est observée dès 45°C (de  $1,31 \pm 0,11$  à  $3,49 \pm 0,62$ ), sans doute liée à la fois à la déstructuration des floes et à l'augmentation de la concentration en phosphates. Au-delà, dans la mesure où la concentration en phosphates n'augmente plus de manière importante (cf. Partie 3 -II.1.2 p. 120) et où la structure des floes n'est plus modifiée de manière significative par les plus fortes températures (cf. Partie 3 -II.2.2 p. 127), aucune évolution significative du facteur  $n$  n'est observée.

### III.3.5. Etude de l'ozonation

La caractérisation physico-chimique des boues ozonées (cf. Partie 3 -II.) a montré que l'ozonation entraîne des phénomènes ayant des conséquences potentiellement antagonistes sur la rétention des métaux : la formation de fines particules entraîne un accroissement de la disponibilité de sites de fixation tandis que la solubilisation, puis l'oxydation des composés organiques conduit à une diminution du nombre de sites. Les composés organiques solubilisés lors du traitement sont susceptibles de provoquer une complexation des cations métalliques dans la fraction soluble / colloïdale. D'autre part, le relargage significatif de phosphates est également susceptible de provoquer un accroissement de la précipitation des espèces métalliques. Les propriétés de rétention des éléments métalliques par les boues ozonées doivent donc varier en fonction de ces différents phénomènes.

#### III.3.5.1. Rétention du cadmium

Les isothermes de rétention du cadmium présentées sur la Figure 91 mettent en évidence des différences significatives (ANOVA :  $p = 0,03$ ) entre les boues traitées aux différentes doses d'ozone. La biosorption du cadmium paraît augmenter jusqu'à une dose d'ozone de 8,11 mg O<sub>3</sub>/g MS puis diminuer pour les plus fortes doses jusqu'à 16,84 mg O<sub>3</sub>/g MS.



**Figure 91 - Courbes de rétention du cadmium sur les boues ozonées (pH 7).** Les points représentent les données expérimentales tandis que les traits pleins correspondent aux valeurs calculées par un modèle de type Langmuir.

### III.3.5.1.1. Modélisation des isothermes

La calcul des paramètres des équations de Langmuir et Freundlich à partir des données expérimentales permet de démontrer les évolutions respectives de la capacité maximale de biosorption et de l'affinité du cadmium envers les boues ozonées : la capacité de biosorption est maximale pour des doses de 4,24 et 8,11 mg O<sub>3</sub>/g MS alors que dans le même temps, l'affinité relative est minimale. La Figure 92 montre les évolutions des paramètres ajustables des équations de type Langmuir ( $Q_{max}$  et  $K_L$ ) et Freundlich ( $F$ ,  $n$ ).

- Modèle de type Langmuir

$Q_{max}$  présente un maximum pour les doses testées les plus faibles de 4,2 et 8,1 mg O<sub>3</sub>/g MS : sa valeur passe respectivement de  $545 \pm 39$  μmol/g MS à  $957 \pm 48$  μmol/g MS quand la dose atteint 8,1 mg O<sub>3</sub>/g MS. Pour des doses plus élevées (jusqu'à 16,9 mg O<sub>3</sub>/g MS), il diminue de manière régulière jusqu'à des valeurs proches de sa valeur initiale.

La constante d'affinité  $K_L$  diminue pour la première dose testée et augmente par la suite de manière linéaire avec la dose d'ozone et ce jusqu'à la plus forte dose.

- Modèle de type Freundlich

Les évolutions des constantes du modèle de type Freundlich sont similaires à celles déterminées par le modèle de type Langmuir : les valeurs de  $n$  présentent un maximum pour les doses testées les plus faibles de 4,2 et 8,1 mg O<sub>3</sub>/g MS : elles passent de  $0,640 \pm 0,023$  à  $0,773 \pm 0,042$  quand la dose atteint 8,1 mg O<sub>3</sub>/g MS. Pour des doses plus élevées (jusqu'à 16,9 mg O<sub>3</sub>/g MS), il diminue de manière régulière jusqu'à une valeur de  $0,618 \pm 0,025$ . La constante liée à l'affinité  $F$  du Cd vis-à-vis des boues diminue dans un premier temps à la première dose testée puis augmente ensuite de manière linéaire avec la dose d'ozone.

### III.3.5.1.2. Discussion

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer le comportement observé :

- Pour les plus faibles doses (jusqu'à 8,1 mg O<sub>3</sub>/g MS), la formation de fines particules impliquant une augmentation de la surface spécifique des floccs ainsi que l'augmentation de la concentration en phosphates peut expliquer l'accroissement de la rétention du cadmium dans la fraction particulaire. L'augmentation du nombre de petites particules peut également expliquer l'accroissement des constantes d'affinité selon Langmuir et Freundlich.
- Pour les doses supérieures, la concentration en ions phosphate n'augmente plus de manière significative tandis que l'oxydation des groupements fonctionnels (notamment liée à la minéralisation des substances de type humique) par l'ozone entraîne une diminution du nombre total de sites de fixation des ions Cd(II). De plus, la diminution de la capacité d'échange cationique observée (cf. Partie 3 -II.4.1 p. 134) a, dans le même temps, limité la capacité de rétention du métal.

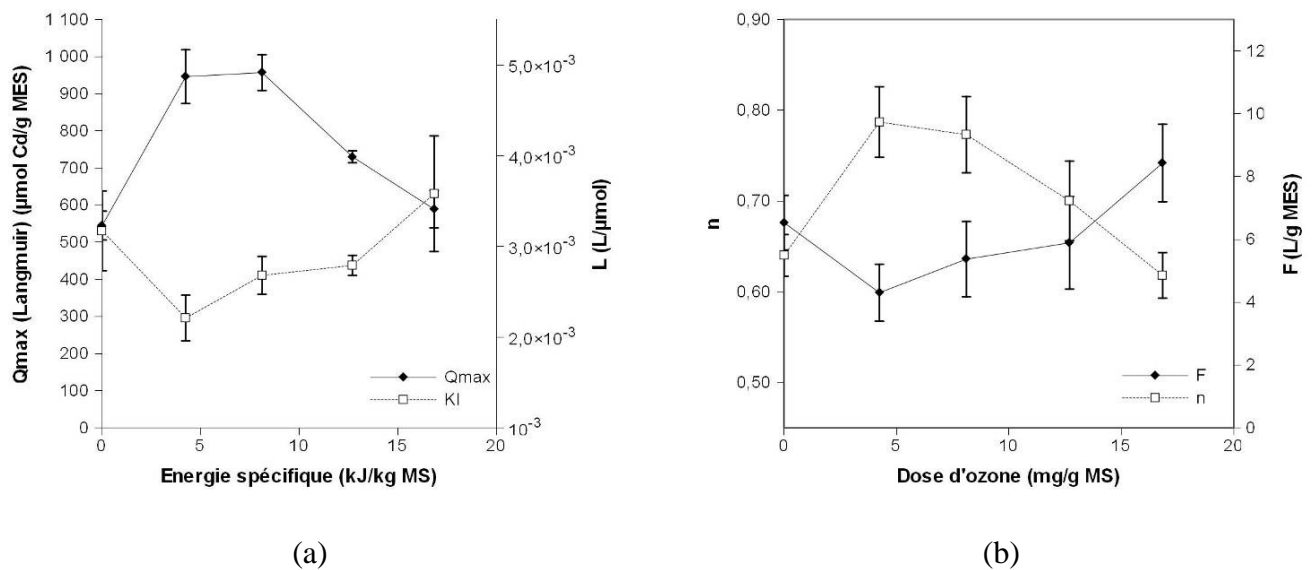


Figure 92 - Paramètres des équations de type Langmuir (a) et Freundlich (b) appliqués à la sorption (pH régulé à 7) du cadmium sur les boues ozonées. La capacité maximale d'adsorption  $Q_{max}$  et le facteur  $n$  passent par un maximum pour les plus faibles doses d'ozone testées.

Cependant, il s'avère que la concentration initiale en ions phosphate ne peut expliquer les évolutions observées dans la mesure où aucune corrélation significative n'a pu être mise en évidence entre cette concentration et les paramètres des équations de Langmuir et Freundlich. Ces résultats n'expliquent pas les observations réalisées par Zhang *et al.* (2009b) : ces auteurs observent en effet une suraccumulation du cadmium dans les boues ozonées à 50 mg O<sub>3</sub>/g MS. Cependant, les doses testées dans notre étude étant bien plus faibles que dans les leurs, ainsi que le temps d'ozonation (moins de 10 minutes contre 90 minutes pour Zhang *et al.*, 2009b), une comparaison concluante entre les deux études est difficile à établir.

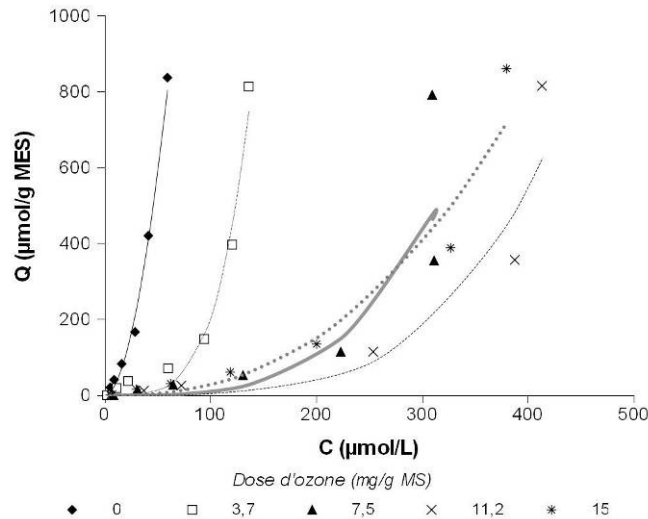
### III.3.5.2. Rétention du cuivre

#### III.3.5.2.1. Description des isothermes

L'observation des courbes obtenues (Figure 93) ainsi que l'analyse de la variance (ANOVA) mettent en évidence trois groupes au comportement distinct : les boues non traitées, les boues traitées à une dose de 3,7 mg O<sub>3</sub>/g MS et celles traitées à des doses de 7,5 à 15,0 mg O<sub>3</sub>/g MS. Les concentrations en COD utilisées pour le calcul sont présentées dans le Tableau 52. Ainsi, la



rétenion du cuivre est limitée par les interactions de ce dernier avec la phase soluble dès les plus faibles doses d’ozone. Ces résultats viennent confirmer et expliquer le relargage important d’espèces métalliques et notamment de Cu observé lors de l’ozonation de boues activées par Zhang *et al.* (2009b).



**Figure 93 - Courbes de rétention du cuivre sur les boues ozonées (pH 7).** Les points représentent les données expérimentales tandis que les traits pleins correspondent aux valeurs calculées par le modèle spécifique développé dans cette étude.

**Tableau 52 - Concentration en COD dans les boues ozonées**

Dose d’ozone (mg O <sub>3</sub> /g MS)	COD (mg C/L)
0 (Non traité)	10,8
3,7	26
7,5	76
11,2	133,6
15,0	206,8

### III.3.5.2.2. Modélisation des isothermes et discussion

Le calcul des paramètres du modèle de Freundlich met en évidence les évolutions des affinités du cuivre envers la fraction particulaire et la fraction soluble ainsi que de la capacité de sorption des floccs (Figure 94).

L’affinité du cuivre vis-à-vis des floccs représentée par la constante  $F$  (Figure 94a) n’évolue pas au cours du traitement, ce qui est cohérent avec la faible variabilité des parts relatives des différents sites de fixation en surface des floccs (cf. Partie 3 -II.4.3.4.2.1 p. 149). Dans le même temps, l’affinité relative du cuivre vis-à-vis de la matière organique dissoute est maximale pour la plus faible dose d’ozone testée et diminue ensuite avec l’augmentation de cette dernière. La capacité de sorption évolue peu après une forte augmentation initiale dès la première dose testée.

Comme lors de la sonication et du traitement thermique, l’affinité du cuivre est beaucoup plus importante vis-à-vis de la matière solubilisée que vis-à-vis de la matière soluble initiale (Figure 94b) :  $K$  passe ainsi de  $1,32 \pm 0,06$  à  $2,76 \pm 0,16$  L/mg COD pour les boues non traitées et celles

traitées à 3,7 mg O<sub>3</sub>/g MS respectivement. Cependant, pour des doses supérieures, *K* diminue par la suite linéairement et de manière très importante avec la dose d’ozone jusqu’à atteindre une valeur de  $0,61 \pm 0,11$  L/mg COD. Ainsi, le degré de complexation en phase soluble du cuivre est ici le résultat de deux phénomènes antagonistes : le relargage de ligands lié à la solubilisation des composés de la boue (protéines, substances de type humique, etc.) et la diminution de l’affinité relative du cuivre avec ces composés. Lors de l’étude des groupements fonctionnels présents dans la fraction soluble (cf. Partie 3 -II.4.3.4.2.2 p. 149), il a été montré que l’augmentation de la dose d’ozone conduit à une diminution voire une disparition des groupements de type phénolique et hydroxyle en phase soluble et donc à une prédominance de groupements de type carboxyle. Les résultats présentés ici permettent donc de supposer que le cuivre se lie préférentiellement aux composés porteurs de groupements OH.

Une importante augmentation de la valeur du facteur *n* (Figure 94c) dès 3,7 mg O<sub>3</sub>/g MS (de  $1,84 \pm 0,19$  à  $4,15 \pm 0,88$ ), sans doute liée à la fois à la déstructuration des floccs et à l’augmentation de la concentration en phosphates, est observée. Au-delà, dans la mesure où la concentration en phosphates n’augmente plus de manière importante (Tableau 53) (cf. Partie 3 -II.1 p. 118) et vu les écart-types sur la détermination du paramètre, aucune évolution notable ne peut être observée.

Tableau 53 - Facteur de biosorption du cuivre *n* et concentration en phosphates des boues ozonées

<i>n</i>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> initial (mg/L)
$1,84 \pm 0,19$	13,57
$4,15 \pm 0,88$	27,68
$3,44 \pm 3,36$	38,77
$3,99 \pm 2,71$	35,22
$2,43 \pm 0,98$	27,83

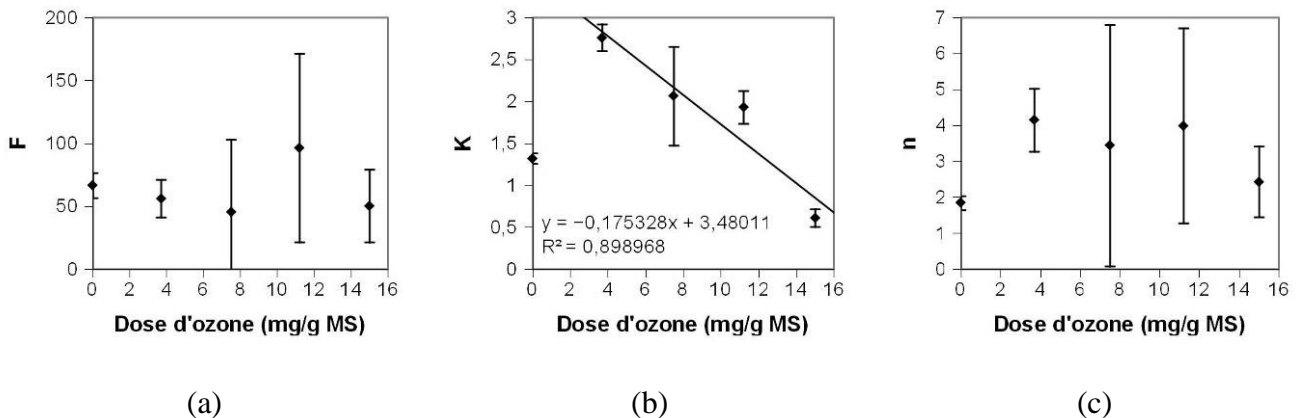


Figure 94 - Paramètres de l’équation de Freundlich modifiée appliqués à la sorption (pH réglé à 7) du cuivre sur les boues ozonées. L’affinité relative du cuivre vis-à-vis des floccs diminue de manière très importante et devient très faible ( $\log(F)$ ) tandis que la constante liée à l’affinité avec des ligands soluble augmente.

III.3.6. Synthèse des évolutions de la rétention du cadmium et du cuivre

Le Tableau 54 résume, pour les deux métaux et les trois traitements étudiés, les évolutions constatées des paramètres des différents modèles de sorption.

De manière générale, la sonication génère une augmentation de la capacité de rétention du cadmium par les boues sans modification des constantes d’affinité. Le traitement thermique conduit à une augmentation, puis à une diminution de la capacité de rétention du cadmium, en fonction de la température testée, sans pour autant modifier les constantes d’affinité. De la même manière, l’ozone provoque l’augmentation puis la diminution de la rétention du cadmium mais, parallèlement, les constantes d’affinité suivent une tendance inversée (diminution puis augmentation).

Les trois traitements génèrent une limitation de la rétention du cuivre, aux plus faibles concentrations testées, par les boues activées, ceci en fonction de la quantité et de l’affinité de la matière organique dissoute relarguée par le traitement.

**Tableau 54 – Récapitulatif de l’évolution globale des paramètres des différents modèles de rétention en fonction des traitements étudiés**

	Cadmium				Cuivre		
	Modèle type Langmuir		Modèle type Freundlich		Modèle de Freundlich modifié		
	$Q_{max}$	$K_L$	$F$	$n$	$F$	$K$	$n$
Ultrasons	↗	=	=	↗	=	=	↗
Thermique	↗↘	=	=	=	↗	↘	=
Ozone	↗↘	↘↗	↗↘	↘↗	=	↘	=

### III.4. Compréhension des mécanismes de rétention des éléments métalliques

Les isothermes de biosorption et leur exploitation permettent une approche globale des mécanismes impliqués dans la rétention des éléments métalliques par les boues. Cependant, cette rétention met en jeu de nombreux mécanismes qu’il convient d’étudier pour expliquer les comportements observés : les interactions et la complexation avec les groupements négativement chargés présents à la surface des floccs constituent des mécanismes prédominants (Guibaud et al., 2005 ; Hawari et Mulligan, 2006a). Ce mécanisme implique notamment l’échange d’ions ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $H^+$ ) (Choi et Yun, 2006 ; Hammami et al., 2007 ; Hawari et Mulligan, 2006a ; Yuncu et al., 2006). La précipitation est certainement un phénomène prépondérant, (Brown et Lester, 1982a ; Chang et al., 2007) connaissant la spéciation des éléments étudiés et le pH auquel les expérimentations ont été effectuées (cf. Partie 3 -III.1 p. 153).

Les traitements de désintégration étudiés mènent à d’importantes modifications des propriétés des boues qui, comme précédemment démontré dans ce manuscrit, impliquent des modifications des propriétés globales de rétention du cuivre et du cadmium : le relargage d’ions phosphate par les boues sujettes aux différents traitements semble par exemple favoriser la précipitation (cf. III.3.3 et III.3.4).

Les évolutions respectives de ces mécanismes en fonction des traitements étudiés ainsi que de l’espèce métallique considérée ont donc été examinées.

#### III.4.1. Etude du mécanisme d’échange de protons

Le mécanisme d’échange de protons a été estimé par la réalisation de tests de biosorption du cadmium et du cuivre effectués sans régulation du pH. Les variations de pH ont alors été observées dans les boues en fonction de la quantité de métal ajoutée. La comparaison des variations de pH

observées dans les boues et dans de l'eau distillée suite à l'ajout de métal permet une évaluation de la part du relargage de protons par les boues dans ces variations de pH.

#### III.4.1.1. Cas du cadmium

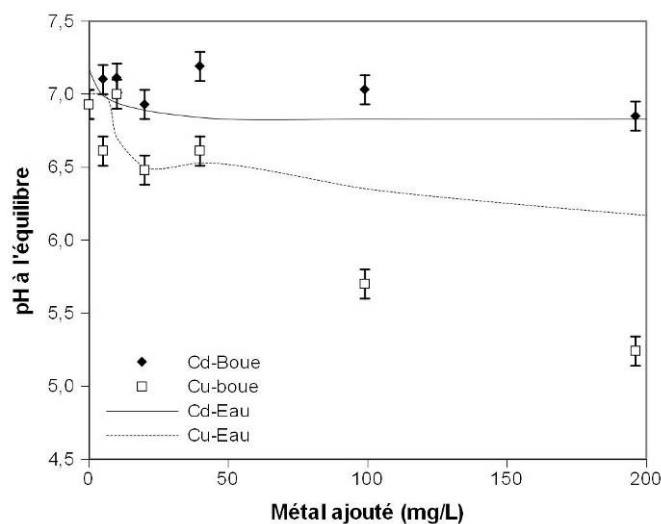
De manière générale, l'ajout de cadmium dans les boues engendre des variations de pH peu significatives au regard de la précision de la mesure et de la variation observée dans l'eau distillée. Ainsi, la sorption du cadmium semble mettre en jeu peu de groupements fonctionnels protonés dans la gamme de pH étudiée. Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation :

- La part importante de la précipitation dans la rétention du cadmium par les boues,
- Des interactions spécifiques avec des groupements fonctionnels sous forme déjà dissociée aux pH étudiés, notamment les fonctions carboxyles,

#### III.4.1.2. Cas du cuivre

La rétention du cuivre par les boues provoque une diminution marquée du pH qui s'explique par deux mécanismes :

- Les phénomènes d'hydroxylation et précipitation du cuivre qui entraînent le relargage de protons comme le montre le pH des solutions de cuivre dans l'eau distillée,
- Dans la mesure où la baisse de pH est plus importante dans les boues que dans l'eau distillée, le mécanisme d'échange de protons avec les groupements protonés présents à la surface des floccs ou dans la phase soluble/colloïdale,



**Figure 95 – pH final lors de l'ajout de cadmium ou de cuivre dans de l'eau distillée et dans les boues activées non traitées.** L'ajout de cadmium ne provoque pas diminution significative du pH liée à un mécanisme d'échange de protons dans les boues tandis que le cuivre induit ce mécanisme.

Si des différences significatives ont pu être mises en évidence entre les deux métaux étudiés, il n'est en revanche pas possible d'interpréter les évolutions de ces mécanismes en fonction des différents traitements étudiés. En effet, les évolutions de pH dans les boues pendant les 3h d'agitation, nécessaires à l'obtention de l'équilibre de rétention des métaux, sont le résultat d'interactions complexes et antagonistes mettant en jeu à la fois les mécanismes d'ordre purement chimique déjà évoqués mais également l'activité biologique des microorganismes de la boue : les phénomènes de

dénitrification entraînent notamment une augmentation de pH conséquente (0,7 unités pH) dans les tests témoins réalisés sans ajout de métal.

#### III.4.2. Etude du mécanisme d'échange d'ions

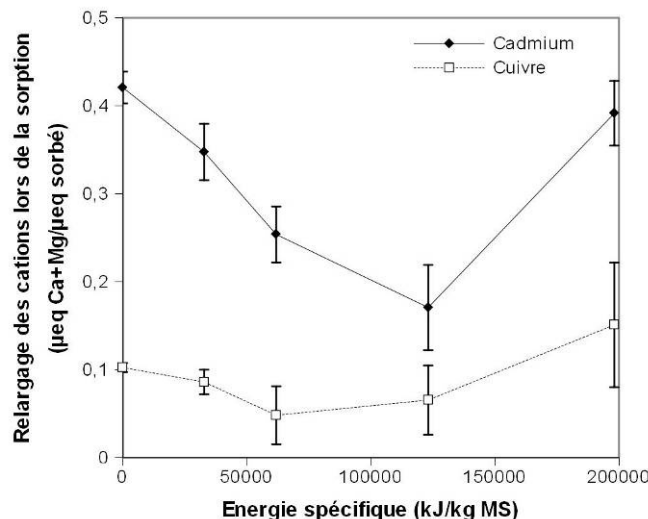
Le mécanisme de formation des floccs s'explique en grande partie par le pontage des groupements fonctionnels négativement chargés des polymères extracellulaires par des cations divalents tels que  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  (Sobeck et Higgins, 2002). Ainsi, le relargage de calcium et magnésium lors de la rétention d'éléments métalliques peut être mis en relation avec les interactions entre les métaux et les sites de surface des floccs. Ce mécanisme d'échange d'ions a été estimé par le dosage des concentrations en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  solubles lors des tests de biosorption.

La quantité de calcium et magnésium en solution augmente de manière linéaire avec la quantité de métal sorbé : la pente de la courbe représentant la concentration d'ions calcium et magnésium (exprimée en  $\mu\text{eq/L}$ ) en fonction de la quantité de métal sorbé (exprimée en  $\mu\text{eq/L}$ ) a donc été calculée lors de chaque expérimentation, exprimant le ratio d'échange d'ions observé ( $\mu\text{eq}/\mu\text{eq}$ ). De manière générale, ce ratio est inférieur à 1 dans tous les cas, ce qui indique que la rétention des éléments métalliques ne peut être expliquée par le seul mécanisme d'échange d'ions, comme déjà souligné dans la littérature (Hawari et Mulligan, 2006a ; Yuncu et al., 2006).

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre met également en évidence que le mécanisme d'échange d'ions est beaucoup plus prononcé dans le cas du cadmium que dans celui du cuivre.

##### III.4.2.1. Sonication

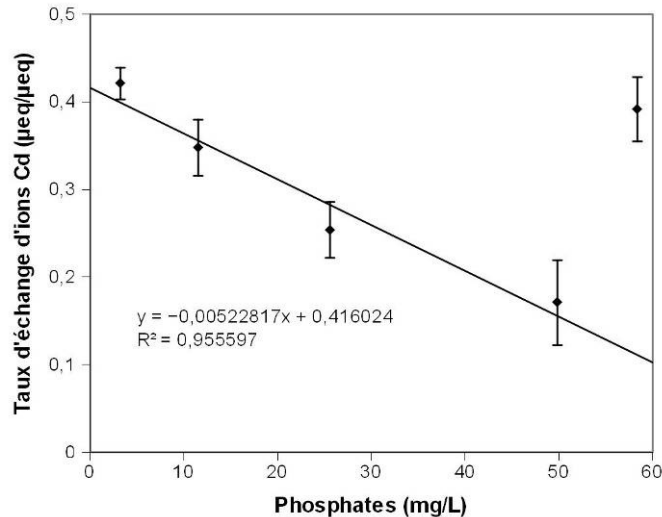
- *Cas du cadmium* : lors de la biosorption du cadmium, le taux d'échange d'ions ( $R^2 > 0,8$ ) diminue dans un premier temps de manière très importante lorsque les boues sont préalablement soniquées puis augmente pour la plus forte énergie spécifique testée (Figure 96) : le relargage de cations passe de  $0,42 \pm 0,02 \mu\text{eq}/\mu\text{eq}$  pour la boue non traitée à  $0,17 \pm 0,05 \mu\text{eq}/\mu\text{eq}$  pour un traitement à 123 100 kJ/kg MS.



**Figure 96 - Taux de relargage de cations divalents (Ca + Mg) par les boues soniquées lors de la biosorption du cadmium et du cuivre.** Le mécanisme d'échange d'ions est plus dominant dans le cas du cadmium et diminue avec l'énergie spécifique.

La rétention du cadmium par les boues traitées augmente proportionnellement à la concentration initiale en ions phosphate relargués au cours du traitement (cf. Partie 3 -III.3.3.1 p. 162) : la

décroissance du taux d'échange d'ions est proportionnelle à la concentration en phosphates (Figure 97). La sonication génère un phénomène de précipitation sous forme de  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ , probablement au détriment de la complexation de surface liée à l'échange d'ions. Le comportement de la boue traitée à 198 100 kJ/kg MS est atypique puisque, pour cet échantillon, le taux d'échange d'ions augmente brusquement à  $0,39 \pm 0,04 \mu\text{eq}/\mu\text{eq}$ . Ce phénomène peut être le fait de la diminution de taille des particules lors de la sonication qui viendrait alors contrebalancer l'effet des phosphates.



**Figure 97 - Corrélation entre la concentration initiale en phosphates et le taux d'échange d'ions lors de la biosorption du cadmium sur les boues soniquées. L'échange d'ions diminue de manière proportionnelle avec la quantité de phosphates relarguée.**

- *Cas du cuivre* : étant donné l'erreur relative lors de la détermination du taux d'échange d'ions (Figure 96) ainsi que les faibles coefficients de détermination obtenus lors de la régression linéaire ( $< 0,5$  sur la plupart des échantillons), il est difficile de conclure à une évolution significative du taux d'échange d'ions.

#### III.4.2.2. Traitement thermique

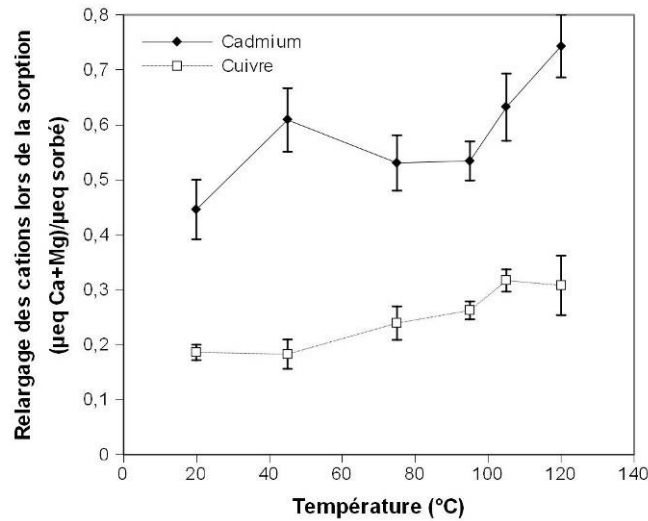
Les taux de relargage de Ca et Mg lors des tests de biosorption du cadmium et du cuivre sur les boues traitées thermiquement apparaissent sur la Figure 98. Les taux de relargage sont compris entre 0,45 et 0,74  $\mu\text{eq}/\mu\text{eq}$  pour le cadmium et entre 0,19 et 0,31  $\mu\text{eq}/\mu\text{eq}$  pour le cuivre.

- *Cas du cadmium* ( $R^2 > 0,9$ ) : le mécanisme d'échange d'ions tend à s'accroître lorsque la température de traitement augmente : le taux de relargage de cations passe ainsi de  $0,45 \pm 0,05 \mu\text{eq}/\mu\text{eq}$  à  $20^\circ\text{C}$  à  $0,74 \pm 0,06 \mu\text{eq}/\mu\text{eq}$  à  $120^\circ\text{C}$ .
- *Cas du cuivre* ( $R^2 > 0,9$ ) : une légère augmentation du taux d'échange d'ions avec la température peut être observée : le taux de relargage de Ca + Mg passe de  $0,19 \pm 0,02 \mu\text{eq}/\mu\text{eq}$  à température ambiante à  $0,31 \pm 0,06 \mu\text{eq}/\mu\text{eq}$  après un traitement à  $120^\circ\text{C}$ .

Par conséquent, la complexation de surface avec les substances polymériques des floccs, impliquant l'échange d'ions, tend à devenir prédominante par rapport à d'autres mécanismes (précipitation notamment) lorsque la solubilisation et la déstructuration des floccs augmentent : ainsi, plusieurs hypothèses expliquent cette prédominance accrue de l'échange d'ions :

- la meilleure disponibilité de sites de fixation à la surface des floccs,

- la présence de grandes quantités de ligands solubles (matière organique) limitant la précipitation d'autant que la concentration en ions phosphate solubles diminue au-delà de 75°C (cf. Partie 3 - II.1.2 p. 120).



**Figure 98 - Taux de relargage de cations divalents (Ca + Mg) par les boues traitées thermiquement lors de la biosorption du cadmium et du cuivre. Le mécanisme d'échange d'ions est plus dominant dans le cas du cadmium et augmente sur les boues traitées aux plus fortes températures.**

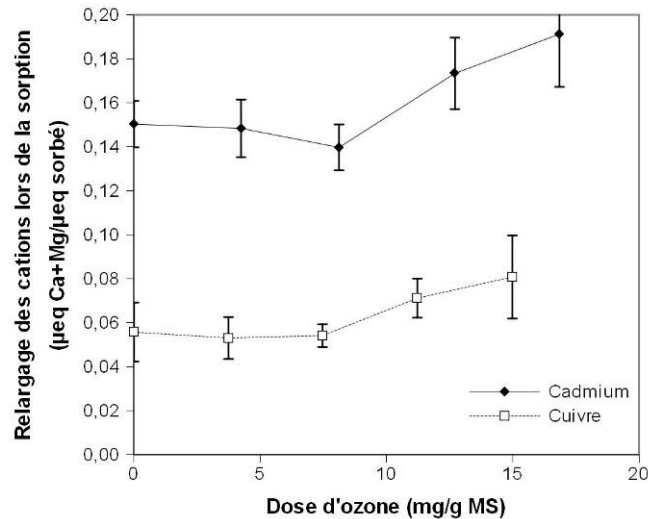
#### III.4.2.3. Ozonation

L'évolution du mécanisme d'échange d'ions présente une évolution similaire dans les cas respectifs du cadmium et du cuivre. Pour les doses les plus faibles (de 0 à 8,1 mg O<sub>3</sub>/g MS pour le cadmium et jusqu'à 7,5 mg O<sub>3</sub>/g MS pour le cuivre), le mécanisme d'échange d'ions ne semble pas affecté et reste constant à  $0,15 \pm 0,01$  et  $0,05 \pm 0,01$  µeq/µeq pour le cadmium et le cuivre respectivement (Figure 99).

Pour des doses plus élevées, une légère augmentation est ensuite observée : le ratio atteint ainsi  $0,19 \pm 0,02$  µeq/µeq à 16,8 mg O<sub>3</sub>/g MS pour le cadmium et  $0,08 \pm 0,02$  µeq/µeq à 15,0 mg O<sub>3</sub>/g MS pour le cuivre.

A partir d'une dose seuil, l'ozonation semble ainsi légèrement favoriser le mécanisme d'échange d'ions. Deux hypothèses expliquent certainement ce phénomène :

- Au-delà de ce seuil, la déstructuration du floc génère une accessibilité accrue de groupements électro-négatifs préalablement liés à des ions calcium et magnésium,
- A des doses comparables de 11,8 et 15,7 mg O<sub>3</sub>/g MS, la titration acido-basique a montré que la matière organique soluble était d'une part présente en plus grande quantité et présentait une fonctionnalité accrue (Partie 3 -II.4.3.3.2.2 p. 146). La plus grande affinité de cette matière vis-à-vis des éléments métalliques a pu décroître la précipitation et donc favoriser la complexation de surface, accompagnée de l'échange d'ions.



**Figure 99 - Taux de relargage de cations divalents (Ca + Mg) par les boues ozonées lors de la biosorption du cadmium et du cuivre.** Le mécanisme d'échange d'ions est plus dominant dans le cas du cadmium et augmente sur les boues les plus fortement traitées.

#### III.4.3. Interactions en phase soluble

L'étude des isothermes de rétention déterminées sur les boues totales a montré, notamment dans le cas du cuivre, l'importance de matière solubilisée lors du traitement. Afin de quantifier ce phénomène, les interactions en phase soluble, particulièrement la précipitation, ont été étudiées par la réalisation d'ajout de métaux dans le filtrat de boues préalablement traitées selon la procédure décrite par Brown et Lester, (1982a). Quand un métal est ajouté à la fraction soluble, différents mécanismes sont impliqués en fonction des conditions physico-chimiques (pH, potentiel rédox...) et de la composition du milieu, le métal peut :

- rester sous des formes solubles (ion libre, complexes organiques ou inorganiques),
- précipiter et générer des solides (phosphates, carbonates...),
- provoquer un phénomène de coagulation-floculation des colloïdes organiques chargés négativement.

A la fin de ces tests, plusieurs mesures ont été réalisées dans la fraction soluble après une seconde filtration à 0,45 µm :

- La quantité de métal dissous (< 0,45 µm) est mesurée par FAAS. La quantité de métal éliminé par précipitation ou sorption<sup>11</sup> sur les colloïdes est calculée par différence avec la concentration ajoutée.
- La matière organique ayant éventuellement précipité ou floculé lors de l'ajout des cations métalliques a été estimée par le dosage du COD à l'équilibre.
- La composition ionique est déterminée par chromatographie ionique (après une filtration supplémentaire à 0,22 µm) afin de déterminer les ions ayant éventuellement coprecipité avec le métal ajouté (mesures réalisées lors des expérimentations liées à l'ozonation seulement).

<sup>11</sup> Dans cette partie, par élimination du métal, on entend la quantité de métal retenue sur le filtre lors de la filtration à 0,45 µm effectuée à l'équilibre.



Remarque : les résultats de ces tests ne peuvent cependant pas être utilisés pour effectuer le bilan matière de l'élimination du métal constatée lors des tests réalisés sur la fraction totale dans la mesure où la présence ou l'absence des floccs modifie considérablement les équilibres entre fractions particulaire et soluble (Brown et Lester, 1982a).

#### III.4.3.1. Sonication

Après avoir démontré et quantifié l'élimination des deux métaux de la fraction soluble des boues soniquées (Figure 100), différents mécanismes impliqués dans le comportement du cadmium et du cuivre ajoutés dans ces fractions ont été étudiés en effectuant les hypothèses suivantes :

1. L'éventuelle (co)précipitation / floculation de la matière organique dissoute avec les cations métalliques a été examinée par la mesure du COD présent à la fin des tests.,
2. L'éventuelle précipitation du métal avec les ions phosphate a été validée par le tracé de corrélations entre la quantité de métal éliminé et la concentration initiale en phosphates solubles,
3. L'éventuelle complexation du métal avec la matière organique dissoute relarguée au cours de la sonication a été étudiée en observant les variations des quantités de métal éliminé en fonction du COD initialement présent,

A faible concentration, aucune tendance claire en fonction de l'énergie spécifique n'est observée concernant l'élimination du cadmium (Figure 100a). En revanche, pour les concentrations supérieures, la quantité de cadmium éliminée augmente avec l'énergie spécifique : pour un ajout de 100 mg/L, la concentration en cadmium éliminée passe ainsi de 21,4 à 76,6 % quand l'énergie spécifique passe de 0 à 123 100 kJ/kg MS. Pour la plus forte énergie étudiée (198 100 kJ/kg MS), l'élimination diminue ensuite à 59,6%.

L'analyse de l'évolution de la concentration en cuivre (Figure 100b) montre deux types de comportements en fonction de la concentration initiale en métal :

- Aux plus faibles concentrations (10 et 100 mg/L), le pourcentage d'élimination du cuivre diminue de manière continue avec l'énergie spécifique, le cuivre demeure donc essentiellement sous forme soluble : à 40 mg/L, il passe ainsi de 92,1 à 3,2% lorsque l'énergie passe de 0 à 198 100 kJ/kg MS.
- A la plus forte concentration (200 mg/L), l'élimination du cuivre n'est pas affectée, voire est accrue, pour des énergies spécifiques ne dépassant pas 61 800 kJ/kg MS : pour un ajout de 200 mg/L elle est ainsi de 6,3% sur le filtrat des boues non traitées contre 24,1% sur le filtrat des boues traitées à 61 800 kJ/kg MS. Pour les plus fortes énergies étudiées, le pourcentage d'élimination diminue ensuite de manière drastique.

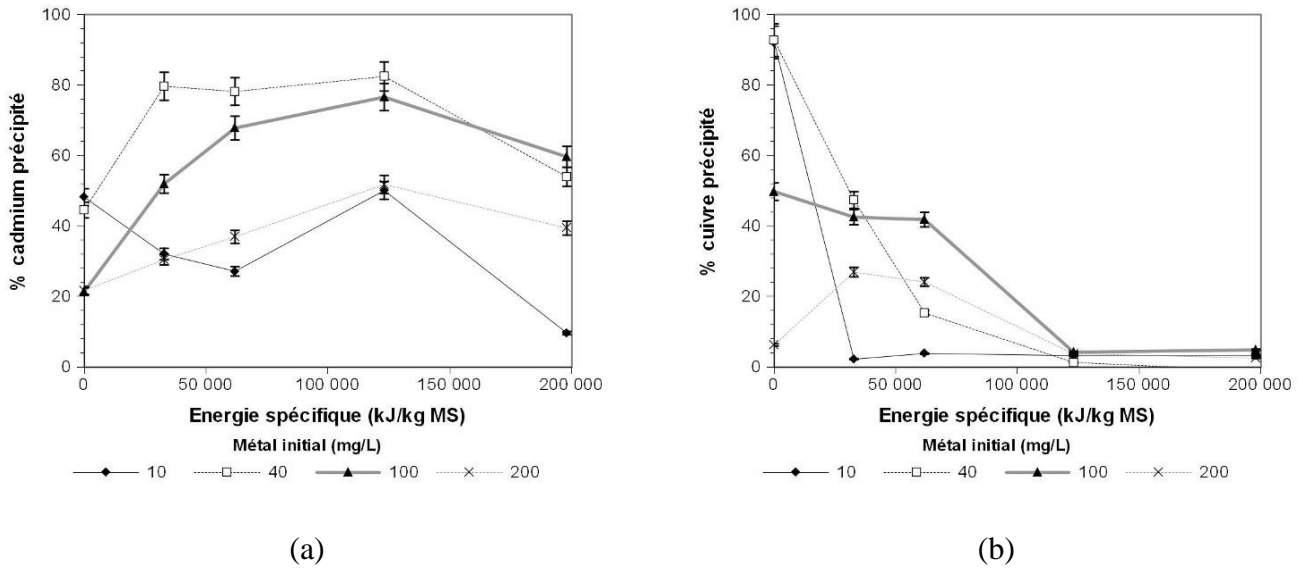


Figure 100 - Fraction de métal éliminée de la fraction soluble de boues soniquées pour différentes concentrations en métal ajouté (a) cadmium (b) cuivre

III.4.3.1.1. Hypothèse n°1 : (co)précipitation/floculation avec la matière organique

Les résultats présentés sur la Figure 101 confirment l'hypothèse n°1 pour les deux métaux : l'ajout de cuivre ou de cadmium à des concentrations croissantes paraît provoquer une élimination de la matière organique dissoute. Cependant, les erreurs de mesure relativement élevées ne permettent pas de conclure de manière définitive sur ce mécanisme.

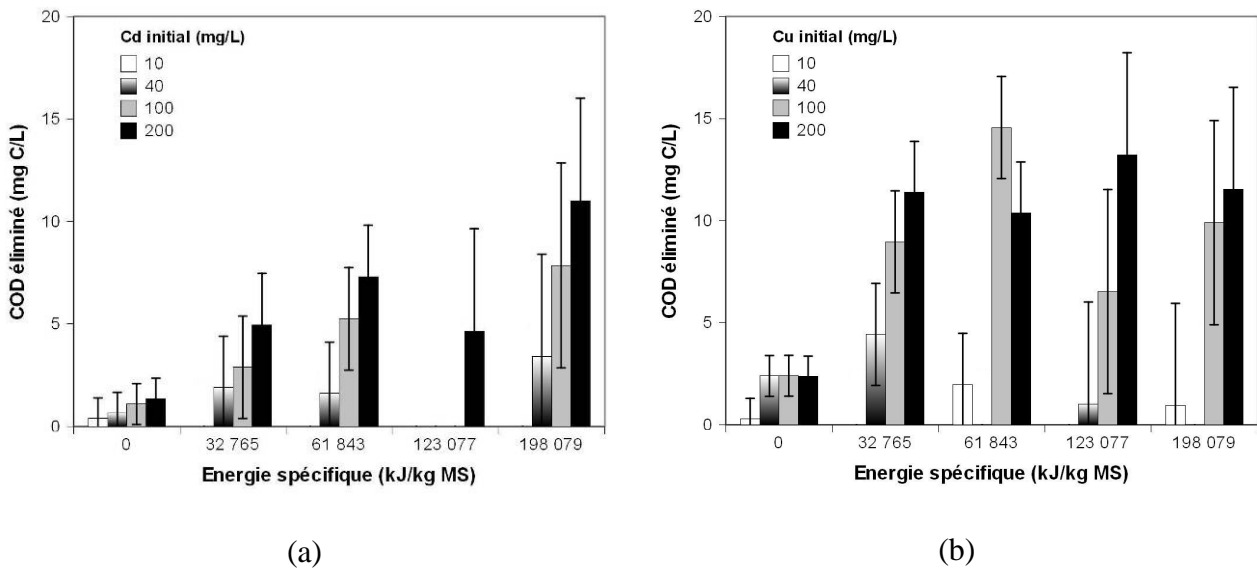


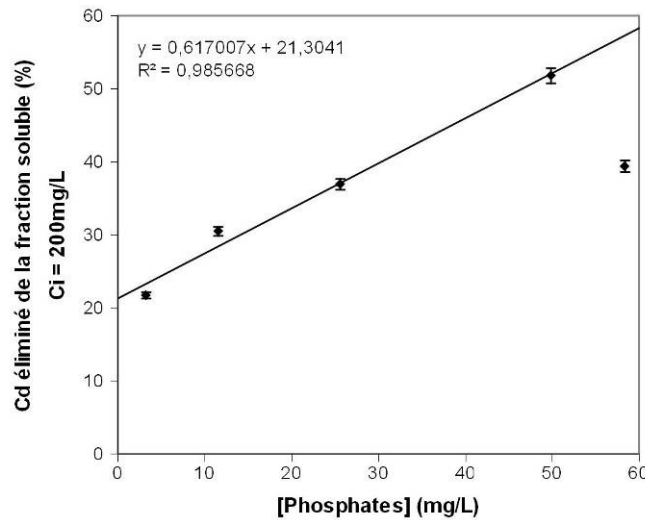
Figure 101 - Elimination du COD lors de l'ajout de Cd (a) et de Cu (b) dans le filtrat des boues soniquées

III.4.3.1.2. Hypothèse n°2 : précipitation du métal avec les ions phosphate

- *Cas du cadmium* : une précipitation accrue avec les ions phosphate relargués au cours du traitement pourrait expliquer l'augmentation de la capacité de rétention du cadmium par les

boues soniquées (cf. Partie 3 -III.3.3.1 p. 162). La concentration initiale en phosphates et le degré d'élimination du cadmium de la fraction soluble sont d'ailleurs corrélés de manière linéaire (Figure 102).

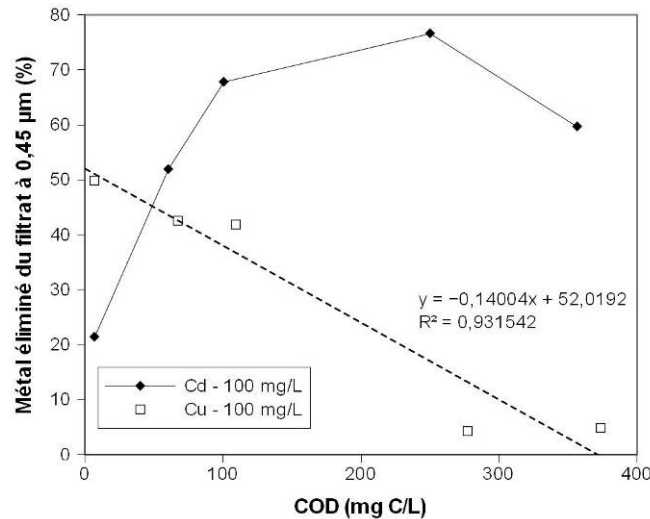
- *Cas du cuivre* : le phénomène d'accroissement puis de diminution de l'élimination du cuivre aux plus fortes concentrations (Figure 100b) pourrait être dû au rôle et à la quantité d'ions phosphate relargués au cours de la sonication, et donc à la précipitation sous forme de  $Cd_3(PO_4)_2$ .



**Figure 102 - Relation entre le degré d'élimination du cadmium du filtrat de boues soniquées et la concentration initiale en phosphates.** La précipitation augmente avec la concentration en phosphates sauf pour un point correspondant à l'énergie spécifique testée de 198 100 kJ/kg MS.

#### III.4.3.1.3. Hypothèse n°3 : complexation du métal avec la matière organique dissoute

- *Cas du cadmium* : le comportement atypique observé à 198 100 kJ/kg MS peut être expliqué par une limitation de la précipitation provoquée par la quantité accrue de ligands organiques relargués par le traitement à très forte énergie (hypothèse n°3).
- *Cas du cuivre* : la limitation de la rétention du cuivre sur les boues et donc le maintien de cet élément sous forme soluble (Figure 100b) est dû à sa complexation avec les quantités croissantes de ligands organiques relargués au cours de la sonication (hypothèse n°3) comme le montre la corrélation significative entre les deux paramètres (Figure 103).



**Figure 103 - Relation entre la concentration en COD et l'élimination du cuivre et du cadmium du filtrat de boues soniquées.** Cette relation est négative et linéaire dans le cas du cuivre : la quantité de matière organique dissoute limite donc les phénomènes de précipitation de cet élément. En revanche, la précipitation du cadmium n'est pas reliée au COD à cause du rôle des phosphates.

#### III.4.3.2. Traitement thermique

De manière similaire à la démarche employée dans le cas de la sonication, une démontrée et quantifiée l'élimination des deux métaux de la fraction soluble des boues traitées thermiquement (Figure 104), les hypothèses suivantes ont été testées pour expliquer le comportement des deux métaux :

1. (co)précipitation / floculation de la matière organique dissoute avec les cations,
2. Précipitation du métal avec les ions phosphate,
3. Complexation du métal avec la matière organique dissoute relarguée au cours du traitement,

Pour toutes les concentrations étudiées, l'élimination du cadmium de la fraction soluble reste constante et très importante (jusqu'à 100% pour des concentrations initiales de 10 et 40 mg/L) pour les boues prétraitées jusqu'à 75°C (Figure 104a). Pour les températures supérieures, cette élimination décroît de manière brutale dès 95°C quelle que soit la concentration initiale en cadmium. Cependant, à 200 mg/L de cadmium, le comportement observé est différent : le taux d'élimination varie peu et semble même augmenter jusqu'à une température de traitement de 75°C puis diminuer par la suite.

Le rendement d'élimination de la fraction soluble chute dès une température de traitement de 45°C et ne varie plus de manière significative par la suite (Figure 104b) : dès lors qu'un traitement thermique est appliqué, la majeure partie du cuivre ajoutée dans le filtrat des boues traitées demeure sous forme soluble.

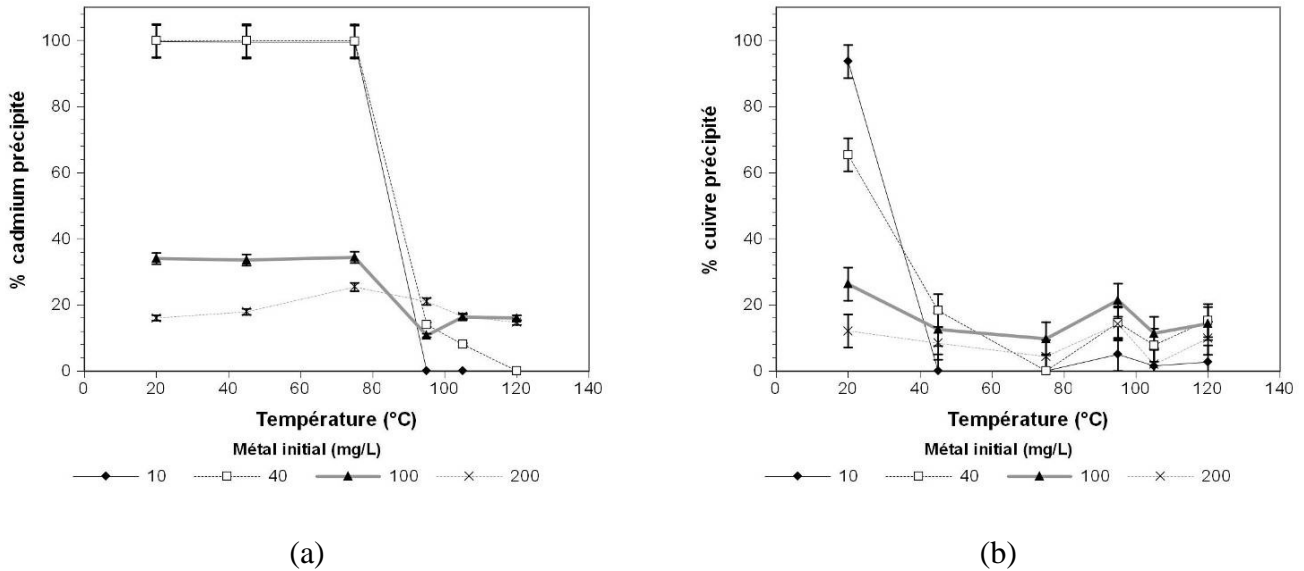


Figure 104 – Fraction de métal éliminée de la fraction soluble de boues traitées à différentes températures et pour différentes concentrations en métal ajouté (a) cadmium (b) cuivre

III.4.3.2.1. Hypothèse n°1 : (co)précipitation/floculation avec la matière organique

Les résultats présentés sur la Figure 105 valident l’hypothèse n°1. En effet, l’ajout de cuivre ou de cadmium à des concentrations croissantes provoque une décroissance du COD mesuré à l’équilibre: par exemple, l’ajout de cadmium à 10 mg/L provoque l’élimination de  $2,4 \pm 2,0$  mg C/L contre  $16,0 \pm 2,0$  mg C/L pour un ajout de 200 mg/L (Figure 105a). La quantité de matière organique qui est ainsi transférée de la fraction soluble/colloïdale vers la fraction particulaire est également dépendante de la concentration en COD initialement présente et donc de la température de traitement : l’ajout de cuivre à 200 mg/L provoque ainsi l’élimination de  $4,3 \pm 2,0$  et  $21,7 \pm 2,0$  mg C/L du filtrat des boues non traitées et traitées à 120°C respectivement.

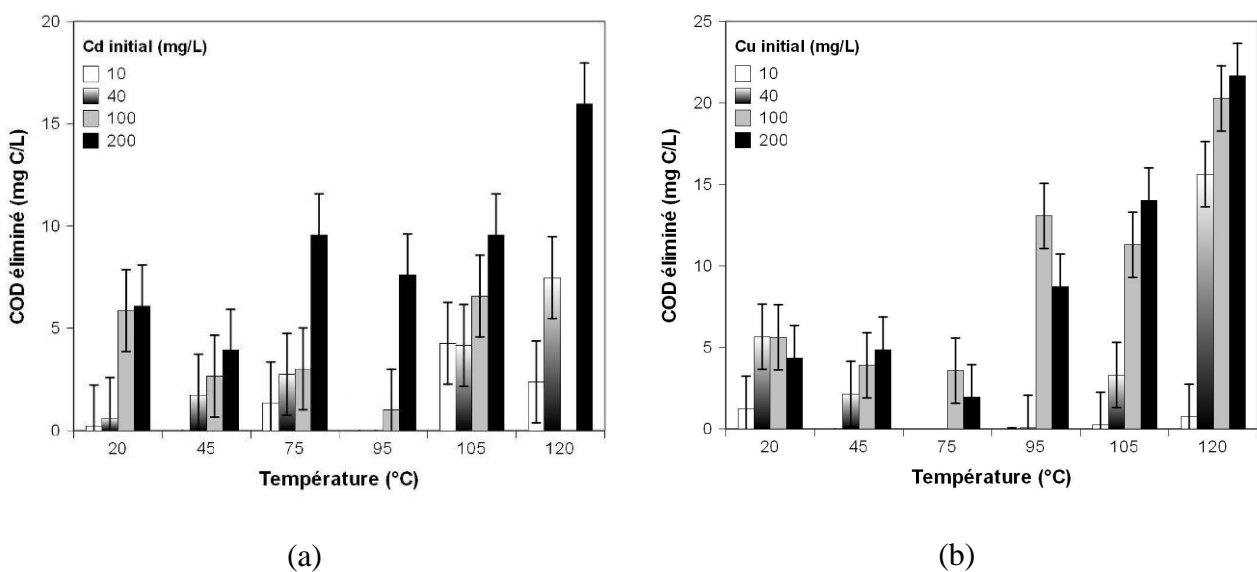
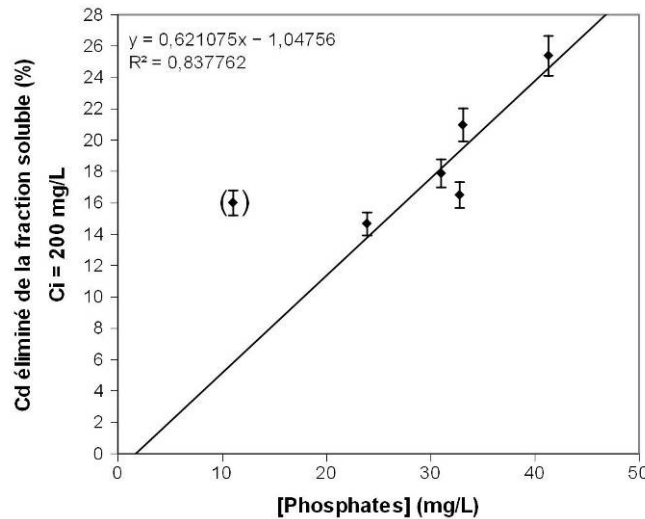


Figure 105 – Elimination du COD lors de l’ajout de Cd (a) et de Cu (b) dans le filtrat de boues traitées à différentes températures

## III.4.3.2.2. Hypothèse n°2 : précipitation du métal avec les ions phosphate

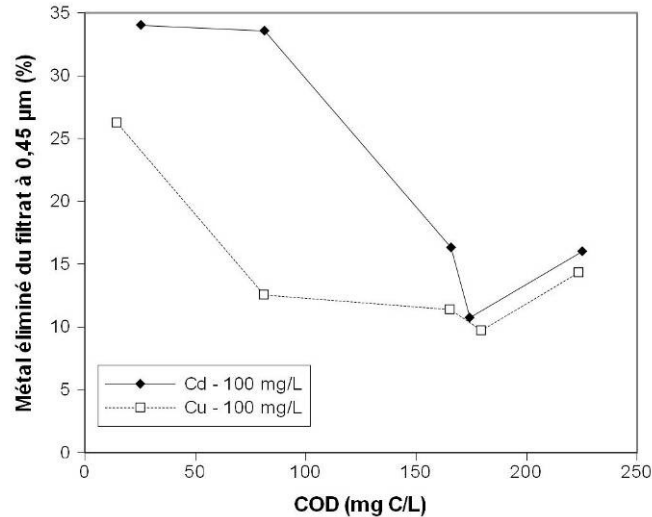
- *Cas du cadmium* : le comportement observé peut être la conséquence du rôle des phosphates dans la précipitation du cadmium à fortes concentrations comme le souligne la corrélation présentée sur la Figure 106.



**Figure 106 - Relation entre le degré d'élimination du cadmium du filtrat de boues traitées thermiquement et la concentration initiale en phosphates.** *La précipitation augmente avec la concentration en phosphates.*

## III.4.3.2.3. Hypothèse n°3 : complexation du métal avec la matière organique dissoute

La concentration en composés organiques (protéines, polysaccharides...) et minéraux ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans la fraction soluble augmente avec la température de traitement (cf. Partie 3 -II.1.2 p. 120) : ces composés sont capables de former des complexes stables avec les cations métalliques. Par conséquent, la moindre élimination des deux métaux étudiés observée aux plus fortes températures suggère la formation de tels complexes et, par conséquent, une augmentation de leur solubilité apparente (hypothèse n°3). Cela est souligné par la diminution du taux d'élimination de la fraction soluble des deux métaux avec l'augmentation de la concentration en COD (Figure 107). Dans la mesure où les ions phosphate jouent un rôle important dans l'élimination du cadmium et où l'affinité cuivre / matière organique soluble diminue avec la température (cf. Partie 3 -III.3.4.2 p. 171), cette relation n'est cependant pas linéaire.



**Figure 107 - Relation entre la concentration en COD et l'élimination du cuivre et du cadmium du filtrat de boues soniquées.** La quantité de matière organique dissoute limite donc les phénomènes de précipitation des deux éléments mais la relation n'est pas linéaire.

#### III.4.3.3. Ozonation

La méthodologie utilisée pour l'étude de la sonication et du traitement thermique a également été employée dans le cas de l'ozonation après avoir quantifié l'élimination des deux métaux de la fraction soluble des boues ozonées (Figure 108). Les mêmes hypothèses ont été testées :

1. (co)précipitation / floculation de la matière organique dissoute avec les cations,
2. Précipitation du métal avec les ions phosphate : pour l'étude de l'ozonation, les concentrations en phosphates solubles ont été mesurées à l'équilibre après l'ajout des métaux,
3. Complexation du métal avec le matière organique dissoute relarguée au cours du traitement,

Les pourcentages d'élimination du cadmium (Figure 108a) sont dans l'ensemble inférieurs à ceux du cuivre (Figure 108b), ce qui peut s'expliquer par la spéciation différente de ces deux éléments (cf. Partie 3 -III.1 p. 153).

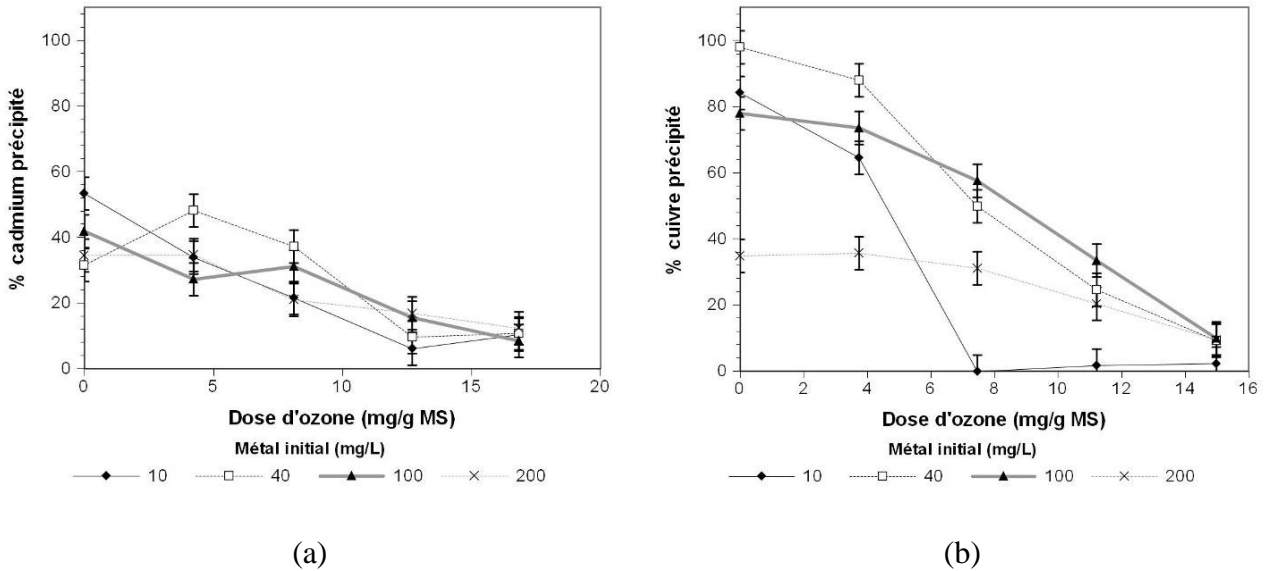


Figure 108 - Fraction de métal éliminée de la fraction soluble de boues ozonées pour différentes concentrations en métal ajouté (a) cadmium (b) cuivre

#### III.4.3.3.1. Hypothèse n°1 : (co)précipitation/floculation avec la matière organique

Pour le filtrat des boues non traitées, vu les faibles valeurs mesurées et l'erreur sur la mesure, aucun mécanisme d'élimination de la matière organique dissoute lors de l'ajout de métaux ne peut être mis en évidence que ce soit dans le cas du cadmium ou du cuivre (Figure 109). En revanche, lorsque la dose d'ozone augmente, ainsi que la quantité de matière organique dissoute initiale, une élimination de plus en plus importante du COD de la fraction soluble est observée à concentration en métal égale. Ainsi, pour une même dose d'ozone, l'augmentation de la concentration en métal ajouté entraîne une augmentation de la quantité de matière transférée vers la fraction particulaire.

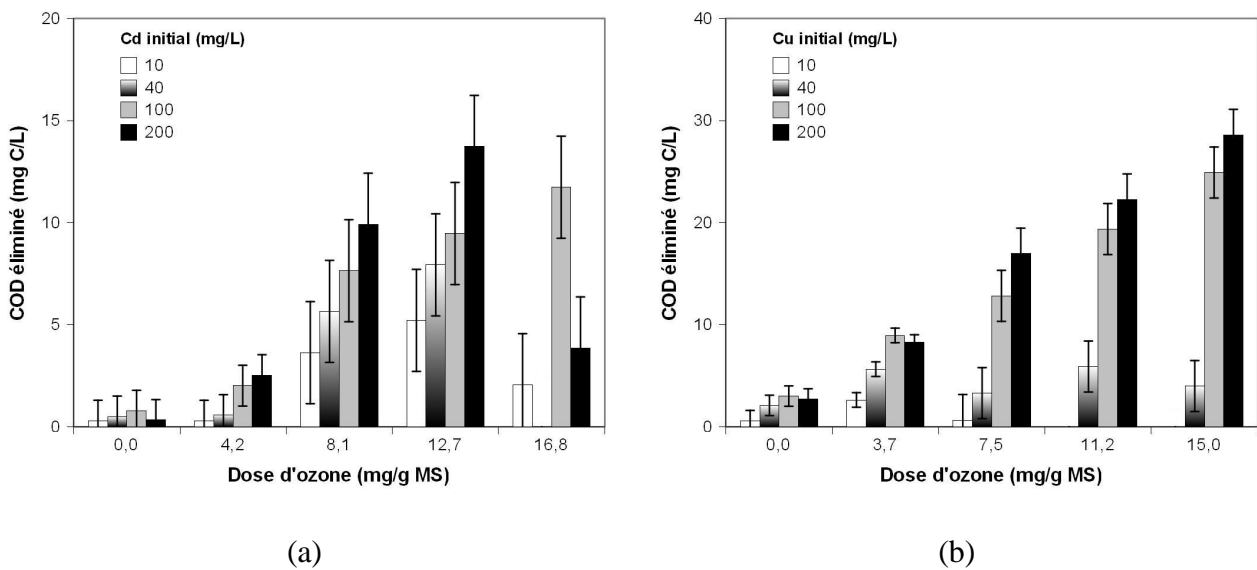


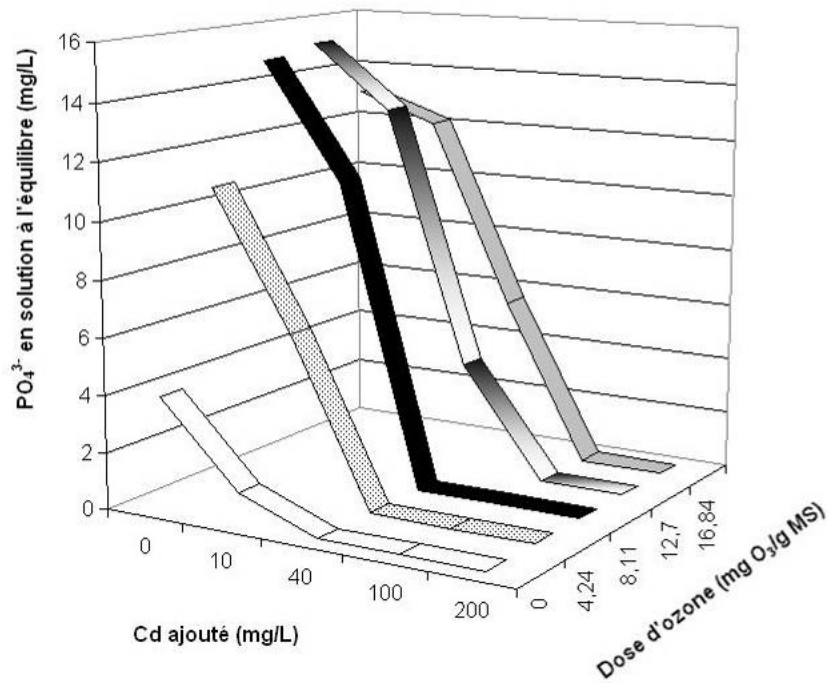
Figure 109 - Elimination du COD lors de l'ajout de Cd (a) et de Cu (b) dans le filtrat de boues ozonées



## III.4.3.3.2. Hypothèse n°2 : précipitation du métal avec les ions phosphate

Les espèces ioniques présentes à l'équilibre ont été déterminées par chromatographie ionique afin d'observer leurs interactions avec les métaux ajoutés, ceci en fonction de la dose d'ozone.

Pour toutes les doses d'ozone et concentrations des deux métaux testés, la concentration en ions phosphate diminue lors de l'ajout de métaux. La Figure 110 et la Figure 111 illustrent ce phénomène. L'augmentation de la concentration en phosphates déjà constatée lors de l'étude des propriétés physico-chimiques (cf. Partie 3 -II.1.3 p. 122) avec la dose d'ozone y est observable : lorsque aucun métal n'est ajouté, celle-ci passe ainsi de 4,0 à 13,1 mg/L lorsque la dose d'ozone passe de 0 à 16,8 mg O<sub>3</sub>/g MS (Figure 110). Lorsque le cadmium ou le cuivre sont ajoutés, la concentration en phosphates diminue ensuite de manière drastique jusqu'à aboutir à une élimination quasi-totale quelle que soit la quantité initialement présente. L'absence de phosphates devient alors un facteur limitant de la précipitation, les métaux ayant donc tendance à rester sous forme soluble.



**Figure 110 - Quantité d'ions phosphate présente dans le filtrat à l'équilibre en fonction de la quantité de Cd ajoutée et de la dose d'ozone appliquée.** On remarque le relargage de phosphate lié à l'ozonation et sa coprécipitation avec les quantités croissantes de cadmium ajoutées.

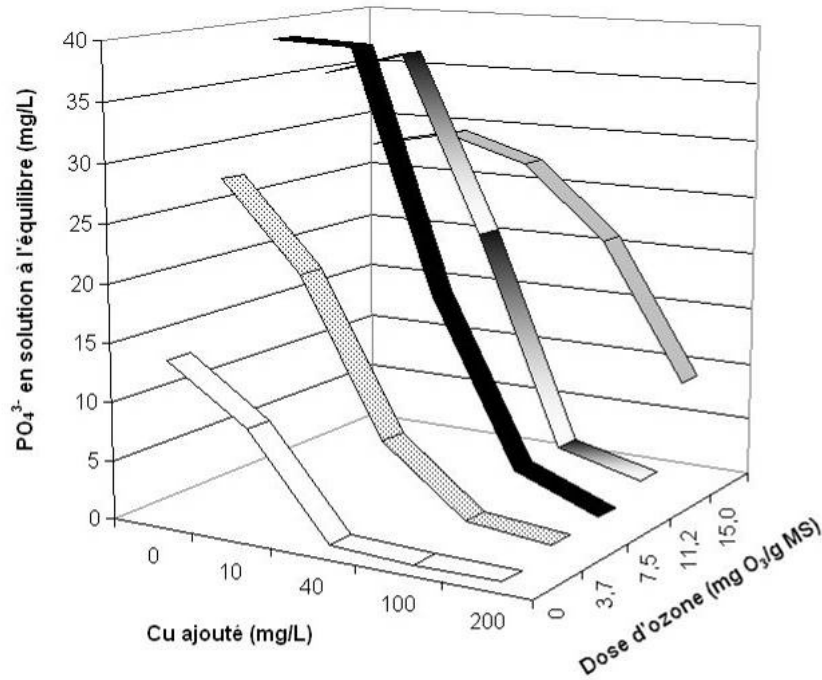


Figure 111 - Quantité d'ions phosphate présente dans le filtrat à l'équilibre en fonction de la quantité de Cu ajoutée et de la dose d'ozone appliquée. On remarque le relargage de phosphate lié à l'ozonation et sa coprécipitation avec les quantités croissantes de cuivre ajoutées.

### III.4.3.3.3. Hypothèse n°3 : complexation du métal avec la matière organique dissoute

Pour les deux métaux considérés, et pour toutes les concentrations étudiées, les pourcentages d'élimination de la fraction soluble diminuent de manière régulière avec l'augmentation de la dose d'ozone (Figure 108), ceci à cause de la complexation des deux métaux avec la matière organique soluble relarguée au cours du traitement comme le montre la corrélation entre ces deux paramètres (Figure 112). L'ozonation entraîne donc le maintien sous forme soluble du cadmium et du cuivre.

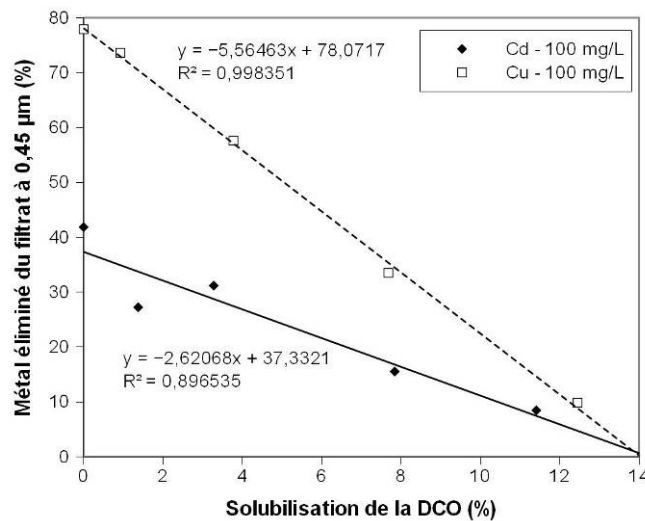


Figure 112 - Relation entre la solubilisation de la DCO et l'élimination du cuivre et du cadmium du filtrat de boues ozonées. Cette relation est négative et linéaire dans les deux cas : la quantité de matière organique dissoute limite donc les phénomènes de précipitation des éléments métalliques.

### III.5. Conclusions

L'étude des mécanismes de rétention des métaux par les boues a permis de mettre en évidence les évolutions relatives de ces différents mécanismes en fonction du prétraitement subi :

- Complexation de surface impliquant le relargage de protons,
- Complexation mettant en œuvre l'échange de cations divalents (Ca, Mg) à la surface des floccs,
- Précipitation / floculation avec la matière organique,
- Précipitation avec les ions phosphate,

La sonication, le traitement thermique et l'ozonation conduisent ainsi à d'importantes modifications d'ordre à la fois quantitatif et qualitatif de la rétention du cuivre et du cadmium par les boues activées (Tableau 55). Les deux métaux étudiés présentent de manière générale des comportements très différents : d'une part, la rétention du cadmium semble être de nature plus spécifique de certains sites de fixation dans la mesure où le taux d'échange d'ions lors de sa rétention est toujours nettement supérieur à celui du cuivre. D'autre part, le cuivre présente une affinité importante vis-à-vis de la matière organique solubilisée lors des traitements, limitant sa rétention dans la fraction particulaire pour les plus faibles concentrations. Ainsi, les courbes de rétention du cadmium, de type « L », ont été modélisées par le nouveau modèle avec une constante K égale à 0 (modèle alors de type Freundlich classique) ainsi que le modèle classique de type Langmuir. Les courbes de rétention du cuivre, de type « S », ont été modélisées par le nouveau modèle avec une constante K > 0. Il est également nécessaire de souligner le rôle important au pH étudié de 7 de la précipitation des deux métaux pour expliquer leur transfert vers la fraction particulaire.

**Tableau 55 - Bilan des effets des traitements de désintégration étudiés sur les mécanismes de rétention du cadmium et du cuivre\***

		Sonication	Traitement thermique	Ozonation
<i>Cadmium</i>	Rétention globale	+++	↗↘	↗↘
	Précipitation	+++	--	--
	Echange d'ions	--	++	+
	Complexation en phase soluble / colloïdale	=	=	=
	Précipitation / floculation de la matière organique	++	++	++
<i>Cuivre</i>	Rétention globale	---	--	--
	Précipitation	--	--	--
	Echange d'ions	=	++	+
	Complexation en phase soluble / colloïdale	+++	++	++
	Précipitation / floculation de la matière organique	++	++	++

\*+++ augmentation très importante ; ++ augmentation importante ; + augmentation modérée ; = pas d'effets ; --- diminution très importante ; -- diminution importante ; - diminution modérée

Le développement du nouveau modèle basé sur l'équation de Freundlich et prenant en compte les interactions des éléments métalliques aussi bien avec les composés de la phase aqueuse que de la phase particulaire a permis de décrire de manière précise les comportements respectifs du cadmium et du cuivre dans les boues préalablement soumises à des traitements de désintégration.

Ainsi, en fonction du métal considéré et du type de traitement étudié, différents équilibres ont été conceptualisés et déterminés (Figure 113). Cette conceptualisation et le modèle de Freundlich modifié qui en découle correspondent à une simplification des phénomènes mis en jeu : en effet, le passage du métal sous forme particulaire, qui implique de nombreux mécanismes (sorption, précipitation...) est pris en compte de manière globale de même que les interactions avec les composés solubles/colloïdaux tous regroupés par une équation globale de complexation.

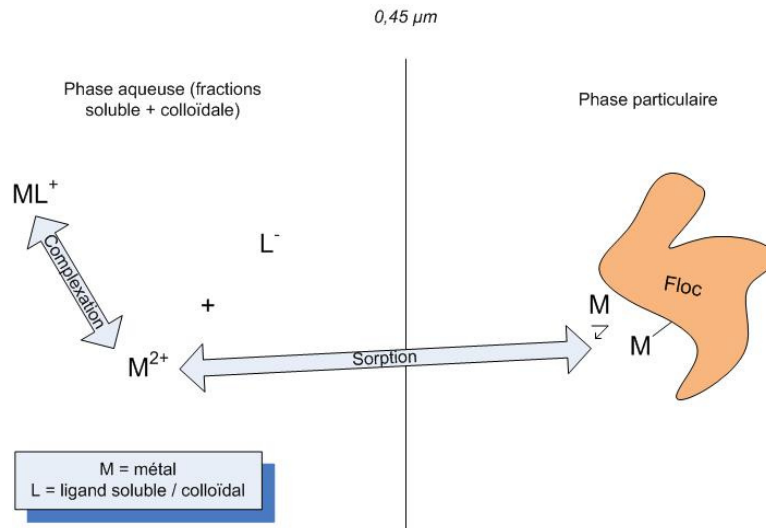


Figure 113 - Modèle conceptuel de la biosorption en compétition avec la complexation en phase aqueuse

### III.5.1. Sonication

La sonication génère une augmentation très nette de la capacité des boues activées à accumuler le cadmium : les constantes  $Q_{max}$  (modèle type Langmuir) et  $n$  (modèle type Freundlich) augmentent avec l'énergie spécifique appliquée, ce qui laisse supposer une concentration accrue de cadmium dans les boues et plus faible dans l'effluent traité. Cette augmentation de la rétention constitue la conséquence logique de deux phénomènes :

- La désintégration massive et brutale des floccs génère de très fines particules présentant une plus grande surface spécifique sur lesquelles les ions Cd(II) vont pouvoir se fixer plus aisément,
- La sonication génère le relargage très important d'ions phosphate dans la fraction soluble qui vont favoriser la précipitation du cadmium et par conséquent sa rétention accrue dans la fraction particulaire.

Les capacités de rétention sur les floccs ainsi que le degré d'élimination du cadmium du filtrat des boues traitées sont corrélés avec la concentration initiale en phosphates. Or, le mécanisme d'échange d'ions devient moins prédominant avec l'augmentation de l'énergie spécifique appliquée. Cela suppose donc que le relargage important de phosphates lors de la sonication et la précipitation des ions Cd(II) avec ces composés expliquent en grande partie le comportement observé.

Concernant le cuivre, la matière organique relarguée par le traitement, présente une affinité importante avec les ions Cu(II) : la sorption du cuivre sur les floccs est ainsi de plus en plus limitée par les quantités croissantes de matière organique dissoute et les isothermes présentent un point d'inflexion pour des concentrations en cuivre en phase aqueuse de plus en plus élevées. Au delà de ce point d'inflexion, où la capacité de complexation en phase aqueuse est saturée, la sorption

devient très importante. L'allure de type S de ces isothermes a pu être modélisée suite au développement du modèle de Freundlich modifié prenant en compte les mécanismes de complexation en phase aqueuse et les mécanismes de sorption sur la phase particulaire. Ainsi, une fois la capacité de complexation en phase aqueuse saturée, la sorption augmente de manière proportionnelle à la concentration en ions phosphate. L'étude des mécanismes de sorption a également mis en évidence une limitation de la précipitation par la matière organique dissoute relarguée au cours de la sonication. En revanche, aucune évolution du mécanisme d'échange d'ions n'a pu être mise en évidence. Le comportement du cuivre vis-à-vis des boues soniquées laisse ainsi supposer, aux plus faibles concentrations, une augmentation de la solubilité apparente du métal et donc une dissémination accrue via l'effluent traité de cet élément dans le milieu récepteur.

### III.5.2. Traitement thermique

Le traitement thermique affecte la rétention du cadmium par différents mécanismes aux effets antagonistes :

- Pour les températures inférieures à 95°C, la rétention du cadmium est accrue : la diminution de la taille moyenne des floccs accroît la surface spécifique et donc la disponibilité de sites de fixation tandis que l'augmentation de la concentration en phosphates favorise la précipitation du cadmium,
- Pour les températures plus élevées (> 95°C), la diminution du nombre total de groupements à la surface des floccs (solubilisation, réarrangements moléculaires) peut expliquer en partie la diminution observée de la capacité de rétention ainsi que la diminution de la concentration en phosphates.

Ces évolutions entraînent des modifications des mécanismes de rétention : la complexation de surface impliquant l'échange d'ions semble favorisée au détriment de la précipitation. Ainsi, en fonction de la température de traitement appliquée, l'accumulation du cadmium dans les boues s'en trouvera modifiée.

Le cuivre présente un comportement similaire vis-à-vis des boues traitées thermiquement que vis-à-vis des boues soniquées : la matière organique dissoute limite le transfert en phase particulaire pour les faibles concentrations, ce qui génère des isothermes de type S : aux faibles concentrations, le cuivre sera vraisemblablement rejeté majoritairement via l'effluent traité. Cependant, ce phénomène apparaît dès une température de 45°C et les températures plus élevées ne conduisent pas à des variations significatives des profils de rétention malgré l'augmentation conséquente de la concentration en matière organique dissoute. L'application du modèle de Freundlich modifié met en exergue une diminution de l'affinité du cuivre envers les composés solubilisés, ce qui suggère que la nature de cette matière solubilisée affecte le degré de complexation du cuivre en phase aqueuse. Les mécanismes de rétention sont affectés par ces phénomènes : la précipitation est alors limitée par l'apport en ligands organiques, la déstructuration des floccs entraîne une meilleure disponibilité de groupements fonctionnels pour la complexation de surface (impliquant l'échange d'ions).

### III.5.3. Ozonation

L'ozonation entraîne une augmentation importante puis une diminution de la capacité de rétention du cadmium :

- Pour les plus faibles doses (jusqu'à 8,1 mg O<sub>3</sub>/g MS), la formation de fines particules et donc l'augmentation de la surface spécifique des floccs ainsi que l'augmentation de la concentration

en phosphates peuvent expliquer l'accroissement de la rétention du cadmium dans la fraction particulaire.

- Pour les doses supérieures, la concentration en ions phosphate n'augmente plus de manière significative tandis que l'oxydation des groupements fonctionnels (notamment liées à la minéralisation des substances de type humique) par l'ozone entraîne une diminution du nombre total de sites de fixation des ions Cd(II) (diminution de la CEC).

Ces résultats suggèrent que l'accumulation du cadmium dans les boues produites par un procédé incorporant une désintégration des boues par ozonation sera dépendante de la dose d'ozone employée.

Le comportement du cuivre est très similaire à celui observé lors du traitement thermique : si sa rétention est limitée par sa complexation en phase aqueuse avec la matière solubilisée (augmentant ainsi probablement le rejet de cuivre via l'effluent traité), son affinité avec celle-ci décroît avec l'augmentation de la dose d'ozone. La composition de la matière solubilisée joue donc un rôle important dans ces phénomènes de complexation : la nature des composés ainsi que leurs réactions lors de l'ozonation affectent de manière importante la nature et la quantité des groupements fonctionnels présents.

De manière identique à ce qui a été observé pour le traitement thermique pour les deux métaux étudiés, la limitation de la précipitation par la matière organique solubilisée ainsi que la meilleure disponibilité de sites d'échange d'ions liée à la désintégration des floes entraînent une augmentation de la part relative du mécanisme d'échange d'ions dans la rétention par les boues activées.

## **IV. Propriétés physico-chimiques et interactions avec les métaux de boues issues de réacteurs continus comprenant une étape de désintégration par ultrasons ou traitement thermique**

Lors des études réalisées en réacteurs continus dont les résultats sont décrits dans la Partie 3 -I. , la répartition du cadmium et du cuivre entre les boues en excès purgées du système et l'effluent traité était affectée de manière significative par les traitements de désintégration (sonication et traitement thermique<sup>12</sup>) implantés sur la ligne de recirculation des boues activées : d'une part, les boues purgées présentaient une suraccumulation de cadmium par rapport aux boues issues des réacteurs témoins (lorsque les concentrations étaient, comme dans la norme, exprimées sur une base massique en mg métal/ kg boue). D'autre part, malgré la concentration massique plus importante dans les boues des réacteurs traités, la concentration en cuivre dans l'effluent y était toujours plus importante : en sortie de ces réacteurs, le cuivre étant ainsi majoritairement évacué via l'effluent au contraire des réacteurs témoins où les boues purgées constituaient l'exutoire principal du cuivre.

Afin de mettre en évidence les mécanismes à l'origine de ces observations, des études combinant une caractérisation physico-chimique avancée des boues (Partie 3 -II. ) avec la détermination des caractéristiques de rétention des éléments métalliques (Partie 3 -III. ) avaient été menées suite à des prétraitements de boues réalisés en réacteur fermé : il s'agissait de balayer une large gamme de types de traitements (physique, thermique et chimique) et d'intensités de traitement (énergie spécifique, température, dose d'ozone). Ces études avaient permis la démonstration des profondes modifications d'ordre structural (taille des floes) et chimique (composition des fractions particulaire et soluble) induites sur les boues activées par ces traitements, ces modifications étant à l'origine d'évolutions des interactions des différentes fractions des boues traitées avec le cuivre et le cadmium.

Cependant, si ces études menées en réacteurs fermés ont permis la caractérisation des propriétés de rétention des métaux par les boues traitées ainsi que l'identification des mécanismes et des facteurs à l'origine de celles-ci, il s'avère néanmoins essentiel de s'intéresser aux caractéristiques des boues issues des pilotes de traitement. En effet, à l'échelle industrielle, les phénomènes inhérents au fonctionnement des réacteurs en continu (alimentation en eau usée réelle, cycles d'aération, purge des boues, etc.) et notamment l'alternance de cycles de traitements sur une longue durée ont pu minimiser ou amplifier les effets des traitements étudiés sur les caractéristiques physico-chimiques des boues et donc sur leur aptitude à la rétention des éléments métalliques.

C'est pourquoi cette partie de l'étude s'attache à la caractérisation avancée des boues issues des pilotes de traitement, à l'état stationnaire (après 64 et 68 jours de fonctionnement pour l'étude de la sonication et du traitement thermique respectivement), selon la démarche et les mécanismes établis dans les Partie 3 -II. et Partie 3 -III. , en vue de comprendre la répartition des métaux observée dans la Partie 3 -I. . L'ensemble de cette démarche est exposé sur la Figure 114.

Les boues ont été prélevées dans les bassins d'aération 1 h après le début du traitement de désintégration quotidien. Les paramètres suivants ont été déterminés sur les boues des réacteurs traités et comparés avec les résultats obtenus dans les réacteurs témoins :

---

<sup>12</sup> Seuls les traitements thermiques et par ultrasons ont été testés sur le réacteur continu.

- Composition chimique et biochimique des phases particulaire et soluble
- Taille des floccs
- Propriétés de surface (caractère hydrophobe, CEC, titration acido-basique)
- Tests de rétention du cuivre et du cadmium sur la fraction particulaire et la fraction soluble

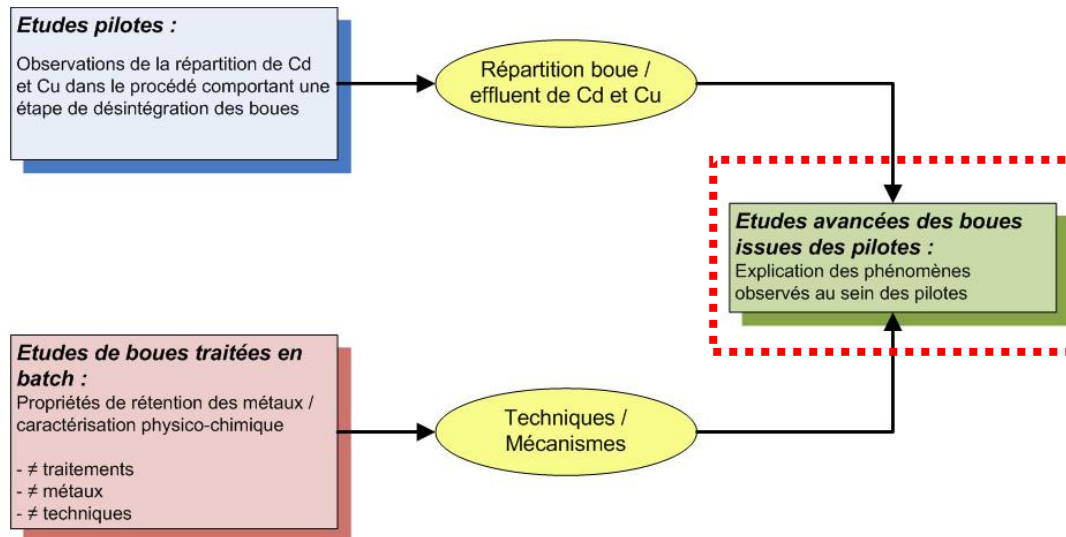


Figure 114 - Méthodologie employée pour expliquer le comportement des éléments métalliques au sein des procédés à boues activées comprenant un PRPB

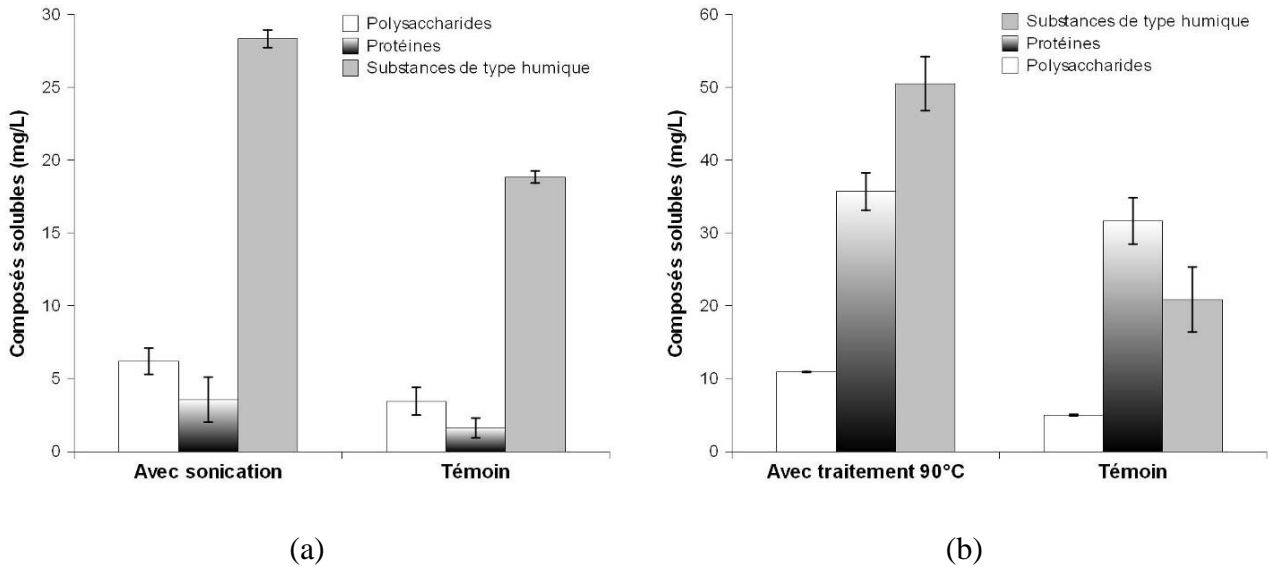
## IV.1. Composition biochimique

Les études menées en réacteurs fermés ont souligné l'importance de la composition chimique et biochimique des boues traitées, notamment le relargage de composés organiques et minéraux en phase soluble, pour expliquer le devenir des espèces métalliques au sein des différents compartiments (fractions soluble et particulaire) des boues activées traitées. La composition biochimique des boues activées issues des pilotes de traitement a été déterminée à l'état stationnaire par le dosage de différents constituants dans les fractions particulaire (protéines, polysaccharides, substances de type humique) et soluble (protéines, polysaccharides, substances de type humique, phosphates, sulfates). Les concentrations des différents composés dans la fraction particulaire sont exprimées en mg/ g MES afin d'être comparable, les concentrations en MES dans les réacteurs étant différentes (cf. Tableau 33 p. 104).

### IV.1.1. Fraction soluble

La sonication et le traitement thermique provoquent le relargage en phase aqueuse de différents composés des boues activées (substances de type humique, protéines, polysaccharides, ions divers, cf. Partie 3 -II.1 p. 118). Logiquement, ces composés se retrouvent – avant leur réassimilation par la boue - dans la fraction soluble/colloïdale des boues prélevées dans les bassins d'aération des réacteurs traités. La Figure 115 confirme ce résultat : les concentrations en divers composés sont supérieures dans les réacteurs traités. Cela explique en partie les moindres performances épuratoires constatées sur les réacteurs traités : en effet, une augmentation de la DCO soluble de l'effluent avait été constatée (Partie 3 -I.3 p. 106).





**Figure 115 - Composition biochimique de la fraction soluble des boues prélevées dans les pilotes à l'état stationnaire (a) Etude de la sonication (b) Etude du traitement thermique.** Les boues issues des réacteurs traités présentent une composition plus riche en composés biochimiques.

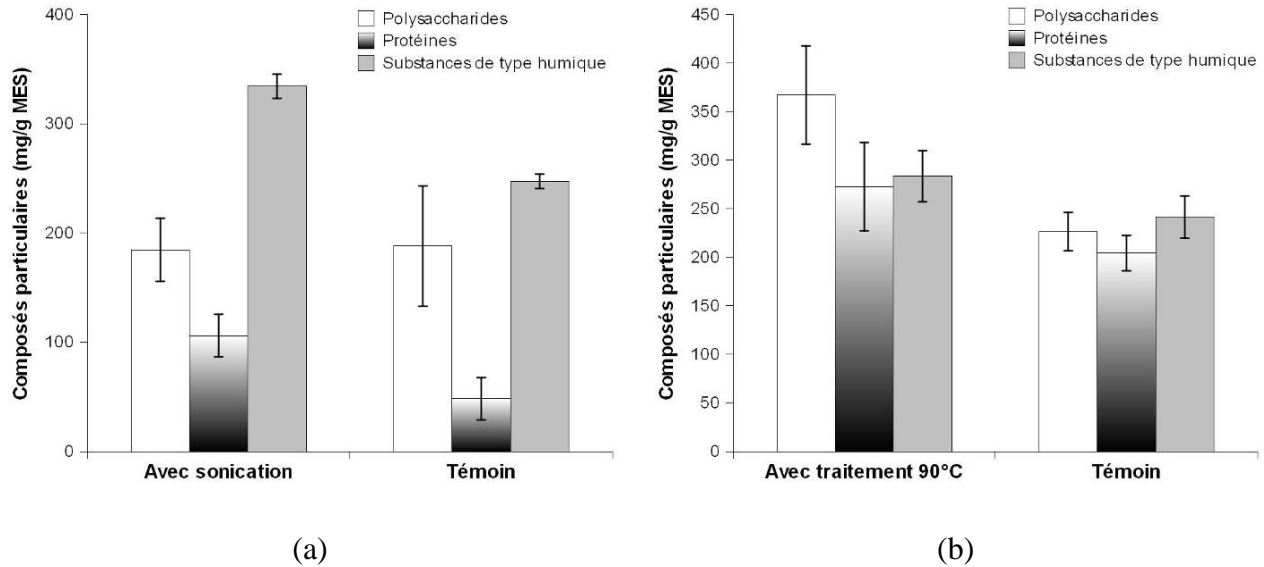
La composition ionique des boues des pilotes (Tableau 56) reflète également les phénomènes constatés dans la Partie 3 -II.1.1 (p. 119) : les phosphates et les sulfates relargués au cours de la sonication se retrouvent dans la fraction soluble des boues du bassin d'aération. En revanche, le traitement thermique à l'échelle pilote ne génère pas de relargage des ions étudiés et provoque au contraire une diminution de leurs concentrations.

**Tableau 56 - Concentrations en sulfates et phosphates dans le filtrat des boues activées issues des pilotes**

Ions (mg/L)	Etude de la sonication		Etude du traitement thermique	
	Avec ultrasons	Témoin	Avec traitement 90°C	Témoin
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	17,24 ± 0,39	5,17 ± 0,13	39,87 ± 0,42	48,55 ± 0,62
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	10,74 ± 0,13	0,73 ± 0,46	23,16 ± 0,22	37,54 ± 0,06

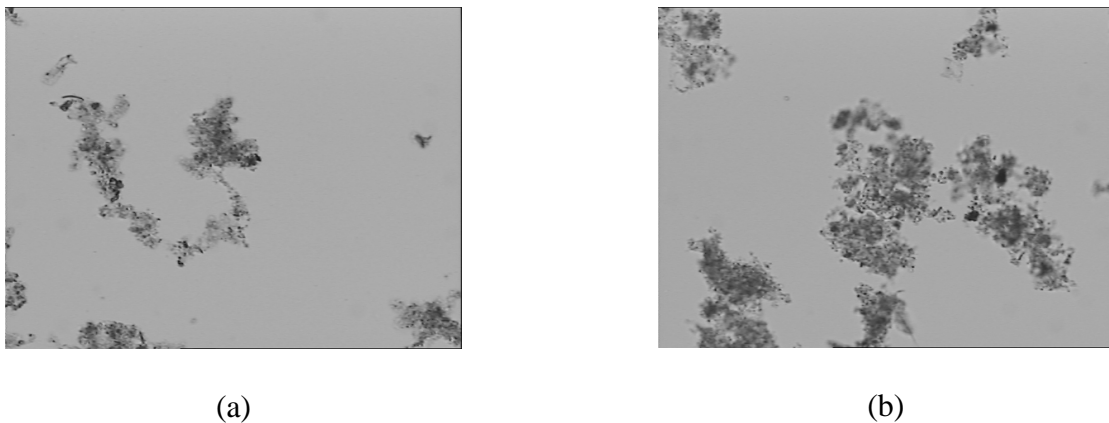
#### IV.1.2. Fraction particulaire

La sonication et le traitement thermique engendrent la solubilisation de composés intra et/ou extracellulaires (substances de type humique, protéines, polysaccharides, ions divers) ainsi que d'importantes modifications structurales des floccs (cf. Partie 3 -II. ). Au sein des pilotes, la répétition quotidienne du traitement et de leurs effets associés ainsi que le stress généré vis-à-vis de la biomasse et les phénomènes de croissance cryptique doivent conduire à des modifications des populations de microorganismes. Ces modifications se traduiront potentiellement par une différence de composition de la fraction particulaire des boues. Des études sur la modification de l'écosystème bactérien par des techniques de biologie moléculaire sont actuellement en cours au laboratoire.



**Figure 116 - Composition biochimique de la fraction particulaire des boues prélevées dans les pilotes à l'état stationnaire. (a) Etude de la sonication (b) Etude du traitement thermique.** Les boues du réacteur avec sonication sont plus riches en protéines et substances de type humique tandis que celles issues du réacteur avec traitement à 90°C sont plus riches en polysaccharides.

Ces modifications sont très visibles dans le cas du traitement aux ultrasons (Figure 116a) : les boues présentes dans le réacteur comportant une étape de sonication sont plus riches en protéines et en composés de type humique. Ainsi, les concentrations en protéines et substances de type humique sont respectivement de  $106 \pm 19$  mg BSA/g MES et  $334 \pm 11$  mg AH/g MES contre  $48 \pm 19$  mg BSA/g MES et  $247 \pm 7$  mg AH/g MES dans le réacteur témoin. Ce phénomène pourrait s'expliquer par un mécanisme d'adaptation de la biomasse à la désintégration mécanique induite par les ultrasons via une synthèse accrue de PEC, de manière similaire à ce qui a été observé avec l'ozonation par Dytczak et Oleszkiewicz, 2008. En revanche, contrairement à ces auteurs, aucune réduction des performances de réduction de production de boue liée à ce mécanisme n'a été observée ici. Les captures présentées sur la Figure 117 ainsi que les résultats de l'analyse d'images présentés dans la Partie 3 -I.3 (p. 110) montrent la structure plus compacte des floccs de l'ouvrage traité par sonication.



**Figure 117 - Observations microscopiques des floccs du bassin d'aération des réacteurs avec sonication (a) et témoin (b).** Les floccs du réacteur avec sonication sont en moyenne plus petits et plus compacts que dans le réacteur témoin.

Dans le cadre du traitement thermique, seule la concentration en polysaccharides diffère d'un pilote à l'autre : elle est supérieure au sein de l'ouvrage traité ( $367 \pm 51$  contre  $227 \pm 20$  mg glucose/g MES dans le témoin).

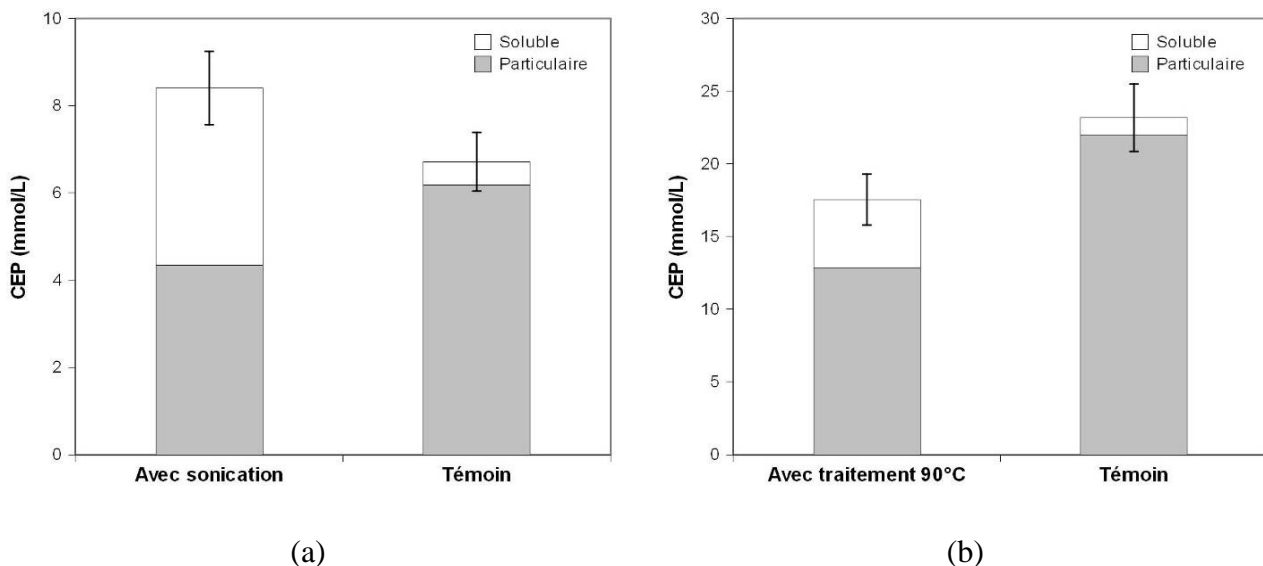
#### IV.2. Nature et quantité des sites de fixation dans les fractions soluble et particulaire

L'ensemble des études menées en réacteur fermé a démontré l'importance de la nature et de la quantité de groupements fonctionnels pour expliquer la réactivité de la matière présente dans les différentes fractions de la boue vis-à-vis des espèces métalliques étudiées.

Lors de la sonication et du traitement thermique, les fonctions chimiques associées aux composés de la boue sont transférées de la fraction particulaire vers la fraction soluble (cf. Partie 3 -II.4.3). Dans la mesure où les composés solubilisés lors du traitement sont présents dans la fraction soluble des bassins d'aération, la répartition de la capacité d'échange protonique dans les boues issues des bassins d'aération doit donc être modifiée par rapport au témoin.

Ce phénomène est effectivement constaté sur la Figure 118 : la CEP de la fraction soluble représente ainsi respectivement 48,4 et 26,7% de la CEP totale dans les boues activées des réacteurs avec sonication et traitement à  $90^\circ\text{C}$ , contre 8,0 et 5,3% dans les réacteurs témoins respectifs. Les résultats de la Figure 118 illustrent également la variabilité des caractéristiques des boues entre les deux études menées à quelques mois d'intervalle : lors de l'étude concernant la sonication, la CEP totale des boues est comprise entre 6 et 9 mmol/L contre 15 à 25 mmol/L lors de l'étude du traitement thermique. Cette différence justifie la comparaison systématique avec un réacteur témoin fonctionnant en parallèle dans les mêmes conditions.

Pour chaque traitement, les CEP volumiques totales ne sont pas équivalentes entre le réacteur traité et le témoin correspondant, ceci car la CEP est alors calculée en fonction de la concentration en matière sèche des boues (qui est différente entre le réacteur traité et le témoin).



**Figure 118 - Répartition entre les fractions particulaire et soluble de la CEP présente dans les boues activées issues des pilotes. (a) étude de la sonication (b) étude du traitement thermique. Les traitements provoquent le transfert de fonctionnalité vers la fraction soluble.**

Comme cela a déjà été démontré dans la Partie 3 -II.4.3 et la Partie 3 -III.3, la matière relarguée lors des traitements présente une réactivité plus importante que la matière soluble initialement présente dans les boues dont la composition est essentiellement déterminée par celle de l'influent. Ainsi, la CEP, exprimée sur une base massique, de la matière soluble des boues issues des réacteurs est 3 à 7 fois plus importante que celle de la matière soluble des boues témoins (Tableau 57). En revanche, la CEP de la fraction particulaire des boues issues des réacteurs traités et celle de leurs témoins respectifs sont équivalentes.

Finalement, la réactivité relative des composés de la fraction soluble des boues vis-à-vis d'éléments métalliques est potentiellement accrue suite à l'introduction des traitements de désintégration : d'une part, davantage de composés sont présents et d'autre part, ceux-ci présentent une densité de groupements fonctionnels accrue. Ce résultat peut expliquer en partie la fuite importante de cuivre via l'eau traitée constatée en condition normale et en condition accidentelle (cf. Partie 3 -I.5 p. 110).

**Tableau 57 - Capacité d'échange protonique des fractions particulaire et soluble des boues issues des pilotes (étude de la sonication).** La CEP particulaire est équivalente entre les réacteurs traités et leurs témoins respectifs tandis que la CEP soluble est beaucoup plus importante dans les boues issues des réacteurs traités.

CEP (mmol/g MES)	Étude de la sonication		Étude du traitement thermique	
	Avec sonication	Témoin	Avec traitement 90°C	Témoin
Fraction particulaire <sup>e-</sup>	1,60 ± 0,16	1,44 ± 0,14	3,77 ± 0,38	3,47 ± 0,35
Fraction soluble	18,21 ± 1,8	2,44 ± 0,24	13,98 ± 1,4	4,06 ± 0,04

#### IV.2.1. Nature des sites présents dans les fractions particulaire et soluble

Lors de la sonication et du traitement thermique, la solubilisation différenciée des différents composés présents dans les boues ainsi que les éventuelles réactions chimiques entre composés entraînent des modifications de la nature des groupements fonctionnels présents à la surface des floes et dans la fraction soluble :

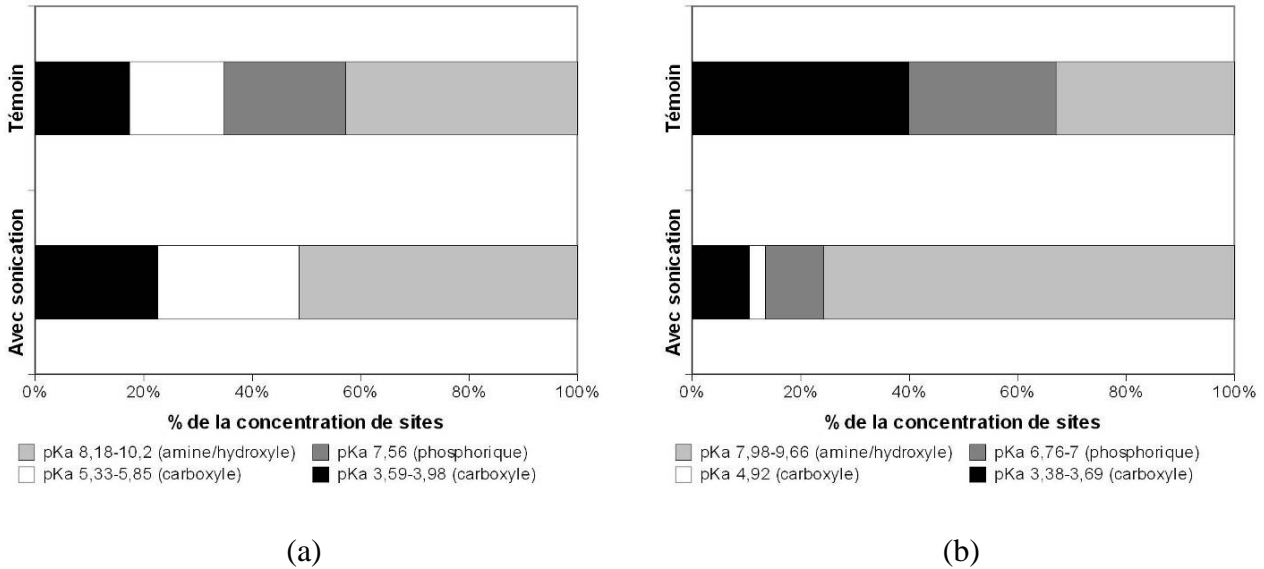
- Lors de la sonication (cf. Partie 3 -II.4.3.2.2 p. 142), les groupements assimilables à la fonction carboxyle deviennent prédominants à la surface des floes tandis que les groupements assimilables aux fonctions amine et/ou hydroxyle sont majoritairement présents dans la fraction soluble
- Lors du traitement thermique (cf. Partie 3 -II.4.3.3 p. 144), aucune évolution significative de la répartition des types de sites en surface n'a pu être mise en évidence tandis que la fraction soluble se charge progressivement en groupements de types amine et/ou hydroxyle.

##### IV.2.1.1. Répartition du nombre de sites en fonction de la constante d'acidité

###### IV.2.1.1.1. Etude de la sonication

La modélisation de la complexation de surface des protons de la fraction particulaire et de la fraction soluble des boues issues des pilotes lors de l'étude de la sonication (Figure 119) met en évidence les phénomènes constatés lors des études menées en réacteur fermé (cf. Partie 3 -II.4.3.2) :

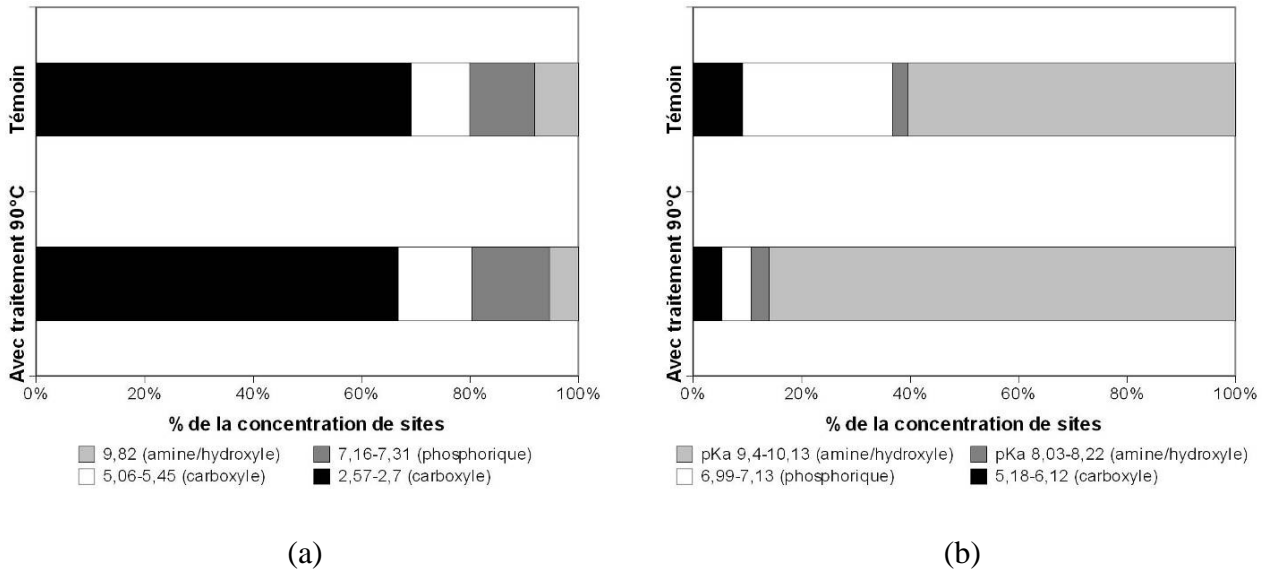
les groupements assimilés à la fonction carboxyle représentent ainsi 48,6% des groupements de la fraction particulaire des boues du réacteur avec sonication contre 34,8% des boues témoins (Figure 119a). Dans la fraction soluble des boues du réacteur traité (Figure 119b), la prédominance des groupements de type amine/hydroxyle (75,8% des groupements contre 33,0% pour les boues témoins) est également observée.



**Figure 119 – Contributions relatives des types de sites associés à leur pKa pour (a) la fraction particulaire (flocs) et (b) soluble des boues issues des pilotes de traitement à l'état stationnaire lors de l'étude de la sonication. La fraction particulaire des boues du pilote traité est plus riche en groupements de type carboxyle tandis que la fraction soluble est plus riche en groupements amine/hydroxyle.**

#### IV.2.1.1.2. Etude du traitement thermique

La modélisation de la complexation de surface des protons de la fraction particulaire et de la fraction soluble des boues issues des pilotes lors de l'étude du traitement à 90°C (Figure 120) souligne l'absence de variations significative de la répartition des sites constatée lors des études en réacteur fermé (cf. Partie 3 -II.4.3.3) : aucune différence significative ne peut être mise en évidence entre la répartition des sites dans la fraction particulaire des boues issues du réacteur avec traitement et du réacteur témoin (Figure 120a). En revanche, la fraction soluble des boues du réacteur traité (Figure 120b) présente une prédominance plus marquée des fonctions assimilables aux groupements de type amine/hydroxyle (86,0% des groupements) par rapport aux boues témoins (60,4% des groupements).



**Figure 120 - Contributions relatives des types de sites associés à leur pKa pour (a) la fraction particulaire (flocs) et (b) soluble des boues issues des pilotes de traitement à l'état stationnaire lors de l'étude du traitement thermique. Aucune différence significative entre la fraction particulaire des boues du réacteur traité et du témoin n'est mise en évidence tandis que la fraction soluble des boues du pilote traité est plus riche en groupements de type amine/hydroxyle.**

### IV.3. Caractérisation de la rétention du cadmium et du cuivre par les boues issues des pilotes de traitement

Afin de caractériser la rétention du cadmium et du cuivre par les boues activées des réacteurs continus, des tests de biosorption ont été réalisés suite au prélèvement de ces boues lorsque les pilotes ont atteint un état stationnaire. Les méthodes expérimentales sont les mêmes que celles utilisées dans la Partie 3 -III.3 (p. 156).

#### IV.3.1. Isothermes de rétention

La Figure 121 présente les profils de rétention obtenus. Les données expérimentales ont été modélisées par les modèles de Freundlich et Langmuir, dans le cas du cadmium, et de Freundlich modifié dans le cas du cuivre (cf. Figure 79 p. 162).

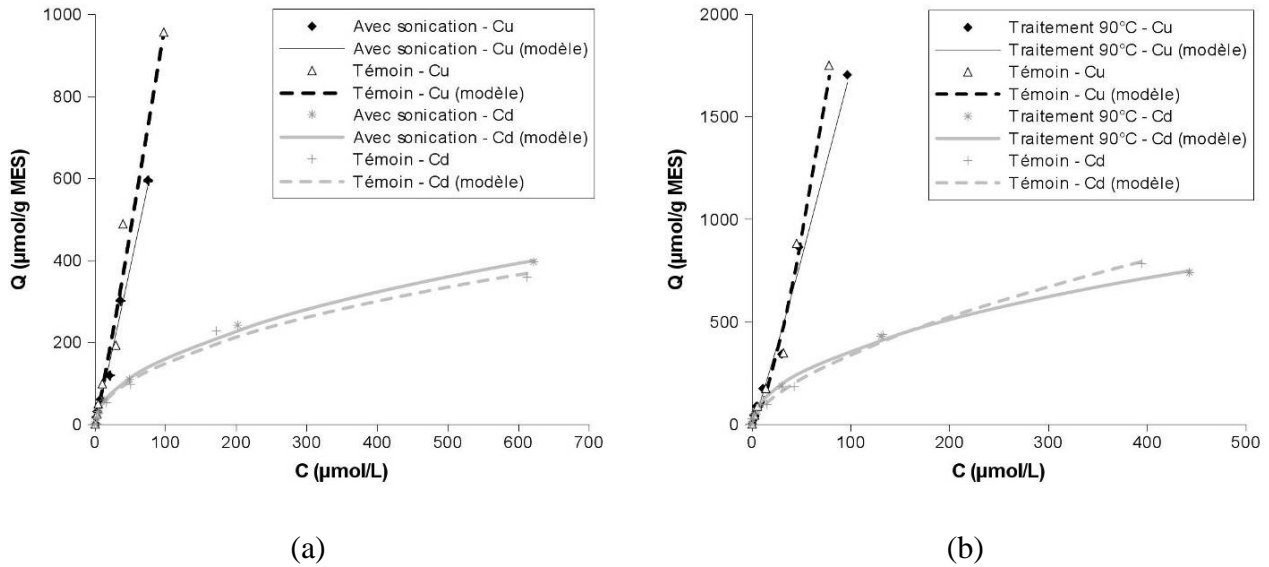


Figure 121 - Isothermes de rétention du cuivre et du cadmium sur les boues issues des pilotes (a) Etude de la sonication (b) Etude du traitement thermique

#### IV.3.1.1. Cadmium

Lors des études en réacteurs continus (cf. Partie 3 -I.5), une accumulation plus importante du cadmium a été constatée dans les boues issues des réacteurs comportant un PRPB (concentrations massiques environ deux fois plus élevées que dans les boues purgées des réacteurs témoins). Les profils de rétention du cadmium obtenus à pH 7 sur les boues activées issues des pilotes (Figure 121) ne permettent cependant pas de mettre en évidence de différences significatives entre les propriétés de rétention du cadmium par les boues des réacteurs avec traitement et les boues non traitées. Lors des traitements réalisés en réacteur fermé (cf. Partie 3 -III.3), des différences plus significatives avaient été observées. Ainsi, les isothermes de rétention du cadmium présentent ici peu de différences statistiquement significatives selon l'analyse de la variance (ANOVA) effectuée ( $p = 0,07$  et  $0,35$ ) sur les deux séries de données.

La détermination des paramètres des équations de type Langmuir et Freundlich souligne également la similarité des profils déterminés (Tableau 58). Cependant, les paramètres liés aux boues issues du réacteur avec traitement à  $90^{\circ}\text{C}$  laissent supposer une légère diminution de la capacité des boues à retenir le cadmium : la capacité maximale de rétention déterminée par le modèle de type Langmuir est par exemple ainsi réduite à  $968,7 \mu\text{mol/g MES}$  pour les boues du réacteur traité contre  $1276,5 \mu\text{mol/g MES}$  pour les boues témoins avec une erreur sur la détermination du paramètre équivalente ( $\pm 93 \mu\text{mol/g MES}$ ). En revanche, l'affinité augmente, la constante de Freundlich passant ainsi, par exemple, de  $19,9 \pm 3,3$  à  $36,5 \pm 3,5 \text{ L/g}$ .

Tableau 58 – Paramètres des équations de type Langmuir et Freundlich lors de la biosorption du cadmium sur les boues issues des pilotes

		Avec traitement	Témoin	
<i>Etude de la sonication</i>	<b>Langmuir</b>	$Q_{max} (\mu\text{mol/g MES})$	$510,7 \pm 49,4$	$458,2 \pm 22,1$
		$L (L/\mu\text{mol})$	$0,0051 \pm 0,0013$	$0,0058 \pm 0,0007$
		$R^2$	0,9864	0,9959
	<b>Freundlich</b>	$F (L/g)$	$16,1 \pm 1,9$	$15,2 \pm 4,1$
		$n$	$0,499 \pm 0,019$	$0,497 \pm 0,045$
		$R^2$	0,9974	0,9846
<i>Etude du traitement thermique</i>	<b>Langmuir</b>	$Q_{max} (\mu\text{mol/g MES})$	$968,7 \pm 93,4$	$1276,5 \pm 93,2$
		$L (L/\mu\text{mol})$	$0,0069 \pm 0,0017$	$0,0040 \pm 0,0006$
		$R^2$	0,9871	0,9965
	<b>Freundlich</b>	$F (L/g)$	$36,5 \pm 3,5$	$19,9 \pm 3,3$
		$n$	$0,496 \pm 0,017$	$0,617 \pm 0,030$
		$R^2$	0,9982	0,9963

Les résultats des études réalisées en réacteur fermé sur les boues activées soniquées et traitées thermiquement (cf. Partie 3 -III.3) avaient mis en évidence une influence significative des traitements sur la rétention du cadmium :

- la capacité de rétention du cadmium par les boues soniquées augmentait suite au relargage important d'ions phosphate en solution. Ce relargage favorisait la précipitation du cadmium au détriment du phénomène d'échange d'ions. De plus, la désintégration massive des floccs liée à la cavitation ultrasonique générait le relargage de fines particules présentant une plus grande surface spécifique disponible pour la sorption du cadmium.
- la rétention du cadmium par les boues traitées thermiquement était accrue jusqu'à une température de traitement de 95°C (augmentation de la concentration en phosphates, augmentation de la surface spécifique) tandis que les plus fortes températures conduisaient à une diminution de la concentration et en phosphate et du nombre total de sites de fixation, ce qui entraînait une diminution de la capacité de rétention du cadmium par les boues. Cependant, la part relative du mécanisme d'échange d'ions dans la rétention du cadmium tend à s'accroître avec la température.

Au contraire, les propriétés de rétention du cadmium par les boues activées des réacteurs continus déterminées ici ne permettent pas à elles seules d'expliquer la suraccumulation de cadmium observée dans ces mêmes boues lors du fonctionnement des procédés (cf. Partie 3 -I.5.1.2 p. 113). Les autres hypothèses pouvant expliquer cette observation sont donc les suivantes :

- Au contraire des tests de rétention réalisés en réacteur fermé, la différence de pH est significative entre les deux pilotes : pendant toute la durée de fonctionnement, le pH au sein des bassins d'aération des réacteurs avec traitement est supérieur d'environ 0,7 unités pH à celui relevé dans les réacteurs témoins (cf. Tableau 33 p. 104), ce qui a certainement favorisé la précipitation du cadmium. En effet, la spéciation théorique de ce métal déterminée dans la Partie 3 -III.1 (p. 153) montre une précipitation accrue avec l'augmentation de pH, essentiellement sous forme de carbonates (otavite) avec un pH de précipitation situé entre 6 et 7.



- Au contraire des tests de rétention réalisés en réacteur fermé où les boues issues du réacteur témoin ont été diluées pour se placer à MS constantes, les boues des réacteurs avec traitement sont moins concentrées en MES d'environ 25% (cf. Tableau 33 p. 104). Or, la diminution de la concentration en adsorbant (c'est à dire des boues) est susceptible d'accroître la disponibilité de certains sites de fixation et donc la sorption des ions métalliques (Veglio' et Beolchini, 1997).

#### IV.3.1.2. Cuivre

Lors du fonctionnement des pilotes, une fuite importante de cuivre via l'effluent traité a été observée tant en condition standard qu'en condition accidentelle (cf. Partie 3 -I.5). Les profils de rétention du cuivre déterminés à pH 7 sur les boues activées issues des pilotes (Figure 121) mettent cependant en évidence de faibles différences entre les profils de rétention du cuivre obtenus sur les boues issues des réacteurs traités et témoins.

Ainsi, les isothermes de rétention du cuivre ne présentent pas de différences statistiquement significatives selon l'analyse de la variance (ANOVA) effectuée ( $p = 0,10$  et  $0,14$ ) sur les deux séries de données. Etant données les concentrations en COD différentes entre les réacteurs traités et témoins, la détermination des paramètres du modèle spécifique développé dans la Partie 3 -III.3.2.1 (p. 157) permet cependant de souligner des différences de comportement du cuivre : si l'affinité du métal vis-à-vis des floes ( $F$ ) ainsi que le facteur de biosorption ( $n$ ) sont peu modifiés (Tableau 59), il s'avère que la matière organique soluble relarguée au cours des traitements présente une affinité moindre envers le cuivre par rapport à la matière soluble présente dans les boues témoins ( $K = 0,360$  contre  $1,189$  dans le témoin). Ceci explique pourquoi, malgré la quantité plus importante de matière organique soluble présente dans la fraction soluble des boues traitées, la limitation de la rétention par la complexation en solution du cuivre est très peu marquée.

Les études réalisées en réacteur fermé sur la sonication et le traitement thermique (cf. Partie 3 -III.3) avaient permis de mettre en évidence des phénomènes importants de complexation du cuivre avec la matière organique dissoute relarguée en grandes quantités dans la phase soluble / colloïdale : celle-ci augmente la solubilité apparente du cuivre, limite donc sa précipitation et finalement sa rétention sur les floes pour les plus faibles concentrations. La nature de la matière solubilisée lors du traitement thermique lui confère cependant une affinité de plus en plus limitée avec l'augmentation de la température de traitement.

En revanche, les propriétés de rétention des boues activées des pilotes traités déterminées ici ne permettent pas d'expliquer la fuite de cuivre avec l'eau de sortie constatée en conditions normales et accidentelles (cf. Partie 3 -I.5). Les autres hypothèses pouvant expliquer cette observation sont donc les suivantes :

- La dilution et la dégradation de la matière solubilisée au cours des traitements, lorsque les boues traitées sont réinjectées dans le bassin d'aération, ont pu minimiser l'influence de celle-ci lors de la réalisation des profils de rétention.
- Le pH supérieur dans le bassin d'aération des réacteurs avec traitement, (cf. Tableau 33 p. 104) : les groupements fonctionnels présents dans la fraction soluble seront par conséquent sous forme plus dissociée (notamment les groupements de type carboxyle) au sein des réacteurs traités, ce qui favorise leur réactivité vis-à-vis des ions  $\text{Cu(II)}$ . La précipitation du cadmium a certainement été favorisée (pH de précipitation entre 6,5 et 7,5, cf. Partie 3 -III.1 p. 153).

Tableau 59 - Paramètres de sorption du cuivre sur les boues issues des pilotes

		Avec traitement	Témoin
<i>Etude de la sonication</i>	<i>F (L/g)</i>	61,98 ± 8,02	100,79 ± 22,80
	<i>K (L/ mg COD)</i>	0,360 ± 0,017	1,189 ± 0,101
	<i>n</i>	1,040 ± 0,087	1,072 ± 0,157
	<i>COD (mg C/L)</i>	21,35	9,19
	<i>R<sup>2</sup></i>	0,9914	0,9717
<i>Etude du traitement thermique</i>	<i>F (L/g)</i>	210,41 ± 30,22	153,00 ± 26,34
	<i>K (L/ mg COD)</i>	0,415 ± 0,019	0,947 ± 0,058
	<i>n</i>	1,102 ± 0,111	1,410 ± 0,160
	<i>COD (mg C/L)</i>	33,09	13,92
	<i>R<sup>2</sup></i>	0,9879	0,9854

IV.3.2. Mécanismes de rétention

IV.3.2.1. Échange d'ions

La complexation de surface impliquant l'échange de ces cations est un des mécanismes prédominants expliquant la rétention des métaux par les boues activées et sa part relative évolue en fonction des propriétés physico-chimiques des boues traitées (cf. Partie 3 -III.4.2 p. 180). Le mécanisme d'échange d'ions a été estimé suite à la rétention du cadmium et du cuivre par le dosage en solution du calcium et du magnésium relargué au cours des tests de biosorption. Le taux d'échange d'ions déterminé exprime la quantité de Ca et Mg relargué en fonction de la quantité de métal sorbé.

Les différences entre les propriétés physico-chimiques des boues issues des pilotes sont moins importantes que celles entre les boues prétraitées en réacteur fermé (cf. Partie 3 -II. et Partie 3 -III. ): notamment, la CEP de la fraction particulaire des boues des réacteurs traités (flocs) est équivalente à celle des boues témoins (Tableau 57). Contrairement aux résultats obtenus lors des études menées en réacteur fermé, aucune variation significative du mécanisme d'échange d'ions lors de la rétention du cadmium et du cuivre par les boues n'est ainsi constatée (Tableau 60).

Tableau 60 – Taux de relargage de cations divalents (Ca, Mg) par les boues issues des pilotes lors de la biosorption du cadmium et du cuivre. Le mécanisme d'échange d'ions ne varie pas significativement entre les deux pilotes.

		Étude de la sonication		Étude du traitement thermique	
		Taux d'échange d'ions (µeq/µeq)	R <sup>2</sup>	Taux d'échange d'ions (µeq/µeq)	R <sup>2</sup>
<i>Cadmium</i>	<i>Avec traitement</i>	0,37 ± 0,03	0,9779	0,38 ± 0,03	0,9604
	<i>Témoin</i>	0,33 ± 0,01	0,9945	0,35 ± 0,06	0,8878
<i>Cuivre</i>	<i>Avec traitement 90°C</i>	0,10 ± 0,01	0,9774	0,12 ± 0,02	0,8710
	<i>Témoin</i>	0,09 ± 0,01	0,9931	0,10 ± 0,01	0,9786

#### IV.3.2.2. Précipitation

Afin d'estimer l'occurrence relative du mécanisme de précipitation dans la rétention du cadmium et du cuivre par les boues issues des pilotes, des tests ont été réalisés en ajoutant des quantités connues de métal dans le filtrat (0,45  $\mu\text{m}$ ) des boues et en dosant le métal soluble résiduel après une seconde filtration à 0,45  $\mu\text{m}$  à l'équilibre.

##### IV.3.2.2.1. Cadmium

De manière générale, le pourcentage de cadmium précipité en fonction de la concentration initiale évolue de manière comparable pour la phase soluble des boues traitées et non traitées (Figure 122) : le pourcentage de précipitation augmente avec la concentration, pour atteindre 55 à 90% puis diminue pour les plus fortes concentrations introduites.

Dans le filtrat des boues issues du réacteur avec sonication, la fraction du cadmium précipité est plus importante que dans les boues témoins quelle que soit la concentration ajoutée (Figure 122a) : la concentration en ions phosphate solubles plus élevée dans les boues traitées peut être à l'origine de ce phénomène (Tableau 56). En effet, la précipitation du sel formé par le cadmium et les phosphates a déjà été mise en évidence dans la Partie 3 -III. ainsi que par la diminution de la concentration en phosphates suite à l'ajout de cadmium (Figure 123). Le mécanisme de (co)précipitation / floculation avec la matière organique est également démontré par la diminution de la concentration en COD avec l'augmentation de la concentration en cadmium ajoutée (Figure 124a).

Dans le cas du traitement thermique (Figure 122b), à faible concentration (10 mg/L), la part de cadmium précipité est moins importante pour les boues du réacteur traité, la matière organique solubilisée présente dans le réacteur traité augmentant la solubilité apparente du métal. Pour les concentrations intermédiaires, aucune différence significative n'est observable entre les deux réacteurs. En revanche, pour la concentration maximale testée, il s'avère que la précipitation du cadmium est plus importante pour le réacteur traité.

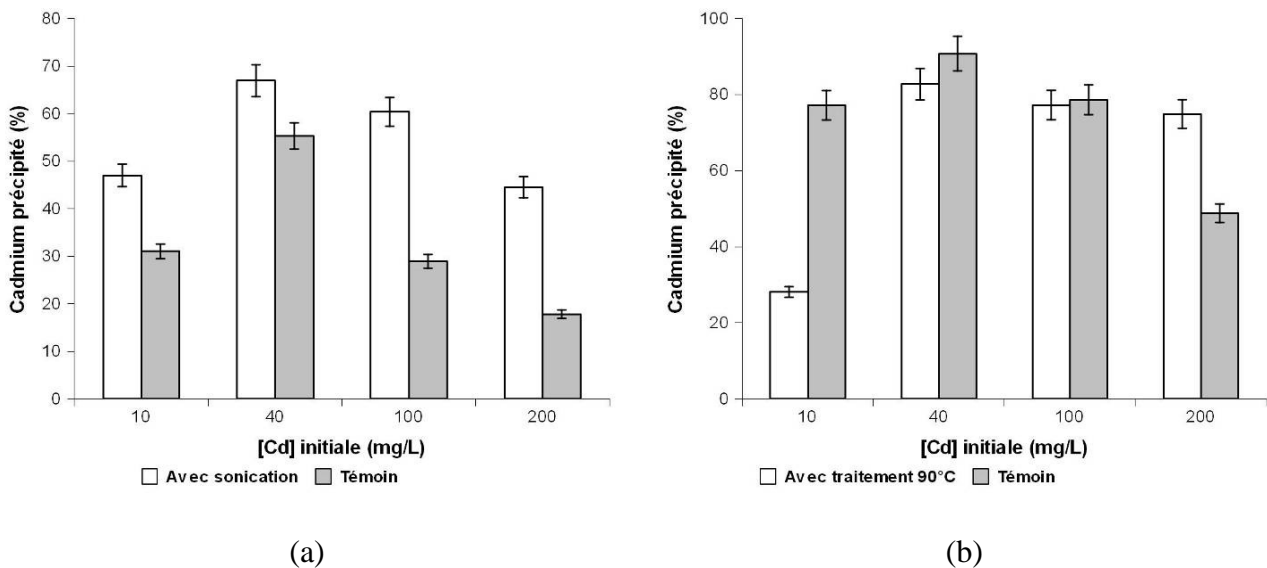


Figure 122 - Fraction de cadmium éliminé de la fraction soluble des boues issues des pilotes (a) étude de la sonication (b) étude du traitement thermique

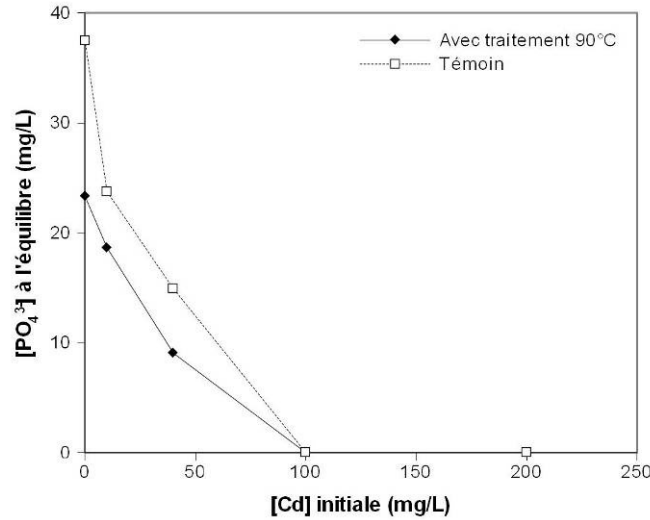


Figure 123 - Concentration en phosphates solubles à l'équilibre en fonction de la quantité de cadmium ajoutée dans le filtrat des boues issues des pilotes lors des expérimentations sur le traitement thermique. L'ajout de cadmium provoque l'élimination c.à.d. la précipitation des phosphates solubles.

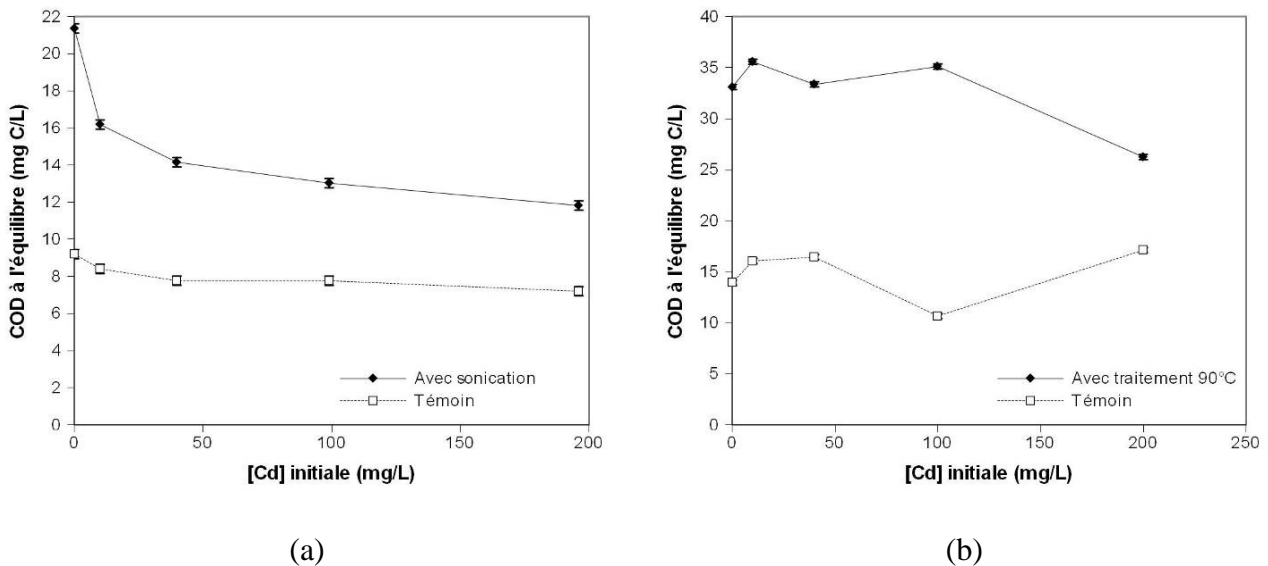


Figure 124 – COD à l'équilibre suite à la précipitation du cadmium dans le filtrat des boues issues des pilotes (a) étude de la sonication (b) étude du traitement thermique

Les tendances observées lors de ces expérimentations sur des boues activées issues de réacteurs continus sont à rapprocher de celles observées lors des études menées en réacteur fermé (Partie 3 - III.3) qui avaient également montré que :

- La sonication engendrait une augmentation de la précipitation du cadmium (à cause de la quantité importante de phosphates relargués) et une diminution en parallèle du mécanisme d'échange d'ions.
- Le traitement thermique engendrait au contraire une diminution de la précipitation du cadmium et un accroissement de l'échange d'ions.

## IV.3.2.2.2. Cuivre

Dans le filtrat des boues issues des pilotes, de manière générale, le pourcentage de cuivre précipité en fonction de la concentration initiale évolue de manière comparable pour la phase soluble des boues traitées et non traitées (Figure 122) : le pourcentage de précipitation augmente avec la concentration, pour atteindre près de 100% puis diminue pour les plus fortes concentrations introduites.

Lors de l'étude de la sonication, la fraction de cuivre précipité est similaire dans le réacteur traité et le témoin pour les deux plus faibles concentrations. Elle est plus importante dans les boues du réacteur traité que dans les boues témoins aux plus fortes concentrations (Figure 125a) : la concentration en ions phosphate solubles plus élevée dans les boues traitées (Tableau 56) ainsi que la faible affinité de la matière soluble présente (Tableau 59) peuvent être à l'origine de cette observation.

Concernant le traitement thermique (Figure 122b), à faible concentration (10 mg/L), la part de cuivre précipité moins importante pour les boues du réacteur traité est sans doute liée au rôle de la matière organique solubilisée dans le réacteur traité. Pour les concentrations intermédiaires, aucune différence significative n'est observable entre les deux réacteurs. En revanche, pour la concentration maximale testée, il s'avère que la précipitation du cuivre est plus importante pour le réacteur traité.

Pour les deux types de traitements, la (co)précipitation du cuivre avec les phosphates et la matière organique sont confirmées par la diminution des concentrations en phosphates et en COD à l'équilibre lors de l'ajout des quantités croissantes de cuivre (Figure 126 et Figure 127).

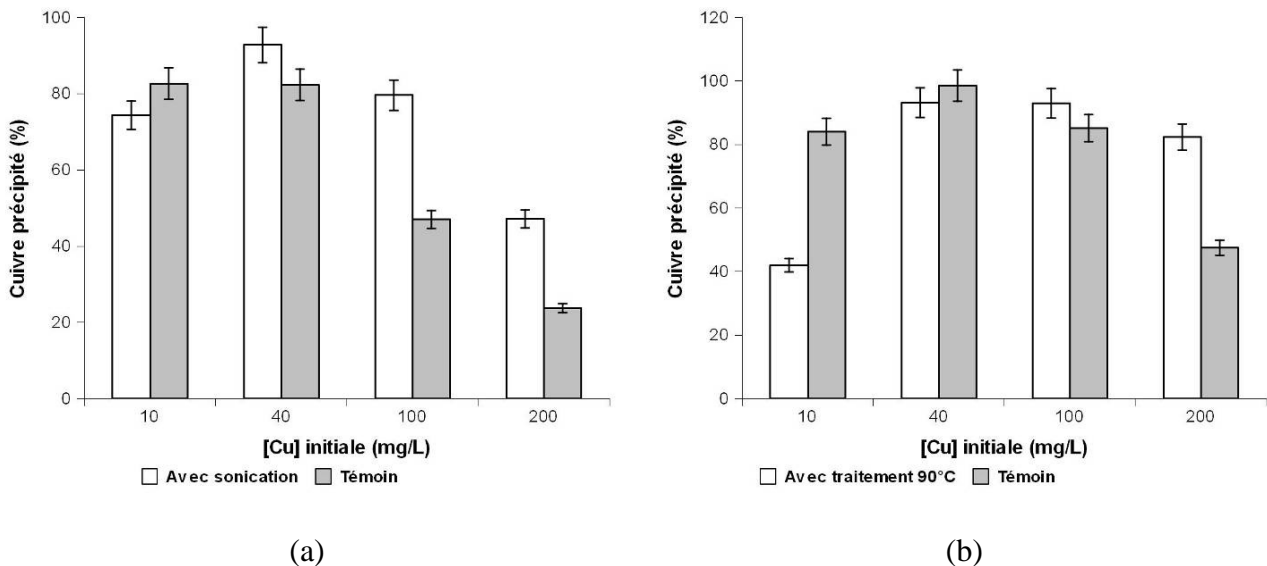
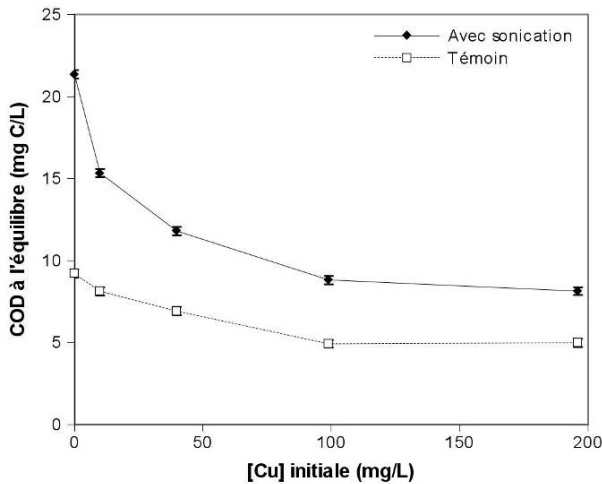
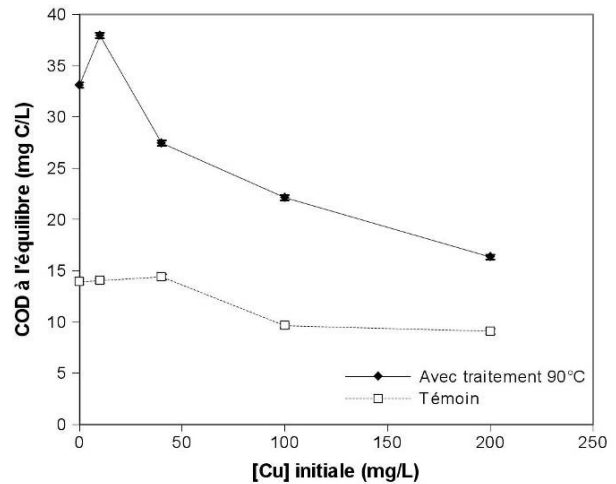


Figure 125 - Fraction de cuivre éliminé de la fraction soluble des boues issues des pilotes (a) étude de la sonication (b) étude du traitement thermique



(a)



(b)

Figure 126 – COD à l'équilibre suite à la précipitation du cuivre dans le filtrat des boues issues des pilotes (a) étude de la sonication (b) étude du traitement thermique

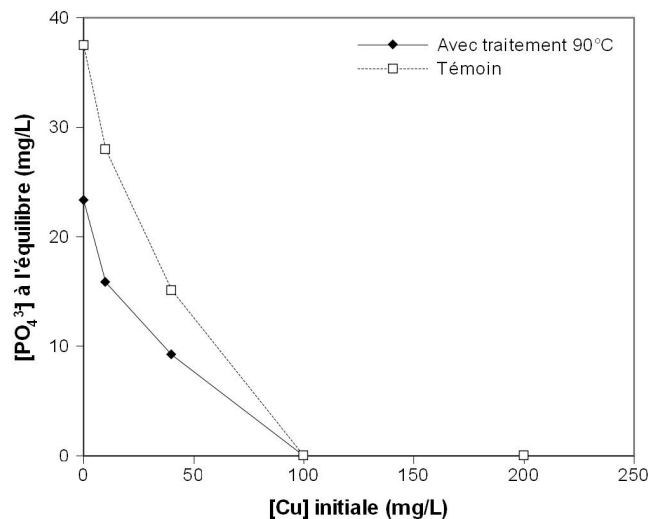


Figure 127 - Concentration en phosphates solubles à l'équilibre en fonction de la quantité de cuivre ajoutée dans le filtrat des boues issues des pilotes lors des expérimentations sur le traitement thermique. L'ajout de cuivre provoque l'élimination c.à.d. la précipitation des phosphates solubles

Les études menées en réacteur fermé (Partie 3 -II. et Partie 3 -III. ) avaient montré que la sonication et le traitement thermique entraînaient une augmentation de la solubilité apparente du cuivre due à la complexation de ce dernier avec les composés organiques relargués en phase soluble lors du traitement. Cette évolution n'est quasiment plus observable au sein des boues issues des réacteurs continus : la concentration en matière organique dissoute/colloïdale dans les boues traitées est beaucoup plus faible que lors des tests en réacteurs fermés (environ 40 mg COD/L contre 350 mg COD/L lors des tests sur la sonication en réacteur fermé). Cela est certainement dû à la dilution et à la reconsommation par les bactéries des composés relargués lors de la réinjection des boues traitées dans le bassin d'aération.

#### IV.4. Conclusions et discussion

Lors des études réalisées en continu (cf. Partie 3 -I. ), la répartition des deux métaux étudiés entre les boues purgées du système et l'effluent traité était profondément modifiée tant en condition standard que lors de l'ajout brutal d'élément métallique exogène. La composition et les propriétés physico-chimiques des boues activées issues des réacteurs sont en partie à l'origine de ces phénomènes.

A l'échelle des réacteurs continus, les deux traitements étudiés, la sonication et le traitement thermique, induisent des modifications de ces propriétés de même nature que celles observées lors des traitements réalisés en réacteur fermé (cf. Partie 3 -II. ) : augmentation de la concentration en composés solubles (protéines, polysaccharides, substances de type humique), relargage de phosphates dans le cas de la sonication, transfert de la fonctionnalité associée aux composés solubilisés de la fraction particulaire vers la fraction soluble, modifications de la fonctionnalité de surface des floes. Les importantes variations du comportement du cadmium et du cuivre lors des études menées en réacteurs fermés avaient été démontrées dans la Partie 3 -III. .

Paradoxalement, l'étude des propriétés de rétention du cadmium et du cuivre par les boues issues des bassins d'aération des réacteurs continus, réalisée dans cette partie, a permis d'observer la similarité de comportement entre les boues activées issues des pilotes comportant un traitement de désintégration et celles issues des réacteurs témoins.

Le fait que, dans les pilotes étudiés (cf. Partie 3 -I. ), seule une fraction (20 à 25%) de la boue présente dans les bassins d'aération est traitée quotidiennement par sonication ou traitement à 90°C permet d'expliquer cette observation : les effets directs générés par les traitements sont modulés par le mélange avec la fraction de boues non traitées au sein du bassin d'aération. Des évolutions des propriétés physico-chimiques liées à une adaptation de la biomasse sur le long terme peuvent également être supposées. La magnitude des effets des traitements de désintégration sur les propriétés de rétention du cuivre et du cadmium par les boues est donc minimisée lors de l'étude de boues activées prélevées au sein de bassins d'aération de réacteurs continus.

La combinaison des études menées suite à des traitements en réacteurs fermés (Partie 3 -II. et Partie 3 -III. ) et réalisées sur des pilotes fonctionnant en continu a ainsi permis d'aboutir à la compréhension des différents mécanismes à l'origine de la suraccumulation des deux métaux dans les boues ainsi que la fuite importante de cuivre avec l'eau de sortie observées lors du fonctionnement des réacteurs continus (Figure 128) :

- La différence de pH entre les réacteurs traités et témoins : le pH plus élevé dans les réacteurs traités (certainement du à l'absence de nitrification dans ces réacteurs) favorise la précipitation du cadmium et facilite la complexation du cuivre avec la matière organique soluble dont les groupements à caractère électro-négatifs sont déprotonés de manière plus importante,
- La différence de concentrations des boues activées entre les réacteurs traités et témoins : la moindre concentration constatée dans les réacteurs traités (suite à la réduction de production de boues effectuée à âge de boue égal) favorise la sorption des métaux sur les floes,
- Les effets directs de la sonication et du traitement thermique constatés dans les Partie 3 -II. et Partie 3 -III. (augmentation de surface spécifique, précipitation accrue du cadmium avec les phosphates, complexation du cuivre avec la matière organique dissoute/colloïdale...) se manifestent essentiellement au niveau de l'étape de traitement, où, par exemple, le cadmium précipite de manière irréversible et le cuivre est « solubilisé » avec les composés organiques

(comme cela est observable lors du fonctionnement du réacteur en conditions accidentelles (cf. Partie 3 -I.5.1.2 p. 113)). Au sein du bassin d'aération, ces mécanismes sont atténués par la dilution avec la boue non traitée.

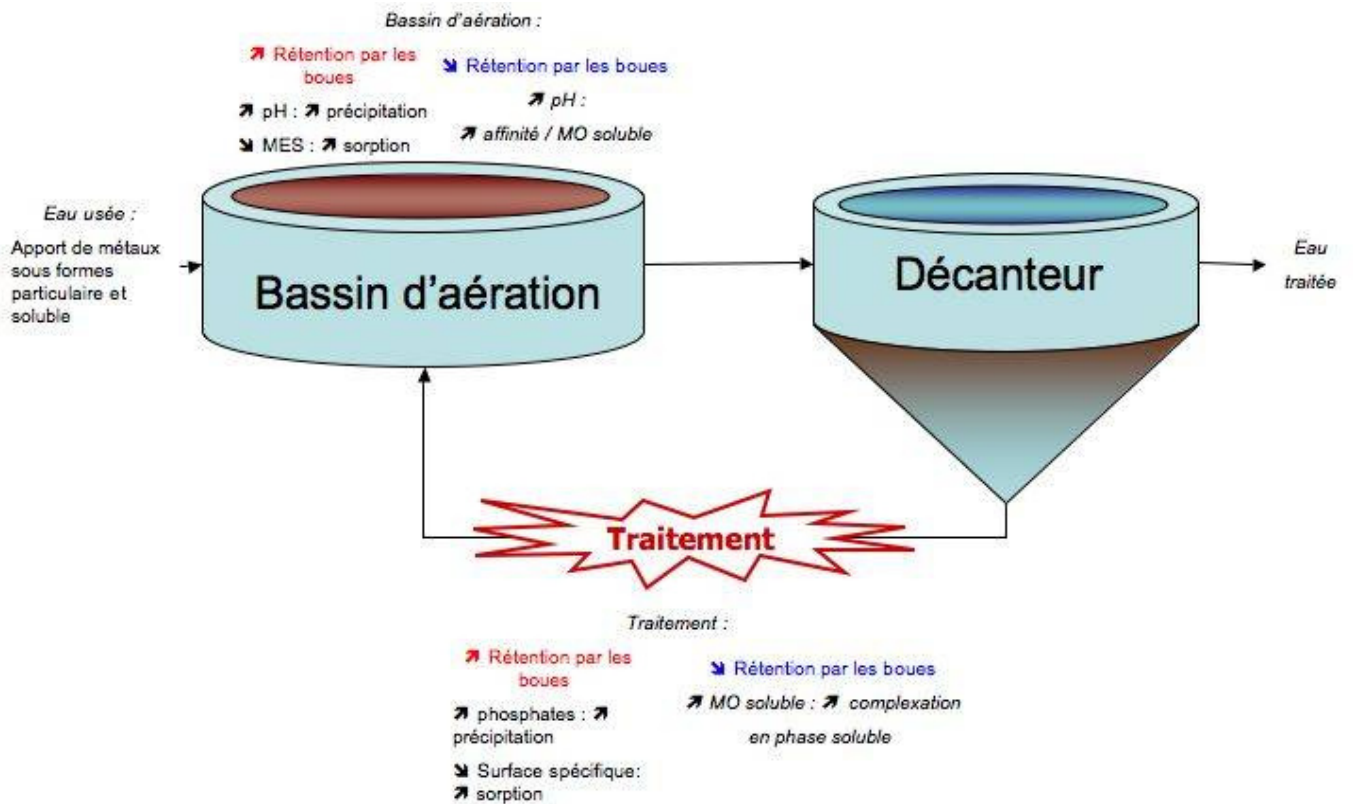


Figure 128 - Synthèse des phénomènes à l'origine des variations de répartition des éléments métalliques







# CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

---

Afin d'apporter une réponse aux nombreuses problématiques posées par la gestion des boues résiduaires urbaines, les Procédés de Réduction de la Production de Boues apparaissent comme des alternatives attractives pour le monde industriel, les collectivités et de manière générale, les exploitants de stations d'épuration des eaux usées par voie biologique. Cependant, le retour d'expérience sur l'application des PRPB à l'échelle industrielle demeure limité concernant leurs impacts sur la qualité respective des boues produites et de l'effluent rejeté au milieu naturel. Ces lacunes sont particulièrement marquées en ce qui concerne la connaissance du devenir des micropolluants. Parmi ceux-ci, les éléments traces métalliques peuvent constituer un risque environnemental lié à leur dissémination incontrôlée dans l'environnement.

L'objectif de ce travail de thèse consistait à mettre en évidence, puis à comprendre, les conséquences sur le devenir de deux éléments métalliques modèles, le cadmium et le cuivre, de l'application au sein des procédés à boues activées de trois traitements de désintégration (sonication, traitement thermique et ozonation), afin d'en assurer une utilisation pérenne et sans risque sanitaire.

A cette fin, une démarche expérimentale originale est proposée dans ce manuscrit. Les études menées en réacteurs fermés permettent en effet une compréhension avancée de ces mécanismes sur un plan fondamental, mais ne tiennent pas compte des contraintes liées au fonctionnement d'un réacteur continu. Inversement, la seule observation des effets des traitements sur les flux de métaux dans des installations pilotes ne permet pas de fournir une compréhension des mécanismes à l'origine de ceux-ci. Par conséquent, la méthodologie appliquée dans ce travail a été fondée sur l'observation des flux d'éléments métalliques au sein de pilotes de traitement à boues activées comprenant des PRPB, suivie de la caractérisation des mécanismes d'action des trois traitements lors d'études menées en réacteurs fermés. Cette méthodologie a permis de conclure quant à l'occurrence de ces mécanismes au sein des boues activées extraites des pilotes, amenant une meilleure connaissance de la répartition des flux de métaux entre les différentes fractions et de leurs conséquences sur la qualité des eaux et des boues. Les différentes étapes de cette démarche sont rappelées sur la Figure 129.

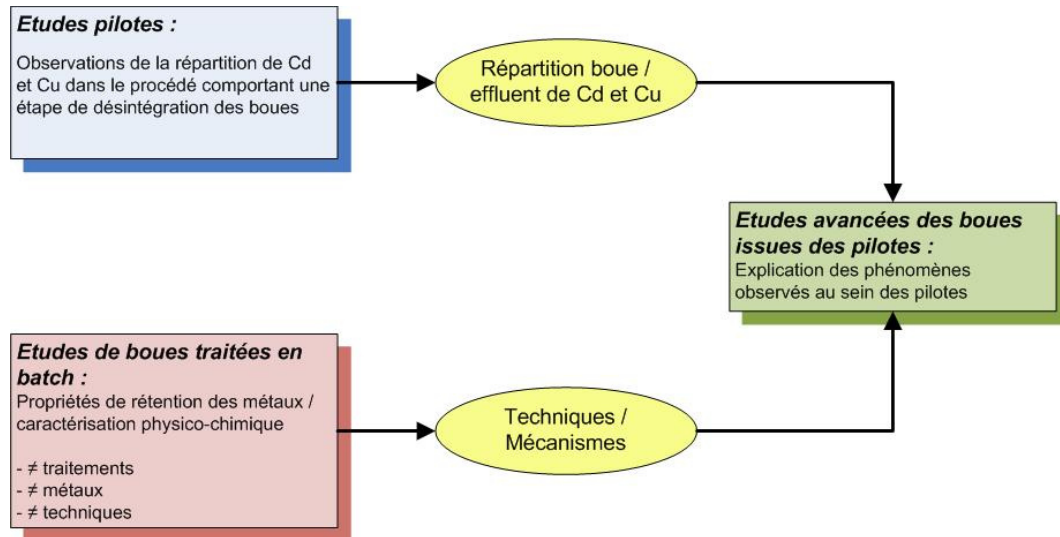


Figure 129 – Stratégie expérimentale développée au cours du travail de thèse

Cette démarche analytique globale a été appliquée à la caractérisation des effets des trois traitements sur le devenir du cadmium et du cuivre : la sonication (énergies spécifiques comprises entre 0 et 200 000 kJ/kg MS), le traitement thermique (températures de traitement comprises entre 20 et 120°C pour un temps de traitement de 2h) et l’ozonation (doses comprises entre 0 et 32 mg O<sub>3</sub>/g MS).

La réponse primordiale apportée par ce travail est qu’effectivement, l’utilisation de la sonication, du traitement thermique ou de l’ozonation pour réduire la production de boues s’accompagne inévitablement de modifications importantes des propriétés physico-chimiques du milieu, extrêmement complexe, que constituent les boues activées. En conséquence de quoi les flux des micropolluants métalliques étudiés dans cette étude sont altérés : par comparaison avec un procédé à boues activées classique, **le cadmium est accumulé de manière plus importante au sein des boues purgées tandis que le cuivre est majoritairement relargué avec l’effluent traité**. Il est par conséquent nécessaire de s’interroger sur la pérennité de ces procédés, pour des raisons de risques sanitaires mais également d’un point de vue économique. D’une part, la suraccumulation dans les boues de certains éléments à l’instar du cadmium pourrait altérer les possibilités de valorisation de boues, certes produites en moindres quantités ; d’autre part, la dissémination incontrôlée dans l’environnement de certains éléments, tel le cuivre, représente un enjeu environnemental fort pour la préservation du bon état écologique des masses d’eau.

La démarche développée au cours de ce travail a ainsi permis d’apporter des réponses aux problématiques soulevées par l’utilisation des trois traitements :

***Quels sont les devenir du cuivre et du cadmium au sein d’un procédé pilote à boues activées comprenant une étape de sonication ou de traitement thermique des boues de recirculation ?***

Les études pilotes ont mis en évidence que la réduction de la production de boues, suite à l’introduction de la sonication (-26%) et du traitement thermique (-30%) sur la boucle de recirculation des boues, entraîne des évolutions significatives du devenir du cuivre et du cadmium au cours du traitement. Dans les deux cas, les boues produites en moindres quantités contiennent des concentrations plus élevées de cuivre et de cadmium (sur une base massique). Au contraire, les concentrations en cuivre dans l’effluent traité sont significativement accrues par la présence des traitements.

### *Comment les modifications des propriétés physico-chimiques des boues liées aux traitements affectent-elles les interactions des métaux au sein de la matrice des boues activées ?*

Les mécanismes à l'origine de la répartition des éléments métalliques entre la fraction soluble et la fraction particulaire des boues activées sont profondément modifiés par les trois types de traitement étudiés. Ces mécanismes ont été mis en évidence à pH constant (7) dans ce travail par des techniques analytiques appropriées. Ils comprennent : l'échange d'ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) à la surface des floes, l'échange de protons à la surface des floes, les interactions avec les sites électronégatifs de surface, la précipitation (sous forme de phosphates notamment), la complexation avec la matière organique soluble et enfin maintien à l'état d'ion libre en solution.

L'ensemble de ces études, menées en réacteurs fermés, a ainsi permis de dégager des tendances générales pour expliquer les flux de métaux constatés au sein des pilotes.

Le modèle de sorption déterministe développé dans cette étude a abouti à une meilleure compréhension des interactions des espèces métalliques avec la fraction particulaire et la fraction soluble des boues activées.

Les trois traitements génèrent des modifications importantes des propriétés physico-chimiques des boues (composition et fonctionnalité des fractions particulaire et soluble) qui influent sur le comportement des éléments métalliques dans les deux fractions :

- Les évolutions de taille des floes altèrent la surface spécifique et donc la disponibilité de groupements fonctionnels disponibles pour réagir avec les cations métalliques,
- La fonctionnalité de surface (nature et quantité de groupements) des floes traités modifie également la disponibilité ainsi que l'affinité des sites de fixation,
- La précipitation avec les ions phosphate relargués en plus ou moins grandes quantités est un mécanisme prédominant au pH étudié (7), par conséquent, les évolutions des concentrations en phosphates liées aux différents traitements de désintégration seront un facteur déterminant du devenir des éléments métalliques étudiés,
- La complexation du cuivre avec la matière organique solubilisée au cours des différents traitements, dont le modèle de sorption développé dans cette étude permet l'estimation, limite sa rétention au sein de la fraction particulaire : sa quantité et sa composition influencent son degré de complexation.

- Cas de la sonication :

Il a été montré que la sonication génère la rupture massive et brutale des floes qui se scindent en très nombreuses particules de petite taille. Ce prétraitement conduit également à une solubilisation très importante des composés de la boue et d'ions phosphate. En raison de la solubilisation différenciée des différents composés de la boue, la fonctionnalité de surface des floes évolue de manière importante vers une prédominance de groupements à caractère acide, assimilables à des fonctions carboxyles.

Les profonds remaniements des propriétés physico-chimiques induits par la sonication modifient le comportement des espèces métalliques étudiées. En effet, **la précipitation avec les phosphates relargués en grande quantité et l'adsorption sur des floes présentant une surface spécifique accrue sont responsables d'une importante augmentation de la rétention du cadmium par les boues soniquées.** En revanche, **la matière organique soluble/colloïdale relarguée en grandes quantités présente une affinité importante avec les ions Cu(II) et limite donc sa rétention sur**

**les boues.** L'approche menée sur les mécanismes de rétention souligne ces phénomènes avec, pour le cadmium, un accroissement de la précipitation accompagné d'une diminution du mécanisme d'échange d'ions et, pour le cuivre, une diminution de la précipitation liée à l'augmentation de sa solubilité apparente suite à sa complexation avec la matière soluble.

Sur une station d'épuration, l'utilisation des ultrasons s'accompagnera donc potentiellement d'un effet de concentration du cadmium au sein des boues et, au contraire, d'une remobilisation du cuivre dans l'eau.

- Cas du traitement thermique :

L'étude effectuée sur le traitement thermique souligne que celui-ci génère une déstructuration partielle de la macrostructure des floccs dès une température de 45°C. Ceci entraîne le relargage de fines particules. Les composés organiques des boues sont également solubilisés de manière importante, avec une prédominance des protéines pour les plus fortes températures testées (>95°C). La solubilisation des ions phosphate n'est pas proportionnelle à la température : elle augmente jusqu'à 75°C puis diminue par la suite. La fonctionnalité de surface des floccs évolue cependant peu avec le traitement : les parts relatives des sites associés à leurs constantes d'acidité moyennes demeurent constantes. Cependant, une diminution du nombre total de groupements est constatée pour les plus fortes températures.

La rétention du cadmium a été étudiée en fonction de la température de traitement considérée : en dessous de 95°C, elle est accrue suite à l'augmentation de la surface spécifique des floccs et de la concentration en phosphates. **Pour les températures plus élevées (>95°C), la diminution du nombre total de groupements à la surface des floccs (solubilisation, réarrangements moléculaires) et celle des phosphates expliquent la diminution de la rétention du cadmium.** La rétention du cuivre diminue également par complexation de ce dernier avec la matière organique solubilisée dont la composition affecte cependant l'affinité avec les ions Cu(II). Pour les deux métaux étudiés, le mécanisme d'échange d'ions, sur les floccs déstructurés par le traitement, devient prédominant au détriment de la précipitation, qui paraît limitée par les phénomènes de complexation en phase soluble.

Au sein d'un procédé à boues activées, en fonction de la température de traitement appliquée, le cadmium sera donc accumulé de manière plus ou moins importante au sein des boues. De manière similaire à la sonication, le cuivre sera remobilisé dans l'eau mais de manière moins marquée.

- Cas de l'ozonation :

L'ozonation, étudiée uniquement en réacteurs fermés, conduit à la solubilisation des composés organiques de la boue, en premier lieu des protéines, et en parallèle à une oxydation de la matière (dégradation des substances de type humique). Les ions phosphate sont également relargués en quantités importantes. La structure des floccs est profondément modifiée à partir d'une dose seuil à partir de laquelle l'ozone entraîne la formation de très fines particules dans le surnageant des boues. L'étude de la fonctionnalité de surface des floccs met en évidence la disparition de groupements à caractère basique assimilables à des fonctions amine ou hydroxyle.

**L'ozonation entraîne ainsi une augmentation importante puis une diminution de la capacité de rétention du cadmium par les boues traitées :** la formation de fines particules et l'augmentation de la concentration en phosphates accroissent dans un premier temps la rétention du cadmium. Puis, l'oxydation des groupements fonctionnels (liée notamment à la minéralisation des substances de type humique) entraîne la diminution du nombre total de sites de fixation des ions Cd(II) et donc de cette capacité de rétention. **La rétention du cuivre est limitée aux faibles**

**concentrations par la complexation de ce dernier avec les composés solubilisés, dont l'affinité avec les ions Cu(II) décroît cependant avec l'augmentation de la dose d'ozone.**

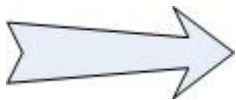
La réduction de production de boues via l'utilisation d'ozone sera donc susceptible, en fonction de la dose appliquée, de provoquer une suraccumulation de cadmium dans les boues alors que le cuivre sera au contraire remobilisé dans l'eau.

***Quelle est la réelle contribution de ces effets dans le contexte d'un procédé fonctionnant en continu ?***

Tout d'abord, il est essentiel de rappeler que l'implantation d'un PRPB sur une chaîne de traitement à boues activées a un impact conséquent sur le fonctionnement du procédé. Lors des études pilotes présentées dans cette étude, elle a notamment provoqué une surcharge massique liée à la solubilisation de la boue, d'importants problèmes de décantation ainsi qu'une altération de la nitrification. Il convient donc d'optimiser le fonctionnement de ces procédés, en jouant notamment sur le dimensionnement des installations (taux de traitement, âge de boue, charge massique, volume des bassins, etc.).

La transposition des protocoles expérimentaux utilisés lors des études en réacteurs fermés à la caractérisation des boues activées prélevées dans les bassins d'aération des pilotes a permis de souligner la magnitude limitée des effets des traitements, une fois les boues traitées réinjectées dans le bassin d'aération.

Ce travail a permis de conclure sur le rôle important des conditions opératoires des pilotes pour expliquer le devenir observé du cadmium et du cuivre : le pH plus élevé et la réduction de la concentration en MES dans les réacteurs, suite aux traitements, ont conduit à l'augmentation des concentrations de cadmium et de cuivre dans les boues. Ils ont pu également favoriser la complexation du cuivre avec la matière organique dissoute, dont les groupements fonctionnels seront présents sous forme plus dissociée.



**L'ensemble des réponses apportées par ce travail permet d'établir certaines recommandations à l'intention des différents acteurs de l'assainissement :**

Pour minimiser le risque de dissémination incontrôlée d'éléments tels que le cuivre via l'eau de sortie, il convient en premier lieu d'assurer une bonne séparation entre l'effluent traité et les boues, afin d'éviter le rejet d'éléments métalliques liés à des particules non décantables. En second lieu, il est essentiel de s'assurer de la biodégradabilité de la matière solubilisée lors des traitements : en effet, si celle-ci présente une affinité plus ou moins importante avec certains éléments métalliques, sa dégradation devrait limiter le rejet de ces éléments via l'eau de sortie. De plus, cette biodégradabilité constitue avant tout un élément indispensable à l'efficacité des PRPB.

Concernant le contenu en éléments métalliques des boues, le rôle essentiel de la surveillance et de la mesure de la qualité des boues est évidemment à souligner. Il est également probable qu'une station dont les eaux usées entrantes contiennent une charge importante en éléments métalliques, sur laquelle un PRPB est implanté, pourra être confrontée à des dépassements des seuils réglementaires concernant les concentrations de certains métaux dans les boues destinées à l'épandage.

Les méthodes mises en place au cours des travaux présentés dans ce manuscrit constituent des outils d'évaluation du risque « micropolluants métalliques » lié à l'implantation des PRPB : la meilleure connaissance des effets des traitements de désintégration sur la matrice des boues activées a en effet abouti à la détermination des paramètres clés influençant le comportement du cadmium et du cuivre. Cette démarche est aisément transposable à l'étude du devenir d'autres micropolluants de

nature métallique (nickel, plomb, mercure...) ou organique (PCB, HAP, substances médicamenteuses...). L'étude d'autres PRPB couramment cités dans la littérature est également envisageable (prédation, hydrolyse enzymatique...).

Il est également possible d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes d'interactions boues/métaux suite aux traitements. Par exemple, l'utilisation de méthodes polarographiques présente à cet effet un potentiel intéressant pour une étude plus poussée de la réactivité de la matière solubilisée envers les ions métalliques.

L'aspect microbiologique, qui n'a été que peu évoqué au cours de cette thèse, représente un aspect essentiel de la gestion des PRPB et influe très certainement sur les interactions boues/métaux. Le recours aux récentes techniques microbiologiques telles que les outils de biologie moléculaire (PCR, DGGE, FISH...) ainsi qu'aux mesures d'activité des microorganismes des boues (respirométrie, activité enzymatique...) constitue un large champ d'investigation encore peu exploré.

Afin de fiabiliser la filière globale d'évacuation de boues, certes produites en moins grandes quantités, l'étude des évolutions de biodisponibilité et de stabilité des phases métalliques contenues dans les boues résiduaires revêt un intérêt non négligeable. Les méthodes d'extractions séquentielles des métaux (type Tessier, BCR) permettrait d'estimer cette biodisponibilité des cations métalliques ainsi que leur potentiel relargage dans les sols lors de l'épandage des boues.

L'émergence des PRPB au sein des procédés d'épuration s'accompagne, comme toute innovation, d'interrogations relatives aux risques encourus par les populations et les écosystèmes. Cette thèse constitue, dans ce contexte, un préliminaire à cette évaluation et s'inscrit par conséquent dans la logique du principe de précaution inscrit depuis 2005 dans la constitution française (Article 5 de la Charte de l'Environnement) :

*« Lorsque la réalisation d'un dommage, bien qu'incertaine en l'état des connaissances scientifiques, pourrait affecter de manière grave et irréversible l'environnement, les autorités publiques veillent, par application du principe de précaution et dans leurs domaines d'attributions, à la mise en oeuvre de procédures d'évaluation des risques et à l'adoption de mesures provisoires et proportionnées afin de parer à la réalisation du dommage. »*







## Références bibliographiques

### A

- ADEME *Les micropolluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines*. Paris : ADEME Editions, 1995. 209 p.
- AFNOR. *Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par centrifugation*. 1997a,NF T 90-105.
- AFNOR. *Essais des Eaux - Dosage du sodium et du potassium - Méthode par spectrométrie d'émission de flamme*. 1997b,NF T 90-019.
- Abdel-Shafy H., Hegemann W., Guldner C. *Fate of heavy metals via chemical-biological upgrading of sewage sludge treatment plants*. Environmental Management and Health, 1996, vol. 7, n°3. P. 28-36.
- Adrian S. Réduction des boues par le procédé MyCET : retour d'expérience sur la station d'épuration de Brive. *SLUDGE 2008 - Technologies pour la réduction des boues d'épuration*. 23 Octobre 2008. Angers, France.
- Ahn K., Yeom I., Park K. [et al.] *Reduction of sludge by ozone treatment and production of carbon source for denitrification*. Water Science and Technology, 2002b, vol. 46, n°11-12. P. 121-125.
- Ahn K.H., Park K.Y., Maeng S.K. [et al.] *Ozonation of wastewater sludge for reduction and recycling*. Water Science and Technology, 2002a, vol. 46, n°10. P. 71-77.
- Alkan U., Caliskan Eleren S., Erol Nalbur B. [et al.] *Influence of the activated sludge system configuration on heavy metal toxicity reduction*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2008, vol. 24, n°8. P. 1435-1443.
- Alkan U., Cindoruk S., Tasmemir Y. [et al.] *Influence of an aerobic selector on copper and hexavalent chromium biosorption by activated sludge*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002, vol. 77, n°10. P. 1141-1148.
- Alonso Alvarez E., Callejon Mochon M., Jimenez Sanchez J.C. [et al.] *Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants*. Chemosphere, 2002, vol. 47, n°7. P. 765-775.
- Anon. *Putting the heat on sludge*. Water Pollution Control (Don Mills, Canada), 1979, vol. 117, n°1. P. 14-16.
- Appels L., Baeyens J., Degreè J. [et al.] *Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge*. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, vol. 34, n°6. P. 755-781.
- Arican B., Gokcay C.F., Yetis U. *Mechanistics of nickel sorption by activated sludge*. Process Biochemistry, 2002, vol. 37, n°11. P. 1307-1315.
- Azeredo J., Oliveira R., Lazarova V. *A new method for extraction of exopolymers from activated sludges*. Water Science and Technology, 1998, vol. 37, n°4-5. P. 367-370.

### B

- Badertscher M., Pretsch E. *Bad results from good data*. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 2006, vol. 25, n°11. P. 1131-1138.
- Banks C., Walker I. *Sonication of activated sludge flocs and the recovery of their bacteria on solid media*. Journal of General Microbiology, 1977, vol. 98, n°2. P. 363-368.
- Baralkiewicz D., Siepak J. *Slurry sampling for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of chromium, nickel, lead and cadmium in sewage sludge*. Analytica Chimica Acta, 2001, vol. 437, n°1. P. 11-16.
- Baudu M., Delage F., Dagot C. [et al.] *Influence of some parameters on adsorption rate and toxicity of cadmium in activated sludge*. Toxicol Environ Chem, 2000, vol. 74, n°3-4. P. 131-145.
- Beltrán F., García-Araya J., Álvarez P. *Integration of continuous biological and chemical (ozone) treatment of domestic wastewater: 2. Ozonation followed by biological oxidation*. Journal of chemical technology and biotechnology (Oxford, Oxfordshire : 1986), 1999a, vol. 74, n°9. P. 884-890.

- Beltrán F., Álvarez P., Rodríguez E. [et al.] *Treatment of high strength distillery wastewater (cherry stillage) by integrated aerobic biological oxidation and ozonation*. Biotechnology progress, 2001, vol. 17, n°3. P. 462-467.
- Beltrán F.J., Garcia-Araya J.F., Alvarez P.M. *Continuous flow integrated chemical (ozone)-activated sludge system treating combined agroindustrial-domestic wastewater*. Environmental Progress, 2000a, vol. 19, n°1. P. 28-35.
- Beltrán F.J., Garcia-Araya J.F., Alvarez P.M. *Estimation of biological kinetic parameters from a continuous integrated ozonation - Activated sludge system treating domestic wastewater*. Biotechnology Progress, 2000b, vol. 16, n°6. P. 1018-1024.
- Beltrán F.J., García-Araya J.F., Álvarez P.M. *Integration of continuous biological and chemical (ozone) treatment of domestic wastewater: 1. Biodegradation and post-ozonation*. Journal of chemical technology and biotechnology (Oxford, Oxfordshire : 1986), 1999b, vol. 74, n°9. P. 877-883.
- Bernal-Martinez A., Carrere H., Patureau D. [et al.] *Combining anaerobic digestion and ozonation to remove PAH from urban sludge*. Process Biochemistry, 2005, vol. 40, n°10. P. 3244-3250.
- Bernal-Martinez A., Carrere H., Patureau D. [et al.] *Ozone pre-treatment as improver of PAH removal during anaerobic digestion of urban sludge*. Chemosphere, 2007, vol. 68, n°6. P. 1013-1019.
- Beveridge T.J., Murray R.G.E. *Uptake and retention of metals by cell walls of Bacillus subtilis*. Journal of Bacteriology, 1976, vol. 127, n°3. P. 1502-1518.
- Bien J. *Ultrasonic preparation of sludges to improve dewatering*. Filtration and Separation, 1988, vol. 25, n°6. P. 425-426.
- Bitton G. *Wastewater microbiology* 3rd Edition. New York, USA : Willey-Liss, 2005. 746 p.
- Bodzek D., Janoszka B., Dobosz C. [et al.] *Determination of polycyclic aromatic compounds and heavy metals in sludges from biological sewage treatment plants*. Journal of Chromatography A, 1997, vol. 774, n°1-2. P. 177-192.
- Boehler M., Siegrist H. *Potential of activated sludge ozonation*. Water Science and Technology, 2007, vol. 55, n°12. P. 181-187.
- Boisson J., Bassauer B., Fraunhofer H.F. [et al.] *Démonstration de la réduction des boues par l'application de la technologie des ultrasons. SLUDGE 2008 - Technologies pour la réduction des boues d'épuration*. 23 Octobre 2008. Angers, France.
- Bolster C.H., Hornberger G.M. *On the use of linearized langmuir equations*. Soil Science Society of America journal. Soil Science Society of America, 2007, vol. 71, n°6. P. 1796-1806.
- Borrok D., Fein J.B., Kulpa C.F. *Proton and Cd adsorption onto natural bacterial consortia: Testing universal adsorption behavior*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, vol. 68, n°15. P. 3231-3238.
- Bougrier C., Carrère H (dir.). *Optimisation du procédé de méthanisation par mise en place d'un traitement physico chimique Application au gisement de biogaz*. 276 p. Thèse de doctorat, Génie des Procédés. Montpellier : Université de Montpellier II, 2005.
- Bougrier C., Albasi C., Delgenès J.P. [et al.] *Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability*. Chemical Engineering and Processing, 2006, vol. 45, n°8. P. 711-718.
- Bougrier C., Battimelli A., Delgenes J.P. [et al.] *Combined ozone pretreatment and anaerobic digestion for the reduction of biological sludge production in wastewater treatment*. Ozone: Science and Engineering, 2007, vol. 29, n°3. P. 201-206.
- Bougrier C., Carrère H., Delgenès J.P. *Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment*. Chemical Engineering Journal, 2005, vol. 106, n°2. P. 163-169.
- Bougrier C., Delgenes J.P., Carrere H. *Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion*. Chemical Engineering Journal, 2008b, vol. 139, n°2. P. 236-244.
- Bougrier C., Delgenès J.P., Carrère H. *Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion*. Chemical Engineering Journal, 2008a, vol. 139, n°2. P. 236-244.
- Boulinguez B., Le Cloirec P., Wolbert D. *Revisiting the determination of langmuir parameters--application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon*. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 2008, vol. 24, n°13. P. 6420-6424.

- Bragato G., Leita L., Figliolia A. [et al.] *Effects of sewage sludge pre-treatment on microbial biomass and bioavailability of heavy metals*. Soil and Tillage Research, 1998, vol. 46, n°1-2. P. 129-134.
- Braguglia C., Mininni G., Gianico A. *Is sonication effective to improve biogas production and solids reduction in excess sludge digestion?*. Water Science and Technology, 2008, vol. 57, n°4. P. 479-483.
- Brooks R.B. *Heat treatment of sewage sludge*. Water Pollution Control (London), 1970, vol. 69, n°1. P. 92-99.
- Brown M., Lester J. *Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymers*. Water Research, 1979, vol. 13, n°9. P. 817-837.
- Brown M.J., Lester J.N. *Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge. I. Effects of metal concentration*. Wat Res, 1982a, vol. 16, n°11. P. 1539-1548.
- Brown M.J., Lester J.N. *Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge. II. Effects of mean cell retention time*. Water Research, 1982b, vol. 16, n°11. P. 1549-1560.
- Buzier R., Tusseau-Vuillemin M.H., dit Meriadec C.M. [et al.] *Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: Impact of the successive treatments stages*. Chemosphere, 2006, vol. 65, n°11. P. 2419-2426.
- Buzier R., Tusseau-Vuillemin M.H., Keirsbulck M. [et al.] *Inputs of total and labile trace metals from wastewater treatment plants effluents to the Seine River*. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, In Press.

## C

- Cadoret A., Conrad A., Block J. *Availability of low and high molecular weight substrates to extracellular enzymes in whole and dispersed activated sludges*. Enzyme and Microbial Technology, 2002, vol. 31, n°1-2. P. 179-186.
- Camacho P., Geaugey V., Ginestet P. [et al.] *Feasibility study of mechanically disintegrated sludge and recycle in the activated-sludge process*. Water Science and Technology, 2002, vol. 46, n°10. P. 97-104.
- Camacho P., Ginestet P., Audic J. *Understanding the mechanisms of thermal disintegrating treatment in the reduction of sludge production*. Water Science and Technology, 2005, vol. 52, n°10-11. P. 235-245.
- Camacho P., Ginestet P., Audic J.M. [et al.] *PILOT PLANT DEMONSTRATION OF REDUCTION TECHNOLOGY DURING ACTIVATED SLUDGE TREATMENT OF WASTEWATER*. WEFTEC'03. October 11-15 2003. Los Angeles, USA.
- Canales A., Pareilleux A., Rols J. [et al.] *Decreased sludge production strategy for domestic wastewater treatment*. Water Science and Technology, 1994, vol. 30, n°8 pt 8. P. 97-106.
- Cao X.Q., Chen J., Cao Y.L. [et al.] *Experimental study on sludge reduction by ultrasound*. Water Science and Technology, 2006, vol. 54, n°9. P. 87-93.
- Caravelli A., Giannuzzi L., Zaritzky N. *Reduction of hexavalent chromium by Sphaerotilus natans a filamentous micro-organism present in activated sludges*. Journal of Hazardous Materials, 2008, vol. 156, n°1-3. P. 214-222.
- Carballa M., Manterola G., Larrea L. [et al.] *Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products*. Chemosphere, 2007, vol. 67, n°7. P. 1444-1452.
- Carrère H., Paul E. *Techniques de réduction de la production de boues, premier bilan*. L'Eau, l'industrie, les nuisances, 2008, vol. , n°309. P. 82-85.
- Cesbron D., Delèris S., Debellefontaine H. [et al.] *Study of competition for ozone between soluble and particulate matter during activated sludge ozonation*. Chemical Engineering Research and Design, 2003, vol. 81, n°9. P. 1165-1170.
- Chang J., Chudoba P., Capdeville B. *Determination of the maintenance requirements of activated sludge*. Water Science and Technology, 1993, vol. 28, n°7. P. 139-142.
- Chang W.C., Hsu C.H., Chiang S.M. [et al.] *Equilibrium and kinetics of metal biosorption by sludge from a biological nutrient removal system*. Environmental Technology, 2007, vol. 28, n°4. P. 453-462.
- Chauzy J., Cretenot D., Patria L. [et al.] *BioTHELYS : A new sludge reduction process*. Biosolids 2003 - Wastewater Sludge As a Resource. June 23-25 2003. Trondheim, Norway.
- Chauzy J., Crétenot D., Fernandes P. [et al.] *Les procédés de réduction de production de boues : des solutions innovantes pour la problématique boues*. Journées Informations Eau. 2002. Poitiers, France.

- Chauzy J., Graja S., Gerardin F. [et al.] Minimization of excess sludge production in a WwTP by coupling thermal hydrolysis and rapid anaerobic digestion. *4th IWA World Water Congress and Exhibition*. September 19-24 2004. Marrakech (Morocco).
- Chauzy J., Martin J.C., Crétenot D. [et al.] Return experience of the Brussel-North sludge treatment plant. *ECSM - European Conference on Sludge management*. September 1-2 2008. Liège, Belgium.
- Chen G., An K., Saby S. [et al.] *Possible cause of excess sludge reduction in an oxic-settling-anaerobic activated sludge process (OSA process)*. *Water Research*, 2003, vol. 37, n°16. P. 3855-3866.
- Chen G., Mo H., Liu Y. *Utilization of a metabolic uncoupler, 3,3',4',5-tetrachlorosalicylanilide (TCS) to reduce sludge growth in activated sludge culture*. *Water Research*, 2002, vol. 36, n°8. P. 2077-2083.
- Chen G., Mo H., Saby S. [et al.] *Minimization of activated sludge production by chemically stimulated energy spilling*. *Water Science and Technology*, 2000, vol. 42, n°12. P. 189-200.
- Chen G., Yu H., Xi P. *Influence of 2,4-dinitrophenol on the characteristics of activated sludge in batch reactors*. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, n°4. P. 729-733.
- Cheng M.H., (dir.). *Interaction of heavy metals in the activated sludge process*. p. Thèse de doctorat, . Chicago (USA) : Illinois Institute of Technology, 1973.
- Cheng M.H., Patterson J.W., Minear R.A. *Heavy metals uptake by activated sludge*. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 1975, vol. 47, n°2. P. 362-376.
- Chiavola A., Naso M., Rolle E. [et al.] *Effect of ozonation on sludge reduction in a SBR plant*. *Water Science and Technology*, 2007, vol. 56, n°9. P. 157-165.
- Chipasa K.B. *Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system*. *Waste Management*, 2003, vol. 23, n°2. P. 135-143.
- Choi S.B., Yun Y.S. *Biosorption of cadmium by various types of dried sludge: An equilibrium study and investigation of mechanisms*. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 138, n°2. P. 378-383.
- Chu C.P., Chang B.V., Liao G.S. [et al.] *Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge*. *Water Research*, 2001, vol. 35, n°4. P. 1038-1046.
- Chu L., Yan S., Xing X. [et al.] *Enhanced sludge solubilization by microbubble ozonation*. *Chemosphere*, 2008, vol. 72, n°2. P. 205-212.
- Chu L., Yan S., Xing X. [et al.] *Progress and perspectives of sludge ozonation as a powerful pretreatment method for minimization of excess sludge production*. *Water Research*, 2009, vol. 43, n°7. P. 1811-1822.
- Chudoba P., Chudoba J., Capdeville B. *The aspect of energetic uncoupling of microbial growth in the activated sludge process - OSA system*. *Water Science and Technology*, 1992, vol. 26, n°9-11. P. 2477-2480.
- Climent M., Ferrer I., Baeza M. [et al.] *Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions*. *Chemical Engineering Journal*, 2007, vol. 133, n°1-3. P. 335-342.
- Commenges-Bernole N., Marguerie J. *Adsorption of heavy metals on sonicated activated sludge*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, vol. 16, n°1. P. 83-87.
- Comte S., Baudu, M.;Guibaud, G; (dir.). *Intéactions entre des exopolymères extraits de biomasses épuratoires et les métaux*. 106 p. Thèse de doctorat, Chimie et Microbiologie de l'Eau. Limoges : Université de Limoges, 2005.
- Comte S., Guibaud G., Baudu M. *Relations between extraction protocols for activated sludge extracellular polymeric substances (EPS) and EPS complexation properties: Part I. Comparison of the efficiency of eight EPS extraction methods*. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, vol. 38, n°1-2. P. 237-245.
- Comte S., Guibaud G., Baudu M. *Effect of extraction method on EPS from activated sludge: An HPSEC investigation*. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 140, n°1-2. P. 129-137.
- Cornu S., Neal C., Ambrosi J.P. [et al.] *The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in ferralsols (São Paulo, Brazil)*. *The Science of the total environment*, 2001, vol. 271, n°1-3. P. 27-48.
- Cui R., Jahng D. *Nitrogen control in AO process with recirculation of solubilized excess sludge*. *Water Research*, 2004, vol. 38, n°5. P. 1159-1172.

## D

- Decho A.W. *Microbial biofilms in intertidal systems: an overview*. *Continental Shelf Research*, 2000, vol. 20, n°10-11. P. 1257-1273.

- Degrémont *Mémento technique de l'eau* 10ème édition. Paris : Editions Lavoisier, 2005. 1928 p.
- Deleris S., Geauguey V., Camacho P. [et al.] *Minimization of sludge production in biological processes: An alternative solution for the problem of sludge disposal*. Water Science and Technology, 2002, vol. 46, n°10. P. 63-70.
- Deleris S., Paul E., Audic J. [et al.] *Effect of ozonation on activated sludge solubilization and mineralization*. Ozone Sci Eng, 2000, vol. 22, n°5. P. 473-486.
- Dewil R., Baeyens J., Goutvrind R. *Ultrasonic treatment of waste activated sludge*. Environmental Progress, 2006a, vol. 25, n°2. P. 121-128.
- Dewil R., Baeyens J., Goutvrind R. *Use of ultrasonics in the treatment of waste activated sludge*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006b, vol. 14, n°1. P. 105-113.
- Dignac M., Urbain V., Rybacki D. [et al.] *Chemical description of extracellular polymers: Implication on activated sludge floc structure*. Water Science and Technology, 1998, vol. 38, n°8-9 -9 pt 7. P. 45-53.
- Doré M. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Paris : Editions Lavoisier, 1989. 528 p.
- Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K. [et al.] *Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances*. Analytical Chemistry, 1956, vol. 28, n°. P. 350-356.
- Dugan P.R., Pickrum H.M. Removal of mineral ions from water by microbially produced polymers. *27th Annual Purdue Industrial Waste Conference*. 1972. Purdue University, West Lafayette (USA).
- Dwyer J., Starrenburg D., Tait S. [et al.] *Decreasing activated sludge thermal hydrolysis temperature reduces product colour, without decreasing degradability*. Water Research, 2008, vol. 42, n°18. P. 4699-4709.
- Dytczak M., Oleszkiewicz J. *Performance change during long-term ozonation aimed at augmenting denitrification and decreasing waste activated sludge*. Chemosphere, 2008, vol. 73, n°9. P. 1529-1532.
- Dytczak M.A., Londry K.L., Siegrist H. [et al.] *Ozonation reduces sludge production and improves denitrification*. Water Research, 2007, vol. 41, n°3. P. 543-550.
- Dziurla M.A., Salhi M., Leroy P. [et al.] *Variations of respiratory activity and glutathione in activated sludges exposed to low ozone doses*. Water Research, 2005, vol. 39, n°12. P. 2591-2598.

## E

- Egemen E., Corpening J., Nirmalakhandan N. *Evaluation of an ozonation system for reduced waste sludge generation*. Water Science and Technology, 2001, vol. 44, n°2-3. P. 445-452.
- Ek A. *Ultrasonic treatment of sewage sludge in order to increase biogas yield*. Rapport de Master Recherche. Linköpings (Suède) : Université de Linköpings - Institut de technologie, 2005, 41 p.
- Erden Kaynak G., Filibelt A. *Assessment of fenton process as a minimization technique for biological sludge: Effects on anaerobic sludge bioprocessing*. Journal of Residuals Science & Technology, 2008, vol. 5, n°3. P. 151-160.
- Eskicioglu C., Droste R., Kennedy K. *Performance of anaerobic waste activated sludge digesters after microwave pretreatment*. Water environment research, 2007, vol. 79, n°11. P. 2265-2273.
- Eskicioglu C., Kennedy K., Droste R. *Characterization of soluble organic matter of waste activated sludge before and after thermal pretreatment*. Water Research, 2006, vol. 40, n°20. P. 3725-3736.
- European Commission *Pollutants in urban waste water and sewage sludge*. European Commission. 2001
- European Water Research *Comparative evaluation of sludge reduction routes*. London, UK : IWA Publishing, 2007. 91 p.

## F

- Fein J.B., Boily J.F., Yee N. [et al.] *Potentiometric titrations of Bacillus subtilis cells to low pH and a comparison of modeling approaches*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, vol. 69, n°5. P. 1123-1132.
- Fein J.B., Daughney C.J., Yee N. [et al.] *A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, vol. 61, n°16. P. 3319-3328.
- Feng X., Lei H., Deng J. [et al.] *Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2009, vol. 48, n°1. P. 187-194.

Ferrer i Marti I., Font i Segura, Xavier (dir.). *Study of the effect of process parameters on the thermophilic anaerobic digestion of sewage sludge, evaluation of a thermal pre-treatment and overall energetic assessment*. 160 p. Thèse de doctorat, . Barcelona : Universitat Autònoma de Barcelona, 2008.

Foladori P., Laura B., Gianni A. [et al.] *Effects of sonication on bacteria viability in wastewater treatment plants evaluated by flow cytometry-Fecal indicators, wastewater and activated sludge*. Water Research, 2007, vol. 41, n°1. P. 235-243.

Forster C.F., Knight N.J.B., Wase D.A.J. *Flocculating agents of microbial origin*. Advances in Biotechnological Processes, 1985, vol. 4, n°. P. 211-240.

Freundlich H. *Kapillarchemie - eine darstellung der chemie der kolloide und verwandter gebiete* . Leipzig, Deutschland : Akademische Verlagsgesellschaft, 1909. 591 p.

Frølund B., Griebe T., Nielsen P.H. *Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix*. Applied Microbiology and Biotechnology, 1995, vol. 43, n°4. P. 755-761.

Frølund B., Palmgren R., Keiding K. [et al.] *Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin*. Water Research, 1996, vol. 30, n°8. P. 1749-1758.

## G

Gagnon C., Saulnier I. *Distribution and fate of metals in the dispersion plume of a major municipal effluent*. Environmental Pollution, 2003, vol. 124, n°1. P. 47-55.

Giles C., Smith D., Huitson A. *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*. Journal of colloid and interface science, 1974, vol. 47, n°3. P. 755-765.

Goel R., Takutomi T., Yasui H. *Anaerobic digestion of excess activated sludge with ozone pretreatment*. Water Science and Technology, 2003, vol. 47, n°12. P. 207-214.

Gomez Palacios J.M., De Apodaca A.R., Rebollo C. [et al.] *European policy on biodegradable waste: A management perspective*. Water Science and Technology, 2002, vol. 46, n°10. P. 311-318.

Gonze E., Fourel L., Gonthier Y. [et al.] *Wastewater pretreatment with ultrasonic irradiation to reduce toxicity*. Chemical Engineering Journal, 1999, vol. 73, n°2. P. 93-100.

Gonze E., Pillot S., Valette E. [et al.] *Ultrasonic treatment of an aerobic activated sludge in a batch reactor*. Chemical Engineering and Processing, 2003, vol. 42, n°12. P. 965-975.

Graja S., Chauzy J., Fernandes P. [et al.] *Reduction of sludge production from WWTP using thermal pretreatment and enhanced anaerobic methanisation*. Water Science and Technology, 2005, vol. 52, n°1-2. P. 267-273.

Grönroos A., Kyllönen H., Korpijärvi K. [et al.] *Ultrasound assisted method to increase soluble chemical oxygen demand (SCOD) of sewage sludge for digestion*. Ultrasonics Sonochemistry, 2005, vol. 12, n°1-2 SPEC. ISS. P. 115-120.

Guibaud G., Bordas F., Saaid A. [et al.] *Effect of pH on cadmium and lead binding by extracellular polymeric substances (EPS) extracted from environmental bacterial strains*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, vol. 63, n°1. P. 48-54.

Guibaud G., Comte S., Bordas F. [et al.] *Comparison of the complexation potential of extracellular polymeric substances (EPS), extracted from activated sludges and produced by pure bacteria strains, for cadmium, lead and nickel*. Chemosphere, 2005, vol. 59, n°5. P. 629-638.

Guibaud G., Tixier N., Bouju A. [et al.] *Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb*. Chemosphere, 2003, vol. 52, n°10. P. 1701-1710.

Guibaud G., Tixier N., Bouju A. [et al.] *Use of a polarographic method to determine copper, nickel and zinc constants of complexation by extracellular polymers extracted from activated sludge*. Process Biochemistry, 2004, vol. 39, n°7. P. 833-839.

Guibaud G., baudu M., Dollet P. [et al.] *Role of extracellular polymers in cadmium adsorption by activated sludges*. Environmental Technology, 1999, vol. 20, n°10. P. 1045-1054.

## H

Hall T. *Sonication induced changes of particle size and their effects on activated sludge dewaterability*. Environmental Technology Letters, 1982, vol. 3, n°2. P. 79-88.



- Hammami A., Gonzalez F., Ballester A. [et al.] *Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics*. Journal of Environmental Management, 2007, vol. 84, n°4. P. 419-426.
- Haug R., Stuckey D., Gossett J. [et al.] *Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludges*. Journal of the Water Pollution Control Federation, 1978, vol. 50, n°1. P. 73-85.
- Hawari A.H., Mulligan C.N. *Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass*. Process Biochemistry, 2006a, vol. 41, n°1. P. 187-198.
- Hawari A.H., Mulligan C.N. *Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass*. Bioresource Technology, 2006b, vol. 97, n°4. P. 692-700.
- Hinz C. *Description of sorption data with isotherm equations*. Geoderma, 2001, vol. 99, n°3-4. P. 225-243.
- Hirooka K., Asano R., Yokoyama A. [et al.] *Reduction in excess sludge production in a dairy wastewater treatment plant via nozzle-cavitation treatment: Case study of an on-farm wastewater treatment plant*. Bioresource technology, 2009, vol. 100, n°12. P. 3161-3166.
- Hong Y., Brown D.G. *Cell surface acid-base properties of Escherichia coli and Bacillus brevis and variation as a function of growth phase, nitrogen source and C:N ratio*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2006, vol. 50, n°2. P. 112-119.
- Hueter T.F., Bolt R.H. *Sonics - techniques for the use of sound and ultrasound in engineering and science*. New York, USA : John Wiley & Sons, Inc., 1962. 456 p.
- Huysmans A., Weemaes M., Fonseca P.A. [et al.] *Ozonation of activated sludge in the recycle stream*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001, vol. 76, n°3. P. 321-324.

### J

- Jahn A., Nielsen P. *Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) from biofilms using a cation exchange resin*. Water Science & Technology, 1995, vol. 32, n°8. P. 157-164.
- Jin B., Wilén B.M., Lant P. *A comprehensive insight into floc characteristics and their impact on compressibility and settleability of activated sludge*. Chemical Engineering Journal, 2003, vol. 95, n°1. P. 221-234.
- Johnson K.J., Szymanowski J.E.S., Borrok D. [et al.] *Proton and metal adsorption onto bacterial consortia: Stability constants for metal-bacterial surface complexes*. Chemical Geology, 2007, vol. 239, n°1-2. P. 13-26.
- Jorand F., Zartarian F., Thomas F. [et al.] *Chemical and structural (2D) linkage between bacteria within activated sludge flocs*. Water Research, 1995, vol. 29, n°7. P. 1639-1647.

### K

- Kalbskopf K. *Thermal conditioning tests of activated sludge and anaerobic digestion tests of the filtrates*. Water Research, 1972, vol. 6, n°4-5. P. 517-520.
- Kamiya T., Hirotsuji J. *New combined system of biological process and intermittent ozonation for advanced wastewater treatment*. Water Science and Technology, 1998, vol. 38, n°8-9-9 pt 7. P. 145-153.
- Karvelas M., Katsoyiannis A., Samara C. *Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process*. Chemosphere, 2003, vol. 53, n°10. P. 1201-1210.
- Katsoyiannis A., Samara C. *The fate of Dissolved Organic Carbon (DOC) in the wastewater treatment process and its importance in the removal of wastewater contaminants*. Environmental Science and Pollution Research, 2007, vol. 14, n°5. P. 284-292.
- Khanal S.K., Grewell D., Sung S. [et al.] *Ultrasound applications in wastewater sludge pretreatment: A review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2007, vol. 37, n°4. P. 277-313.
- Ki Y.P., Jae W.L., Ahn K.H. [et al.] *Ozone disintegration of excess biomass and application to nitrogen removal*. Water Environment Research, 2004, vol. 76, n°2. P. 162-167.
- Kim D.W., Cha D.K., Wang J. [et al.] *Heavy metal removal by activated sludge: Influence of nocardia amarae*. Chemosphere, 2002, vol. 46, n°1. P. 137-142.
- Kim J., Park C., Kim T. [et al.] *Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2003, vol. 95, n°3. P. 271-275.
- Kim Y.U., Ha J., Yoon K.Y. [et al.] *Effect of ultrasound on sludge from water treatment plant*. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 2004, vol. 43, n°10. P. 7362-7363.

King R.O., Forster C.F. *Effects of sonication on activated sludge*. Enzyme and Microbial Technology, 1990, vol. 12, n°2. P. 109-115.

Koners U., Schmidt W., Löffler M. [et al.] The effect of implemented pulsed electric field (PEF) treatment on the dehydrogenase activity of activated sludge. *Water Pollution 2006 - 8th International Conference on Modelling Monitoring and Management of Water Pollution*. September 4-6 2006. Bologna, Italy.

Kwon J.H., Ryu S.H., Park K.Y. [et al.] *Enhancement of sludge dewaterability by ozone treatment*. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 2001, vol. 32, n°6. P. 555-558.

### L

Labuza T., Kaanane A., Chen J. *Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods*. Journal of Food Science, 1985, vol. 50, n°2. P. 385-391.

Langmuir I. *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. The Journal of the American Chemical Society, 1918, vol. 40, n°9. P. 1361-1403.

Laspidou C.S., Rittmann B.E. *A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass*. Water Research, 2002, vol. 36, n°11. P. 2711-2720.

Laurent, J., Casellas, M., Dagot, C., *Heavy metals uptake by sonicated activated sludge: Relation with floc surface properties*. Journal of Hazardous Materials, 2009c, vol. 162, n°2-3. P. 652-660.

Laurent J., Casellas M., Pons M.N. [et al.] *Flocs surface functionality assessment of sonicated activated sludge in relation with physico-chemical properties*. Ultrasonics Sonochemistry, 2009a, vol. 16, n°4. P. 488-494.

Laurent J., Pierra M., Casellas M. [et al.] *Activated sludge properties after ultrasonic and thermal treatments and their potential influence on dewaterability*. Journal of Residuals Science & Technology, 2009b, vol. 6, n°1. P. 19-25.

Laurent J., Pierra M., Casellas M. [et al.] *Fate of cadmium in activated sludge after changing its physicochemical properties by thermal treatment*. Chemosphere, 2009d, vol. 77, n°6. P. 771-777.

Lawson P.S., Sterritt R.M., Lester J.N. *Adsorption and complexation mechanisms of heavy metal uptake in activated sludge*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1984, vol. 34 B, n°4. P. 253-262.

Lazzari L., Sporni L., Bertin P. [et al.] *Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes*. Chemosphere, 2000, vol. 41, n°3. P. 427-435.

Lee J.W., Cha H.Y., Park K.Y. [et al.] *Operational strategies for an activated sludge process in conjunction with ozone oxidation for zero excess sludge production during winter season*. Water Research, 2005, vol. 39, n°7. P. 1199-1204.

Lee S.M., Davis A.P. *Removal of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge*. Water Research, 2001, vol. 35, n°2. P. 534-540.

Lehne G., Müller A., Schwedes J. *Mechanical disintegration of sewage sludge*. Water Science and Technology, 2001, vol. 43, n°1. P. 19-26.

Lehninger A.L. *Biochemistry*. New York, USA : Worth, 1975. p.

Li Y.Y., Noike T. *Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment*. Water Science and Technology, 1992, vol. 26, n°3-4. P. 857-866.

Liang P., Huang X., Qian Y. *Excess sludge reduction in activated sludge process through predation of *Aeolosoma hemprichi**. Biochemical Engineering Journal, 2006, vol. 28, n°2. P. 117-122.

Liao B., Allen D., Droppo I. [et al.] *Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability*. Water Research, 2001, vol. 35, n°2. P. 339-350.

Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L. [et al.] *Sorption isotherms : A review on physical bases, modeling and measurement*. Applied Geochemistry, 2007, vol. 22, n°2. P. 249-275.

Lin J., Chang C., Chang S. *Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization*. Bioresource Technology, 1997, vol. 62, n°3. P. 85-90.

Liu H., Fang H. *Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges*. Journal of Biotechnology, 2002a, vol. 95, n°3. P. 249-256.

Liu H., Fang H.H.P. *Characterization of electrostatic binding sites of extracellular polymers by linear programming analysis of titration data*. Biotechnology and bioengineering, 2002b, vol. 80, n°7. P. 806-811.

- Liu J., Lee C., Lai J. [et al.] *Extracellular polymers of ozonized waste activated sludge*. Water Science and Technology, 2001, vol. 44, n°10. P. 137-142.
- Liu Y. *Effect of chemical uncoupler on the observed growth yield in batch culture of activated sludge*. Water Research, 2000, vol. 34, n°7. P. 2025-2030.
- Liu Y. *Chemically reduced excess sludge production in the activated sludge process*. Chemosphere, 2003, vol. 50, n°1. P. 1-7.
- Liu Y., Tay J. *Interaction between catabolism and anabolism in the oxidative assimilation of dissolved organic carbon*. Biotechnology Letters, 2000, vol. 22, n°19. P. 1521-1525.
- Liu Y., Tay J.H. *Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge process*. Biotechnology Advances, 2001, vol. 19, n°2. P. 97-107.
- Lopez A., Lazaro N., Priego J.M. [et al.] *Effect of pH on the biosorption of nickel and other heavy metals by Pseudomonas fluorescens 4F39*. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2000, vol. 24, n°2. P. 146-151.
- Low E., Chase H. *The effect of maintenance energy requirements on biomass production during wastewater treatment*. Water Research, 1999b, vol. 33, n°3. P. 847-853.
- Low E.W., Chase H.A. *Reducing production of excess biomass during wastewater treatment*. Water Research, 1999a, vol. 33, n°5. P. 1119-1132.
- Low E.W., Chase H.A., Milner M.G. [et al.] *Uncoupling of metabolism to reduce biomass production in the activated sludge process*. Water Research, 2000, vol. 34, n°12. P. 3204-3212.
- Lowry E.H., Rosebrough N.J., Lewis Far R.A. [et al.] *Protein measurement with the folin phenol reagent*. Journal of biological chemistry, 1951, vol. 193, n°. P. 265-275.

## M

- Macaskie L., Dean A., Cheetham A. *Cadmium accumulation by a Citrobacter sp.: The chemical nature of the accumulated metal precipitate and its location on the bacterial cells*. J GEN MICROBIOL, 1987, vol. 133, n°3. P. 539-544.
- Madoni P., Davoli D., Guglielmi L. *Response of sOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge*. Water Research, 1999, vol. 33, n°10. P. 2459-2464.
- Mark G., Tauber A., Laupert R. [et al.] *OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution - Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield*. Ultrasonics sonochemistry, 1998, vol. 5, n°2. P. 41-52.
- Martell A.E. *Chemistry of carcinogenic metals*. Environmental Health Perspectives, 1981, vol. 40, n°. P. 207-226.
- Mason C.A., Hamer G., Bryers J.D. *The death and lysis of microorganisms in environmental processes*. FEMS Microbiology Letters, 1986, vol. 39, n°4. P. 373-401.
- Mason T.J. *Developments in ultrasound-Non-medical*. Progress in Biophysics and Molecular Biology, 2007, vol. 93, n°1-3. P. 166-175.
- Mason T.J., Lorimer J.P. *Applied sonochemistry - the uses of power ultrasound in chemistry and processing*. Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2002. 303 p.
- Maurize C. MyCET - Les champignons passent à l'attaque. 12ème colloque AQUATECH. 13 Octobre 2005. Limoges, France.
- Michon J., Dagot, C; Deluchat, V (dir.). *Etude de l'oxydation biologique de l'arsenic As(III) par le consortium bactérien CAsOI : Mise au point de méthodes de détection et application à la détoxification d'effluents*. 239 p. Thèse de doctorat, Chimie et Microbiologie de l'Eau. Limoges : Université de Limoges, 2006.
- Miquel G. *La qualité de l'eau et de l'assainissement en France*. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. 2003
- Mitchell P. *Coupling of phosphorylation to electron and hydrogen transfer by a chemi-osmotic type of mechanism*. Nature, 1961, vol. 191, n°4784. P. 144-148.
- Morgan-Sagastume F., Allen D. *Physicochemical properties and stability of activated sludge flocs under temperature upshifts from 30 to 45°C*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, vol. 281, n°1. P. 136-145.

## N

- Neis U. *Ultrasound in water, wastewater and sludge treatment*. Water 21, 2000, vol. APR, n°. P. 36-39.
- Nelson P.O., Chung A.K., Hudson M.C. *Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process*. Journal of the Water Pollution Control Federation, 1981, vol. 53, n°8. P. 1323-1333.
- Neufeld R.D., Hermann E.R. *Heavy metal removal by acclimated activated sludge*. Journal of the Water Pollution Control Federation, 1975, vol. 47, n°2. P. 310-329.
- Neyens E., Baeyens J. *A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability*. Journal of Hazardous Materials, 2003, vol. 98, n°1-3. P. 51-67.
- Neyens E., Baeyens J., Dewil R. [et al.] *Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering*. Journal of Hazardous Materials, 2004, vol. 106, n°2-3. P. 83-92.
- Nielsen H., Mladenovska Z., Westermann P. [et al.] *Comparison of Two-Stage Thermophilic (68°C/55°C) Anaerobic Digestion with One-Stage Thermophilic (55°C) Digestion of Cattle Manure*. Biotechnology and bioengineering, 2004, vol. 86, n°3. P. 291-300.

### Q

- Ødegaard H. *Sludge minimization technologies - An overview*. Water Science and Technology, 2004, vol. 49, n°10. P. 31-40.
- Oehmen A., Fradinho J., Serra S. [et al.] *The effect of carbon source on the biological reduction of ionic mercury*. Journal of Hazardous Materials, 2009, vol. 165, n°1-3. P. 1040-1048.
- Oliver B.G., Cosgrove E.G. *The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant*. Water Research, 1974, vol. 8, n°11. P. 869-874.
- Ong S., Toorisaka E., Hirata M. [et al.] *The behavior of Ni(II), Cr(III), and Zn(II) in biological wastewater treatment process*. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 2005, vol. 33, n°2. P. 95-103.
- Onyeché T.I., Schäfer O., Bormann H. [et al.] *Ultrasonic cell disruption of stabilised sludge with subsequent anaerobic digestion*. Ultrasonics, 2002, vol. 40, n°1-8. P. 31-35.
- Ozbelge T.A., Ozbelge H.A., Tursun M. *Effects of hydraulic residence time on metal uptake by activated sludge*. Chemical Engineering and Processing, 2005, vol. 44, n°1. P. 23-32.

### P

- Pagnanelli F., Mainelli S., Bornoroni L. [et al.] *Mechanisms of heavy-metal removal by activated sludge*. Chemosphere, 2009, vol. 75, n°8. P. 1028-1034.
- Park C., Novak J. *Characterization of activated sludge exocellular polymers using several cation-associated extraction methods*. Water Research, 2007, vol. 41, n°8. P. 1679-1688.
- Park K.Y., Ahn K.H., Maeng S.K. [et al.] *Feasibility of sludge ozonation for stabilization and conditioning*. Ozone : Science & Engineering, 2003, vol. 25, n°1. P. 73-80.
- Patterson J.W., Allen H.E., Scala J.J. *Carbonate precipitation for heavy metal pollutants*. Journal of the Water Pollution Control Federation, 1977, vol. 49, n°12. P. 2397-2410.
- Paul E., Camacho P., Lefebvre D. [et al.] *Organic matter release in low temperature thermal treatment of biological sludge for reduction of excess sludge production*. Water Science and Technology, 2006a, vol. 54, n°5. P. 59-68.
- Paul E., Camacho P., Sperandio M. [et al.] *Technical and economical evaluation of a thermal, and two oxidative techniques for the reduction of excess sludge production*. Process Safety and Environmental Protection, 2006b, vol. 84, n°4 B. P. 247-252.
- Paul E., Debellefontaine H. *Reduction of excess sludge produced by biological treatment processes: Effect of ozonation on biomass and on sludge*. Ozone: Science and Engineering, 2007, vol. 29, n°6. P. 415-427.
- Penaud V., Delgenès J., Moletta R. *Thermo-chemical pretreatment of a microbial biomass: Influence of sodium hydroxide addition on solubilization and anaerobic biodegradability*. Enzyme and Microbial Technology, 1999, vol. 25, n°3-5. P. 258-263.
- Perez Cid B., Fernandez Albores A., Fernandez Gomez E. [et al.] *Use of microwave single extractions for metal fractionation in sewage sludge samples*. Analytica Chimica Acta, 2001, vol. 431, n°2. P. 209-218.
- Petrier C., Jiang Y., Lamy M. *Ultrasound and environment: Sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives*. Environmental science & technology, 1998, vol. 32, n°9. P. 1316-1318.

Pirt S.J. *The Maintenance Energy of Bacteria in Growing Cultures*. Proceedings of the Royal Society of London. Series B. Biological Sciences, 1965, vol. 163, n°991. P. 224-231.

Planquart P., Bonin G., Prone A. [et al.] *Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: Application to low metal loadings*. Science of the Total Environment, 1999, vol. 241, n°1-3. P. 161-179.

Prorot A., Dagot, C; Leprat, P (dir.). *Approche comparative des effets microbiologiques et chimiques de traitements d'hydrolyse de boues urbaines dans le cadre de la réduction de leur production*. 203 p. Thèse de doctorat, Biologie, Sciences, Santé. Limoges : Université de Limoges, 2008.

Prorot A., Eskicioglu C., Droste R. [et al.] *Assessment of physiological state of microorganisms in activated sludge with flow cytometry: Application for monitoring sludge production minimization*. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2008, vol. 35, n°11. P. 1261-1268.

Pérez-Cid B., Lavilla I., Bendicho C. *Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound*. Analytica Chimica Acta, 1998, vol. 360, n°1-3. P. 35-41.

Pérez-Cid B., Lavilla I., Bendicho C. *Comparison between conventional and ultrasound accelerated Tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1999, vol. 363, n°7. P. 667-672.

Pérez-Elvira S., Nieto Diez P., Fdz-Polanco F. *Sludge minimisation technologies*. Re-views in Environmental Science and Biotechnology, 2006, vol. 5, n°4. P. 375-398.

### Q

Quarmby J., Scott J., Mason A. [et al.] *The application of ultrasound as a pre-treatment for anaerobic digestion*. Environmental Technology, 1999, vol. 20, n°11. P. 1155-1161.

### R

Rai C.L., Struenkmann G., Mueller J. [et al.] *Influence of ultrasonic disintegration on sludge growth reduction and its estimation by respirometry*. Environmental Science and Technology, 2004, vol. 38, n°21. P. 5779-5785.

Ras M., Lefebvre, D;Paul, E (dir.). *Mise au point et validation d'une procédure d'extraction de Substances Polymériques Extracellulaires : Application à la caractérisation d'agrégats microbiens issus des procédés de traitement des eaux*. 159 p. Thèse de doctorat, Sciences des procédés. Toulouse : INSA Toulouse, 2008.

Raszka A., Chorvatova M., Wanner J. *The role and significance of extracellular polymers in activated sludge. Part I: Literature review*. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 2006, vol. 34, n°5. P. 411-424.

Rocher M., Roux G., Goma G. [et al.] *Excess sludge reduction in activated sludge processes by integrating biomass alkaline heat treatment*. Water Science and Technology, 2001, vol. 44, n°2-3. P. 437-444.

Rudd T., Sterritt R., Lester J. *Extraction of extracellular polymers from activated sludge*. Biotechnology letters, 1983, vol. 5, n°5. P. 327-332.

Russell J., Cook G. *Energetics of bacterial growth: Balance of anabolic and catabolic reactions*. Microbiological Reviews, 1995, vol. 59, n°1. P. 48-62.

### S

Sakai Y., Fukase T., Yasui H. [et al.] *An activated sludge process without excess sludge production*. Water Science and Technology, 1997, vol. 36, n°11. P. 163-170.

Salhi M., Déléris S., Debellfontaine H. [et al.] *More insights into the understanding of reduction of excess sludge production by ozone*. Biosolids 2003 - Wastewater Sludge As a Resource. June 23-25 2003. Trondheim, Norway.

Salsabil M., Prorot A., Casellas M. [et al.] *Pre-treatment of activated sludge: Effect of sonication on aerobic and anaerobic digestibility*. Chemical Engineering Journal, 2009, vol. 148, n°2-3. P. 327-335.

Salsabil R., Casellas, M; Dagot, C (dir.). *Etude comparative des digestions aérobie et anaérobie de boues biologiques urbaines traitées par procédés physique, chimique et thermique : application pour la réduction de la production de boues*. 334 p. Thèse de doctorat, Chimie et Microbiologie de l'Eau. Limoges : Université de Limoges, 2008.

Santarsiero A., Veschetti E., Donati G. [et al.] *Heavy Metal Distribution in Wastewater from a Treatment Plant*. Microchemical Journal, 1998, vol. 59, n°2. P. 219-227.

- Scancar J., Milacic R., Strazar M. [et al.] *Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge*. Science of the Total Environment, 2000, vol. 250, n°1-3. P. 9-19.
- Scheminski A., Krull R., Hempel D. *Oxidative treatment of digested sewage sludge with ozone*. Water Science and Technology, 2000, vol. 42, n°9. P. 151-158.
- Schweich D., Sardin M. *Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns*. Journal of Hydrology, 1981, vol. 50, n°C. P. 1-33.
- Scott D.B., Leshner E.C. *Effect of ozone on survival and permeability of escherichia coli*. Journal of bacteriology, 1963, vol. 85, n°. P. 567-576.
- Sears K.J., Alleman J.E., Gong W.L. *Feasibility of using ultrasonic irradiation to recover active biomass from waste activated sludge*. Journal of Biotechnology, 2005, vol. 119, n°4. P. 389-399.
- Senez J.C. *Some considerations on the energetics of bacterial growth*. Bacteriological reviews, 1962, vol. 26, n°. P. 95-107.
- Sievers M., Schaefer S. *The impact of sequential ozonation - Aerobic treatment on the enhancement of sludge dewaterability*. Water Science and Technology, 2007, vol. 55, n°12. P. 201-205.
- Sobeck D.C., Higgins M.J. *Examination of three theories for mechanisms of cation-induced bioflocculation*. Water Research, 2002, vol. 36, n°3. P. 527-538.
- Song K.G., Choung Y.K., Ahn K.H. [et al.] *Performance of membrane bioreactor system with sludge ozonation process for minimization of excess sludge production*. Desalination, 2003, vol. 157, n°1-3. P. 353-359.
- Sposito G. *The surface chemistry of soils*. New York, USA : Oxford University Press, 1984. 234 p.
- Sterritt R.M., Brown M.J., Lester J.N. *Metal removal by adsorption and precipitation in the activated sludge process*. Environmental Pollution Series A: Ecological and Biological, 1981, vol. 24, n°4. P. 313-323.
- Stouthamer A.H. *The search for correlation between theoretical and experimental growth yields*. Microbial Biochemistry, International Review of Biochemistry, 1979, vol. 21, n°. P. 1-47.
- Stryer L. *Biochemistry (3rd ed.)*. New York, USA : W.H. Freeman and Co, 1988. 1039 p.
- Stuckey D.C., McCarty P.L. *The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge*. Water Research, 1984, vol. 18, n°11. P. 1343-1353.
- Stumm W., Bilinski H. Trace metals in natural waters: Difficulties of interpretation arising from our ignorance on their speciation. *6th International Conference on Advances In Water Pollution Research*. 1973. Jerusalem, Israël.
- Su M.C., Cha D.K., Anderson P.R. *Influence of selector technology on heavy metal removal by activated sludge: Secondary effects of selector technology*. Water Research, 1995, vol. 29, n°3. P. 971-976.
- Suh Y.J., Rousseaux P. *An LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios*. Resources, Conservation and Recycling, 2002, vol. 35, n°3. P. 191-200.
- Sörme L., Lagerkvist R. *Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm*. Science of the Total Environment, 2002, vol. 298, n°1-3. P. 131-145.
- Sörme L., Lindqvist A., Söderberg H. *Capacity to influence sources of heavy metals to wastewater treatment sludge*. Environmental Management, 2003, vol. 31, n°3. P. 421-428.

## T

- Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. *Wastewater engineering : treatment & reuse* 4th ed. Wakefield, USA : Metcalf & Eddy, 2003. 1819 p.
- Tiehm A., Nickel K., Neis U. *The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge*. Water Science and Technology, 1997, vol. 36, n°11. P. 121-128.
- Tiehm A., Nickel K., Zellhorn M. [et al.] *Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization*. Water Research, 2001, vol. 35, n°8. P. 2003-2009.
- Tkachuk N., Kravets V., Nikitin G. [et al.] *Intensification of the activity of activated sludge microorganisms with ultrasound*. Soviet journal of water chemistry and technology, 1989, vol. 11, n°6. P. 82-85.
- Tonneau J. *Tables de chimie - un mémento pour le laboratoire* 2ème édition. Bruxelles, Belgique : De Boeck Université, 2000. 166 p.

Tsai Y.P., You S.J., Pai T.Y. [et al.] *Effect of cadmium on composition and diversity of bacterial communities in activated sludges*. International Biodeterioration and Biodegradation, 2005, vol. 55, n°4. P. 285-291.

Turai L., Parkinson C., Hornor S. [et al.] *Effect of ultrasound on the biological activity of bacteria used in wastewater treatment*. Tappi, 1980, vol. 63, n°7. P. 81-85.

Turner B.F., Fein J.B. *Protofit: A program for determining surface protonation constants from titration data*. Computers and Geosciences, 2006, vol. 32, n°9. P. 1344-1356.

Tóth J. *Thermodynamical Correctness of Gas/Solid Adsorption Isotherm Equations*. Journal of colloid and interface science, 1994, vol. 163, n°2. P. 299-302.

### U

Urbain V., Block J., Manem J. *Bioflocculation in activated sludge: An analytic approach*. Water Research, 1993, vol. 27, n°5. P. 829-838.

### V

Vallom J.K., McLoughlin A.J. *Lysis as a factor in sludge flocculation*. Water Research, 1984, vol. 18, n°12. P. 1523-1528.

Valo A., Carrère H., Delgenès J.P. *Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, vol. 79, n°11. P. 1197-1203.

Van Bemmelen J.M. *Die Adsorptionverbindungen und das Adsorptionvermögen der Ackererden*. Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen, 1888, vol. 35, n°. P. 69-136.

Van Hullebusch E.D., Zandvoort M.H., Lens P.N.L. *Nickel and cobalt sorption on anaerobic granular sludges: Kinetic and equilibrium studies*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, vol. 79, n°11. P. 1219-1227.

Veglio' F., Beolchini F. *Removal of metals by biosorption: a review*. Hydrometallurgy, 1997, vol. 44, n°3. P. 301-316.

Volesky B. *Biosorption of heavy metals*. Boca Raton, USA : CRC Press, 1990. 396 p.

Volesky B. *Biosorption and me*. Water Research, 2007, vol. 41, n°18. P. 4017-4029.

Volesky B., Holan Z.R. *Biosorption of Heavy Metals*. Biotechnology Progress, 1995, vol. 11, n°3. P. 235-250.

Voutsas D., Zachariadis G., Gantidis N. [et al.] *Evaluation of the quality of municipal and industrial wastewater sludges for agricultural purposes*. Fresenius Environmental Bulletin, 1996, vol. 5, n°1-2. P. 1-6.

### W

Wang F., Ji M., Lu S. *Influence of ultrasonic disintegration on the dewaterability of waste activated sludge*. Environmental Progress, 2006b, vol. 25, n°3. P. 257-260.

Wang F., Lu S., Ji M. *Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration*. Ultrasonics Sonochemistry, 2006a, vol. 13, n°4. P. 334-338.

Wang F., Wang Y., Ji M. *Mechanisms and kinetics models for ultrasonic waste activated sludge disintegration*. Journal of Hazardous Materials, 2005, vol. 123, n°1-3. P. 145-150.

Wang J., Huang C.P., Allen H.E. *Modeling heavy metal uptake by sludge particulates in the presence of dissolved organic matter*. Water Research, 2003, vol. 37, n°20. P. 4835-4842.

Wang J., Huang C.P., Allen H.E. [et al.] *Effects of dissolved organic matter and pH on heavy metal uptake by sludge particulates exemplified by copper(II) and nickel(II): Three-variable model*. Water Environment Research, 1999, vol. 71, n°2. P. 139-147.

Weemaes M., Grootaerd H., Simoens F. [et al.] *Anaerobic digestion of ozonized biosolids*. Water Research, 2000, vol. 34, n°8. P. 2330-2336.

Wei Y., Van Houten R., Borger A. [et al.] *Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment*. Water Research, 2003, vol. 37, n°18. P. 4453-4467.

Wei Y., Wang Y., Guo X. [et al.] *Sludge reduction potential of the activated sludge process by integrating an oligochaete reactor*. Journal of Hazardous Materials, 2009, vol. 163, n°1. P. 87-91.

Wilén B.M., Jin B., Lant P. *The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties*. Water Research, 2003, vol. 37, n°9. P. 2127-2139.

Wingender J., Neu T.R., Flemming H.C. *Microbial extracellular polymeric substances* . Berlin, Germany : Springer, 1999. 258 p.

## Y

Yan S., Miyanaga K., Xing X.H. [et al.] *Succession of bacterial community and enzymatic activities of activated sludge by heat-treatment for reduction of excess sludge*. Biochemical Engineering Journal, 2008, vol. 39, n°3. P. 598-603.

Yasui H., Nakamura K., Sakuma S. [et al.] *A full-scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production*. Water Science and Technology, 1996, vol. 34, n°3-4 -4 pt 2. P. 395-404.

Ye F.X., Li Y. *Reduction of excess sludge production by 3,3',4', 5-tetrachlorosalicylanilide in an activated sludge process*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2005, vol. 67, n°2. P. 269-274.

Yeom I.T., Lee K.R., Lee Y.H. [et al.] *Effects of ozone treatment on the biodegradability of sludge from municipal wastewater treatment plants*. Water Science and Technology, 2002, vol. 46, n°4-5. P. 421-425.

Yoon S.H., Kim H.S., Lee S. *Incorporation of ultrasonic cell disintegration into a membrane bioreactor for zero sludge production*. Process Biochemistry, 2004, vol. 39, n°12. P. 1923-1929.

Yuncu B., Sanin F.D., Yetis U. *An investigation of heavy metal biosorption in relation to C/N ratio of activated sludge*. Journal of Hazardous Materials, 2006, vol. 137, n°2. P. 990-997.

## Z

Zhang G., He J., Zhang P. [et al.] *Ultrasonic reduction of excess sludge from activated sludge system II: Urban sewage treatment*. Journal of Hazardous Materials, 2009a, vol. 164, n°2-3. P. 1105-1109.

Zhang G., Yang J., Liu H. [et al.] *Sludge ozonation: Disintegration, supernatant changes and mechanisms*. Bioresource technology, 2009b, vol. 100, n°3. P. 1505-1509.

Zhang G., Zhang P., Yang J. [et al.] *Ultrasonic reduction of excess sludge from the activated sludge system*. Journal of Hazardous Materials, 2007b, vol. 145, n°3. P. 515-519.

Zhang P., Zhang G., Wang W. *Ultrasonic treatment of biological sludge: Floc disintegration, cell lysis and inactivation*. Bioresource Technology, 2007a, vol. 98, n°1. P. 207-210.

Zhao Y., Yin J., Yu H. [et al.] *Observations on ozone treatment of excess sludge*. Water Science and Technology, 2007, vol. 56, n°9. P. 167-175.

Zorpas A., Constantinides T., Vlyssides A. [et al.] *Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost*. Bioresource Technology, 2000, vol. 72, n°2. P. 113-119.







# ANNEXES

ANNEXE I - PUBLICATIONS DANS DES REVUES A COMITE DE LECTURE

ANNEXE II - PARAMETRES DES MODELES DE SORPTION DU CADMIUM ET DU CUIVRE SUR LES BOUES TRAITEES

ANNEXE III - ANALYSE STATISTIQUE DANS MICROSOFT EXCEL

ANNEXE IV - EXEMPLE DE CALCUL DU TAUX D'ECHANGE D'IONS LORS DE LA BIOSORPTION DES ELEMENTS METALLIQUES SUR LES BOUES ACTIVEES

ANNEXE V - CALCULS D'INCERTITUDE

ANNEXE VI - CALCUL DE LA FONCTION D'ERREUR HYBRID POUR L'AJUSTEMENT DES PARAMETRES D'ISOTHERMES

## **Annexe I - Publications dans des revues à comité de lecture**

Laurent, J., Casellas, M., Dagot, C., Heavy metals uptake by sonicated activated sludge: Relation with floc surface properties, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2-3) pp. 652-660, 2009.

Laurent, J., Casellas, M., Pons M.N., Dagot, C., Flocculation surface functionality assessment of sonicated activated sludge in relation with physico-chemical properties, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (4) pp. 488-494, 2009.

Laurent, J., Pierra, M., Casellas, M., Pons M.N., Dagot, C. Activated sludge properties after ultrasonic and thermal treatments and their potential influence on dewaterability, *Journal of Residuals Science & Technology*, 6 (1) pp. 19-26, 2009.

Laurent, J., Pierra, M., Casellas, M., Dagot, C., Fate of cadmium in activated sludge after changing its physicochemical properties by thermal treatment, *Chemosphere*, In Press.

## Annexe II - Paramètres des modèles de sorption du cadmium et du cuivre sur les boues traitées

### I. Etude de la sonication

		Es (kJ/kg MS)	0	32 765	61 843	123 077	198 079
<i>Cd</i>	<i>Modèle type Langmuir</i>	Q <sub>max</sub> (μmol/g MES)	414,7 ± 22,6	629,7 ± 23,6	801,7 ± 29,4	1217,4 ± 57,0	1305,1 ± 97,4
		L x 10 <sup>-3</sup> (L/μmol)	4,40 ± 0,62	4,23 ± 0,37	3,72 ± 0,29	3,28 ± 0,36	3,20 ± 0,44
<i>Cd</i>	<i>Modèle type Freundlich modifié</i>	F (L/g)	11,1 ± 2,3	12,8 ± 3,0	11,7 ± 3,6	12,0 ± 3,0	14,4 ± 1,8
		K (L/ mg COD)	0	0	0	0	0
		n	0,51 ± 0,03	0,56 ± 0,04	0,61 ± 0,05	0,68 ± 0,04	0,66 ± 0,02
<i>Cu</i>	<i>Modèle type Freundlich modifié</i>	F (L/g)	73,1 ± 8,7	88,4 ± 32,6	44,8 ± 6,6	75,2 ± 8,5	84,1 ± 10,2
		K (L/mg COD)	2,51 ± 0,1	4,68 ± 0,27	3,79 ± 0,15	4,30 ± 0,04	3,85 ± 0,03
		n	1,70 ± 0,13	5,34 ± 1,67	4,09 ± 0,44	13,87 ± 1,44	17,06 ± 1,93
		COD (mg C/L)	7,0	67,0	85,0	250,2	350,8

### II. Etude du traitement thermique

		Temperature (°C)	20	45	75	95	105	120
<i>Cd</i>	<i>Modèle type Langmuir</i>	Q <sub>max</sub> (μmol/g MES)	321,3 ± 17,6	387,4 ± 22,8	554,3 ± 17,5	494,3 ± 25,4	412,7 ± 38,4	384,4 ± 31,1
		L x 10 <sup>-3</sup> (L/μmol)	6,67 ± 1,17	8,63 ± 1,64	6,05 ± 0,64	6,67 ± 1,02	5,01 ± 1,41	8,55 ± 2,47
<i>Cd</i>	<i>Modèle type Freundlich modifié</i>	F (L/g)	15,6 ± 3,8	20,3 ± 4,9	22,6 ± 6,3	22,1 ± 5,5	16,8 ± 3,1	25,1 ± 5,7
		K (L/ mg COD)	0	0	0	0	0	0
		n	0,43 ± 0,04	0,43 ± 0,04	0,46 ± 0,05	0,45 ± 0,04	0,45 ± 0,03	0,40 ± 0,04
<i>Cu</i>	<i>Modèle type Freundlich modifié</i>	F (L/g)	19,0 ± 3,72	52,0 ± 11,3	44,3 ± 22,4	100,5 ± 14,4	229,4 ± 37,0	233,0 ± 83,1
		K (L/mg COD)	0,26 ± 0,03	2,63 ± 0,11	0,80 ± 0,15	1,66 ± 0,04	1,83 ± 0,02	1,34 ± 0,03
		n	1,31 ± 0,11	3,49 ± 0,62	2,19 ± 0,71	4,16 ± 0,49	3,54 ± 0,54	3,23 ± 1,13
		COD (mg C/L)	14,4	81,2	179,6	172,5	165,4	223,6

### III. Etude de l'ozonation

		Dose (mg O <sub>3</sub> / g MS)	0,0	4,2	8,1	12,7	16,8
<i>Modèle type Langmuir</i>	Q <sub>max</sub> (μmol/g MES)		545,0 ± 38,9	946,0 ± 72,5	957,0 ± 48,0	730,0 ± 16,1	589,0 ± 50,2
	L x 10 <sup>-3</sup> (L/μmol)		3,17 ± 0,44	2,21 ± 0,25	2,68 ± 0,21	2,79 ± 0,11	3,58 ± 0,64
<b>Cd</b>	<i>Modèle type Freundlich modifié</i>	F (L/g)	6,5 ± 0,9	4,3 ± 0,9	5,4 ± 1,2	5,9 ± 1,5	8,4 ± 1,2
		K (L/ mg COD)	0	0	0	0	0
		n	0,64 ± 0,02	0,79 ± 0,04	0,77 ± 0,04	0,70 ± 0,04	0,62 ± 0,02
		Dose (mg O <sub>3</sub> / g MS)	0,0	3,7	7,5	11,2	15,0
<b>Cu</b>	<i>Modèle type Freundlich modifié</i>	F (L/g)	66,5 ± 10,0	56,1 ± 15,0	45,6 ± 57,3	96,4 ± 75,0	50,3 ± 28,9
		K (L/mg COD)	1,32 ± 0,06	2,76 ± 0,16	2,06 ± 0,59	1,93 ± 0,20	0,61 ± 0,11
		n	1,84 ± 0,19	4,15 ± 0,88	3,44 ± 3,36	3,99 ± 2,71	2,43 ± 0,98
		COD (mg C/L)	10,8	26,0	76,0	133,6	206,8

## **Annexe III - Analyse statistique dans Microsoft EXCEL**

Les pages suivantes présentent comment utiliser de manière simple le tableur Microsoft EXCEL pour effectuer différents tests statistiques, notamment l'analyse de la variance (ANOVA) utilisée au cours de cette thèse. Au cours de la thèse, c'est le tableur sous licence libre GNU Gnumeric qui a été utilisé, les procédures étant les mêmes et regroupées dans le menu « Outils – Analyse statistique ». Ce document, rédigé par Alain Mouchès, Maître de Conférences à l'Institut de Psychologie et de Sociologie Appliquées, U.C.O, à Angers est disponible sur le web à l'adresse :

<http://australie.uco.fr/info/ipsa-info/up/Excel%20et%20tests%20statistiques.pdf>

## L'UTILISATION PRATIQUE DES TRAITEMENTS STATISTIQUES SOUS « EXCEL »

Par Alain Mouchès

*Maître de Conférences à l'Institut de Psychologie et de Sociologie Appliquées,  
U.C.O, Angers.*

### 1. Généralités :

Un travail de recherche permet d'analyser et interpréter nos données, pour vérifier nos hypothèses. Et cette validation des conclusions expérimentales est intimement liée à l'emploi de la statistique. Mais le choix des tests appropriés est souvent délicat.

Le document proposé n'est pas un abrégé de statistiques, mais simplement une aide concrète vous permettant d'acquérir un « savoir-faire » des principaux tests statistiques.

Toutefois il est utile de vous souvenir de vos cours de statistiques, ou au besoin d'avoir sous la main un ouvrage de statistiques pour suivre ces exercices.

On parle souvent en Sciences Humaines, de "variable dépendante" et de "variables indépendantes"... Rappelons que la variable définit les caractéristiques de la mesure que l'on utilise pour prélever l'information.

La variable dépendante = les données : se poser une question-problème, et décrire la conduite étudiée.

La variable indépendante = source de variations, conditions manipulées par l'observateur.

Petit rappel (*avec un exemple tout à fait absurde, je le précise !*):

Supposons que je veux étudier la consommation de chocolat chez les étudiants (= *Variable dépendante*), et plus précisément, je veux savoir si les Littéraires mangent plus (ou moins) de chocolat que les Scientifiques (*Variable indépendante*).

Première difficulté: la typologie des variables.

Pour évaluer un traitement à partir des données opérées, il faut déterminer le type d'échelle de mesure utilisé.

Généralement, il existe trois niveaux de mesure. Ma variable dépendante est-elle: ordinale? nominale? d'intervalle ?

Nominal = classe d'équivalence, ordinal = plus grand que..., et intervalle = grandeur des intervalles entre les objets d'une échelle ordinale.

Si je décide de noter simplement l'existence ou l'absence de chocolat selon les individus (*je note « oui », ou « non », sans considérer la quantité*) alors la variable dépendante est devenue «nominale ».

Par contre, si je décide de comptabiliser le poids consommé de chocolat (en gramme) par jour, et par individus, dans ce cas nous avons affaire à une variable ordinale (continue). De même si l'on demande à notre consommateur de chocolat d'estimer de façon numérique sa dépendance (par ex . en utilisant une échelle de type « Likert » : 0= pas du tout, 1= un peu, 2 = assez souvent, etc.), c'est encore une échelle ordinale. Toutefois certains auteurs préfèrent parler d'échelle d'intervalle... Et j'avoue ne pas saisir toutes ces subtilités !

Disons qu'il existe des échelles « d'intervalles », c'est à dire sous forme de valeurs numériques particulières.

Par exemple on peut estimer le temps mis pour manger toute une tablette de chocolat.

Ou encore on obtient un score après épreuve qui indique l'état du consommateur, après ingestion de toute la tablette. (calcul par cumul des événements psychophysiologiques – nausée, anxiété, etc.-cités dans un questionnaire).

En tout cas selon les différentes échelles, on utilisera des tests appropriés.

Mais il existe un autre problème. Certains tests peuvent être « paramétriques », et d'autres « non-paramétrique ».

Que signifie cette différence entre tests ?

Si ma variable est ordinale, et si la population des étudiants est importante, on peut supposer que la distribution suit la loi normale (loi de Gauss).

En effet la consommation de chocolat varie selon les individus : quelques personnes ont une consommation nulle, ou très faible et au contraire quelques personnes trop gourmandes mangent toute une plaquette, et la majorité des individus auront une consommation plus raisonnable... Donc les échantillons suivent une distribution normale, c'est à dire un distribution « en forme de cloche ».

Si ma variable suit la loi de probabilité de Gauss, j'ai "le droit" d'utiliser les tests paramétriques. Je pourrai par exemple utiliser un « test de moyennes », tel que le « t de Student »

Cependant pour compliquer encore, on peut avoir des variables qui ne suivent pas vraiment la loi normale... Dans ce cas, on préférera les tests « non-paramétriques ».

En réalité, c'est parfois difficile de choisir les tests employés...

En effet, en particulier dans le cas des petits échantillons, certains histogrammes obtenus sont plus "ordinales" que "nominales", mais pourtant sont très loin d'une distribution dite « normale ».

Dans certains cas, les tests non-paramétriques sont plus adaptés. Et de fait, il existe des méthodes non-paramétriques qui traitent aussi des variables ordinales, et qui sont très adaptables à des cas particuliers.

Cependant beaucoup de chercheurs en Sciences humaines préfèrent utiliser les tests "paramétriques"... C'est une affaire de choix ! (*ou de flemme ?*).

Je vous signale néanmoins que certains nostalgiques des tests non-paramétriques ont réalisé des logiciels « free » permettant de calculer ces tests.

Dans tous les cas, le logiciel Excel (ainsi que ce logiciel « free » trouvé par Internet) va vous permettre de réaliser très facilement la plupart des traitements statistiques, paramétriques ou non-paramétriques.

Mais auparavant, quelques « astuces » pour traiter facilement vos données sous Excel



### A. Une première astuce : le « collage spécial »

Mes données que je vais tester sont en « ligne », et je veux qu'ils soient en « colonne »... Que faire ? Réponse : si vous devez changer vos données de « ligne » en « colonne »-ou inversement-: copiez vos données, et sélectionnez un emplacement, puis dans « **Edition** », choisir « **Collage spécial** », puis « **Transposé** », et cliquez **OK**.

### B. Une deuxième astuce : « le filtrage »

Un exemple: vous venez de saisir les résultats d'un questionnaire...

SUJET	AGE	TEST 1	TEST 2	SEXE
1	enfant	25	10	homme
2	adulte	26	11	femme
3	adolescent	42	14	homme
4	adolescent	36	10	homme
5	adulte	21	9	homme
6	adulte	20	8	femme
7	enfant	32	12	femme
8	adulte	31	14	homme
//	...	...	...	femme
268	...etc.	...	...	.....

Vous possédez une foule d'informations, mais si vous devez comparer manuellement vos résultats aux différentes modalités (homme ou femme, grand moyen ou petit, enfant ou adulte etc...), votre analyse sera bien complexe !

Mais Excel possède un outil très efficace : le « filtrage », très pratique pour traiter vos données.

Procédure : dans « **Données** », cherchez « **filtre** ». Sélectionnez une cellule (par exemple dans « sujet », ou « sexe », ou « âge » etc.), et cliquez sur la commande « **filtrage automatique** ».

Ensuite vous pouvez très facilement séparer vos groupes soit en « hommes », soit en « femmes », ou encore vous pouvez analyser uniquement les « hommes-adultes », etc.

### C. Où trouver les analyses statistiques intéressantes, sous Excel ?

C'est paradoxal, mais vous ne trouverez pas beaucoup de tests statistiques intéressants dans la fonction « statistiques » d'Excel !

Il faut plutôt chercher dans les « macros », et plus précisément dans « **Utilitaire analyse** ».

Comment peut-on trouver ce précieux « macro » ? Dans « **Outils** », cherchez « **Utilitaire d'analyse** », (et si vous ne le trouvez pas, cherchez dans « **macros complémentaire** », et cochez « Utilitaire d'analyse »...)

Dans le cas des tests non-paramétriques, nous avons utilisé le logiciel "Astro Research" de Mr H. Delboy, médecin, statisticien, astrologue, musicologue, etc... Ce scientifique passionné d'astrologie, alchimie et d'autres bizarreries ésotériques a réalisé un logiciel remarquable et gratuit, qui fonctionne sous Excel. (adresse : [hdelboy.club.fr/Nonparam.htm](http://hdelboy.club.fr/Nonparam.htm))

## 2. Calculs statistiques paramétriques:

Ces quelques pages vous expliquent la marche à suivre des calculs les plus utilisés, en donnant des exemples.

### A. L'enregistrement des observations:

1- Calculer la moyenne, l'écart-type, analyser la dispersion, etc...  
(Visitez vos anciens cours de statistiques, SVP...)

Procédure : dans « **Utilitaire d'analyse** », cliquez sur « **Statistiques descriptives** », et cochez « **Rapport détaillé** ».

Entrez vos données dans « plage d'entrée » (en sélectionnant avec la souris la zone choisie), précisez si les données sont en colonnes, ou en lignes, et faites OK.

Vous trouvez aussitôt la *moyenne*, l'*erreur-type* (Erreur-type :  $s_x = \frac{S}{\sqrt{n}}$ ), la *médiane*, le *mode* (= la valeur de l'observation associée à la fréquence la plus élevée), l'*écart-type*

(Ecart-type :  $S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}}$ ), la *variance* de l'échantillon (= le carré de l'écart-type  $S$ ), le *coefficient d'aplatissement Kurtosis*, le *coefficient d'asymétrie*, etc...

2- Réalisation d'une distribution de fréquence : création d'un histogramme de données quantitatives groupées.

**Exemple**: un enseignant vient de corriger 20 copies d'examen. Les notes vont de 2 à 18/20, et il souhaite connaître la distribution.

Notes :

10	9	8	7,5	17	18	12	13	7	6	4,5	11	13	10	8	8	11	13	2	6	11
----	---	---	-----	----	----	----	----	---	---	-----	----	----	----	---	---	----	----	---	---	----

Cet enseignant décide d'utiliser des intervalles de notes pour réaliser un graphique plus représentatif. Il détermine 9 classes, correspondant à l'intervalle de partition : (1 à 3), (3-5), (5-8), ... (18-20)

**Tableau de 9 classes :**

1	3	5	8	10	12	14	16	18
---	---	---	---	----	----	----	----	----

**Procédure** : dans « **Utilitaire d'analyse** », cliquez « **Histogramme** ». Rentrez les notes dans « plage d'entrée », et les 9 classes dans « plage des classes ». Vous pouvez cocher également « **représentation graphique** », puis « **OK** »... Et vous aurez aussitôt un résultat indiquant les classes, la fréquence des résultats, (*et en prime, un joli histogramme...*) Vous pouvez d'ailleurs transformer cet histogramme tout à loisir dans l' « Assistant graphique » d'Excel.

**Remarque** : si vous souhaitez créer une distribution de fréquence avec des données « non-groupées », il ne faut plus utiliser l'outil « histogramme » de l'Utilitaire d'analyse, mais à l'aide du « **Tableau croisé dynamique** » qui se trouve dans le menu « **Données** ». Dans notre cas, cliquez sur « suivant », indiquez vos notes dans « plage », et cliquez sur « **disposition** »...

Ensuite glissez simplement le champ des « notes » sur le rectangle « ligne », puis glissez à nouveau sur « données ». Ensuite, cliquez « Terminer »... Là, vous allez vous sentir un peu bête car vous n'obtenez pas de « Fréquence », mais une banale « Somme » ! C'est normal, ne paniquez pas... Cliquez deux fois sur « somme », et vous tombez dans un « Champ dynamique », plein de merveilles : somme, moyenne, écart-type, produit, etc. Ici, choisissez « Nb » (qui signifie le nombre d'occurrence, ce qui correspond tout à fait !)

Le **tableau croisé dynamique** est également très intéressant pour réaliser un questionnaire, des tableaux, des analyses croisées, etc. Amusez-vous à vous exercer en glissant les différents boutons proposés, et bientôt vous allez devenir un « accro » d'Excel...

## **LES TESTS STATISTIQUES POUR UN, DEUX, OU K ECHANTILLONS**

La plupart des tests sera un comparaison de moyennes ou de fréquences... Mais il faut tout d'abord identifier la (ou les) variables. Comment est formée ma variable dépendante ? Quel type d'échelle faut-il employer ? La variable est-elle « ordinale », ou alors « nominale » ?

Trois possibilités : nous voulons analyser  
 -un seul échantillon à tester,  
 -deux échantillons,  
 -ou k échantillons...

Par exemple, si je compare simplement les étudiants qui consomment (ou non) du chocolat, c'est une variable à 1 échantillon. Si je veux analyser la comparaison Littéraire/Scientifique, et la consommation du chocolat, alors c'est une variable indépendante à 2 échantillons... Et si je veux analyser la comparaison Littéraire/Scientifique des accros du chocolat, en considérant le sexe des individus, alors c'est une variable indépendante à 4 échantillons... Je vous conseille de regarder le tableau récapitulatif qui se trouve à la dernière page de ce document.

### **B. Les tests statistiques pour un, ou deux échantillons**

Il faut d'abord préciser ce qu'on cherche: soit mon hypothèse suppose une indépendance (c'est à dire une absence de relation), ou au contraire mon hypothèse suppose une liaison (c'est à dire une association « corrélée »)?

### **B.1 : Les tests d'indépendance:**

**1-le test de Student**, comparaison d'une moyenne :

$$\text{Formule } t = \frac{\bar{X} - \mu}{s / \sqrt{n-1}}$$

**Exemple** : d'après un rapport, on trouve que les hommes de plus de 30 ans regardent la télévision en moyenne 25 h par semaine. Nous voulons comparer cette moyenne à une population d'étudiants. Onze étudiants ont comptabilisé leur temps passé devant la télévision, par semaine :

#### **Résultats**

<b>Etudiants</b>	10	8	15	28	20	19	13	20	9	14	38
------------------	----	---	----	----	----	----	----	----	---	----	----

**Procédure** : dans « **Utilitaire d'analyse** », cliquez « **Test d'égalité des espérances : observations paires** ». **Par un copier-coller (en colonnes, SVP<sup>1</sup>)**, rentrez les échantillons observés dans « plage pour la variable 1 », et dans « plage pour la variable 2 » répétez simplement n.fois la moyenne théorique (ici, 25) :

Etudiants	10	8	15	28	20	19	13	20	9	14	38
<b>théorique</b>	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25

Puis, faites **OK** : nous obtenons un tableau tout à fait clair, avec plusieurs informations:

Test d'égalité des espérances: observations paires		
	Variable 1	Variable 2
Moyenne	17,6363636	25
Variance	80,2545455	0
Observations	11	11
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	10	
Statistique t	-2,72617579	
P(T<=t) unilatéral	0,01066649	
Valeur critique de t (unilatéral)	1,81246151	
P(T<=t) bilatéral	0,02133298	
Valeur critique de t (bilatéral)	2,22813924	

Le t de Student

Valeur de la probabilité

Notez la moyenne des échantillons (17,63..), leur variance (80,25) les ddl (11), la probabilité (uni, ou bilatéral) etc. Vous constatez que la moyenne des échantillons-étudiants est plus faible que celle de la population générale. Il y a une différence significative (p = .01). Nous rejetons donc l'hypothèse nulle : les étudiants regardent moins la télévision que les adultes de plus de 30 ans.

<sup>1</sup> Pour passer de « ligne » en « colonne » sous Excel, copiez vos données, et sélectionnez un emplacement, puis dans « Edition », choisir « Collage spécial », puis « Transposé », et cliquez OK.

2- **Le rapport de variance** : test de F de Fischer-Snedecor. Ce test permet de vérifier l'existence significative de différences entre les moyennes de 2 groupes. Et plus exactement, il permet de tester l'hypothèse de l'égalité des variances des 2 populations. On va estimer la dispersion des valeurs entre les deux distributions, en définissant les valeurs du rapport des deux variances.

(Formule:  $F = S_1^2/S_2^2$ ) C'est à dire : rapport des 2 variances observées (en pratique, rapport de la plus grande valeur à la plus petite) . Selon les tables de Snedecor, si F est supérieur à 2,27, il y a 5 chances sur 100 pour que la différence observée soit significative.

**Procédure** : dans « **Utilitaire d'analyse** », cliquez « **Test d'égalité des variances** ». Rentrez les deux échantillons dans « plage pour la variable 1 », et « plage pour la variable 2 », et faites « **OK** ».

Et bien sûr, si vous constatez que la valeur du F est non-significative (cela veut dire que les deux distributions ne diffèrent pas du point de vue de la dispersion de leurs valeurs), alors dans ce cas, vous pouvez comparer les deux moyennes.

3- **le test de Student**: test de **deux moyennes** d'échantillons **appariés**. (ou échantillons

dépendants) : Formule du **t** de Student:  $t = \frac{\bar{D}}{S_d / \sqrt{n-1}}$

Avec  $\bar{D}$  = moyenne de la différence des 2 moyennes

$S_d$  = écart-type (de la différence ... etc.) N = taille de l'échantillon

**Exemple** : nos 11 étudiants, (apparemment passionnés par les expériences !) passent un test d'anxiété, puis sont invités à participer à un entraînement à la relaxation. Ensuite, ils repassent le test d'anxiété... On veut évidemment estimer l'efficacité d'une formation à la relaxation.

**Résultats**

<b>avant</b>	30	38	45	28	20	19	23	40	29	34	38
<b>après</b>	10	21	16	16	11	22	23	26	18	32	28

**Procédure** : dans « **Utilitaire d'analyse** », cliquez « **Test d'égalité des espérances : observations paires** ». **Par un coller-copier (en colonnes, SVP)**, rentrez les deux échantillons dans « plage pour la variable 1 », et « plage pour la variable 2 », et faites « **OK** »

Un tableau s'affiche aussitôt :

Test d'égalité des espérances: observations paires		
	Variable 1	Variable 2
Moyenne	31,2727273	20,2727273
Variance	72,6181818	47,4181818
Observations	11	11
Coefficient de corrélation de Pearson	0,29512579	
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	10	
Statistique t	3,94784499	
P(T<=t) unilatéral	0,00136992	
Valeur critique de t (unilatéral)	1,81246151	
P(T<=t) bilatéral	0,00273983	
Valeur critique de t (bilatéral)	2,22813924	

Il indique plusieurs informations : moyenne, variance, etc., et même le coefficient **r** de Pearson (qui indique s'il y a une corrélation, ou non, entre les deux variables...)

Dans notre cas, nous allons nous intéresser à la valeur du **t** de Student, qui est indiqué dans la ligne « Statistique t » = 3,94. Le résultat est hautement significatif (probabilité unilatérale alpha de .001) (Mais quel dommage, ce ne sont ici que des chiffres totalement inventés...)

4- **le test de Student pour des échantillons indépendants** : il faut dans ce cas prendre le « **test d'égalité des espérances** » (vous avez le choix entre « **variances égales** », ou « **variances différentes** »)...

En théorie, le test t sur des échantillons indépendant suppose que les variances sont inconnues, mais égales. Mais parfois lorsqu'on suppose que les variances sont inégales –par exemple dans le cas des tailles d'échantillons trop réduites-, Excel utilise un autre calcul appelé la procédure de Welch-Aspin... (Personnellement, je préfère utiliser dans ce cas un test non-paramétrique ...)

En tout cas, dans une situation « normale » d'un test de Student à variances égales, la formule

$$\text{du } t \text{ de Student, comparaison de deux moyennes est: } t = \frac{m_1 - m_2}{\sqrt{\frac{s^2}{N_1} + \frac{s^2}{N_2}}}$$

(avec  $s^2$  =variance commune aux deux échantillons).

**Un exemple**: nous avons choisi au hasard 8 garçons et 9 filles qui ont passé un concours de mathématiques. Les résultats sont indiqués dans ce tableau.

HOMMES	FEMMES
56	40
54	30
25	60
65	65
45	24
58	52
45	50
48	36
	30

En utilisant ce « **test d'égalité des espérances** », vous n'avez qu'à placer (dans les Paramètres d'entrée » les résultats des garçons (« **plage pour la variable 1** »), et le résultat des filles (« **plage pour la variable 2** ») et vous faites « **OK** ». On obtient aussitôt ce tableau :

Test d'égalité des espérances: deux observations de variances égales		
	Variable 1	Variable 2
Moyenne	49,5	43
Variance	145,428571	207,5
Observations	8	9
Variance pondérée	178,533333	
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	15	
Statistique t	1,00114155	
P(T<=t) unilatéral	0,16631795	

Valeur critique de t (unilatéral)	1,75305104	
P(T<=t) bilatéral	0,33263591	
Valeur critique de t (bilatéral)	2,13145086	

Vous avez ici un résultat qui n'est pas significatif (t = 1,001 inférieur à la valeur critique de t, avec ddl :15, et un probabilité alpha de 0,166). Les garçons ne sont pas meilleurs en Maths que les filles.

5- **le test « z »** de deux moyennes (dans le cas des grands échantillons).

**Procédure** : dans « **Utilitaire d'analyse** », cliquez « test de la différence significative minimale ». **Attention** : il faut d'abord calculer les 2 variances (voir « statistiques descriptives », par exemple)... Puis, rentrez les données, et faites OK.

**B.2 : Les tests de corrélation** : ou la « force » d'une liaison entre deux, ou plusieurs séries de données.

### 1. Le test « r » de Bravais-Pearson

$$\text{Formule : } r = \frac{\sum (x_i - m_x)(y_i - m_y)}{\sqrt{\sum (x_i - m_x)^2 \sum (y_i - m_y)^2}}$$

(avec xi= valeurs échantillon 1, yi= valeurs échantillon 2, et m= moyenne échantillon)

On peut calculer très facilement le « r » de Bravais-Pearson sous Excel:

**Procédure 1**: dans « **Utilitaire d'analyse** », cliquez « analyse de corrélation »... Non seulement vous aurez un tableau dans lequel se trouve la corrélation, mais vous pouvez également calculer plusieurs corrélations en fonction des séries d'observations testées... (cf coefficient de corrélation partielle entre X et Z pour y1z1, y1z2, y3z2, etc...)

**Procédure 2** : chercher (sur les boutons d'Excel) l'icône **fx** (= « Coller une fonction »), puis cherchez la fonction statistiques, puis « coefficient.corrélation », (ou encore « Pearson », c'est le-même calcul...). Collez vos données dans « matrice 1 », puis dans « matrice 2 », et faites OK : la corrélation est aussitôt indiquée

**Procédure 3** : ou éventuellement en cliquant « **Test d'égalité des espérances : observations paires** » ! En effet nous avons vu que ce test de deux moyennes va calculer non seulement les moyennes et variances, mais également l'analyse de corrélation entre les deux variables.

**Attention**, l'utilisation des corrélations reste délicate car certaines variables peuvent influencer les autres, et on peut parfois trouver des résultats absurdes.

Par exemple, en testant une population de lycéens, des étudiants ont obtenu une corrélation surprenante : en croisant les résultats du saut en hauteur, et le poids des sujets, ils ont trouvé une corrélation significative (r =.60) : conclusion, plus vous êtes gros, plus vous sautez haut !

Bien évidemment ces étudiants avaient oublié une variable importante : celle de l'âge... Bien sûr, les petits collégiens de 12 ans sautent généralement moins haut que les grands lycéens de Terminale, et donc la corrélation apparente entre test et poids disparaît si l'on considère l'âge constant !

Dans ce cas, il faut alors réaliser une **corrélation partielle** en éliminant l'effet de certaines variables.

Revenons à notre exemple : nous trouvons r =.60 pour la corrélation A : saut/poids, mais il faut également calculer la corrélation B : saut/âge (ici, r = .69), et bien sûr la corrélation C : poids/âge (r = .88).

	Test saut	Poids	Age
Test saut	-	-	-
Poids	rA = .60	-	-
Age	rB = .69	rC =.88	-

$$\text{Le calcul de corrélation partielle est } \frac{rA - (rB.rC)}{\sqrt{(1 - r^2B).(1 - r^2C)}}$$

Ce qui correspond (en « traduction Excel») à cette formule un peu bizarre :

$$=(A1-(B1*C1))/((1-B1^2)*(1-C1^2))^0,5$$

Vous n'avez qu'à copier cette formule, et la coller sous Excel.

Il faut au préalable placer les chiffres dans les cases indiqués (A1, B1, C1).

Ainsi dans notre exemple on écrit 0,60 dans A1, 0,69 dans B1, et 0,88 dans C1, puis vous collez la formule dans une case quelconque : le calcul est aussitôt réalisé. La corrélation partielle donne r = -.02, c'est-à-dire une corrélation parfaitement nulle !

### C. Les tests statistiques pour k échantillons :

La comparaison de plusieurs moyennes : La VD est ordinale, et nous voulons analyser k échantillons.

#### C.1 - les tests d'indépendance :

Il faut utiliser les **analyses de variances (ANOVA)**, en analysant le croisement d'une, deux variables (ou même plusieurs variables, avec le risque de devenir fou !). Il existe des logiciels très adaptés (SPSS, Var3, Sphinx ou autres...) Mais attention à la "pêche à la ligne" des comparaisons multiples ! Les ANOVA multiples sont évidemment intéressantes, mais en comparer sans discernement plusieurs échantillons, on peut trouver des résultats totalement absurdes!

En tout cas, l'utilitaire d'analyse d'Excel permet aussi de calculer des ANOVA.

Sans être aussi performant que certains logiciels statistiques, il est suffisant pour la plupart des cas...

Plus exactement, Excel propose d'effectuer :

- une analyse de variance entre groupes pour 1 facteur
- une analyse de variance entre groupes pour un facteur, avec des mesures répétitives
- une analyse de variance entre groupes pour deux facteurs.

1- **Analyse de variance à un facteur**, constitué de k modalités (Plan :  $S_n < A_n >$ )

Exemple : un chercheur veut savoir si la musique peut jouer sur l'apprentissage... Pour cela, notre chercheur fait apprendre des listes de mots à 4 groupes d'étudiants qui entendent des styles de musiques nettement différents : de l'opéra, du flamenco, du piano classique, et du free-jazz... On note le nombre de mots mémorisés après apprentissage...

opéra	flamenco	piano	jazz
13	15	12	16
15	12	13	12
13	12	10	13
14	15	12	14
15	14	14	10
10	11	12	11
16	15	16	15
14	15	15	12
15	14	12	12
13	15		16
14			17

Procédure : dans « Utilitaire d'analyse », cliquez « analyse de variance : un facteur », et comparez (en précisant colonnes, ou lignes) ces résultats en faisant OK.

Résultats : on trouve sur Excel ce tableau :

RAPPORT DÉTAILLÉ				
Groupes	Nombre d'échantillons	Somme	Moyenne	Variance
Colonne 1	11	152	13,8181818	2,56363636
Colonne 2	10	138	13,8	2,4
Colonne 3	9	116	12,8888889	3,36111111
Colonne 4	11	148	13,4545455	5,27272727

ANALYSE DE VARIANCE					
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité
Entre Groupes	5,39137719	3	1,79712573	0,52418075	0,66836743
A l'intérieur des groupes	126,852525	37	3,42844663		
Total	132,243902	40			

Vous constatez que dans notre expérience, la musique ne semble pas affecter l'apprentissage, car les moyennes sont très proches, et l'analyse de variance ( $F=0,524$ ) n'est pas significative... ( $p = .669$ )

Explication et calcul de cette analyse de la variance entre groupes, pour un facteur :

$F = \frac{MC \text{ « entre »}}{MC \text{ « inter »}}$  : soit le rapport entre la moyenne des carrés entre les groupes, et la moyenne des carrés à l'intérieur des groupes

Moyenne des carrés « entre groupes » = (somme des carrés / degré de liberté) entre les groupes

Moyenne des carrés « à l'intérieur » = (somme des carrés / degré de liberté) à l'intérieur des groupes

2- **Analyse de variance sur des moyennes d'échantillons appariés** (Plan :  $S_n * A_p$ )

Exemple : 11 sujets ont des troubles du sommeil importants, et acceptent de tester 3 traitements pharmacologiques différents. Chaque individu va utiliser un médicament durant une semaine. On comptabilise le nombre d'heures de sommeil, par nuit :

sujets	Médicament 1	Médicament 2	Médicament 3
1	2	0	3
2	4	1	4
3	2	1	3
4	2	2	4
5	1	0	1
6	3	2	5
7	4	2	11
8	4	2	10
9	10	3	9
10	8	6	14
11	2	2	5

Procédure : dans « Utilitaire d'analyse », cliquez « analyse de variance : deux facteurs, sans répétition d'expérience », et comparez...

Tableau affiché :

RAPPORT DÉTAILLÉ				
	Nombre d'échantillons	Somme	Moyenne	Variance
Ligne 1	4	6	1,5	1,6666667
Ligne 2	4	11	2,75	2,25
Ligne 3	4	9	2,25	0,9166667
Ligne 4	4	12	3	1,3333333
Ligne 5	4	7	1,75	4,9166667
Ligne 6	4	16	4	3,3333333
Ligne 7	4	24	6	15,3333333
Ligne 8	4	24	6	13,3333333
Ligne 9	4	31	7,75	10,25
Ligne 10	4	38	9,5	11,6666667
Ligne 11	4	20	5	18
Colonne 1	11	66	6	11
Colonne 2	11	42	3,81818182	7,76363636
Colonne 3	11	21	1,90909091	2,69090909
Colonne 4	11	69	6,27272727	16,6181818

ANALYSE DE VARIANCE						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Lignes	270	10	27	7,315270949,8046E-06	2,16457963	
Colonnes	138,272727	3	46,0909091	12,48768471,7977E-05	2,92227753	
Erreur	110,727273	30	3,69090909			
Total	519	43				

Vous constatez qu'il y a bien une différences entre les 3 médicaments et le F et très significatif (12,48)... (et à mon avis, le médicament 2 était probablement un placebo !)

**Explication** et calcul de cette analyse de variance pour deux facteurs, avec des mesures répétitives :

$$F = \frac{MC \text{ « traitement »}}{MC \text{ « erreur »}}$$

Dans cette situation « pairée », il y a trois calculs de sommes des carrés : la SC « sujets » (= « lignes »), la SC « traitements » (= « colonnes »), et la SC « interactions » (= « erreurs ») dans l'interaction sujets x traitements)

Moyenne des carrés « traitement » = (somme des carrés / degré de liberté) des traitements

Moyenne des carrés « erreur » = (somme des carrés / degré de liberté) des erreurs

### 3- Analyse de variance, à plan factoriel 2 x 2 (ou 2 x 3, etc...) : (plan : Sn < Ap x Bq >)

**Procédure** : dans « Utilitaire d'analyse », cliquez « analyse de variance : deux facteurs, avec répétition d'expérience » (Attention, c'est un peu plus compliqué : suivez bien les consignes !).

En pratique, vous devez réaliser un tableau du type 2 x 2, placez les échantillons dans le tableau, mettez ce tableau dans « plage d'entrée » et indiquez le nombre d'échantillons par case dans « nombre de lignes par échantillons »...

**Limite** : ce calcul est possible uniquement dans le cadre des « plans équilibrés ». En pratique, cela veut dire que les cases doivent avoir le même nombre d'échantillons (= nombre de lignes par échantillons)...

**Exemple** : 36 futurs policiers, hommes ou femmes, ont tous passé des tests psychologiques avant de commencer leur stage. Après la première semaine d'effort, ils doivent décider s'ils arrêtent ou continuent leur stage. Exactement la moitié du groupe (hommes et femmes) décident d'arrêter. Nous avons donc 4 groupes équilibrés de 9 personnes, et le psychologue veut savoir si la décision est liée : 1<sup>er</sup> : au sexe, 2<sup>ème</sup> : à l'anxiété (en utilisant les résultats du test d'anxiété).

	arrêt	poursuite
hommes	12	19
	19	18
	25	15
	21	18
	18	17
	22	15
	12	14
	20	17
	18	14
femmes	21	21
	20	12
	14	14
	15	16
	21	14
	21	10
	18	15
	20	10
	18	8

Résultat sur le tableau Excel :

Analyse de variance: deux facteurs avec répétition d'expérience			
RAPPORT DÉTAILLÉ arrêt	poursuite	Total	
<b>hommes</b>			
Nombre d'échantillons	9	18	
Somme	167	147	314
Moyenne	18,5555556	16,3333333	17,4444444
Variance	18,5277778	3,5	11,6732026
<b>femmes</b>			
Nombre d'échantillons	9	18	
Somme	168	120	288
Moyenne	18,6666667	13,3333333	16
Variance	7	15,25	18
<b>Total</b>			
Nombre d'échantillons	18	18	
Somme	335	267	
Moyenne	18,6111111	14,8333333	
Variance	12,0163399	11,2058824	

ANALYSE DE VARIANCE						
Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés F	Probabilité	Valeur critique pour F	
Échantillon	18,7777778	1	18,7777778	1,69636136	0,20206088	4,14908641
Colonnes	128,4444444	1	128,4444444	11,6035132	0,0017919	4,14908641
Interaction	21,7777778	1	21,7777778	1,96737767	0,17035434	4,14908641
A l'intérieur du groupe	354,2222222	32	11,0694444			
Total	523,2222222	35				

**Explication** et calcul de cette analyse de variance pour deux facteurs, entre deux groupes :

Trois tests F sont proposées dans ce cas : le F de l'effet principal du facteur A (ici, le facteur « sexe »), le F de l'effet principal du facteur B (facteur « décision »), et le F de l'interaction A x B.

$$F_A = \frac{MC \text{ « A »}}{MC \text{ « intérieur »}}$$

$$F_B = \frac{MC \text{ « B »}}{MC \text{ « intérieur »}}$$

$$F_{A \times B} = \frac{MC \text{ « A x B »}}{MC \text{ « intérieur »}}$$

Avec Moyenne de carrés « intérieur » = (somme des carrés / degré de liberté) des variations à l'intérieur du groupe. Notons que sous Excel, les 3 moyennes de carrés MC « A », MC « B » et MC « A x B » sont appelés respectivement « échantillon », « colonnes », et « interaction »

Dans cet exemple, on constate donc que le facteur « décision » est dépendant au niveau d'anxiété. Par contre les autres facteurs ne sont pas significatifs : il n'y a pas de différence entre les deux sexes...

## C.2 - les tests de corrélation :

### **Un autre type d'analyse multivariée : la régression linéaire.**

L'analyse de régression linéaire utilise la méthode des « moindres carrés » pour tracer une droite sur l'ensemble d'observations, et analyse l'incidence des variables indépendantes sur la variable dépendante unique. (Par exemple, vous voulez savoir si le poids des individus varie en fonction de la taille, et de l'âge, etc...)

Dans le cas d'une régression à deux variables, l'équation est donnée par  $\hat{Y} = a + bX$

Avec Y = la variable de critère, X = la variable « de prédiction », a = la **constante** de régression, et b = la **pen**te.

Si  $\bar{X}$  correspond à la moyenne de X,  $r$  correspond au coefficient de corrélation, et  $S_y$  l'écart-type de Y, la constante  $a = \bar{Y} - b\bar{X}$ , et la pente  $b = \frac{S_y}{S_x}$ , cela donne finalement une formule

$$\text{pas trop complexe : } \hat{Y} = \bar{Y} - r \frac{S_y}{S_x} \bar{X}$$

(Mais cela se complique beaucoup dans le cas d'une régression multiple, puisque l'équation de régression devient  $\hat{Y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_nX_n$  ! Eh bien, sachez que le brave Excel peut prendre en compte jusqu'à 16 variables de prédiction...)

Procédure : dans « Utilitaire d'analyse », cliquez « régression linéaire ». Indiquez les données pour la variable Y, et pour la (ou les) variable(s) X, et faites OK...

Les résultats affichés sont :

- le **coefficient de détermination multiple** (dans le cas à deux variables, cela correspond simplement au coefficient r de corrélation de Pearson)

- le **coefficient de détermination  $R^2$**  (indiqué bizarrement en  $R^2$  : voir les symboles de calcul d'Excel... \* =multiplication, ^=puissance, etc. ) : il donne une idée du % de variabilité de la variable à modéliser, et plus le coefficient  $R^2$  est proche de 1, plus il y a une corrélation et meilleur est le modèle... (et le coefficient de détermination  $R^2$  ajusté reflète, d'une façon plus fidèle, le degré de cette relation linéaire à la population...)

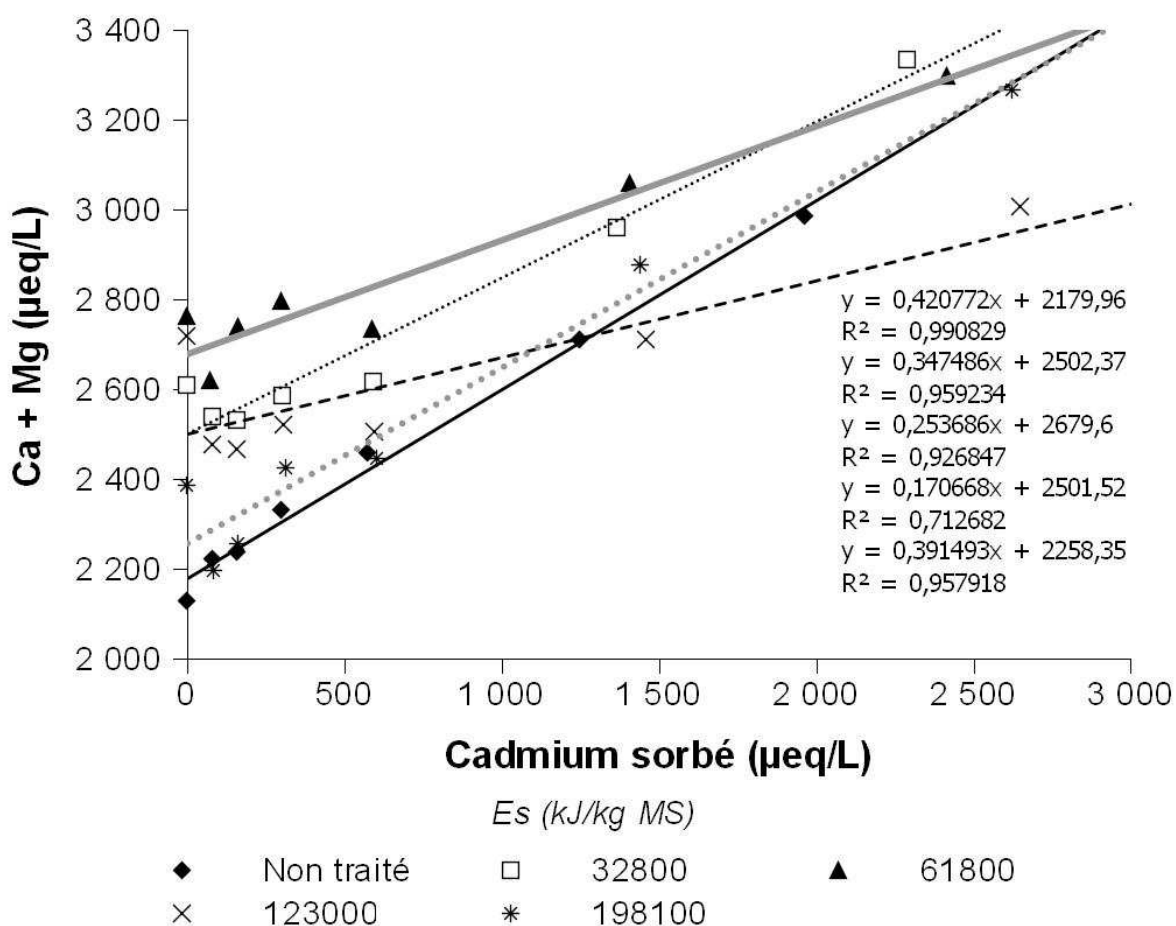
- **l'analyse de la variance** : elle indique la régression (= le modèle) en indiquant le F de Fischer, et les « résidus ». Par exemple la régression correspond à la variation de « taille » qui s'explique par sa relation avec « le poids ». Et au contraire, les résidus (ou variation résiduelle) représente la variation de la « taille » qui ne peut s'expliquer par « le poids ».

Attention, cette ANOVA est particulière : elle teste si la moyenne de la variable à modéliser (le poids, par ex.) suffit à décrire les résultats obtenus... Bref, les variables explicatives apportent (ou non...) une quantité d'information significative au modèle. Si F est significatif, cela veut dire que la pente de la droite de régression diffère de 0, et donc nous admettons qu'il existe une relation linéaire significative entre le 2 (ou plus) variables.

-**l'écart-type et le test de Student** : pour la (ou les) variables X (le poids, et la taille, par ex.) en lien avec le modèle. Il faut considérer non le « t » de la constante, mais plutôt le « t » des variables X (. S'intéresser également aux limites (supérieures et inférieures) pour un seuil de confiance de 95%

## Annexe IV - Exemple de calcul du taux d'échange d'ions lors de la biosorption des éléments métalliques sur les boues activées

La figure suivante présente la quantité de calcium et de magnésium en solution à l'équilibre en fonction de la quantité de cadmium sorbée sur les boues activées soniquées à différentes énergies spécifiques. La quantité de Ca + Mg augmentant de manière linéaire avec la quantité de Cd adsorbée, la pente de la droite obtenue permet d'obtenir le taux d'échange de cations lors de la biosorption. Les équations des droites présentées sur la figure correspondent de haut en bas à une énergie spécifique croissante.





## **Annexe V - Calculs d'incertitude**

Les pages suivantes présentent la théorie sous-jacente à la détermination et à la propagation des erreurs expérimentales

## II. ERREURS EXPÉRIMENTALES

### 1. Précision versus exactitude

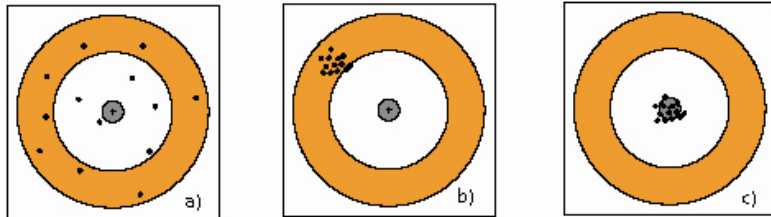
Dans une conversation courante, nous utilisons constamment les termes précision et exactitude pour qualifier une même chose, mais il est important de savoir que lorsque ces mots sont utilisés dans un contexte de mesures scientifiques, ils prennent un sens tout à fait différent. Il y a actuellement deux façons de décrire les incertitudes des points expérimentaux.

#### 1.1 Exactitude

- Réfère à comment les valeurs quantitatives mesurées peuvent correspondre à la "vraie" valeur.

#### 1.2 Précision

- Exprime le degré de reproductibilité d'un résultat lorsque l'expérimentation est répétée sous de mêmes conditions. En d'autres mots, "précision" signifie l'ordre de grandeur du rapprochement des mesures individuelles les unes par rapport aux autres.
- ❖ Un résultat peut être mesuré précisément même si il est inexact.
- ❖ Un résultat imprécis peut être exact.



- a) exact (la moyenne est exacte) mais non précis
- b) précis, mais non exact
- c) exact et précis

Prenons l'exemple d'un archer tirant, à 13 reprises, des flèches sur une même cible. Par les résultats de sa première compétition (montré à la figure a)), nous pouvons conclure qu'en moyenne, l'archer est exact, mais non précis puisque ses flèches sont éparpillées.

Plusieurs mois avant sa prochaine compétition, l'archer se soumet à un entraînement rigoureux et améliore sa précision considérablement. À la veille de sa seconde compétition, il calibre la mire de son arc et réussit à atteindre le centre de la cible 10 à 13 fois durant sa pratique. Le jour de la compétition, les conditions du vent ont changées. Par son manque d'expérience, il oublie de réajuster la mire de son arc afin de compenser ce facteur vent. Ses flèches finissent par se localiser dans le coin supérieur gauche de la cible (comme montré dans la figure b)).

Dans sa prochaine compétition, par ses expériences antérieures, l'archer s'assurera de calibrer la mire de son arc juste avant sa compétition afin de compenser pour les conditions variables de la température. Considérant les faibles fluctuations du vent, ses flèches vont frapper la cible près du centre tel qu'illustré à la figure c)).

Essayer d'atteindre le centre d'une cible avec une flèche correspond au fait d'essayer de prendre des mesures qui correspondent à la "**vraie**" valeur. La vraie valeur est la valeur qui serait obtenu en absence des erreurs. Dans le cas de l'archer, sa précision peut être améliorée par un entraînement assidu de la même manière qu'un scientifique peut améliorer la précision de sa/ses mesures en utilisant une meilleure technique expérimentale et/ou en s'aidant d'un instrument de mesure plus précis. Par contre, chaque instrument a sa limite de précision qui ne peut être dépassée. Par analogie, on dira que : Indépendamment de la somme du temps dépensé par l'archer pour son entraînement, il ne sera jamais capable de lancer treize flèches de suite et atteindre précisément la cible au même endroit à cause des fluctuations aléatoires du vent. Parallèlement, un scientifique va toujours avoir à affronter différentes fluctuations aléatoires dans ses expérimentations qui ne pourront pas être éliminées. Comme dans le cas de l'archer qui réajuste la mire de son arc, l'inexactitude de ses mesures peut être éliminée par un calibrage approprié des instruments de mesure.

### 2. Types d'erreur

Il est impossible d'obtenir une mesure exacte dû au manque de précision des instruments et aux techniques expérimentales.

Un expérimentateur peut rencontrer deux types d'erreurs.

#### 2.1 Erreurs aléatoires

Les erreurs aléatoires sont celles qui apparaissent différemment chaque fois qu'une mesure est prise. Elles sont d'origine statistique et peuvent être traitées avec des méthodes statistiques. Une lecture répétée de mêmes quantités donnera un échantillon statistique et servira autant pour donner une réponse plus juste que pour estimer les erreurs aléatoires.

Les erreurs aléatoires sont vues comme des déviations entre les valeurs de mesures et la moyenne des valeurs (voir la figure ci-dessous).

- ❖ Les erreurs aléatoires affectent la **précision** des mesures mais non pas leur **exactitude**.

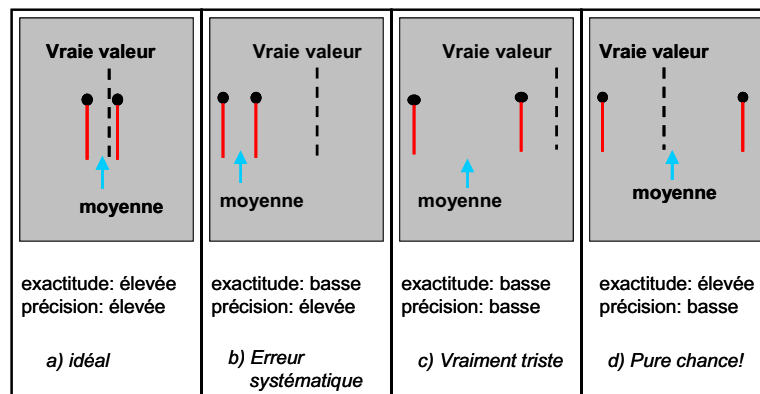
## 2.2 Erreurs systématiques

Ce sont des déviations entre la moyenne d'un grand nombre de valeurs mesurées et la "vraie" valeur. Ce type d'erreur est dû aux limitations de l'équipement de mesure ou bien d'un mauvais calibrage et il entraînera un déplacement de toutes les mesures relativement à la vraie valeur. (Voir la figure ci-dessous)

Ex. : - Déplacement du zéro sur un micromètre

- Perte de chaleur non corrigée dans une expérience de calorimétrie
- Une règle de 1 mètre dessinée avec des espacements légèrement décalés

- ❖ Les erreurs systématiques affectent l'**exactitude** des mesures mais non pas leur **précision**



Les lignes verticales rouges avec les points représentent les barres d'erreurs de la valeur moyenne de mesures répétées:

- Une bas taux d'erreurs systématiques (i.e. haute exactitude) et un bas taux d'erreurs aléatoires (i.e. haute précision) sont les conditions idéales pour faire une expérimentation.
- Un bas taux d'erreurs aléatoires (i.e. haute précision) mais un haut taux de d'erreurs systématiques (i.e. basse exactitude). Toutes les mesures se décalent de un côté (à gauche) de la vraie valeur ce qui est dû à un calibrage inapproprié des instruments de mesure.
- La combinaison de nombreuses erreurs systématiques (i.e. faible exactitude) et aléatoires (i.e. faible précision) donne les pires conditions pour une expérimentation. C'est comme chercher une aiguille dans une botte de foin !

d) Un grand nombre d'erreurs aléatoires (i.e. faible précision) est probablement dû à l'utilisation d'instruments insuffisamment précis pour ce type de mesure. Par ailleurs, un faible taux d'erreurs systématiques (ou exactitude élevée) prouve que l'instrument a été bien calibré. Prenant en considération les conditions, l'expérimentateur a été très chanceux d'obtenir une valeur moyenne si près de la vraie valeur.

## 3. L'expression complète d'une mesure

L'expression d'une quantité mesurée quelle qu'elle soit implique trois parties distinctes:

- Une description spécifique de la chose qui a été mesurée,
- Un nombre donnant le module de la quantité mesurée et l'affichage des unités correspondantes,
- Une indication sur la fiabilité d'une mesure.

L'indicateur de fiabilité prend généralement la forme d'un estimé de l'étendue des valeurs dans lequel la vraie valeur est plus probable de se situer et c'est appelé l'incertitude sur la mesure.

Un bon exemple pourrait être la longueur "L" d'un cylindre  $L = (4.90 \pm 0.05)\text{mm}$

Il existe 2 façons de donner l'erreur :

### 3.1 Incertitude absolue

L'incertitude (ou erreur) est donnée dans les mêmes unités que la quantité mesurée.

Ex.  $(5.4 \pm 0.3)\text{A}$

### 3.2 Incertitude relative

L'incertitude (ou erreur) est exprimée comme une fraction ou un % de la valeur mesurée.

Ex.  $5.4\text{A} \pm 6\%$

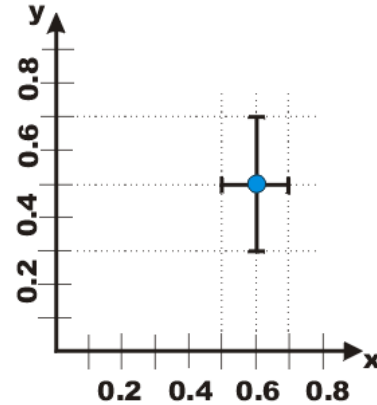
- ❖ Ces erreurs viennent de la limite même de l'appareil.
- ❖ Habituellement nous écrivons toujours l'erreur sous forme absolue dans un tableau.

Ex.:  $m = (41.5610 \pm 0.0005)\text{g} \Rightarrow 41.5615\text{g} \leq m \leq 41.5605\text{g}$

- L'erreur établit les limites à l'intérieur desquelles se trouve la valeur exacte.

Sur un graphique, les incertitudes d'une mesure sont représentées par les barres d'erreurs. Prenons comme exemple le point donné où  $(x,y)=(0.6\pm 0.1, 0.5\pm 0.2)$ . La valeur du point donné,  $(0.6, 0.5)$ , est montrée par le point et les lignes montrent les valeurs d'erreur.

Par exemple, la barre d'erreur sur l'axe des y a une grandeur de 0.4, +0.2 et -0.2, qui sont les limites de l'incertitude de  $\pm 0.2$  pour la valeur de 0.5.



#### 4. Comparaisons quantitatives

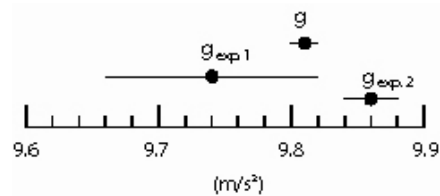
Une comparaison entre trois valeurs de la constante gravitationnelle; deux mesures et la valeur acceptée.

$g$  : est la valeur acceptée  $(9.81 \pm 0.01) \text{ m/s}^2$

$g_{\text{exp.1}}$   $(9.74 \pm 0.08) \text{ m/s}^2$

$g_{\text{exp.2}}$  :  $(9.86 \pm 0.02) \text{ m/s}^2$

Le schéma ci-dessous démontre la marge de chacune des valeurs



La valeur de «  $g_{\text{exp.1}}$  » correspond à la valeur acceptée «  $g$  ». Donc on dit que  $g_{\text{exp.1}} = g$  et que nous avons été capable de mesurer expérimentalement la constante gravitationnelle. La valeur est à l'intérieur de la résolution (marge d'incertitude) de nos instruments.

Par contre la valeur «  $g_{\text{exp.2}}$  » ne correspond ni à «  $g$  », ni à «  $g_{\text{exp.1}}$  ». Expérimentateur #2 avec une résolution (précision) d'environ 4 fois plus grande que celle d'expérimentateur #1 n'arrive pas à mesurer correctement la constante gravitationnelle. La valeur «  $g_{\text{exp.2}}$  » est donc déviée par rapport à la vraie valeur et ce, dû à des erreurs systématiques.

L'expérimentateur #2 utilise une mauvaise technique expérimentale ou bien, ce sont ses instruments qui ne sont pas bien calibrés.

#### 5. Chiffres Significatifs

##### 5.1 Arrondissement

Si un nombre (celui qui cause l'arrondissement) est **PLUS GRAND** ou **ÉGAL** à 5, l'arrondissement se fait **VERS LE CHIFFRE SUPÉRIEUR** autrement vous arrondissez **VERS LA VALEUR INFÉRIEURE**.

Ex. Arrondissez 44.68 à une seule décimale  
Réponse: 44.7

Ex. Arrondissez 13.96 à une seule décimale  
Réponse: 14.0

Ex. Arrondissez 0.0034 à la 3<sup>ème</sup> décimale près  
Réponse: 0.003

Ex. Arrondissez 123.545 à la 2<sup>ème</sup> décimale près  
Est-ce plus proche de 123.54 ou de 123.55 ?

C'est la seule situation embêtante. Il y a plusieurs façons différentes d'arrondir un nombre terminant par 5. Pour ne pas se biaiser lorsque l'on doit jongler avec plusieurs mesures, nous utilisons la règle suivante: si le nombre précédent le 5 est pareil, on arrondit vers la valeur inférieure; si le nombre précédent 5 est supérieur, on arrondit vers la valeur supérieure (ou vice versa). Lorsque l'on doit jouer avec petit nombre de mesures, comme c'est le cas dans la première année de laboratoires, cette règle n'est pas pertinente. Pour simplifier les choses, nous optons pour la première règle mentionnée plus haut qui dit que si le chiffre qui cause l'arrondissement est égal ou supérieur à 5, on prend la valeur supérieure et ce, indépendamment de la valeur du chiffre précédent. Cette dernière prend toute son importance lorsqu'il faut arrondir les incertitudes car elle permet d'éviter de les sous-estimer.

Donc, la réponse que nous cherchons est **123.55**

## 5.2 Règlements des chiffres significatifs

1. Tous les chiffres n'égalant pas zéro sont significatifs.

*Exemple:* 127.34 | 5 chiffres significatifs

2. Tous les zéros compris entre les chiffres n'égalant pas zéro sont significatifs.

*Exemple:* 120.0007 | 7 chiffres significatifs

3. Les zéros à gauche du premier chiffre n'égalant pas zéro ne sont pas significatifs; puisque les zéros n'indiquent seulement que la position du point décimal.

*Exemple:* 0.0012 | 2 chiffres significatifs

4. Les zéros à droite du point décimal dans un nombre sont significatifs.

*Exemple:* 0.400 | 3 chiffres significatifs

5. Lorsque que le nombre finit par des zéros qui ne sont pas à droite du point décimal, les zéros ne sont pas nécessairement significatifs.

*Exemple:* 1900 | Peut être 2, 3 ou 4 chiffres significatifs

Pour éliminer l'ambiguïté, identifiez vos valeurs par des notations scientifiques.

*Exemple:*  $1.900 \times 10^3$  | 4 chiffres significatifs

*Exemple:*  $1.90 \times 10^3$  | 3 chiffres significatifs

*Exemple:*  $1.9 \times 10^3$  | 2 chiffres significatifs

## 6. Précision des erreurs

❖ L'incertitude d'une mesure devrait seulement n'avoir qu'un chiffre significatif.

*Ex. 1* Supposons que l'erreur est de 1%  
 $g = 978.32549 \text{ cm/s}^2 \pm 1\%$

Étape 1 : Calcul de la mesure multipliée par 1%

$$= (978.32549 \pm 9.7832549) \text{ cm/s}^2,$$

Étape 2 : Ajustement de l'incertitude à UN chiffre significatif

$$= (978.32549 \pm 10) \text{ cm/s}^2$$

Étape 3 : Ajustez la mesure pour quelle ait le même degré de précision que l'incertitude

$$= (980 \pm 10) \text{ cm/s}^2$$

La mesure ne peut jamais être plus précise que l'incertitude. La mesure ainsi que l'incertitude sont précis à la dizaine près.

*Ex. 2* Supposons que l'erreur est de 2%

$$x = 0.857 \text{ mm} \pm 2\%$$

Étape 1 :

$$x = (0.857 \pm 0.01714) \text{ mm}$$

Étape 2 :

$$x = (0.857 \pm 0.02) \text{ mm}$$

Étape 3 : Dans le but d'avoir le même degré de précision entre l'incertitude et la mesure, on ajuste les décimales de la mesure aux décimales de l'incertitude

$$x = (0.86 \pm 0.02) \text{ mm}$$

*Ex. 3* Supposons que l'erreur est de 5%

$$y = 2531 \text{ m} \pm 5\%$$

Étape 1 :

$$y = (2531 \pm 126.55) \text{ m}$$

Étape 2 :

$$y = (2531 \pm 100) \text{ m}$$

Étape 3 :

$$y = (2500 \pm 100) \text{ m}$$

❖ Il ne faut jamais donner de chiffres au-delà du premier chiffre incertain.

## 7. Propagation de l'incertitude

Nous avons expliqué précédemment comment évaluer l'incertitude sur une mesure expérimentale. Mais comment évaluer l'incertitude lorsque différentes mesures sur des quantités physiques sont combinées pour déterminer une nouvelle quantité. La propagation de l'incertitude est le sujet qui traite ce problème.

Si vous sentez que l'erreur aléatoire tel qu'elle est obtenue en appliquant les règles, est plus petite qu'elle ne devrait, examinez la possibilité de présence d'erreurs systématiques et mentionnez-les dans les résultats finaux.

## Incertitude d'une mesure = Erreurs aléatoires + Erreurs systématiques

Dans les sous-sections suivantes, les quantités mesurées sont représentées par des lettres (Ex. a, b, c, ...) lorsque un delta «  $\Delta$  » suit par une lettre (Ex.  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ , ...), signifie l'incertitude sur une mesure.

### 7.1 Addition

L'erreur d'une somme est la somme des erreurs absolues

#### Règle générale pour l'addition

$$(a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) = (a + b) \pm (\Delta a + \Delta b)$$

Ex.:  $(11.54 \pm 0.07)cm + (2.1 \pm 0.2)cm = (13.64 \pm 0.27)cm$

On arrondit l'incertitude à un chiffre significatif et la réponse finale devient

$\Rightarrow (13.6 \pm 0.3)cm$

### 7.2 Soustraction

L'erreur de la différence est la somme des erreurs absolues.

#### Règle générale pour la soustraction

$$(a \pm \Delta a) - (b \pm \Delta b) = (a - b) \pm (\Delta a + \Delta b)$$

On ne soustrait PAS les erreurs absolues, puisque deux erreurs ayant la même valeur donnerait une erreur conjuguée de zéro, ce qui est absurde !

Ex.:  $(7 \pm 1)s - (2.9 \pm 0.1)s = (4.1 \pm 1.1)s$

On arrondit l'incertitude à un chiffre significatif et la réponse finale devient  $\Rightarrow (4 \pm 1)cm$

Ex.:  $(2 \pm 1)mm - (1.45 \pm 0.05)mm + (1.93 \pm 0.01)mm = (2.48 \pm 1.06)mm$

On arrondit l'incertitude à un chiffre significatif et la réponse finale devient  $\Rightarrow (5 \pm 1)mm$

- ❖ Lorsque les mesures sont ajoutées ou soustraites, la réponse ne peut contenir plus de décimales que la mesure de l'erreur systématique.

### 7.3 Multiplication

Si  $z = ab$ , l'erreur relative de  $z$  «  $\Delta z/z$  » est égale à la somme des erreurs relatives des mesures:

$$\frac{\Delta z}{z} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \Rightarrow \Delta z = z \left( \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \right) \Rightarrow \Delta z = ab \left( \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \right)$$

$$(z \pm \Delta z) = ab \pm ab \left( \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \right)$$

#### Règle générale pour la multiplication

$$(a \pm \Delta a)(b \pm \Delta b) = ab \pm ab \left( \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \right)$$

Ex.:  $(213.2 \pm 0.5)s \times (215.4 \pm 0.5)s = 45923.28s^2 \pm 45923.28s^2 \left( \frac{0.5s}{213.2s} + \frac{0.5s}{215.4s} \right)$

$$= [45923.28 \pm 45923.28(0.002345 + 0.002321)]s^2$$

$$= [45923.28 \pm 45923.28(0.004666)]s^2$$

$$= (45923.28 \pm 214.2780)s^2$$

En arrondissant l'incertitude à un chiffre significatif, la réponse finale devient

$$\Rightarrow = (45900 \pm 200)s^2$$

### 7.4 Division

Si  $z = \frac{abc}{de}$ , l'erreur relative de  $z$  «  $\Delta z/z$  » est égale à la somme des erreurs relatives des mesures:

$$\frac{\Delta z}{z} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta e}{e}$$

$$\Rightarrow \Delta z = z \left( \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta e}{e} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta z = \frac{abc}{de} \left( \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta e}{e} \right)$$

$$(z \pm \Delta z) = \frac{abc}{de} \pm \frac{abc}{de} \left( \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta e}{e} \right)$$

**Règle générale pour la division**

$$\frac{(a \pm \Delta a)}{(b \pm \Delta b)} = \frac{a}{b} \pm \frac{a}{b} \left( \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \right)$$

Ex. : Si  $a = (2.3 \pm 0.1)$  ;  $b = (1.44 \pm 0.02)$  ;  $c = (4.25 \pm 0.05)$  ;  
 $d = (3.5 \pm 0.5)$  ;  $e = (0.73 \pm 0.01)$  ;

$$(z \pm \Delta z) = \frac{(2.3)(1.44)(4.25)}{(3.5)(0.73)} \pm \frac{(2.3)(1.44)(4.25)}{(3.5)(0.73)} \left( \frac{0.1}{2.3} + \frac{0.02}{1.44} + \frac{0.05}{4.25} + \frac{0.5}{3.5} + \frac{0.01}{0.73} \right)$$

$$(z \pm \Delta z) = 5.509198 \pm 5.509198(0.225688)$$

$$(z \pm \Delta z) = 5.509198 \pm 1.243360$$

On arrondit l'incertitude à un chiffre significatif et la réponse finale devient

$$\Rightarrow (z \pm \Delta z) = 6 \pm 1$$

❖ L'erreur relative d'un produit ou d'un quotient de plusieurs nombres est égale à la somme des erreurs relatives de chaque nombre.

**7.5 Puissances**

Ex.1 :  $a^2$

$$(a \pm \Delta a)^2$$

$$\Rightarrow (a \pm \Delta a)(a \pm \Delta a) = aa \pm aa \left( \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta a}{a} \right)$$

$$\Rightarrow a^2 \pm a^2 \left( 2 \frac{\Delta a}{a} \right)$$

$$\Rightarrow a^2 \pm a(2\Delta a)$$

Ex.2 :  $a^3$

$$(a \pm \Delta a)^3$$

$$\Rightarrow (a \pm \Delta a)(a \pm \Delta a)(a \pm \Delta a) = aaa \pm aaa \left( \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta a}{a} \right)$$

$$\Rightarrow a^3 \pm a^3 \left( 3 \frac{\Delta a}{a} \right)$$

$$\Rightarrow a^3 \pm a^2(3\Delta a)$$

**Règle générale pour les puissances**

$$(a \pm \Delta a)^n = a^n \pm a^{n-1}(n\Delta a)$$

Ex.3 :  $\sqrt{a}$

$$\sqrt{a \pm \Delta a} \Rightarrow (a \pm \Delta a)^{\frac{1}{2}} = a^{\frac{1}{2}} \pm a^{\frac{1}{2}-1} \left( \frac{1}{2} \Delta a \right)$$

$$\Rightarrow a^{\frac{1}{2}} \pm a^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{2} \Delta a \right)$$

$$\Rightarrow \sqrt{a} \pm \frac{\Delta a}{2\sqrt{a}}$$

Ex.4 : Densité d'une sphère

$$\text{Masse} = M \pm \Delta M$$

$$\text{Diamètre} = d \pm \Delta d$$

$$\text{Densité "}\rho\text{" : } \rho = \frac{M}{V} ; V = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{d}{2} \right)^3 = \frac{\pi d^3}{6}$$

$$\text{Donc, } \rho = \frac{6M}{\pi d^3}$$

$$(\rho \pm \Delta \rho) = \frac{6M}{\pi d^3} \pm \frac{6M}{\pi d^3} \left( \frac{\Delta M}{M} + 3 \frac{\Delta d}{d} \right)$$

Si  $M = (18.3 \pm 0.1)\text{g}$  et  $d = (5.20 \pm 0.01)\text{cm}$

$$(\rho \pm \Delta \rho) = \frac{6 \cdot 18.3\text{g}}{\pi(5.20\text{cm})^3} \pm \frac{6 \cdot 18.3\text{g}}{\pi(5.20\text{cm})^3} \left( \frac{0.1\text{g}}{18.3\text{g}} + 3 \frac{0.01\text{cm}}{5.20\text{cm}} \right)$$

$$\Rightarrow (0.248566 \pm 0.002792) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\Rightarrow (0.249 \pm 0.003) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Précision d'un chiffre significatif pour le calcul d'erreur.

## 7.6 Fonctions

Voici les règles d'incertitudes pour les fonctions communes:

$\sin\theta$	$\Delta(\sin\theta)= \cos\theta\times\Delta\theta $
$\cos\theta$	$\Delta(\cos\theta)=-\sin\theta\times\Delta\theta $
$\tan\theta$	$\Delta(\tan\theta)=\sec^2\theta\times\Delta\theta $
$e^x$	$\Delta e^x = e^x\times\Delta x$
$\ln x$	$\Delta\ln x=(1/x)\Delta x$

Où  $\Delta\theta$  doit être en radians

Un peut convertir un angle en degrés à un angle en radians de la façon suivante:

$$\theta_{\text{radians}} = \theta_{\text{degres}} \cdot \frac{\pi}{180}$$

Ex. Quelle est l'incertitude sur  $\sin\theta$  si  $\theta$  a une incertitude de  $\Delta\theta$

$$y = \sin\theta \quad \text{on prend la dérivé } dy = \cos\theta d\theta \Rightarrow \Delta y = \cos\theta \Delta\theta$$

$$\text{Si } \theta = (20 \pm 1)^\circ$$

$$(y \pm \Delta y) = \sin(20^\circ) \pm \cos(20^\circ) \left( 1^\circ \times \frac{\pi}{180^\circ} \right)$$

$$(y \pm \Delta y) = 0.342020 \pm 0.9396926(0.0174533)$$

$$(y \pm \Delta y) = 0.342020 \pm 0.016403$$

On arrondit l'incertitude à un chiffre significatif et la réponse finale devient

$$(y \pm \Delta y) = 0.34 \pm 0.02$$

Ex. Si  $z = \ln x$  et  $(x \pm \Delta x) = (5.45 \pm 0.04)$ , quelle est la valeur de  $\Delta z$  ou  $\Delta \ln x$  ?

$$(z \pm \Delta z) = \ln(5.45) \pm \frac{1}{5.45} \times 0.04$$

$$(z \pm \Delta z) = 1.6956156 \pm 0.0073395$$

On arrondit l'incertitude à un chiffre significatif et la réponse finale devient

$$(z \pm \Delta z) = 1.696 \pm 0.007$$

## 7.7 Mesures répétées

Lorsque nous avons mesuré la même quantité plusieurs fois, on utilise l'écart moyen comme première approximation de l'incertitude de la moyenne.

L'écart de chaque mesure est la valeur absolue de la différence entre la mesure et la moyenne  $|x_i - \bar{x}|$ ; l'écart moyen est donc la somme des écarts divisée par le nombre de mesures. Écart moyen =

$$= \frac{|x_1 - \bar{x}| + |x_2 - \bar{x}| + |x_3 - \bar{x}| + \dots + |x_n - \bar{x}|}{n}$$

$$\text{où } \bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$$

Les barres verticales désignent la valeur absolue (positive). Au laboratoire de première année on utilise en général l'écart moyen pour estimer l'incertitude sur un grand nombre de mesures. Cependant, dans la plupart des travaux expérimentaux, on utilise «l'écart-type» sous la forme ( $\sigma$ ). Il est donné par la racine carrée de la somme de tous les écarts au carré, divisée par le nombre de mesures  $n$ .

## 7.8 Exemples généraux

### Ex.1 Période d'oscillation

$$(t \pm \Delta t) = (35.2 \pm 0.5)\text{s pour 20 oscillations}$$

Lorsque nous utilisons un chronomètre, l'incertitude sur le temps mesuré est surtout due au temps de réaction humain nécessaire pour démarrer et arrêter le chronomètre ( $\sim \pm 0.5\text{s}$ ) et non due à la lecture sur le chronomètre même qui a une précision de 0.01s.

La période « T » est donc  $\frac{t}{20}$

$$(T \pm \Delta T) = \frac{t}{20} \pm \frac{t}{20} \left( \frac{\Delta t}{t} \right) = \frac{t}{20} \pm \frac{\Delta t}{20} = \frac{1}{20} (t \pm \Delta t)$$

Puisque que  $(t \pm \Delta t) = (35.2 \pm 0.5)\text{s}$

$$(T \pm \Delta T) = \frac{1}{20} (35.2 \pm 0.5)\text{s}$$

$$(T \pm \Delta T) = (1.76 \pm 0.025)\text{s}$$

On arrondit l'incertitude à un chiffre significatif et la réponse finale devient



$$\Rightarrow (T \pm \Delta T) = (1.76 \pm 0.03)s$$

### Ex.2 Aire d'un anneau bidimensionnel

$$A_1 = \pi r_1^2$$

$$A_2 = \pi r_2^2$$

Ou  $r_2 > r_1$

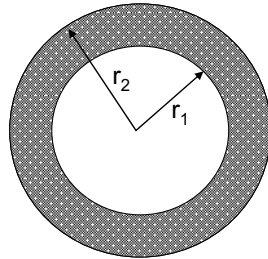
$$A_{\text{anneau}} = A_2 - A_1$$

$$= \pi(r_2 \pm \Delta r_2)^2 - \pi(r_1 \pm \Delta r_1)^2$$

$$= \pi \left[ r_2^2 \pm r_2^2 \left( 2 \frac{\Delta r_2}{r_2} \right) \right] - \pi \left[ r_1^2 \pm r_1^2 \left( 2 \frac{\Delta r_1}{r_1} \right) \right]$$

$$= \pi [r_2^2 \pm r_2 2\Delta r_2] - \pi [r_1^2 \pm r_1 2\Delta r_1]$$

$$= \pi (r_2^2 - r_1^2) \pm 2\pi (r_2 \Delta r_2 + r_1 \Delta r_1)$$



Si  $r_2 = (4.10 \pm 0.05)\text{mm}$  et  $r_1 = (1.50 \pm 0.05)\text{mm}$

$$A_{\text{anneau}} = \pi((4.10\text{mm})^2 - (1.50)^2) \pm 2\pi((4.10\text{mm})(0.05\text{mm}) + (1.50\text{mm})(0.05\text{mm}))$$

$$A_{\text{anneau}} = (45.74 \pm 1.76)\text{mm}^2$$

On arrondit l'incertitude à un chiffre significatif et la réponse finale devient

$$\Rightarrow A_{\text{anneau}} = (46 \pm 2)\text{mm}^2$$

### Ex.3 Distance focale

Équation d'une lentille mince

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{p} + \frac{1}{q}$$

La distance focale « f » est

$$\Rightarrow f = \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right)^{-1}$$

$$(f \pm \Delta f) = \frac{1}{\left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right)} \pm \frac{1}{\left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right)} \left( \frac{\Delta \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right)}{\left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right)} \right)$$

$$\text{Suffit que } \Delta \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right) = \Delta \left( \frac{1}{p} \right) + \Delta \left( \frac{1}{q} \right)$$

$$(f \pm \Delta f) = \frac{1}{\left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right)} \pm \frac{1}{\left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right)} \left( \frac{\Delta \left( \frac{1}{p} \right) + \Delta \left( \frac{1}{q} \right)}{\left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right)} \right)$$

$$\text{Suffit que } \Delta \left( \frac{1}{p} \right) = \frac{1}{p} \left( \frac{\Delta p}{p} \right) = \frac{\Delta p}{p^2}$$

$$(f \pm \Delta f) = \frac{1}{\left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right)} \pm \frac{1}{\left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right)} \left( \frac{\frac{\Delta p}{p^2} + \frac{\Delta q}{q^2}}{\left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right)} \right)$$

$$(f \pm \Delta f) = \frac{1}{\left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right)} \pm \frac{\frac{\Delta p}{p^2} + \frac{\Delta q}{q^2}}{\left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right)^2}$$

Si  $p = (-9.0 \pm 0.7)\text{mm}$  et  $q = (24 \pm 3)\text{mm}$

$$(f \pm \Delta f) = \frac{1}{\left( \frac{1}{-9.0\text{mm}} + \frac{1}{24\text{mm}} \right)} \pm \frac{\frac{0.7\text{mm}}{(-9.0\text{mm})^2} + \frac{3\text{mm}}{(24\text{mm})^2}}{\left( \frac{1}{-9.0\text{mm}} + \frac{1}{24\text{mm}} \right)^2}$$

$$(f \pm \Delta f) = -14.4\text{mm} \pm \frac{0.0138503\text{mm}^{-1}}{0.0048225\text{mm}^{-2}}$$

$$(f \pm \Delta f) = (-14.4 \pm 2.8720)\text{mm}$$

On arrondit l'incertitude à un chiffre significatif et la réponse finale devient

$$\Rightarrow (f \pm \Delta f) = (-14 \pm 3)\text{mm}$$

Puisque la lentille a une distance focale négative, on dit que la lentille est divergente.

## Annexe VI - Calcul de la fonction d'erreur HYBRID pour l'ajustement des paramètres d'isothermes

Les paramètres du modèle de sorption développé dans cette thèse ont été déterminés via l'utilisation de la macro complémentaire « solveur » du logiciel Microsoft Excel. Un algorithme de Newton avec les paramètres suivants est utilisé pour minimiser la valeur de la fonction d'erreur HYBRID entre les valeurs expérimentales et le modèle :

Paramètre	Valeurs
Temps maximum	100 secondes
Nombre d'itérations	10 000
Précision	$10^{-6}$
Tolérance	10%
Convergence	$10^{-6}$
Estimation	Tangente
Dérivée	Centrée
Algorithme	Newton
Contraintes	Tous les paramètres supérieurs ou égaux à 0
Estimation initiale des paramètres	Tous égaux à 0

Fonction d'erreur HYBRID :

$$\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left( \frac{(q_e - \hat{q}_e)^2}{q_e} \right)_i$$

Avec :

- n : nombre de points expérimentaux
- p : nombre de paramètres du modèle à déterminer
- $q_e$  : quantité mesurée de métal sorbé à l'équilibre ( $\mu\text{mol/g MES}$ )
- $\hat{q}_e$  : quantité calculée de métal sorbé ( $\mu\text{mol/g MES}$ )



# Résumé

---

Les impacts de trois traitements de désintégration (ultrasons, thermique, ozone), visant une réduction de la production de boues ont été étudiés au regard de leurs performances et de leurs effets sur le comportement d'éléments traces métalliques (Cd, Cu) au sein d'un procédé à boues activées. Implantés au sein d'un procédé continu, la sonication (120 000 kJ/kg MS) ou le traitement thermique (90°C) conduisent à une production de boues réduite de 25 à 30% et engendrent, par comparaison avec les réacteurs témoins, une suraccumulation de cadmium dans les boues produites ainsi qu'un relargage important de cuivre via l'eau de sortie. D'autre part, une réduction des performances épuratoires et une altération des propriétés de décantation ont été observées.

Une méthodologie développée en réacteurs fermés mettant en œuvre des techniques appropriées a permis une caractérisation poussée des propriétés structurales et fonctionnelles des boues. Différents mécanismes de rétention des métaux par les boues ont été évalués : échange de protons, échange d'ions et précipitation (matière organique, phosphates). La rétention du cadmium et du cuivre par les boues non traitées et traitées a été modélisée.

La suraccumulation de cadmium dans les boues est expliquée pour les trois traitements par un accroissement de la disponibilité de sites spécifiques de fixation, lié à la réduction de taille des particules. Le relargage d'ions phosphate en solution lors des traitements, notamment lors de la sonication, engendre de plus une précipitation accrue du métal. La sonication engendre ainsi une augmentation de la précipitation au détriment de l'échange d'ions alors que l'inverse est observé lors du traitement thermique et de l'ozonation. Dans le cas du traitement thermique et de l'ozonation, l'augmentation de la rétention est contrebalancée, aux plus fortes températures et doses d'ozone testées, par une diminution du nombre de sites de fixation liée à l'action de ces deux traitements (interactions entre composés de la boue, oxydation).

Les trois traitements conduisent à une limitation de la rétention du cuivre par les boues et au maintien de ce dernier sous forme soluble. La complexation de cet élément avec les composés organiques solubilisés par l'action des traitements, limitant la précipitation, est à l'origine de ce phénomène. L'utilisation du modèle de sorption spécifique développé montre que la matière solubilisée présente une affinité variable avec le cuivre en fonction du type et de l'intensité du traitement.

Ce travail a démontré que le choix de l'utilisation de procédés de réduction de la production de boues doit s'accompagner d'une réflexion préalable sur les usages possibles des boues en fonction du degré de contamination en micropolluants de l'effluent à traiter. La maîtrise sans faille du procédé, ainsi qu'une surveillance accrue des concentrations en éléments métalliques dans les eaux et les boues, doivent permettre de minimiser les risques de dissémination incontrôlée de micropolluants métalliques dans l'environnement.

**Mots-clefs :** procédés de réduction, boues activées, métaux lourds, biosorption, propriétés de surface,