

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau Terre Environnement

LE BIORÉACTEUR À MEMBRANE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USÉES CONTAMINÉES PAR LE BISPHÉNOL A

Par
Yassine Ouarda

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examineur externe

Khaled Belkacemi
Université Laval

Examineur interne

Satinder Kaur Brar
INRS- ETE

Directeur de recherche

Patrick Drogui
INRS- ETE

REMERCIEMENTS

En préambule de ce mémoire, je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté de l'aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de ces formidables années universitaires.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude et mes sincères remerciements à monsieur **Patrick DROGUI**, Professeur à l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-Eau, Terre et Environnement, Université du Québec) qui, en tant que directeur de recherche, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie monsieur **Kamal El Haji**, directeur général de l'Institut Supérieur des Hautes Études en Développement Durable (ISHÉDD), pour sa confiance, ses conseils et sa disponibilité.

Un remerciement très spécial à monsieur **Brahima SEYHI**, associé de recherche à l'INRS-ETE, pour son encadrement, sa parfaite collaboration et sa patience tout au long de la réalisation du projet de recherche. Monsieur SEYHI n'a ménagé aucun effort pour m'orienter et m'aider tout au long de la réalisation de ce travail. Qu'il trouve en ces mots, l'expression de ma plus haute considération et reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également aux employés de l'INRS-ETE qui de près ou de loin m'ont aidé dans mes démarches administratives, techniques et analytiques. Un remerciement particulier s'adresse à Madame Suzanne Dussault pour son aide et sa gentillesse.

Je n'oublie pas mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Mr **Khaled Belkacemi** et Mme **Satinder Kaur Brar** qui ont eu la gentillesse de lire et corriger ce travail.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à toutes et à tous.

RÉSUMÉ

La composition des eaux usées a évolué de manière significative, avec l'apparition de composés organiques complexes et toxiques, appelés contaminants "émergents", connus pour avoir des effets néfastes sur les organismes aquatiques et la santé humaine. Le bisphénol A (BPA) est un exemple typique de contaminants émergents. Il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles, notamment dans la production de plastiques polycarbonates, de résines époxydes, dans l'industrie du PVC, etc. Les procédés classiques de traitement des eaux usées (boue activée, lit bactérien, etc.) ne sont pas adaptés à l'élimination efficace du BPA. Il est ainsi primordial d'adopter des stratégies de traitement efficace afin d'atteindre de manière optimale les normes de rejets. La présente étude a pour objectif de proposer et d'évaluer un procédé hybride combinant à la fois une boue activée et une filtration membranaire (bioréacteur à membrane) pour le traitement d'un effluent synthétique contaminé par le BPA. Dans la première partie de l'étude, un effluent synthétique contaminé par de faibles concentrations de BPA ($0.02 \mu\text{g.L}^{-1}$ - $20 \mu\text{g.L}^{-1}$) a été traité dans un BRM opéré à l'échelle de laboratoire. L'objectif de cette partie a été d'évaluer les performances du BRM vis-à-vis des concentrations de BPA telles que celles rencontrées dans l'environnement (ng.L^{-1} - $\mu\text{g.L}^{-1}$). Les performances d'abattement du BPA ont été relativement élevées et stables. En effet, pour des concentrations initiales de BPA de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ un taux d'abattement de $89.5 \pm 12\%$ a été observé. Un taux d'abattement de 92 - 97% a été enregistré pour les concentrations de l'ordre de $0.4 \mu\text{g.L}^{-1}$. Le taux d'abattement de la DCO a été $98 \pm 2\%$ quelles que soient les concentrations initiales de BPA. L'abattement de l'azote ammoniacal (N-NH_4) a été de $94 \pm 4\%$, contrairement à celui du phosphore (P-PO_4 , $31 \pm 16\%$). Dans le but d'identifier et de quantifier les différentes voies d'élimination de l'azote dans le BRM, un bilan de masse a été réalisé. Les résultats obtenus ont montré que 5% de l'azote est volatilisé à cause de l'aération intensive dans le BRM. Environ 47% de l'azote N-NH_4 a été éliminé par nitrification, tandis que 6% de l'azote N-NH_4 initiale est resté dans l'eau traitée et 42% a été assimilé par la biomasse. La deuxième partie de l'étude a eu pour but de déterminer la charge maximale de BPA pouvant être traitée par le BRM. Pour se faire, la concentration de BPA dans l'effluent synthétique a été graduellement majorée de 0.4 - $40000 \mu\text{g.L}^{-1}$. L'augmentation de la concentration initiale de BPA (ou charge) met la biomasse dans un état de stress et le temps d'adaptation de plus en plus long.

Le BRM a permis de traiter de façon efficace l'effluent synthétique avec des concentrations initiales de BPA allant jusqu'à 39000 - 40100 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Les performances d'abattement du BPA ont augmenté avec le temps pour atteindre 97% et plus. La concentration seuil (ou charge maximale) pouvant être supportée par le BRM serait autour de 35000 - 40 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (soit 151 - 173 $\text{gBPA.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$). Le taux d'abattement de la DCO a été 97% et plus, et celui de N-NH_4 a été de $97 \pm 3\%$. Cependant, tandis que le taux d'abattement de $\text{PO}_4\text{-P}$ a été relativement faible.

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION	1
2	REVUE DE LITTÉRATURE.....	3
2.1	CARACTÉRISATION DES EAUX USÉES	3
2.1.1	<i>Les eaux usées domestiques.....</i>	<i>3</i>
2.1.2	<i>Les eaux usées urbaines ou municipales</i>	<i>4</i>
2.1.3	<i>Les eaux usées industrielles.....</i>	<i>6</i>
2.2	COMPOSÉS PHÉNOLIQUES	7
2.3	TECHNOLOGIES DE TRAITEMENT DES EAUX USÉES ET ÉLIMINATION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES	9
2.3.1	<i>Technologies physicochimiques.....</i>	<i>9</i>
2.3.2	<i>Traitement biologique des eaux usées</i>	<i>16</i>
2.3.3	<i>Procédés d'oxydation avancés (POA).....</i>	<i>19</i>
2.4	BIORÉACTEUR À MEMBRANE	22
2.4.1	<i>Présentation du bioréacteur à membrane.....</i>	<i>22</i>
2.4.2	<i>Avantages et limites du bioréacteur à membrane.....</i>	<i>25</i>
2.4.3	<i>Performances du bioréacteur à membrane pour le traitement des eaux usées.....</i>	<i>26</i>
2.5.	CONCLUSION	30
3	HYPOTHÈSES, OBJECTIFS, ORIGINALITÉ DE L'ÉTUDE ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE..	31
3.1	HYPOTHÈSES	31
3.2	OBJECTIFS	31
3.3	ORIGINALITÉ	32
3.4	DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE.....	32
4	MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	33
4.1	PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DU BPA.....	33
4.2	PRÉPARATION DE LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE	34
4.3	UNITÉ EXPÉRIMENTALE.....	35
4.4	MODULE MEMBRANAIRE	38
4.5	CONDITIONS OPÉRATOIRES DU BRM.....	40
4.6	NETTOYAGE DU MODULE MEMBRANAIRE.....	40
4.7	PRÉLÈVEMENT ET CONDITIONNEMENT DES ÉCHANTILLONS.....	41
4.8	TECHNIQUES ANALYTIQUES	41
4.8.1	<i>Mesure du pH et de la température</i>	<i>41</i>
4.8.2	<i>Analyse de l'azote ammoniacal, de l'orthophosphate, des nitrates et nitrites.....</i>	<i>42</i>

4.8.3	<i>Demande chimique en oxygène (DCO)</i>	42
4.8.4	<i>Mesure des solides totaux (ST) et des solides volatiles (SV)</i>	42
4.8.5	<i>Extraction du BPA</i>	43
4.8.6	<i>Analyse du BPA au LC-MS-MS</i>	45
5	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	47
5.1	PERFORMANCES DU BRM ALIMENTÉ PAR UN EFFLUENT SYNTHÉTIQUE CONTAMINÉ PAR DE FAIBLES CONCENTRATIONS DE BPA	47
5.1.1	<i>Performances d'abattement du BPA</i>	47
5.1.2	<i>Performances d'abattement de la DCO</i>	50
5.1.3	<i>Performances d'abattement de l'azote et du phosphore</i>	51
5.1.4	<i>Évolution des solides totaux (ST) et des solides volatiles (SV)</i>	55
5.2	DÉTERMINATION DE LA CHARGE MAXIMALE DE BPA POUVANT ÊTRE SUPPORTÉE PAR LE BIORÉACTEUR À MEMBRANE	56
5.2.1	<i>Abattement du BPA</i>	56
5.2.2	<i>Performances d'abattement de la DCO</i>	60
5.2.3	<i>Performances d'abattement de l'azote et du phosphore</i>	61
5.2.4	<i>Évolution des solides totaux (ST) et des solides volatiles (SV)</i>	64
6	CONCLUSION	67
7	RECOMMANDATIONS	69
8	REFERENCES	71

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : CARACTÉRISATION DES EAUX USÉES DOMESTIQUES (EXTRAIT DE METCAF ET EDDY 2004).	4
TABLEAU 2 : COMPOSITION DES EAUX USÉES MUNICIPALES AVEC UNE MINEURE CONTRIBUTION D'EAUX USÉES INDUSTRIELLES (HENZE, 2008).....	5
TABLEAU 3 : COMPOSITIONS DES EAUX USÉES INDUSTRIELLES PAR SECTEUR INDUSTRIEL (SHI, 2013).....	6
TABLEAU 4: PERFORMANCES DU CHARBON ACTIF DANS LE TRAITEMENT DES EAUX USÉES CONTAMINÉES PAR DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES.....	12
TABLEAU 5 : PERFORMANCES DU SYSTÈME DE BOUE ACTIVÉE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX USÉES CONTAMINÉES PAR DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES	17
TABLEAU 6: PERFORMANCES DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉES POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USÉES.....	21
TABLEAU 7 : AVANTAGES DU BRM.....	25
TABLEAU 8 : PERFORMANCES DU BRM DANS L'ÉLIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES	27
TABLEAU 9: PERFORMANCES DU BRM POUR L'ÉLIMINATION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES	29
TABLEAU 10: CARACTÉRISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DU BPA	33
TABLEAU 11: COMPOSITION DE L'EFFLUENT SYNTHÉTIQUE UTILISÉE POUR L'ALIMENTATION DU BIORÉACTEUR À MEMBRANE.....	35
TABLEAU 12: CARACTÉRISTIQUES DU MODULE MEMBRANAIRE ZW-1.....	39
TABLEAU 13. CONTRE ANALYSE DU BPA	49
TABLEAU 14. CONCENTRATIONS ET CHARGES VOLUMIQUES DE BPA APPLIQUÉES AU BRM	59

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: POSITIONNEMENT DES OPÉRATIONS DE FILTRATION MEMBRANAIRE RELATIVEMENT À LA TAILLE DES PORES ET DES COMPOSÉS RETENUS.....	15
FIGURE 2 : BIORÉACTEUR À MEMBRANE EXTERNE (GAGNAIRE ET AL, 2008).....	23
FIGURE 3: BIORÉACTEUR À MEMBRANE À BOUCLE IMMERGÉ (GAGNAIRE ET AL, 2008)	23
FIGURE 4: BIORÉACTEUR À MEMBRANE IMMERGÉE EXTERNE (GAGNAIRE ET AL, 2008).....	24
FIGURE 5: STRUCTURES PLANE ET 3D DU BPA	34
FIGURE 6: STRUCTURE SCHEMATIQUE DU BRM IMMERGÉ.....	37
FIGURE 7: PHOTOGRAPHIE DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET DU MODULE MEMBRANAIRE.	38
FIGURE 8: DIAGRAMME DE LA MÉTHODE D'ANALYSE DU BPA	44
FIGURE 9: ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE BPA ($[BPA]_i = 20 \mu\text{G.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{MG.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5 \text{H}$)..	49
FIGURE 10: ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE BPA ($[BPA]_i = 0.4 \mu\text{G.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{MG.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5 \text{H}$)..	50
FIGURE 11 : ÉVOLUTION DE LA DCO ($[BPA]_i = 0.05\text{-}20 \mu\text{G.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{MG.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5 \text{H}$).....	51
FIGURE 12: ÉVOLUTION DE L'AZOTE N-NH ₄ ($[BPA]_i = 0.05\text{-}20 \mu\text{G.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{MG.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5 \text{H}$).....	54
FIGURE 13: ÉVOLUTION DES NITRATES-NITRITES ($[BPA]_i = 0.05\text{-}20 \mu\text{G.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{MG.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5 \text{H}$).....	54
FIGURE 14: ÉVOLUTION DU PHOSPHORE P-PO ₄ ($[BPA]_i = 0.05\text{-}20 \mu\text{G.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{MG.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5 \text{H}$).....	55
FIGURE 15: ÉVOLUTION DES ST ET SV ($[BPA]_i = 0.05\text{-}20 \mu\text{G.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{MG.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5 \text{H}$).....	56
FIGURE 16: ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU BPA À L'ENTRÉE DU BRM ($[BPA]_i = 1\text{-}40\ 000 \mu\text{G.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{MG.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5 \text{H}$).....	58
FIGURE 17: ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU BPA À LA SORTIE DU BRM ($[BPA]_i = 1\text{-}40\ 000 \mu\text{G.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{MG.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5 \text{H}$).....	60
FIGURE 18: ÉVOLUTION DE LA DCO ($[BPA]_i = 1\text{-}40\ 000 \mu\text{G.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{MG.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5 \text{H}$).....	61
FIGURE 19: ÉVOLUTION DE N-NH ₄ ($[BPA]_i = 1\text{-}40\ 000 \mu\text{G.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{MG.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5 \text{H}$).....	62
FIGURE 20: ÉVOLUTION DE N-NOX ($[BPA]_i = 1\text{-}40\ 000 \mu\text{G.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{MG.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5 \text{H}$).....	63
FIGURE 21: ÉVOLUTION DU PHOSPHORE P-PO ₄ ($[BPA]_i = 1\text{-}40\ 000 \mu\text{G.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{MG.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5 \text{H}$).....	64
FIGURE 22: ÉVOLUTION DES ST ET SV ($[BPA]_i = 1\text{-}40\ 000 \mu\text{G.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{MG.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5 \text{H}$).....	65

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BDD	Boron doped diamond
BPA	Bisphénol-A
BRM	Bioréacteur à membrane
CAG	Charbon actif en grain
CAP	Charbon actif en poudre
COT	Carbone organique total
dP	Diamètre des pores de la membrane
DBO	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
EUM	Eaux usées municipales
EUS	Eaux usées synthétiques
MES	Matière en suspension
MF	Microfiltration
MVES	Matières volatiles en suspension
NF	Nanofiltration
NH ₄ -N	Azote ammoniacal
NTK	Azote total Kjeldahl
OD	Oxygène dissous
OI	Osiose inverse
PCP	Polychlorophénol
PGPC	Plan de gestion des produits chimiques
Ph	Phénol
PNPH	Polynitrophénol
PO ₄ -P	Ortho-phosphates

POA	Procédés d'oxydation avancés
Pt	Phénols totaux
PTM	Pression transmembranaire
Q	Débit
SBBR	Sequencing batch biofilm reactor
SBR	Sequencing batch reactor
ST	Solides totaux
SV	Solides volatiles
TRH	Temps de rétention hydraulique
TRS	Temps de rétention des solides
Vt	Vitesse d'écoulement transversale
UF	Ultrafiltration
4CP	4, chlorophénol

1 INTRODUCTION

Les eaux usées contiennent une panoplie de polluants. Ces polluants de type organique, inorganique ou microbien représentent une grande menace pour l'environnement et pour la santé humaine. La composition des eaux usées détermine le type de traitement adéquat. Il existe différents types d'eaux usées pouvant être subdivisées de la manière suivante : 1) les eaux usées biodégradables, qui peuvent être directement acheminées vers une station de traitement biologique; 2) les eaux usées récalcitrantes, qui nécessitent une sélection et une adaptation bactérienne avant de pouvoir être dégradées par voie biologique; 3) les eaux usées toxiques et/ou non biodégradables, qui nécessitent un traitement autre qu'un traitement biologique.

Les eaux usées sont classées en trois grandes catégories dont les compositions et les concentrations en polluants sont très variables : les eaux usées domestiques, les eaux usées municipales ou urbaines et les eaux usées industrielles.

Depuis le début des années 1990, une préoccupation croissante se fait sentir envers l'exposition de l'homme, la flore et la faune sauvage à certains contaminants organiques, plus particulièrement les contaminants classés comme perturbateurs endocriniens. Les perturbateurs endocriniens interfèrent sur le bon fonctionnement du système endocrinien, induisant des effets néfastes sur des organismes intacts, leur progéniture et/ou leur population (Duval et Simonot, 2010). La présence des perturbateurs endocriniens dans les eaux usées est à prendre en considération à cause de leur toxicité potentielle sur les êtres humains (cancer, affection du système immunitaire et système de reproduction, etc.) et les espèces aquatiques (féminisation, toxicité sur les poissons et les invertébrés, etc.). Le bisphénol A (BPA) est un exemple typique de substances perturbatrices endocriniennes. Le BPA est utilisé dans la polymérisation des plastiques et des résines époxydes. Il se retrouve de ce fait, dans une grande gamme de produits de consommation (Denhaz, 2011; Oehlmann et al, 2009). Le BPA est un polluant dit émergent souvent détecté dans les eaux usées résiduelles et dans les effluents de station d'épuration. Il n'est pas toujours complètement dégradé ou éliminé dans les systèmes classiques de traitement des eaux usées, tels que la boue activée conventionnelle. Les techniques membranaires, plus particulièrement les bioréacteurs à membrane (BRMs), peuvent être une avenue potentielle pour le traitement des eaux usées contaminées par des polluants tels que le BPA. Les BRMs offrent

plusieurs avantages par rapport aux systèmes conventionnels de boues activées, à savoir la stabilité de la qualité des effluents traités, la facilité d'opération, la faible emprise au sol ou l'élimination absolue des bactéries et de certains virus (Gagnaire et al, 2008). Par ailleurs, les BRMs permettent de clarifier et de désinfecter simultanément les eaux sans risque de formation de composés organiques halogénés, permettant ainsi la réutilisation des effluents traités.

Ce mémoire de maîtrise s'inscrit dans la poursuite des efforts d'adaptation du BRM pour le traitement des eaux usées contaminées par des micropolluants réfractaires. Ce mémoire de maîtrise vise deux objectifs principaux : 1) le premier objectif vise à étudier le comportement épuratoire et opérationnel du BRM pour de faibles concentrations de BPA (ng.L^{-1} , $\mu\text{g.L}^{-1}$); 2) le second objectif est de déterminer la charge maximale de BPA ($\text{g BPA m}^{-3} \text{ j}^{-1}$) pouvant être traitée par la technologie de BRM, ce qui permettra de travailler avec des unités beaucoup plus compactes ayant une très faible emprise au sol (diminution des coûts d'installation). Ce mémoire est subdivisé en sept chapitres. Le présent chapitre (chapitre 1) introduit l'étude et les différents chapitres du mémoire. Le chapitre 2 fait une synthèse bibliographique (revue de littérature) des caractéristiques des eaux usées, des différents procédés de traitement des eaux usées contaminées par des composés phénoliques, et de l'utilisation du BRM pour le traitement des eaux usées contaminées par des composés phénoliques. Le troisième chapitre présente les hypothèses de recherche, les objectifs et la démarche méthodologique associée à cette étude. Le chapitre 4 présente les unités expérimentales, les conditions de fonctionnement et les différentes approches et méthodes analytiques utilisées pour quantifier la pollution et suivre les performances de traitement. Le cinquième chapitre est focalisé sur les résultats expérimentaux et la discussion relative à ceux-ci. Il comprend une étape d'évaluation des performances du bioréacteur à membrane pour le traitement d'un effluent synthétique contaminé par de très faibles charges de BPA, telles que celles rencontrées dans les eaux usées municipales allant du nanogramme par litre (ng.L^{-1}) au microgramme par litre ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (50 ng.L^{-1} - $20 \mu\text{g.L}^{-1}$); et une étape portant sur le comportement du BRM soumis à de fortes charges de BPA et la détermination de la charge maximale de BPA pouvant être traitée par la technologie de BRM (concentration seuil). Les chapitres 6 et 7 présentent respectivement la conclusion et les recommandations liées à cette étude.

2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Caractérisation des eaux usées

Les eaux usées sont des eaux ayant été utilisées pour des usages domestiques, industriels, etc. (Ramade, 2000). Les eaux usées peuvent être contaminées par des polluants de type organique, inorganique ou microbien, pouvant avoir des effets préjudiciables pour les environnements dans lesquelles ces eaux usées sont déversées. Les polluants dans les eaux usées sont dissous, en suspension ou sous forme colloïdale. Les eaux usées ont des caractéristiques physicochimiques, biologiques et écologiques très variables. La pollution organique globale dans les eaux usées est souvent évaluée en termes de demande chimique en oxygène (DCO). La DCO est la quantité d'oxygène nécessaire pour une oxydation complète des substances organiques et minérales dans l'eau. La pollution organique biodégradable est évaluée en terme de demande biochimique en oxygène (DBO). La DBO représente la quantité d'oxygène utilisée par les microorganismes lors de l'oxydation des matières organiques et minérales de l'eau. Les eaux usées peuvent être classées en trois grandes catégories : les eaux usées domestiques (les eaux vannes et les eaux ménagères), les eaux usées urbaines et les eaux usées industrielles.

2.1.1 Les eaux usées domestiques

Les eaux usées domestiques sont essentiellement les eaux ménagères (eaux de toilette, de lessive, de cuisine) et les eaux vannes (Baumont et al, 2004). Les eaux usées domestiques contiennent des matières minérales, organiques et des agents pathogènes. Les matières minérales sont notamment les chlorures, les phosphates, les sulfates, etc. Les matières organiques sont constituées de composés ternaires, tels que les sucres et les graisses. Ils sont formés de carbone, oxygène et hydrogène, mais aussi d'azote et, dans certains cas, de soufre, phosphore, fer, etc. (Vaillant, 1974). Outre les matières organiques courantes, les eaux usées domestiques contiennent également des contaminants émergents tels que les résidus pharmaceutiques et les produits de soins personnels, des perturbateurs endocriniens, etc. Actuellement, la présence de perturbateurs endocriniens dans les eaux usées devient une préoccupation croissante. La composition ainsi que les concentrations moyennes des polluants présents dans les eaux usées domestiques sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : caractérisation des eaux usées domestiques (extrait de Metcaf et Eddy 2004).

Paramètres	Concentration moyenne
Solides totaux (mg.L ⁻¹)	720
Solides totaux dissous (mg.L ⁻¹)	500
DBO ₅ à 20°C (mg.L ⁻¹)	190
Carbone organique total (mg.L ⁻¹)	140
DCO (mg.L ⁻¹)	430
Azote (N total) (mg.L ⁻¹)	40
Ammonium libre (mg.L ⁻¹)	25
Nitrites (mg.L ⁻¹)	0
Nitrates (mg.L ⁻¹)	0
Phosphore (P total) (mg.L ⁻¹)	7
Chlorures (mg.L ⁻¹)	50
Sulfates (mg.L ⁻¹)	30
Coliformes totaux (UCF/100ml)	10 ⁶ - 10 ⁸
Coliformes fécaux (UCF/100ml)	10 ³ - 10 ⁵

2.1.2 Les eaux usées urbaines ou municipales

Les eaux usées municipales (urbaines) sont un mélange des eaux usées domestiques, des eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux d'arrosage des voies publiques, eaux de lavage des caniveaux, des marchés et des cours) et des eaux industrielles (hôpitaux, restaurants, établissements scolaires, etc.). Les eaux qui ruissellent sur les toitures, les cours, les jardins, les espaces verts, les voies publiques et les marchés entraînent toute sorte de déchets minéraux et organiques (terre, limons, boues, silts, sables, déchets végétaux), de micropolluants (hydrocarbures, pesticides, détergents, etc.) et de débris microscopiques de caoutchouc venant de l'usure des pneumatiques des véhicules. Les eaux usées municipales contiennent également des métaux lourds tels que le Plomb (venant du plomb tétraéthyle contenu dans l'essence) et des retombées diverses de l'atmosphère, provenant notamment des cheminées domestiques et des cheminées d'usines (Desjardins, 1997). Les eaux usées municipales contiennent des agents pathogènes porteurs de maladies, notamment des virus et des bactéries, des déchets organiques en décomposition, qui réduisent la quantité d'oxygène dissous et menacent la survie des formes de vie aquatique. Des éléments nutritifs comme l'azote et le phosphore peuvent stimuler la

croissance des plantes aquatiques. Le tableau 2 illustre la composition et les concentrations moyennes de polluants pouvant être présents dans les eaux usées municipales.

Tableau 2 : Composition des eaux usées municipales avec une mineure contribution d'eaux usées industrielles (Henze, 2008).

Paramètres	Concentration moyenne
DCO totale (mg.L ⁻¹)	700
DCO soluble (mg.L ⁻¹)	300
DCO en suspension (mg.L ⁻¹)	450
DBO (mg.L ⁻¹)	350
N total (mg.L ⁻¹)	60
Ammonium-N (mg.L ⁻¹)	45
P total (mg.L ⁻¹)	15
Ortho-P (mg.L ⁻¹)	10
MES (mg.L ⁻¹)	400
MVES (mg.L ⁻¹)	320
Aluminium (µg.L ⁻¹)	600
Cadmium (µg.L ⁻¹)	2
Chrome (µg.L ⁻¹)	25
Cuivre (µg.L ⁻¹)	70
Plomb (µg.L ⁻¹)	60
Mercure (µg.L ⁻¹)	2
Nickel (µg.L ⁻¹)	25
Argent (µg.L ⁻¹)	7
Zinc (µg.L ⁻¹)	200

En 2006, les municipalités au Canada ont produit quotidiennement en moyenne 668 litres d'eaux usées par personne desservie par un réseau d'égout sanitaire (Environnement Canada, 2010). Les sources résidentielles ont été à l'origine de près de deux tiers des eaux usées évacuées dans les réseaux d'égouts municipaux, tandis que les secteurs industriel, commercial et institutionnel ont été à l'origine de 18% des eaux usées municipales évacuées. Les eaux de ruissellement ont représenté 9% du débit des égouts, le reste (8%) a été attribué à l'infiltration d'eau souterraine dans les réseaux d'égouts (Environnement Canada, 2010).

2.1.3 Les eaux usées industrielles

Les eaux usées industrielles sont toutes les eaux provenant des établissements utilisés à des fins commerciales ou industrielles, autres que les eaux usées ménagères et les eaux de ruissellement (Bliefert et Perraud, 2001). La composition et la concentration des eaux usées industrielles sont extrêmement variables selon le type d'industrie. Elles comprennent les eaux de procédés, les purges de système de refroidissement, les condensats de compression, les eaux usées d'hôpitaux, de restaurants, etc. Ces eaux sont extrêmement hétérogènes et présentent souvent un large spectre de polluants chimiques (composés à l'état solide ou dissous, matières organiques et minérales, métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses, sels, etc.) à divers niveaux de toxicité. Les caractéristiques physiques principales des eaux usées industrielles sont la teneur en matières solides, la couleur, l'odeur et la température, tandis que les caractéristiques chimiques sont la teneur en ammoniac, en azote organique, en nitrites, en nitrates, en phosphore organique, en phosphore inorganique, la DBO, la DCO et le COT, etc. Les eaux usées industrielles peuvent contenir un très grand nombre de métaux, notamment l'aluminium, l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le mercure, le plomb, le nickel le zinc, etc. Certaines de ces eaux peuvent être toxiques pour les espèces aquatiques, végétales ou pour l'homme. Le tableau 3 présente une liste non exhaustive des polluants détectés dans les eaux usées industrielles.

Tableau 3 : Compositions des eaux usées industrielles par secteur industriel (Shi, 2013)

Secteur industriel	Polluants
Fer et acier	hydrocarbures, métaux, acides, composés phénoliques, cyanures
Textiles et cuir	Solides, sulfates, chrome
Pâtes et papiers	Solides, composés organiques chlorés
Pétrochimie et raffineries	Huiles minérales, composées phénoliques, chrome
Produits chimiques	Produits chimiques organiques, métaux lourds, solides en suspension, et le cyanure
Métaux non ferreux	Fluor et solides
Industries extractives	Métaux, acides et sels

2.2 Composés phénoliques

Les composés phénoliques sont des composés chimiques possédant un groupement hydroxyle (OH) lié directement à un groupement hydrocarboné aromatique. Ils peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. Les composés phénoliques sont nocifs pour les organismes à de faibles concentrations et bon nombre d'entre eux ont été classifiés comme polluants dangereux en raison de leur toxicité potentielle sur la santé des personnes (Azzam et al, 2000). Les composés phénoliques sont largement utilisés dans l'industrie de la photographie, dans les industries du pétrole, des peintures, des explosifs, du caoutchouc, des matières plastiques et dans les industries pharmaceutiques et agroalimentaires. Ils sont employés comme antioxydants, intermédiaires de synthèse, désinfectants, agents de tannage, révélateurs photographiques et additifs des lubrifiants et des essences. Les trois principales applications des composés phénoliques sont la fabrication des résines phénoliques, du bisphénol A et du caprolactame.

Les composés phénoliques peuvent être regroupés en de nombreuses classes qui se différencient d'abord par la complexité du squelette de base (allant d'un simple C₆ à des formes très polymérisées), ensuite par le degré de modifications de ce squelette (degré d'oxydation, d'hydroxylation, de méthylation, etc.), enfin par les liaisons possibles de ces molécules de base avec d'autres molécules (glucides, lipides, protéines, autres métabolites secondaires pouvant être ou non des composés phénoliques) (Jean-Jacques Macheix et al, 2005).

- Cas de bisphénol A (BPA)

Le BPA est un produit chimique industriel utilisé dans la fabrication des polycarbonates que l'on trouve dans de nombreux produits de consommation (dont les bouteilles d'eau réutilisables, les biberons, etc.). On retrouve également le BPA dans les résines époxy, utilisées comme couche protectrice dans les boîtes de conserve métalliques pour aliments et boissons. Le BPA est également utilisé dans l'industrie du PVC, dans la fabrication de papiers thermosensibles, les vitrages de protection, les matériaux de construction, les lentilles optiques, les teintures, etc. Les données sur l'utilisation industrielle du BPA aux États-Unis en 2003 indiquent qu'environ 72% de la substance ont servi à la fabrication du polycarbonate alors que 21% ont été utilisés pour la fabrication de résines époxydes et 6% dans d'autres applications (Environnement Canada et Santé Canada, 2008). Selon Environnement Canada et Santé Canada (2008), la production mondiale de BPA en 2006 se chiffrait à quatre milliards de kilogrammes. Comme certains

alkylphénols (nonylphénol, etc.), le BPA est un estrogéno-mimétique capable de se lier au récepteur α des œstrogènes. Son action serait plus faible que celles des hormones stéroïdiennes (1000 fois inférieure à celle de l'œstradiol), mais elle est à prendre en considération. Il est massivement présent dans notre environnement.

Le BPA peut être rejeté dans l'environnement au cours de la production, de la transformation, de l'utilisation et de l'élimination du BPA ou des produits qui le contiennent. Les sources les plus probables de rejet de BPA dans l'environnement canadien, étant donné sa solubilité modérée dans l'eau et sa faible pression de vapeur, sont les eaux usées et les résidus de lavage des installations de production et de transformation des produits dans lesquels il est utilisé, tels que les polycarbonates et les résines époxydes ainsi que dans le cadre d'autres utilisations industrielles. Les autres sources possibles de rejets dans l'environnement canadien sont notamment, les rejets involontaires liés à la manutention et au transport.

- Concentrations du BPA dans l'environnement :

Les concentrations de BPA dans les eaux usées municipales sont de l'ordre du nanogramme par litre (ng.L^{-1}) au microgramme par litre ($\mu\text{g.L}^{-1}$). Entre 1999 et 2000, Lee et al. (2004) ont mesuré des concentrations de BPA entre 0.01 et 17.3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux usées municipales et des concentrations de 0.07 à 10.6 mg.kg^{-1} de matières sèches dans les boues non traitées de quatre stations d'épuration des eaux usées de Toronto. Ces résultats confirment que dans les installations d'épuration, le BPA se répartit entre les phases solides et liquides (Environnement Canada et Santé Canada, 2008). Un rapport de U.S.EPA indique que les concentrations de BPA dans les eaux de surface sont de 0.012-0.14 $\mu\text{g.L}^{-1}$, dans les eaux souterraines 0.0041-1.9 $\mu\text{g.L}^{-1}$, dans les eaux de boisson 0.005- <0.1 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

- Risques liés à la présence du BPA dans l'environnement

Bien que les effets sur la santé humaine, due à l'exposition à de faibles doses, soient sujets à la controverse, les effets observés sur la faune sauvage sont notamment des malformations des organes génitaux, des anomalies du comportement sexuel, ainsi qu'une baisse de fertilité (Vom Saal et al, 1998; Howdeshell et al, 1999; Richter et al, 2007; Wetheril et al, 2007). Ces effets ont été confirmés expérimentalement par de nombreuses études. Par exemple, chez les souris et les rats exposés en période prénatale et néo-natale au BPA, on a constaté des malformations du pénis et de l'urètre, une augmentation de la taille de la prostate, une diminution de la production du

sperme, une puberté précoce chez la femelle, une hyperactivité avec agressivité, des anomalies des noyaux gris centraux et une diminution de la dopamine (Vom Saal et al, 1998; Howdeshell et al, 1999; Richter et al, 2007; Wetheril et al, 2007).

- **Législations**

Depuis quelques années, le BPA est devenu un problème de santé publique majeur. Le Canada a été le premier pays au monde à prendre des mesures sur le BPA dans le cadre de son Plan de gestion des produits chimiques (PGPC). Ce plan de gestion a été lancé en 2006 pour évaluer la toxicité des produits chimiques utilisés à grande échelle depuis plusieurs années ainsi que pour améliorer les connaissances sur ces composés. Selon la directive européenne 67/548/CEE, le BPA est toxique pour la reproduction (phrase de risque R62 : Risque possible d'altération de la fertilité) ainsi que dangereux pour l'environnement (phrase de risque R52 : nocif pour les organismes aquatiques) (Eur-Lex, 2001). De même, l'Union Européenne (UE) a interdit la fabrication des biberons contenant du BPA depuis le 1er mars 2011 en adoptant la directive UE n°8/2011 et a banni leur importation et leur vente à partir du 1er juin 2011 (EFSA, 2013). En France, d'ici le 1^{er} janvier 2015, le BPA devrait être banni dans tous les produits de conditionnements alimentaires ainsi que définitivement dans les biberons et les anneaux de dentition. Le texte de loi visant cette interdiction a été adopté par le Sénat français le 13 décembre 2012 (Sénat Presse, 2013).

2.3 Technologies de traitement des eaux usées et élimination des composées phénoliques

2.3.1 Technologies physicochimiques

Les technologies physicochimiques de traitement des eaux usées sont entre autres, la coagulation floculation, l'adsorption sur charbon actif, le traitement membranaire.

- **Coagulation-floculation**

Le procédé de coagulation-floculation est un traitement physicochimique, qui permet d'éliminer les matières colloïdales et les matières en suspension. La coagulation a pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension ou colloïdes pour ainsi faciliter leur agglomération (Desjardins, 1997). Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits

chimiques, ce procédé permet d'améliorer substantiellement l'efficacité des traitements secondaires (Desjardins, 1997). La floculation consiste à ajouter un floculant tel des ions métalliques (fer, aluminium) ou des macromolécules (polyélectrolytes) qui vont favoriser l'agrégation des floes. En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de Van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation. L'efficacité de la coagulation-floculation dépend de plusieurs facteurs, notamment le type d'eau usée, le type de coagulant, la concentration de coagulant, etc. L'efficacité d'élimination des polluants est également étroitement liée à la taille et la fraction de colloïdes et MES présents dans l'eau à traiter (Zhang et Wang, 2009). La coagulation-floculation a été appliquée pour le traitement de plusieurs types d'effluents. Papaphilippou et al. (2012) ont rapporté le traitement d'une eau usée d'usine de production d'huile d'olive par coagulation-floculation, en utilisant $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comme coagulant, et un polyélectrolyte anionique (FLOCAN 23) comme floculant. L'ajout de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (6.67 g.L^{-1}) et de FLOCAN 23 (0.287 g.L^{-1}) a permis d'éliminer les MES ($97 \pm 1.3\%$), DCO ($72 \pm 1.5\%$), et phénols totaux (Pt) ($40 \pm 1.3\%$). Des résultats similaires ont été rapportés par Ginos et al. (2005) lors du traitement d'un effluent similaire par coagulation-floculation. Le couplage du sulfate ferreux (de l'ordre de plusieurs g.L^{-1}) avec un polyélectrolyte cationique (de l'ordre de $200\text{-}300 \text{ mg.L}^{-1}$) a conduit à l'élimination quantitative des MES, tandis que l'élimination de la DCO et des phénols totaux a varié entre $10\text{-}40\%$ et $30\text{-}80\%$, respectivement. Cependant, Ganjidoust et al. (1996) ont rapporté que l'élimination des chlorophénols par utilisation du chitosane à 2 mg.L^{-1} (un agent coagulant naturel) permet d'obtenir un taux abatement de 95% de chlorophenol en 1h de traitement. Bien que la coagulation-floculation ne soit pas toujours capable d'éliminer des fractions considérables de composés phénoliques, ce procédé ne favorise pas la transformation des composés phénoliques en sous-produits de dégradation, qui peuvent être plus toxiques que les polluants eux même.

- Adsorption

L'élimination de polluants organiques et inorganiques peut également être réalisée par leur adsorption sur des matériaux synthétiques ou naturels. L'adsorption est un processus de surface et concerne les composés hydrophobes. L'adsorption est efficace pour l'élimination des composés assez hydrophobes, avec un $\log K_{ow}$ supérieur à 2 (Langford et Lester, 2003). Le charbon actif représente certainement l'un des adsorbants les plus utilisés dans le domaine du

traitement des eaux. Il existe deux types de charbon actif : charbon actif en grain (CAG) et charbon actif en poudre (CAP). Le charbon actif présente une grande surface spécifique d'adsorption de nombreux polluants. Plusieurs études rapportent que le charbon actif élimine les composés phénoliques des eaux usées (Hamdaoui et Naffrechoux, 2009; Rakmi et Nurina, 2009; Dhidan, 2012; Zhao et al, 2013). Le tableau 4 présente les performances d'élimination des composés phénoliques par utilisation du charbon actif. Yahiaoui et al (2012) ont étudié l'adsorption des composés phénoliques des margines sur le charbon actif. Un taux d'adsorption de 96% a été obtenu dans les conditions opératoires suivantes : rapport solide/liquide (S/L) 40 mg.mL⁻¹, pH 2, TRH 5 min, vitesse d'agitation 300 tr/min. Selon Dhidan (2012), des taux d'abattement de 97.43% et 86.55% de p-nitrophenol (PNPh) et phénol (Ph), respectivement, ont été obtenus lors du traitement par utilisation du charbon actif à base de noyaux de dattes. L'activation du charbon actif a été faite avec du chlorure ferrique. En plus du charbon actif, il existe des adsorbants à faible coût, appelés biosorbants, obtenus à partir de boues activées, de chitosane, ou d'algues. Les biosorbants pourraient être une alternative au charbon actif. Ces types d'absorbants ont une bonne capacité d'adsorption en raison de leur teneur élevée en matière organique, et leur porosité élevée (Liu et al., 2012). Yasushi et al. (1997) ont rapporté l'adsorption du BPA sur des bactéries lactiques. Les auteurs ont montré qu'en incubant une concentration bien connue de BPA (2 µg.L⁻¹) avec des cellules lyophilisées de lactocoque pendant une heure, la concentration de BPA diminue de 6 à 62%. La diminution de la concentration de BPA serait liée principalement à l'adsorption du BPA sur les bactéries lactiques lyophilisées. Les paramètres physicochimiques tels que le pH, la salinité, la température et la composition chimique de l'eau caractérisent la sélection des adsorbants. Lorsque le pH est inférieur ou supérieur au point isoélectrique de l'adsorbant, cela change la nature des interactions et peut entraver ou améliorer le processus d'adsorption. Par ailleurs, l'adsorption d'un polluant peut être limitée par la présence d'autres molécules organiques présentes, et surtout par de la matière organique naturellement présente dans les eaux usées (Agbekodo et al, 1996).

Tableau 4: Performances du charbon actif dans le traitement des eaux usées contaminées par des composés phénoliques

Type de charbon actif	Conditions opératoires	Abattements	Références
CAP	CAP 1 g.L ⁻¹ , TRH 24 h, OD 4 mg.L ⁻¹ , DCO 1207.2 mg.L ⁻¹ DBO ₅ 327.1 mg.L ⁻¹ PT 420 mg.L ⁻¹	DCO 85.80% DBO ₅ 83.83% N-NH ₃ 36.88% PT 90.3%	Zhao et al, 2013
CAG	CAG 40 g.L ⁻¹ , DCO 1080 mg.L ⁻¹ , DBO ₅ 505 mg.L ⁻¹ , TRH 180 min, pH 2	DCO 95.87% DBO 97.45%	Devi et Dahiya, 2008
Biofilm + CAG	CAG 360 g.L ⁻¹ pH 7.4, TRH 0.75 - 4h PCP 10 mg.L ⁻¹	PCP 90%	Rakmi, et Nurina. 2009
CAG	PNPH 50mg.L ⁻¹ Surface spécifique 780.06 m ² .g ⁻¹ pH 4-5, TRH 90-120 min Ph 50 mg.L ⁻¹	PNPH 97.43% Ph 86.55%	Dhidan, 2012
CAG + Ultrason	Fréquence 1660 kHz Puissance 38.3 W TRH 300 min; CAG 1 g.L ⁻¹ 4CP 100 mg.L ⁻¹	4-CP 99%	Hamdaouiet Naffrechoux, 2009

PNPH : polynitrophénol; Ph : phénol; PT : Phénols totaux; 4-CP : 4-chlorophénol

- Traitement membranaire

On appelle membrane tout matériau qui possède la propriété d'opposer une résistance sélective au transfert des différents constituants d'un fluide, donc permet la séparation de certains des éléments composant ce fluide (Degremont, 1989). Les techniques de séparation sur membrane comprennent la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). La figure 1 illustre le positionnement des opérations de filtration par membrane relativement à la taille des pores et des composés retenus.

La microfiltration

Les membranes poreuses de microfiltration (MF) comportent des macropores, c'est-à-dire des pores dont le diamètre varie entre 0.1 et 10 μm . La microfiltration peut retenir les particules de l'ordre de 0.1 μm , elle n'arrête que les matières en suspension et les gros colloïdes. Les membranes de microfiltration n'altèrent pas la composition ionique de l'eau. Seules les matières en suspension, les colloïdes, les bactéries et kystes de protozoaires sont rejetés ainsi que tous les éléments présents sous forme particulaire dans l'eau (Fer, Aluminium). L'énergie est due à une force mécanique, par exemple celle qui résulte d'une pression hydrostatique comprise entre 0,1 et 2 bars (1 à 200 KPa).

L'ultrafiltration

L'ultrafiltration (UF) s'effectue à l'aide de membranes poreuses qui possèdent des mésopores, c'est-à-dire des pores de diamètre compris entre 1nm et 0.1 μm . L'énergie est due à une force mécanique, par exemple celle qui résulte d'une pression hydrostatique comprise entre 1 et 10 bars (100 à 1 MPa). L'ultrafiltration retient les particules de l'ordre de 0.01 μm . Elle permet la rétention des particules en suspension et de quelques macromolécules (selon le seuil de coupure de la membrane) colloïdales pour la plupart. De même, ces membranes n'altèrent pas la composition ionique de l'eau. Elles retiennent les colloïdes, le fer et le manganèse particulaire. Elles éliminent en outre les algues, les protozoaires (Giardia, Cryptosporidium, les bactéries et les virus) (Glucina et Lainé, 1997). L'ultrafiltration concerne les solutions de composés moléculaires ou ioniques, de masse moléculaire comprise entre 106 et 1000 daltons.

La nanofiltration

La nanofiltration est un procédé de séparation qui couvre un domaine de séparation intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse. Elle consiste en une filtration de l'eau sous pression à travers des membranes dont le diamètre des pores est d'environ 0,001 micron. La nanofiltration enlève la majorité de molécules organiques, presque tous les virus, la majorité de la matière organique naturelle et une variété de sels. Cette technique est souvent utilisée pour l'adoucissement ainsi que pour l'élimination des micropolluants organiques.

L'osmose inverse

La séparation effectuée par les membranes d'osmose inverse (OI) est surtout basée sur des interactions physicochimiques entre le matériau de la membrane et les substances du milieu traité dans les micropores, c'est-à-dire, des pores de diamètre équivalent inférieur à 1.5 nm. L'énergie

est due à une force mécanique, par exemple celle qui résulte d'une pression hydrostatique comprise entre 10 et 100 bars (1MPa à 10 MPa). Ayant un seuil de coupure d'environ 100 daltons (1-4 μm) l'osmose inverse est en général utilisée pour la désalinisation des eaux de mer ou saumâtre. Ce type de membrane permet théoriquement de retenir tous les composés autres que l'eau elle-même. L'osmose inverse concerne les corps ioniques ou moléculaires dont le poids moléculaire est inférieur à 100 daltons.

Les techniques membranaires ont été utilisées pour la séparation et la concentration des polyphénols contenus dans le jus de bergamote. Le processus est basé sur la clarification initiale du jus de bergamote dépectinisé par ultrafiltration (UF). Le jus clarifié est ensuite soumis à différents processus de filtration (UF et NF). Le prétraitement par UF du jus est essentiel pour l'élimination des matières en suspensions et pour la réduction des phénomènes de colmatage dans l'étape de NF. Les résultats obtenus suggèrent que la filtration préliminaire du jus dépectinisé sur une membrane UF (seuil de coupure 100 kDa) suivie de la nanofiltration (seuil de coupure 450 Da) semble être la meilleure procédure pour l'élimination des polyphénols contenus dans le jus de bergamote (Conidi et al, 2011). Bodalo et al. (2008) ont rapporté un taux d'élimination des phénols de 80% lors de la nanofiltration d'une solution à 0.1 kg.m^{-3} de phénol, selon les conditions opératoires suivantes : une membrane de type DSS-HR98PP, pH 8, T 25°C , débit d'alimentation $2.78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et une pression entre 10 et $20 \cdot 10^5 \text{ N.m}^{-3}$.

L'élimination du BPA de l'eau potable par filtration UF a été étudiée par Bing-Zhi et al. (2008). Les résultats ont montré que l'ultrafiltration peut éliminer efficacement le BPA. Avec une membrane UF (2000-10,000 Da) plus de 92% de la concentration initiale de BPA ($100\text{-}600 \mu\text{g.L}^{-1}$) a été éliminé. Cependant, pour des pH proches du pKa du BPA (9.06 - 11.03), l'efficacité d'élimination du BPA diminue considérablement. L'efficacité des procédés membranaires peut varier en fonction du type de membrane, des caractéristiques de la membrane, des conditions de filtration, du colmatage membranaire, etc. (Schäfer et al, 2011). Les mécanismes qui régissent la rétention des polluants sont l'adsorption, l'exclusion (taille) et la répulsion (charge). Les conditions opératoires, telles que le débit de filtration, la température et la concentration initiale du polluant affectent l'efficacité de la filtration. OI, NF et UF sont sensibles aux quantités de matières présentes dans les eaux et aux concentrations des sels dissous (Homem et Santos, 2011). Par ailleurs, la filtration membranaire produit du concentrât dans lequel la pollution est plus concentrée. Aussi, les technologies membranaires ne dégradent pas les polluants. Les polluants

sont transférés dans le concentrât, lequel nécessite un traitement supplémentaire ou une disposition particulière. La filtration membranaire est un procédé très onéreux.

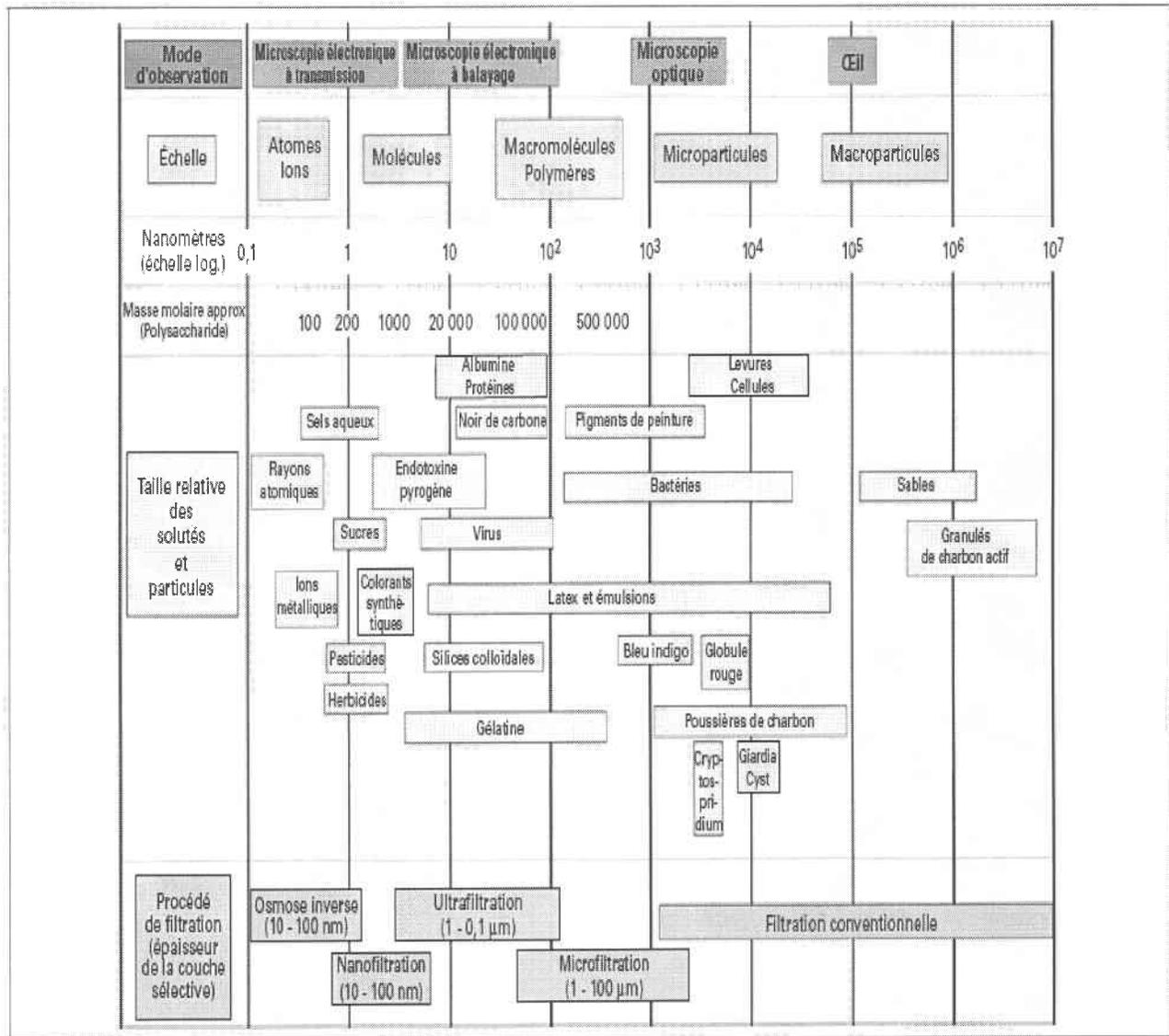


Figure 1: Positionnement des opérations de filtration membranaire relativement à la taille des pores et des composés retenus.

2.3.2 Traitement biologique des eaux usées

Le traitement des effluents urbains et industriels fait majoritairement appel au procédé biologique qu'il soit sous conditions aérobies et/ou anoxies, ou même anaérobies. Les procédés diffèrent selon le type de culture, qui peut être libre ou fixée sur un support. Dans le premier cas, les microorganismes sont maintenus en suspension dans le liquide à traiter (boues activées) et dans le second, les cultures bactériennes (appelées « biofilm ») sont fixées sur un support (Gagnaire et al, 2008).

- Traitement aérobie à biomasse en suspension

Le traitement aérobie à biomasse en suspension, appelé également boue activée (BA), constitue l'un des traitements les plus utilisés pour traiter, à grande échelle des eaux usées chargées de composés biodégradables, telles que les eaux usées municipales (urbaines). L'unité de BA se compose généralement d'un bassin d'aération où s'effectuent les processus de transfert et de métabolisation des polluants biodégradables et d'un clarificateur où s'effectue la séparation des solides et de l'eau épurée. Plusieurs études ont rapporté des performances très intéressantes d'élimination des composés phénoliques dans les systèmes à boue activée (tableau 5). Lim et al. (2013) ont investigué l'élimination du phénol, de l'o-crésol, du m-crésol et du 4-chlorophénol dans un système de boues activées acclimaté au phénol. Une élimination quasi totale a été observée pour le phénol, o-crésol, m-crésol et 4-chlorophénol présents initialement à des concentrations entre 50 et 600 mg.L⁻¹. Sur la base des résultats de DCO, Matsui et al. (1988) ont rapporté une efficacité d'élimination de 72% de BPA dans des eaux usées industrielles. Furun et al. (1990) ont également rapporté un bon taux d'abattement du BPA dans une BA inoculée par des microorganismes issus d'une station d'épuration des eaux usées d'une usine pétrochimique. La dégradation du BPA a atteint 99.7% après deux semaines d'incubation. La dégradation du pentachlorophénol (PCP) dans des boues granulaires micro-aérobique a également été rapportée par Xiuwen et Shanhong (2011). Selon les auteurs, après 20 jours de fonctionnement, sous aération continue, les taux d'abattement de PCP (initialement à 15 mg.L⁻¹) et de DCO ont atteint plus de 85% et 80% respectivement. Kim et al. (2007) ont observé une dégradation du BPA et du nonylphénol (NP) dans des boues activées nitrifiées. Après 10 jours d'acclimatation, les concentrations de BPA et NP sont passées de 10 mg.L⁻¹ à inférieure à 3 mg.L⁻¹ pour le BPA, et inférieure à 2 mg.L⁻¹ pour le NP, au bout de 12h (Kim et al, 2007). Il a été démontré que la

température est un paramètre qui affecte l'efficacité des systèmes biologiques. Tanghe et al. (1998) ont rapporté que la diminution de la température de 28°C à 15°C puis 10°C, a entraîné une baisse de l'efficacité d'abattement de NP. En effet, le taux d'abattement de NP est passé du quasi total, à 86%, puis 13%, respectivement.

Tableau 5 : Performances du système de boue activée dans le traitement des eaux usées contaminées par des composés phénoliques

Type de traitement biologique	Conditions opératoires	Abattement	Références
BA classique	[DCO] 450 mg.L ⁻¹ , [DBO ₅] 200 mg.L ⁻¹ , MES 180 mg.L ⁻¹ , MVES 2056 mg.L ⁻¹ , pH 7.3, TRS 40 j	DCO 92.3% DBO ₅ 91.7% N-NH ₄ 97.5%	Kutty et al, 2011
BA acclimatée	MES 5000 mg.L ⁻¹ , OD 6.0 ± 0.5 mg.L ⁻¹ , MVES 800 ± 50 mg.L ⁻¹ , TRH 200min, TRS 40 j, pH 7.5 ± 0.5, Ph 200 mg.L ⁻¹ , o-crésol 100 mg.L ⁻¹ , m-crésol 100 mg.L ⁻¹ , 4- chlorophénol 100 mg.L ⁻¹	Ph 100% o-crésol 100% m-crésol 100% 4-chlorophénol 100%	Lim et al, 2013
BA classique	MVES 12 mg.L ⁻¹ , Ph 35-2800 mg.L ⁻¹ , T 20°C, N-NH ₄ 350 mg.L ⁻¹ , TRH 2.5 j, pH 7.2- 8.1, OD 3.9-8.2 mg.L ⁻¹	Phénol < 99,9% N-NH ₄ 99.8%	Amor et al. 2005

- Traitement aérobie à biomasse fixée

Les lits de percolation et les bio-disques sont les premiers systèmes de traitement à biomasse fixée employés pour le traitement des eaux usées (Antonie, 1974; Hinton et Stensel, 1994; Parker et Bradtby, 2001; Pederson, 1982). Les biofiltres sont les variantes les plus récentes. Ces derniers offrent les avantages i) d'assurer de forte charge de biomasse par unité de volume de réacteur, ii) de temps de rétention moyen des boues plus élevé comparé aux systèmes à boue activée conventionnelle, iii) d'offrir une facilité opérationnelle relative à la séparation solide/liquide, iv) d'assurer une robustesse aux fluctuations de charges, v) de fournir des taux de biodégradation plus élevés (zones de biofilm aérobie, anoxique et anaérobie) (Bisop et al., 1995). Une étude

effectuée sur des lits de percolation (charge hydraulique $0.8-2.4 \text{ L m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, charge organique $0.08-0.4 \text{ kg DBO}_5 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$, profondeur 1-2 m) indique un abattement de 80 à 90% de la DBO_5 dans une eau usée de type municipal (Blais, 2010). Pour des temps de rétention hydraulique allant de 12 à 24h et des concentrations de phénol entre 19 à $54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, l'efficacité d'élimination du phénol est d'environ 94 à 96.5% (Lin et Hsien, 2009). La combinaison de biofiltre-charbon actif en grain (BCAC) a permis d'obtenir une bonne meilleure élimination du PCP (90%) en comparaison à l'adsorption sur CAG seul (60%) (Rakmi et Nurina, 2009). L'effet de l'ajout des nutriments dans un SBBR (Sequencing Batch Biofilm Reactor) lors du traitement d'une eau usée hypersaline (15%) a été étudié. La concentration de phénol dans la solution d'alimentation était $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($T 25 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{OD} < 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Les résultats obtenus ont montré que le phosphate est le nutriment crucial, nécessaire aux microorganismes utilisés dans cet environnement hypersalin. En effet l'ajout du phosphate a permis de réduire le temps nécessaire pour atteindre 99% de taux d'abattement de phénol, soit une réduction de 40h à 16h (Li et al., 2006).

- Traitement anaérobie

Le traitement anaérobie est très intéressant pour des effluents organiques à forte concentration de DBO ($> 500 \text{ mg L}^{-1}$) générés par exemple par des industries agroalimentaires. Il offre de nombreux avantages (comparativement au traitement aérobie): faible production des boues qui sont stabilisées, production d'un gaz combustible comme sous-produit tel que le méthane (Blais, 2006). Les réactions anaérobies sont généralement plus lentes que les réactions aérobies. Fang et al. (2005) ont évalué les performances d'un réacteur à lit de boue anaérobie à flux ascendant pour le traitement des eaux usées contenant $630 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de phénol. Un taux d'abattement de 99% de phénol a été obtenu pour un temps de rétention hydraulique de 40h et une température de 55°C . Une étude menée par Zhou et Fang (1997) a montré que des abattements allant jusqu'à 98% pour le phénol et 20% pour le m-crésol sont obtenus dans un réacteur à lit de boue anaérobie à flux ascendant, lors du traitement des eaux usées contenant jusqu'à $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de phénol et $320 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de m-crésol. Bhattacharya et al. (1995) ont rapporté qu'avec une acclimatation appropriée, une colonne anaérobie alimentée en acétate pourrait dégrader 93% de pentachlorophénol (concentration initiale de $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), tandis qu'avec un processus aérobie (boues activées classiques) 74% d'élimination du pentachlorophénol est observée (concentration

initiale 7.5 mg.L^{-1}). En général, l'élimination des polluants dans les procédés biologiques est attribuée à la biodégradation, l'adsorption sur les boues et la volatilisation. Le temps de rétention des solides (TRS) est un paramètre qui peut influencer l'efficacité d'élimination des polluants, notamment les polluants réfractaires. Un TRS élevé peut améliorer la biodégradation, car il permet d'une part d'augmenter le temps de contact entre les microorganismes et le polluant, et d'autre part, un TRS élevé permet le développement de microorganismes spécifiques (avec des taux de croissance lents) capable de dégrader plusieurs polluants réfractaires. Cependant, un TRS élevé peut également induire des problèmes de gonflement des boues (bulking). Un compromis doit être trouvé. La biodisponibilité des polluants est également un facteur important qui influence leur biodégradation dans les processus biologiques. La biodisponibilité est étroitement liée à la taille des polluants et des matières en suspension et colloïdes sur lesquels peuvent s'adsorber les polluants. Si les polluants sont adsorbés sur de particules de grande taille (supérieure à $41 \mu\text{m}$), leur bioaccessibilité est considérablement diminuée, et cela entrave la biodégradation (Martinen et al, 2003; Pignatello et Xing, 1995). Par contre, lorsque l'adsorption des polluants se fait sur particules de petite taille (taille $<0,1 \mu\text{m}$), alors ils peuvent être facilement disponibles pour les microorganismes. Les polluants adsorbés sur la boue, lorsqu'ils ne sont pas biodégradés posent des problèmes de traitement supplémentaires de boues avant la disposition.

2.3.3 Procédés d'oxydation avancés (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des techniques de traitement physicochimique utilisant des réactions spécifiques en vue de générer des radicaux libres pour la dégradation de polluants organiques. Les radicaux libres (OH°) sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec un grand nombre de composés organiques réfractaires. En particulier, ces espèces radicalaires réagissent avec les doubles liaisons $-\text{C}=\text{C}-$ et attaquent les noyaux aromatiques ou cycliques, composants majeurs des composés réfractaires tels que le BPA. Au nombre des procédés d'oxydation avancée se trouvent l'emploi combiné $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, l'électrooxydation, l'électrocoagulation, la sonochimie, la photocatalyse, etc. Le tableau 6 présente les quelques performances de POAs pour le traitement des eaux usées contaminées par des composés phénoliques. Goel et al. (2003) ont étudié l'efficacité du réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) pour la dégradation du naphthalène présent dans des eaux brutes destinées à la

consommation humaine. Les essais effectués à différents pH (pH 4.0 et pH 7.0) en imposant différentes concentrations de réactifs, ont indiqué que pour des concentrations relativement élevées de H_2O_2 (10 à 12 mg.L^{-1}), le peroxyde d'hydrogène en présence de fer ferreux (30 mg.L^{-1} de Fe^{2+}) permet d'obtenir des taux d'élimination de naphthalène de 99% et 96% pour des pH de 4.0 et 7.0, respectivement. Pour des concentrations relativement faibles de H_2O_2 (2 à 3 $\text{mg H}_2\text{O}_2.\text{L}^{-1}$), des rendements de dégradation de 84 et 68% ont été obtenus, à pH 4 et 7, respectivement. Ashtoukhy et al. (2012) ont étudié les performances de l'électrocoagulation (cathode et anode en aluminium) pour le traitement d'un effluent de raffinerie de pétrole. Les auteurs ont rapporté les conditions optimales suivantes pour le traitement des composés phénoliques : densité de courant de 8.59 mA.cm^{-2} , pH 7, concentration de NaCl 1 g.L^{-1} , température $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Un abattement total de phénol (100%) a été obtenu au bout de 2 heures pour une concentration initiale de 3 mg.L^{-1} de phénol. L'électrocoagulation a été également utilisée pour le traitement des eaux usées d'industrie de production d'huile d'olive. Une réduction rapide et efficace des polluants présents dans les eaux usées a été obtenue après 25 min de traitement ($\sim 76\%$ de la DCO, $\sim 91\%$ de polyphénols et $\sim 95\%$ de couleur) (densité de courant 75 mA.cm^{-2} , pH 4 - 6, temps de traitement 25 min) (Adhoum et Monser, 2004). Le traitement par ozonation d'une eau contaminée par le BPA a été étudié par Irmak et al. (2005) à l'échelle du laboratoire. Les auteurs ont rapporté une élimination complète du BPA après 80min d'ozonation avec une concentration d'ozone de 71.7 mg.L^{-1} et une concentration initiale de BPA de 91 mg.L^{-1} . L'élimination du BPA des eaux usées par la technique d'ozonation a été également rapportée par Baig et al. (2008). Un taux d'abattement de BPA supérieur à 99.5% a été obtenu pour un temps de traitement inférieur à 20 min. La concentration initiale de BPA et la concentration d'ozone étaient de 0.18 mg.L^{-1} et 25 mg.L^{-1} , respectivement. La combinaison de la sonolyse, Fe^{2+} et TiO_2 a permis d'obtenir une totale élimination du BPA. Les expériences ont été effectuées en conditions de saturation en oxygène. Les conditions optimales du traitement ont été: pH 3, température $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, Fe^{2+} 0.56 mg.L^{-1} , TiO_2 $10\text{-}50 \text{ mg.L}^{-1}$, ultrason $300 \text{ KHz}/80 \text{ W}$, temps de traitement 60-75 min. La contribution individuelle de chaque POA a pu être classée dans l'ordre suivant : ultrason > TiO_2 > photo-Fenton (Torres-Palma et al, 2010).

L'efficacité des POAs est limitée par la capacité de piégeage des radicaux de la matrice d'eau traitée. En outre, la plus grande consommation de produits chimiques et les coûts relativement élevés du traitement, ainsi que les sous-produits de dégradation peuvent constituer des obstacles

majeurs à l'application des POAs (Chen et al, 2007, Venkata Mohan et al, 2007). Il a été démontré que certains sous produits de dégradation sont plus toxiques que les polluants parents. Les PAOs, lorsqu'ils sont utilisés en prétraitement avant les procédés biologiques, peuvent augmenter la biodisponibilité des polluants réfractaires (Barnabé et al, 2009; Chang et al, 2007; Gavala et al, 2003). Ils peuvent également être utilisés comme traitement tertiaire (après les systèmes biologiques). L'effluent à traiter ne doit pas contenir des concentrations élevées de molécules organiques compétitives, étant donné que les oxydants produits ne sont pas sélectifs.

Tableau 6: Performances des procédés d'oxydation avancées pour le traitement des eaux usées

Procédés	Conditions opératoires	Abattement	Références
Électrocoagulation	Phénol 3mg.L ⁻¹ , Intensité 8.59 mA.cm ⁻² pH 7, NaCl 1 g.L ⁻¹ , T 25°C, TRH 2h	Ph 100%.	Ashtoukhy et al, 2012
Électrocoagulation	Polyphénol 2.42 g.L ⁻¹ , DCO 57.8 g.L ⁻¹ , pH 4.96, ST 45.3g.L ⁻¹ , I 75 mA.cm ⁻² , pH 4, T 6 °C, TRH 25min	DCO 76% Polyphénols 91% Couleur 95%	Adhoum et Monser, 2004
Ozonation	BPA 0.18 mg.L ⁻¹ , O ₃ 25 mg.L ⁻¹ TRH < 20 min	BPA >99.5%	Baig et al, 2008
Sonolyse + Fe ²⁺ + TiO ₂ + lumière	BPA 118 μmol.L ⁻¹ , pH 3. T 22 ± 2°C, Fe ²⁺ 0.56 mg.L ⁻¹ , TiO ₂ 10-50 mg.L ⁻¹ , Ultrason 300KHz/80W, TRH 60-75 min	BPA 100%	Torres-Palma et al, 2010
Électrooxydation	Ph 1000 mg.L ⁻¹ , Électrodes : PbO ₂ /Bi PbO ₂ , T 40 ± 2°C, pH 12, I 100 mA.cm ⁻² Débit 150 ± 10 L.h ⁻¹ , NaCl 0.5M	Ph 100%	Iniesta et al, 2000
Électrooxydation	Phénol 0.02M, Anode Zr, Cathode BDD, I 47 mA.cm ⁻² , TRH 5h, Débit 200 L.h ⁻¹	Composés aromatiques 99%	Weiss et al, 2007

2.4 Bioréacteur à membrane

2.4.1 Présentation du bioréacteur à membrane

La technologie du bioréacteur à membrane (BRM) est une technologie qui résulte de la combinaison d'un procédé de boues activées et d'une filtration sur membrane. Le concept de l'utilisation conjointe des membranes et des boues activées est apparu à la fin des années soixante. La technique a considérablement évolué avec la nature des membranes utilisées et son application a considérablement augmenté au cours des dix dernières années (Gagnaire et al, 2008). Le BRM est plus robuste aux variations de charge et assure une qualité constante de l'effluent à la sortie de la filière de traitement. Le BRM est une installation d'épuration réalisant en continu deux fonctions : une fonction d'épuration biologique et une fonction de clarification. Ainsi, l'élimination des polluants dissous et particulaires permet d'obtenir une eau traitée d'excellente qualité pouvant être réutilisée pour un certain nombre d'applications (arrosage des espaces verts, lavage des rues, fontaines, arrosage des golfs, etc.). Actuellement, on trouve sur le marché deux types de configurations de BRM : le BRM à boucle externe (Figure 2) et le BRM immergé (Figure 3).

Le BRM à boucle externe est la première génération de BRM, ce type de BRM est constitué de membranes tubulaires mises en place dans des boucles externes (Lesjean et Huisjes, 2008). La biomasse circule à grande vitesse dans ces boucles de façon à limiter le colmatage des membranes et à réduire les fréquences de lavages chimiques. La biomasse retenue par filtration membranaire est recyclée afin de maintenir une concentration beaucoup plus élevée dans le bioréacteur. Le BRM à boucle externe est généralement utilisé pour le traitement des eaux usées caractérisées par des températures relativement élevées (ex. 40°C), des charges organiques élevées (ex. 10 500 mg DCO.L⁻¹) ou des pH élevés (Yang et al, 2006). Cependant, leurs inconvénients sont essentiellement liés aux taux de cisaillement importants subis par la biomasse (Wisniewski et al, 2002) ainsi que la consommation énergétique relativement élevée (de l'ordre de 10 à 50 kWh.m⁻³) (Gander et al, 2000 ; Le-Clech et al, 2006).

Le BRM à boucle externe engendre des coûts de fonctionnement importants. Cependant ces coûts peuvent être justifiés dans des conditions spécifiques, telles que le traitement des eaux usées caractérisées par des charges très élevées et la mise en place de systèmes intensifs. La

demande énergétique élevée fait en sorte qu'on n'observe aucune croissance significative du marché de BRMs à boucle externe, comparativement à celui des BRMs immergés (Lesjan et Huisjes, 2008).

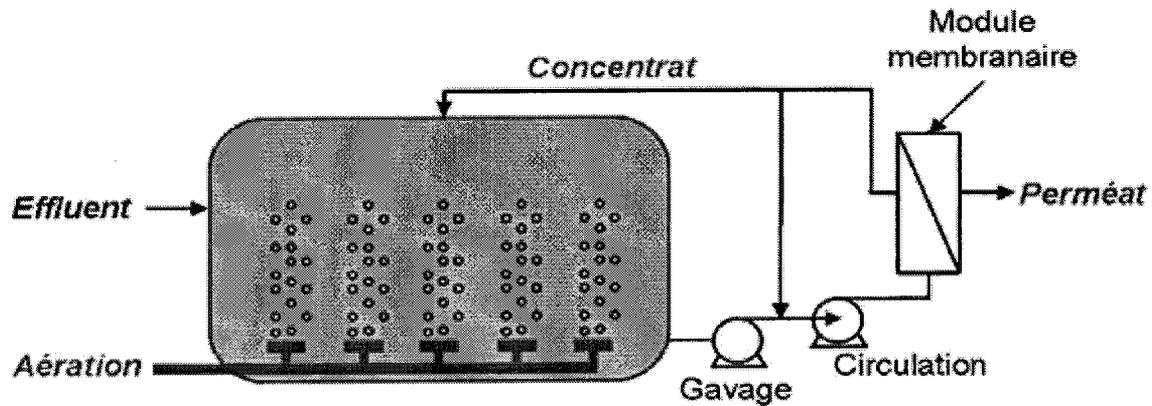


Figure 2 : bioréacteur à membrane externe (Gagnaire et al, 2008)

Le BRM immergé est une configuration plus récente du BRM, visant à réduire les coûts d'exploitation. Le principe de cette configuration consiste à immerger les membranes dans le bioréacteur (boue activée). Les modules utilisés sont généralement des fibres creuses ou des membranes planes. La filtration (pseudo-frontale) est accomplie par l'application d'une pression négative du côté du perméat et par injection d'air directement sous le module membranaire et à l'intérieur du module membranaire afin de maintenir les particules en suspension et nettoyer la surface externe de la membrane.

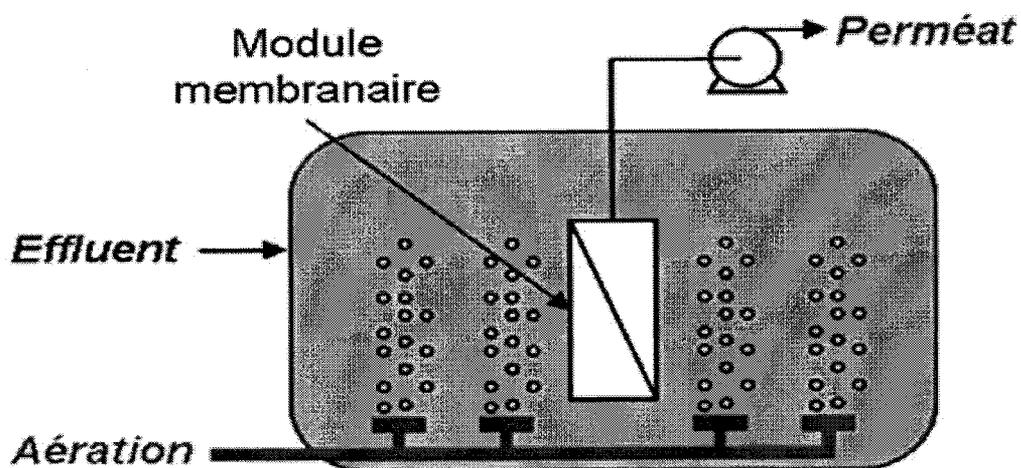


Figure 3: bioréacteur à membrane à boucle immergé (Gagnaire et al, 2008)

Les eaux usées domestiques et municipales sont traitées par BRM immergé (Yang et al, 2006). Vu leurs faibles flux d'opération ($15 \text{ à } 50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ comparativement à $50 \text{ à } 120 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour le BRM à boucle externe), l'utilisation simultanée de plusieurs membranes est nécessaire pour avoir une surface membranaire élevée (Gander et al, 2000; Marrot et al, 2004). Ce qui nécessite des coûts d'installation plus élevés. Les membranes immergées nécessitent certes un capital d'installation élevé, mais elles apportent une réduction significative des coûts d'exploitation. Pour un bon transfert d'oxygène, le bioréacteur à membrane nécessite de fines bulles d'oxygène, alors que la membrane nécessite de plus grosses bulles pour garder une bonne perméabilité et pour réduire les phénomènes de colmatage. Dans le but d'améliorer les conditions d'opération, une troisième configuration est également utilisée: le BRM immergé en externe (Figure 4). Dans cette configuration, la membrane est immergée dans un bassin externe au bioréacteur. Ceci présente l'avantage de maximiser la contrainte de cisaillement dans le voisinage de la membrane par la circulation de la boue d'une part et par l'aération des membranes d'autre part. Par conséquent, les phénomènes de colmatage sont réduits. Cette configuration permet de découpler l'aération dédiée au cisaillement et celle dédiée au traitement biologique et facilite également les phases de nettoyage chimiques (Gagnaire, 2008).

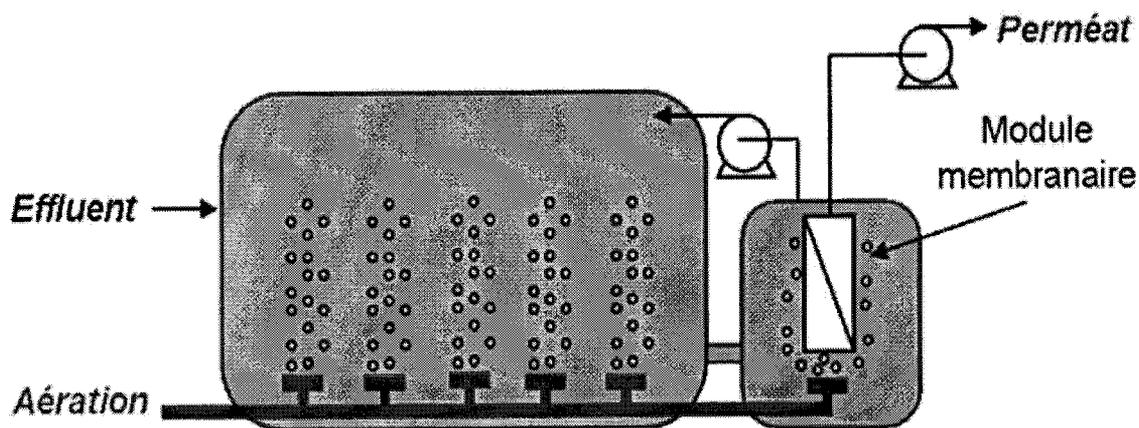


Figure 4: bioréacteur à membrane immergée externe (Gagnaire et al, 2008)

2.4.2 Avantages et limites du bioréacteur à membrane

Aujourd'hui, les utilisateurs de l'eau sont d'accord sur le fait que l'application des technologies membranaires a prouvé son utilité dans le domaine du traitement des eaux usées (Gagnaire, 2008). En effet, les modules membranaires apportent de nombreux avantages par rapport à un procédé de traitement conventionnel par boues activées. Ces avantages peuvent être répartis en 3 catégories majeures: l'installation, l'exploitation et le procédé (Tableau 7). Concernant l'installation, les BRMs ne nécessitent pas de bassin de décantation (contrairement à une boue activée classique). Ils sont donc plus compacts (la surface au sol pouvant être divisée par un facteur 5) et sont susceptibles d'être implantés dans des espaces réduits. De plus, les BRMs ont l'avantage d'être modulaires. Il est aisé d'augmenter ou de réduire la surface membranaire mise en jeu (notamment dans le cas des bioréacteurs à membranes externes). Ces caractéristiques font que ce procédé est facilement implantable dans des installations existantes, possédant déjà des réacteurs biologiques comme, par exemple, lors de la réhabilitation d'anciennes stations de traitement où les décanteurs peuvent alors être reconvertis en bassins tampons (Gagnaire, 2008).

Tableau 7 : Avantages du BRM

Catégories	Caractéristiques	Avantages
Installation	Compacité	Modularité
		Adaptabilité pour l'amélioration d'installations existantes
Exploitation	Fiabilité	Excellente qualité de l'eau traitée
Procédé	Qualité de l'eau Biomasse	Meilleure élimination de DCO, DBO ₅ , Azote et Phosphore
		Clarification et désinfection quasi totale (dont bactéries, virus)
		Possibilité de réutilisation de l'eau traitée
		Rétention totale de la biomasse
		Âge de boues élevées et découplé du temps de séjour hydraulique
		Capacité à traiter des composés récalcitrants (phénols)
		Faible production de boues excédentaires
Forte concentration de biomasse dans le réacteur (usuellement 8 à 15 g.L ⁻¹)		

La polarisation de concentration ainsi que le colmatage sont considérés comme des limites majeures qui tendent à diminuer les performances des membranes. Le phénomène de polarisation de concentration est la conséquence de l'accumulation de composés au voisinage de la membrane. Une diminution de la pression transmembranaire ou arrêt de la filtration permet d'éliminer instantanément la couche de polarisation de concentration: le phénomène est donc réversible. Le colmatage quant à lui peut se manifester sous trois formes. Il peut s'agir de l'adsorption des composés sur le matériau membranaire avec lequel se créent de fortes interactions. Un colmatage en profondeur peut également avoir lieu, cela se produit lorsque les composés à filtrer sont de taille inférieure à celle des pores de la membrane (exemple des macromolécules présentes dans les BRMs). La troisième forme de colmatage est le dépôt de particules à la surface de la membrane, ce qui peut générer un gâteau plus ou moins compact (Le-Clech et al., 2006). Le colmatage des BRMs est généralement une combinaison de ces trois formes. Le colmatage par adsorption nécessite un lavage chimique afin de régénérer les performances de filtration de la membrane. Le blocage des pores et le dépôt de particules peuvent, quant à eux, être éliminés par le rétrolavage lorsque la technologie des membranes le permet (le cas de membranes à fibres creuses). Pour les autres technologies membranaires, le lavage chimique s'impose. Le lavage chimique consiste à utiliser une solution acide (par exemple l'acide citrique) pour éliminer le colmatage dû à la matière inorganique et un oxydant (par exemple une solution de NaOCl) pour oxyder la matière organique.

2.4.3 Performances du bioréacteur à membrane pour le traitement des eaux usées

Le traitement des eaux usées par le BRM présente de nombreux avantages en ce qui concerne l'élimination des polluants biodégradables ainsi que les micropolluants considérés comme étant difficilement dégradables dans les systèmes conventionnels de traitement des eaux usées. Plusieurs études ont rapporté des taux d'abattement très élevés de la pollution organique et inorganique dépendamment du type d'eaux traitées, du type de composés organiques, du type de membranes utilisées et des conditions de traitement imposées (Tableau 8). Cicek et al. (1998) ont rapporté qu'un BRM a été utilisé pour traiter un effluent contenant de la caséine synthétique (membrane céramique avec un seuil de coupure de 300 kDa, TRH 6h, TRS 30 j, PTM 50 kPa et MES 8-15 g.L⁻¹). L'élimination de la DCO a été quasi-totale (99% d'abattement). Seyhi et al. (2012) ont évalué les performances d'un BRM (TRH de 5.5h et concentration de boue de 14 g

MVES.L⁻¹) pour le traitement d'une solution synthétique contaminé par le BPA, les taux d'abattement de la DCO et de N-NH₄ ont été très élevés (99%), par contre le taux d'abattement du phosphore (P-PO₄) a été de l'ordre de 60%. L'absence d'une phase anaérobie dans le BRM n'a pas favorisé l'activité des bactéries PAO (Phosphate accumulating organisms) responsables de l'élimination biologique du phosphore.

Tableau 8 : Performances du BRM dans l'élimination des polluants organiques et inorganiques

Effluents	Conditions opératoires	Enlèvement (%)	Références
Lisier de porc	Membrane à fibres creuses, TRH 8 h; TRS 60 j, MES 2.83-4.07 g.L ⁻¹ , pH 7.3-7.6	DCO 69-83%, N-NH ₄ 99.9% avec contrôle du pH par Na ₂ CO ₃	Yang et al, 2008
EUS	Membrane inorganique; A 0.023 m ² , v _T 5m.s ⁻¹ , PTM 85-110 kPa, TRH 5 h, TRS 7 j, MES 10 g.L ⁻¹	DCO ≥94%, N-NH ₄ 93.3%, P-PO ₄ 89-90%	Barrios-Martinez et al, 2006
EUM	Membrane UF inorganique, dp 0.14 μm; PTM 100 kPa; v _T 3 m.s ⁻¹	PT 45%	Vera et al, 1997
EUS	Membrane céramique; A 0.08 m ² , SC 300 kDa, v _T 3m.s ⁻¹ , PTM 50 kPa, TRH 6 h, TRS 30j, MES 8-15g.L ⁻¹ , pH 7.4-7.6	DCO 99%, COD 99.5%, NTK ≥ 99.5%, N-NH ₄ ≥ 99%, PT 96.6%	Cicek et al, 1998
EUM	Membrane à fibres creuses polymérique, SC 200kDa, TRH 6h, TRS 25j, MVES 11g.L ⁻¹ , MES 11 g.L ⁻¹ , rapport F/M 0.08 kg DCO.kg ⁻¹ MES.j ⁻¹	DCO 97%, NTK 80%, N-NH ₄ 95%	Pellegrin et al, 2002
EUM	Zenon ZeeWeed 500d, Membrane à fibres creuses immergée, dp 0.04μm; TRS (printemps) 20.7j; TRS (été) 14.1 j; MES 10.7 ± 1.2 g.L ⁻¹	DCO ≥94%, PT 67%	Battistoni et al, 2006

PT : phénols totaux, A : surface membranaire, V_T : vitesse tangentielle, SC : seuil de coupure, PTM : pression transmembranaire

Le BRM peut offrir la possibilité d'oxyder efficacement les polluants réfractaires. De nombreuses études ont investigué le traitement des eaux usées contaminées par des composés phénoliques dans le BRM. La filtration membranaire offre la possibilité d'augmenter le TRS et la concentration de biomasse dans le BRM (Llop et al., 2009). Un TRS élevé favorise le déploiement et la croissance d'une population microbienne diversifiée et de microorganismes spécifiques capables de dégrader les micropolluants réfractaires. Par ailleurs, l'aération intensive à travers le module membranaire réduit la taille des floes de boue. Il a été démontré que la biodisponibilité des polluants hydrophobes est étroitement liée à la taille des matières en suspension et colloïdes (Marttinen et al, 2003b; Pignatello et Xing, 1995). Les performances du BRM pour le traitement des eaux usées contaminées par des composés phénoliques sont illustrées dans le tableau 9. Ahn et al. (2008) ont étudié la dégradation de phénol dans un BRM (MVES 2 g.L⁻¹, OD 1.5mg.L⁻¹, T 25°C, TRH 8h). La dégradation totale de phénol (100 mg.L⁻¹) a été observée 8 jours après le démarrage du BRM. Quand le BRM a été alimenté par des concentrations plus élevées de phénol (~ 1000 mg.L⁻¹), un faible taux d'abattement a été observé pendant les 3 premiers jours, puis le phénol a commencé à être complètement dégradé. Visvanathandes (2006) a étudié l'élimination de deux composés phénoliques dans deux combinaisons de BRM : boue activée combinée à un BRM (BA-BRM) et CAG combiné à un BRM (CAG-BRM). Les conditions de fonctionnement des deux systèmes étaient les suivants : TRH 8h, TRS 20 j, T 20 ± 1°C, pH 7 ± 0.2 et CAG 5g.L⁻¹. Initialement, les systèmes ont été alimentés avec du phénol à 500 mg.L⁻¹ et 2, 4-Dichlorophenol (2,4-DCP) à 50 mg.L⁻¹ puis 100 mg.L⁻¹. Les résultats ont montré qu'environ 95% de 2,4-DCP et 99% de phénol sont éliminés dans les deux combinaisons de BRM. Wintgens et al. (2002) ont rapporté que les performances du BRM pour le traitement des eaux usées contaminées par des nonylphénols sont de 87%. Aussi, une étude réalisée à l'échelle pilote par Hu et al. (2007) a indiqué que le BRM élimine 80 à 90% d'estrone (E1), 72% de 17 α- œstradiol (E2), et 70 à 94% de BPA. Le taux d'abattement du BPA dans le BRM oscille généralement entre 93% et 97% dépendamment des conditions opératoires (Clara et al, 2005a, Clara et al, 2005b; Lyko et al, 2005; Chen et al, 2008; Lee et al, 2008). Seyhi et al. (2012) ont rapporté un taux d'abattement de BPA atteignant 99% lors du traitement par BRM immergé d'un effluent synthétique contaminé à 1 mg.L⁻¹ de BPA. Lee et al. (2008) ont indiqué que pendant que les nonylphénols, l'œstradiol et le 17 β-éthinyloestradiol sont

éliminés à 55%, 64%, $\geq 71\%$, respectivement, le BPA et le génistéine le sont à 93% et plus dans le BRM.

Tableau 9: Performances du BRM pour l'élimination des composés phénoliques

Effluents	Conditions opératoires	Enlèvement (%)	Références
EUS	Membrane inorganique A 0.023 m ² ; v _T 5 ms ⁻¹ ; PTM 85-110 kPa; TRH 5 h; TRS 7 jr; MES 10 g.L ⁻¹ ;	DCO 98.6%, Ph 100%	Barrios-Martinez et al, 2006
EUS	Membrane à fibres creuses en polyéthylène A 0.2 m ² , PTM 85-110 kPa, TRH 8-11 h, TRS 350 j DCO 400 mg.L ⁻¹ N-NH ₄ 35 mg.L ⁻¹ MES 5.2 g.L ⁻¹ ;	BPA $\geq 93.7\%$	Chen et al, 2008
Lixiviat de décharge	Membrane UF, SC 100 kDa, A3 8 cm ² , PTM 1 bar T 20°C	Nonylphénol 87% BPA 70-94%	Wintgens et al, 2002
EUM	Membrane à fibres creuses en polyéthylène (Kolon Co., Ltd., Korea). A 30 m ² , TRH 7.5h. TRS 20j, MES 5.6 g.L ⁻¹ .	Nonylphénol 60% BPA 93%	Lee et al, 2008
EUS	Membrane à fibres creuses polyfluorure de vinylidène (ZW-1, Zenon Environmental inc., France); A 0.047 m ² , dp 0.04 TRH 5.5h. TRS 140j, MES 14 g.L; MVES 10 g.L-1; BPA 1mgL ⁻¹ ; DCO 1000 mg.L ⁻¹	BPA $\geq 99\%$	Seyhi et al, 2012

EUS : eau usée synthétique, EUM : eau usée municipale, PT : phénols totaux, A : surface membranaire, V_T : vitesse tangentielle, SC : seuil de coupure, PTM : pression transmembranaire

2.5. CONCLUSION

Il existe plusieurs technologies de traitement des eaux. Les technologies de traitement physicochimiques, notamment la coagulation-floculation et l'adsorption, sont largement utilisées. Cependant, ces procédés ne permettent pas une dégradation des polluants. En général, il s'agit d'un transfert de la pollution d'une phase à une autre. En ce qui concerne les POAs, des bonnes efficacités d'élimination des polluants émergents sont enregistrées. Cependant, l'efficacité des POAs est limitée par la capacité de piégeage des radicaux de la matrice d'eau traitée. La présence de molécules organiques compétitives en concentrations élevées réduit les performances. Les POOs, peuvent être utilisés en prétraitement ou également être utilisés comme traitement tertiaire (après les systèmes biologiques). Cependant, la consommation de produits chimiques et/ou les coûts relativement élevés, ainsi que les sous-produits de dégradation peuvent constituer un obstacle majeur à l'application des POAs. Les technologies de traitement biologique classique, telles que la boue activée, éliminent très efficacement la DCO, la DBO₅ et l'azote et même les composés phénoliques. Cependant, les polluants réfractaires ne sont pas complètement dégradés dans ces procédés biologiques classiques. En effet, une importante portion de ces polluants réfractaires est adsorbée dans la boue. Ce qui engendre un problème supplémentaire de disposition des boues. Le BRM peut être une alternative. Le traitement des eaux usées par le BRM présente de nombreux avantages en ce qui concerne l'élimination des polluants biodégradables ainsi que les micropolluants considérés comme étant difficilement dégradables dans les systèmes conventionnels.

3 HYPOTHÈSES, OBJECTIFS, ORIGINALITÉ DE L'ÉTUDE ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

3.1 Hypothèses

Hypothèse 1 : Il a été démontré que le BRM est efficace pour le traitement des eaux usées contaminées par le BPA à des concentrations d'environ 1mg.L^{-1} . Cependant à très faibles concentrations de BPA (ng.L^{-1} - $\mu\text{g.L}^{-1}$), les mécanismes enzymatiques de dégradation du BPA pourraient être différents et donc affecter l'efficacité et les cinétiques de dégradation du BPA.

Hypothèse 2 : Les concentrations élevées de la biomasse dans le BRM pourraient favoriser l'intensification de l'activité bactérienne qui pourrait mener à une élimination très poussée de la DCO, du $\text{NH}_4\text{-N}$ et de BPA dans le BRM.

Hypothèse 3 : La toxicité du BPA sur la biomasse épuratrice pourrait s'accroître avec l'augmentation des concentrations de BPA. Par conséquent, les performances du BRM pour le traitement des eaux usées contaminées par des fortes concentrations de BPA (mg.L^{-1}) pourraient être différentes des performances observées à faibles concentrations de BPA. Par ailleurs, il existerait une concentration maximale (ou charge maximale) à partir de laquelle des effets visibles de la toxicité de BPA sur la biomasse sont observés.

3.2 Objectifs

Dans cette étude, un bioréacteur à membrane de type immergé est utilisé pour le traitement d'un effluent synthétique contaminé par différentes concentrations de BPA. L'objectif général de cette étude est d'évaluer les performances du BRM pour le traitement des eaux usées contaminées par le BPA. Les objectifs spécifiques sont les suivants:

- Évaluer les performances du BRM pour le traitement des eaux usées contaminées par des faibles concentrations de BPA de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ et du ng.L^{-1} .
- Évaluer les performances du BRM pour le traitement des eaux usées contaminées par des concentrations de BPA de plus en plus élevées (mg.L^{-1}).
- Déterminer la charge maximale de BPA pouvant être traitée par le BRM.

3.3 Originalité

Cette étude apporte de nouvelles connaissances sur le comportement épuratoire et opérationnel du BRM pour le traitement à la fois de faibles et fortes concentrations de BPA (ng.L^{-1} - $\mu\text{g.L}^{-1}$) et la détermination de la charge maximale de BPA ($\text{gBPA.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$) pouvant être traitée par la technologie de BRM. Ce qui permettra de travailler avec des unités beaucoup plus compactes ayant une très faible emprise au sol (diminution des couts d'installation).

3.4 Démarche expérimentale

Dans cette étude, un effluent synthétique ayant les caractéristiques proches de celles d'une eau usée municipale a été utilisé pour alimenter le BRM. La DCO, principalement liée au glucose, a été fixée à 1000 mg.L^{-1} dans l'effluent synthétique. Au cours de la première partie de l'étude, trois concentrations différentes de BPA ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$, 50 ng.L^{-1} et $0.4\mu\text{g.L}^{-1}$) ont été imposées au BRM. Lors de cette première partie de l'étude, les performances globales du BRM ont été évaluées par un suivi des paramètres tels que la DCO, le N-NH₄, le P-PO₄, les N-NO_x (nitrates et nitrites), les solides totaux (ST), les solides volatiles (SV) et le BPA. Le suivi a duré 200 jours environ. Le passage d'une concentration de BPA à une autre était effectué lorsque les conditions de stabilité de la DCO, NH₄-N, PO₄-P et de BPA étaient observées à la sortie du BRM. Au cours de la deuxième partie de l'étude, la concentration de BPA dans l'effluent d'alimentation a été augmentée graduellement de $0.4\mu\text{g.L}^{-1}$ à 40 mg.L^{-1} et les performances du BRM ont été évaluées par un suivi des paramètres tels que la DCO, le N-NH₄, le P-PO₄, les N-NO_x (nitrates et nitrites), les solides totaux (ST), les solides volatiles (SV) et le BPA. Le suivi a duré 386 jours environ.

4 MATÉRIELS ET MÉTHODES

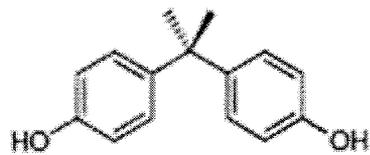
Ce chapitre présente les différents appareillages, méthodes expérimentales et analytiques utilisées dans cette étude. Le chapitre débute par une présentation des caractéristiques de l'effluent synthétique, suivi de la description de l'unité expérimentale (BRM immergé) utilisée et les conditions opératoires appliquées. Par la suite, la méthodologie expérimentale et une description des techniques analytiques sont présentées.

4.1 Propriétés physicochimiques du BPA

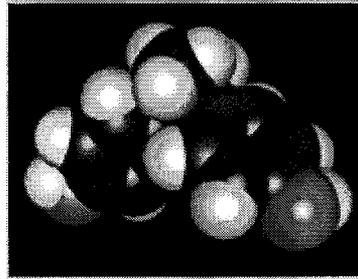
Le bisphénol A est peu soluble dans l'eau (solubilité de 0.12 à 0.3 g.L⁻¹ à 25 °C). Il est soluble dans l'acide acétique, dans les solutions alcalines aqueuses et dans quelques solvants tels que l'acétone, l'éthanol, le méthanol, etc. Ses principales caractéristiques et ses structures sont présentées dans le tableau (9) et la figure (5).

Tableau 10: Caractéristiques physicochimiques du BPA

Nom	4,4'-dihydroxy-2,2-diphénylpropan
Formule brute	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Masse molaire	228.29 g.mol ⁻¹
Point de fusion	150-157 °C
Point d'ébullition	360°C sous 101,3 kPa - 250-252 °C sous 1,7 kPa
Densité	1,1-1,2 à 25°C
Pression de vapeur	5.3.10 ⁻⁹ kPa à 25°C – 0.009 kPa à 190 °C
Coefficient de partage octanol/eau (log K _{ow})	3.4



a-Plan



b-3D

Figure 5: Structures plane et 3D du BPA

4.2 Préparation de la solution synthétique

L'effluent synthétique alimentant le BRM est préparé en diluant une solution mère concentrée (solution stock, 20 fois concentrée) avec de l'eau distillée. La DCO désirée est obtenue par l'ajout d'une masse connue de glucose. L'azote, le phosphore et les oligoéléments nécessaires à la croissance bactérienne sont procurés par la solution minérale qui est stockée à 4°C et conservée pendant au maximum 15 jours. L'effluent synthétique a été préparé selon la littérature (Kurian et al, 2006). La composition de l'effluent synthétique est présentée au tableau 11.

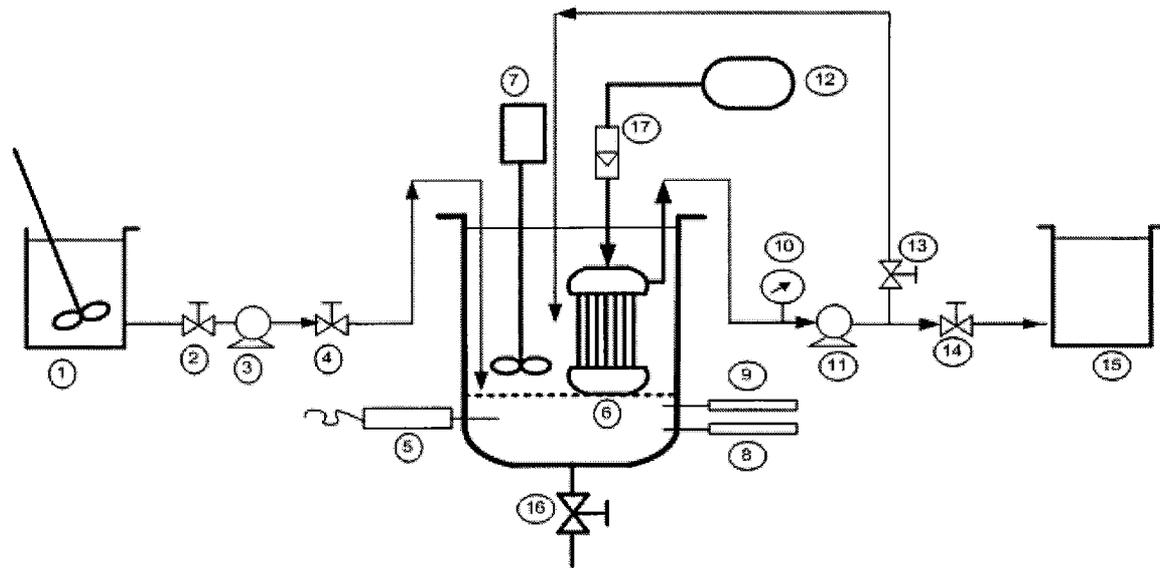
Tableau 11: Composition de l'effluent synthétique utilisée pour l'alimentation du bioréacteur à membrane

Composition	Concentration en (mg.L ⁻¹)
(NH ₄) ₂ SO ₄	354
KH ₂ PO ₄	92.2
MgSO ₄	34.7
CaC ₁₂ .2H ₂ O	22.1
FeCl ₃	11.6
CuSO ₄	0.07
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0.10
MnSO ₄ .H ₂ O	0.12
ZnCl ₂	0.23
CoSO ₄ .7H ₂ O	0.48
Na ₂ CO ₃	429
C ₆ H ₁₂ O ₆	938

4.3 Unité expérimentale

La présente étude a été réalisée à l'échelle de laboratoire avec un BRM de type immergé. Ce dernier a été alimenté en continu par une solution synthétique contaminée par le BPA (la structure schématique et la photographie de l'unité expérimentale sont présentées à la figure 6 et à la figure 7, respectivement). Le BRM est constitué d'un réacteur à boue activée. Il est de forme cylindrique, en PVC, à l'intérieur duquel est immergé un module membranaire d'ultrafiltration à fibres creuses (6). La partie réactionnelle et la séparation solide/liquide (S/L) sont donc couplées dans le même réservoir. Le volume de fonctionnement du BRM est de 6 L et la hauteur de boue

est de 19.1 cm, avec une ouverture (un trop plein) permettant de maintenir le volume réactionnel constant. Un agitateur de type CAFRAMO (7) muni d'une hélice à trois palmes de 7 cm de diamètre permet de créer un flux horizontal circulaire de la liqueur mixte afin d'assurer le maintien des particules en suspension et favoriser l'homogénéisation du bioréacteur (vitesse de rotation: 600 tr.min^{-1}). Le BRM fonctionne alors comme un réacteur suffisamment mélangé. En mode continu, il est alimenté à l'aide d'une pompe péristaltique (3) (Masterflex 7550-00, Cole-Parmer Instrument Co, Canada). La filtration est effectuée grâce à une deuxième pompe péristaltique (11) (Masterflex 7550-00, Cole-Parmer Instrument Co, Canada) connectée au module membranaire et qui permet d'appliquer une pression négative sur la membrane (7-69 kPa). La pompe d'alimentation est ajustée de sorte que le débit du perméat soit quasi-identique au débit d'alimentation (débit de la solution synthétique). Le filtrat (ou perméat) est recueilli dans un réservoir (15). La pression transmembranaire est mesurée grâce à un manomètre (10) situé en aval de la membrane et en amont de la deuxième pompe péristaltique (11). L'aération dans le BRM est effectuée en continue par une injection d'air comprimé (12) effectuée directement sous le module membranaire et entre les fibres du module. L'injection d'air comprimé produit l'oxygène nécessaire à l'activité biologique et crée une turbulence autour de la membrane qui permet de réduire le colmatage physique. La concentration d'oxygène dissous, la température, le pH, sont suivis en continu. Le débit d'air comprimé est ajusté manuellement à l'aide d'un débitmètre à air (17) afin de maintenir une concentration suffisante d'oxygène dissous ($\text{OD} > 2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$). Le pH et la température sont mesurés à l'aide d'une sonde de pH (8) et d'une sonde de température (9) (Accumet, Fisher Scientific Co).



- | | |
|---------------------------------|---|
| ① Bac d'alimentation, eau brute | ⑧ Sonde à pH |
| ③ Pompe péristaltique | ⑨ Sonde à température |
| ⑤ Oxymètre | ⑩ Manomètre |
| ⑥ Membrane à fibres creuses | ⑪ Pompe péristaltique |
| ② ④ ⑬ ⑭ ⑯ Vannes | ⑫ Air comprimé |
| ⑦ Agitateur mécanique | ⑮ Bac de récupération d'effluent traité |
| | ⑰ Débitmètre à air |

Figure 6: Structure schématique du BRM immergé

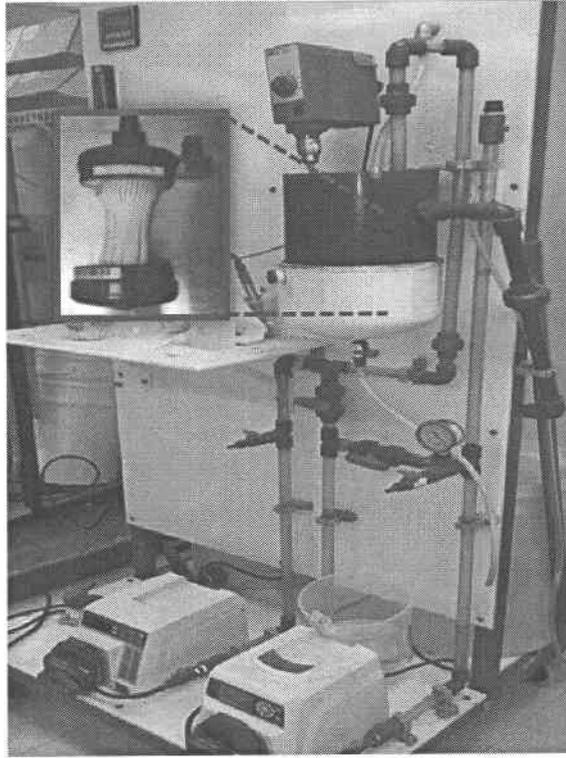


Figure 7: Photographie du montage expérimental et du module membranaire.

4.4 Module membranaire

La membrane utilisée dans cette étude est une membrane d'ultrafiltration à fibres creuses (ZW-1, Zenon Environmental inc., France). Les caractéristiques de la membrane sont résumées au tableau 12. Selon le fabricant, la membrane est de type organique (pvdf: polyfluorure de vinylidène), avec une surface membranaire de 0.047 m^2 et un diamètre nominal de pore de $0.04 \mu\text{m}$. La membrane est immergée dans le bioréacteur, et fonctionne en configuration externe-interne, c'est-à-dire que le passage du flux d'eau se fait de l'extérieur de la membrane vers l'intérieur. La filtration est pseudo-frontale et elle est réalisée par intermittence (1 min de filtration suivie de 20 s de pause) afin d'imposer des temps de relaxation à la membrane. La relaxation contribue à la maîtrise du colmatage. La membrane permet la séparation de l'effluent traité de la biomasse épuratrice (séparation S/L).

Tableau 12: Caractéristiques du module membranaire ZW-1

Caractéristiques	Unité	Valeurs
Membrane		
Diamètre externe	mm	2
Type	-	Supporté, non ionique, hydrophile
Diamètre nominal des pores	µm	0.04
Module		
Surface effective de la membrane	m ²	0.047
Longueur du module	cm	17.5
Diamètre du module	cm	5.8
Volume de rétention	mL	10
Conditions opératoires		
Pression maximale de perméation	kPa	60
Pression transmembranaire d'opération	kPa	7.0 – 55
Plage de débit de perméation	mL.min ⁻¹	5.0-25
Pression maximale de retro-lavage	kPa	70
Débit maximal d'air	m ³ .h ⁻¹	1.8
Température maximale d'opération	°C	40
Température maximale de nettoyage	°C	40
Plage de pH (opération)	-	5.0 – 9.0
Plage de pH (lavage)	-	2.0-10.5
Exposition au OCl ⁻	g.L ⁻¹ .h	1 000
Concentration maximale au OCl ⁻	mg.L ⁻¹	1 000
Matière en suspension maximale	mg.L ⁻¹	25 000

4.5 Conditions opératoires du BRM

Le bioréacteur à membrane a été initialement inoculé par un échantillon de boue activée issue d'une station d'épuration d'eaux usées municipales (Victoriaville, Québec, Canada). Un effluent synthétique préalablement préparé a alimenté le bioréacteur membranaire. La température et le pH ont été maintenus dans le bioréacteur à des valeurs stables respectives de $16 \pm 1^\circ\text{C}$ et 7 ± 1 respectivement. L'alimentation du bioréacteur et la filtration ont été respectivement effectuées à un débit constant de $18 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit $1.08 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$), correspondant à une densité de flux et un temps de rétention hydraulique de $22.98 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ et 5.5 h, respectivement. La DCO totale a été maintenue à $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. L'alimentation du BRM est effectuée en 4 phases, au cours desquelles différentes concentrations de BPA ont été imposées. Au cours de la première phase, la concentration de BPA dans l'effluent synthétique a été maintenue à $20 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pendant une période de 70 jours. Ensuite, la concentration de BPA a été maintenue à $50 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ pendant 60 jours. La concentration de BPA a été ensuite maintenue à $0,4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pendant 70 jours. La dernière phase a consisté à faire croître de façon graduelle la concentration de BPA de $0,4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Le passage d'une concentration de BPA à une autre a été effectué lorsque des conditions de stabilité étaient observées dans le BRM (DCO résiduelle stable, BPA résiduel stable, SV stable, etc.). Le suivi des performances du BRM en termes de DCO, de N-NH_4 , de N-NO_x , de P-PO_4 , de ST, de SV et de BPA a été effectué pendant le fonctionnement du BRM. Aucune purge de boue n'a été réalisée à l'exception des prélèvements effectués pour les analyses de ST et SV. L'âge de boue a été estimé à 140 jours.

4.6 Nettoyage du module membranaire

Le contrôle du colmatage de la membrane a été effectué par le suivi de la pression transmembranaire. Un rétrolavage de la membrane (nettoyage à contre-courant) est effectué pendant 10 min aux deux heures avec le perméat recueilli, afin de réduire le colmatage physique de la membrane (décollage des particules qui bouchent les pores de la membrane). Lorsque la pression transmembranaire (PTM) atteint 69 kPa, le module membranaire est nettoyé à l'eau de robinet pour enlever la couche de gâteau, puis immergé dans une solution de NaOCl à $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pendant 2 h. Après ce nettoyage (chimique), le module membranaire est rincé abondamment à l'eau de robinet, puis il est refixé dans le BRM. Lorsque le colmatage persiste

après le nettoyage au NaOCl, alors un nettoyage à l'acide citrique (3 g.L^{-1}) est effectué pendant 30 min. Ce second nettoyage chimique permet d'éliminer les composés inorganiques à l'origine du colmatage, tandis que le premier n'élimine que les matières organiques responsables du colmatage. Après le nettoyage chimique, la membrane peut fonctionner pendant 3 jours en moyenne avant que le colmatage ne devienne de nouveau problématique.

4.7 Prélèvement et conditionnement des échantillons

Des prélèvements ont été effectués deux fois par semaine afin de déterminer la composition de la liqueur mixte, contrôler les paramètres de fonctionnement du bioréacteur, évaluer l'activité biologique et la qualité de l'eau traitée. Les performances de traitement du bioréacteur et le développement de la biomasse ont été évalués et exprimés en termes de ST, de SV, de DCO, d'azote (N-NH_4), de phosphore (P-PO_4), de BPA, etc. Les prélèvements ont été effectués à l'entrée du bioréacteur (alimentation), dans le bioréacteur (dans la liqueur mixte) et à la sortie du BRM (dans le perméat). Les analyses suivantes ont été effectuées: pH, ST, DCO, N-NH_4 , P-PO_4 , BPA. Les prélèvements ont été effectués dans des erlenmeyers de 500 mL avant de répartir le volume prélevé pour différentes analyses. Si les analyses d'échantillons ne pouvaient être effectuées le jour même, ils étaient acidifiés ($\text{pH} < 2$) immédiatement après le prélèvement par de l'acide sulfurique concentré (H_2SO_4 , 98%) afin d'inhiber toute activité biologique et ils étaient conservés dans une chambre froide à 4°C jusqu'à leur analyse. Les échantillons destinés aux analyses de BPA (affluent et effluent) étaient prélevés dans des contenants en verre ambré et stockés à -4°C .

4.8 Techniques analytiques

4.8.1 Mesure du pH et de la température

Un pH-mètre (pH meter/Ion meter Acumet excel XL2, modèle S/N XL 94005507, Fisher Scientific Co.) équipé d'une électrode Cole-Palmer à double jonction (référence Ag/AgCl) a servi à la mesure du pH et un thermomètre pour la mesure de la température des échantillons.

4.8.2 Analyse de l'azote ammoniacal, de l'orthophosphate, des nitrates et nitrites

L'azote ammoniacal (N-NH₄) et l'orthophosphate (P-PO₄) ont été analysés simultanément en ligne par colorimétrie (QuikChem® Method 10-107-06-2-B et QuikChem® Method 10-115-01-1-B, LACHAT Instrument). À 60°C, l'azote ammoniacal réagit en présence de salicylate et de chlore actif pour former un complexe vert dont l'absorbance à 660 nm est proportionnelle à la concentration d'azote ammoniacal. En milieu acide, l'ion orthophosphate réagit avec l'ammonium molybdate, le tartrate d'antimoine et de potassium pour former un complexe. En présence d'acide ascorbique, le complexe formé est réduit pour former un autre complexe bleu dont l'absorbance à 880 nm est proportionnelle à la concentration d'orthophosphate dans l'échantillon.

Les nitrates et les nitrites (NO_x) ont été également analysés par colorimétrie (QuikChem® Method 10-107-06-2-B et QuikChem® Method 10-115-01-1-B, LACHAT Instrument). À 37°C, les nitrates sont réduits en nitrites par le sulfate d'hydrazine. Les nitrites (nitrates réduits et les nitrites initiaux) sont alors déterminés par diazotation avec la sulfanilamide suivie d'un couplage avec le dichlorhydrate de N-(1-naphtyl)-éthylènediamine. Le colorant soluble dans l'eau obtenue a une couleur pourpre dont l'absorbance à 520 nm est proportionnelle à la concentration dans l'échantillon.

4.8.3 Demande chimique en oxygène (DCO)

Les échantillons ont été prélevés deux fois par semaine, acidifiés (pH < 2) immédiatement après chaque prélèvement par de l'acide sulfurique concentré (H₂SO₄) à 98%, puis utilisé pour les analyses de DCO. Les analyses de DCO ont été effectuées selon la méthode (Méthode d'analyse – MA. 315-DCO 1.0) prescrite par CEAEQ (2003). Il s'agit d'une méthode colorimétrique au bichromate de potassium combinée avec un dosage spectrophotométrique (Cary 50, Varian Canada Inc.).

4.8.4 Mesure des solides totaux (ST) et des solides volatiles (SV)

Les ST et les SV ont été mesurés par des prélèvements de 100 mL de la liqueur mixte dans des creusets en porcelaines, puis séchés dans le four à 105°C pendant 8h. Les échantillons sont ensuite mis dans le four à 550°C pendant 30 min.

4.8.5 Extraction du BPA

Les échantillons liquides ont été prélevés dans des contenants en verre recouverts de papier aluminium. L'extraction du BPA dans les échantillons liquides (eaux) a été faite par SPE (Solid Phase Extraction) à l'aide du système Visiprep (Supelco) sur des cartouches C-18 (Waters), par gravité. Les échantillons étaient filtrés sur des membranes en fibre de verre (Whatman GF-C, porosité : 0.7 μm) et les particules retenues étaient rincées avec 0.5 ml de méthanol, puis ajoutées aux échantillons. Les cartouches SPE étaient préalablement conditionnées avec 13 ml de méthanol, puis 13 mL d'eau ultra-pure avant de procéder au chargement des échantillons. Après le passage des échantillons, les cartouches étaient rincées 12 fois avec 8 mL d'eau-ultra pure pour éliminer les impuretés possédant moins d'interactions avec l'adsorbant. Les cartouches étaient séchées en créant un vide dans le Visiprep d'extraction grâce à une pompe. L'élution était effectuée avec 10 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane (9:1, v/v), passé en deux fractions de 5 mL. Les deux passages de solvant étaient séparés de 5 min afin d'avoir un temps de contact suffisant entre le solvant et le BPA adsorbé. Les extraits étaient évaporés sous flux d'azote à 40 °C, puis remis en suspension dans un volume connu (1 mL) avec du méthanol. L'analyse a été faite au LC-MS/MS. La Figure 8 présente le diagramme de la méthode d'analyse du BPA.

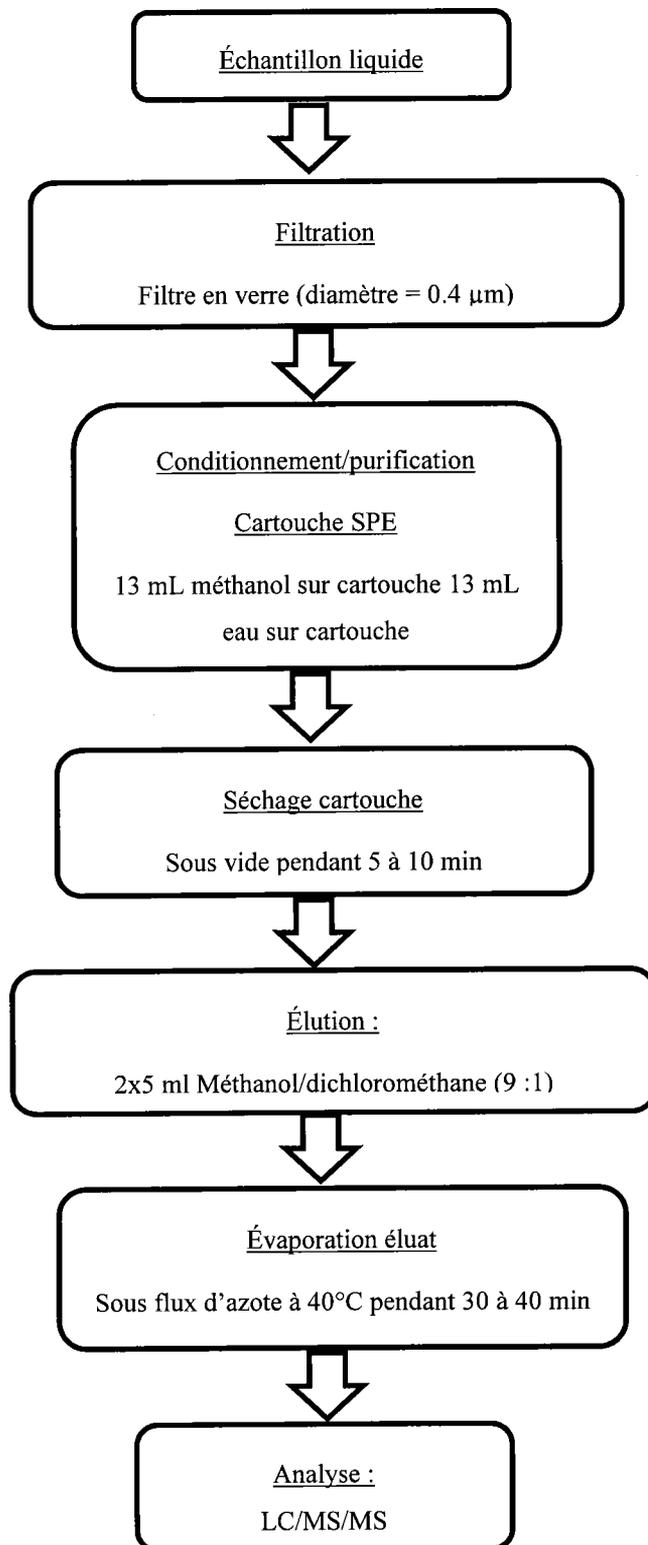


Figure 8: diagramme de la méthode d'analyse du BPA

4.8.6 Analyse du BPA au LC-MS-MS

L'analyse de BPA était effectuée au chromatographe en phase liquide, couplée à un spectromètre. L'analyse au LC-MS/MS était réalisée en utilisant une colonne Hypersil Gold en phase inversée (100 x 2,1 mm x 3 µm). Un débit de 0,2 mL.min⁻¹ d'un solvant d'élution eau/MeOH (5:95, v/v) était utilisé à la température ambiante pour l'élution. La détection était effectuée dans un système MS/MS en interface d'électro-nébulisation (ESI), en mode d'ionisation négative (NI).

5 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette étude, les paramètres de pollution tels que les concentrations de DCO, de $\text{NH}_4\text{-N}$, de $\text{PO}_4\text{-P}$, de $\text{NO}_x\text{-N}$ (nitrites et nitrates) et de BPA ont été suivis à l'entrée et à la sortie du BRM. Par ailleurs, les concentrations de solides totaux (ST) et solides volatiles (SV) ont été également suivies dans la liqueur mixte du BRM.

5.1 Performances du BRM alimenté par un effluent synthétique contaminé par de faibles concentrations de BPA

Les performances du BRM ont été évaluées en imposant respectivement et successivement dans l'effluent synthétique les concentrations suivantes de BPA: i) $20 \mu\text{g.L}^{-1}$; ii) 50ng.L^{-1} et iii) 400ng.L^{-1} . Le passage d'une concentration de BPA à une autre s'est effectué une fois qu'un état stationnaire est atteint dans le BRM.

5.1.1 Performances d'abattement du BPA

Au cours des 70 premiers jours d'opération du BRM, l'objectif a été d'imposer dans l'effluent synthétique une concentration de BPA autour de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$. Toutefois, la concentration de BPA mesurée à l'entrée du BRM a sensiblement fluctué ($7.7 \mu\text{g.L}^{-1}$ - $37.2 \mu\text{g.L}^{-1}$, soit une variabilité de 30%) (Figure 9). Dans la grande majorité des échantillons d'eau traitée, la concentration résiduelle de BPA a été inférieure à la limite de détection de la méthode d'analyse ($5 \mu\text{g.L}^{-1}$). La concentration résiduelle moyenne a été de $8.0 \mu\text{g.L}^{-1}$, soit un taux d'abattement de $89.5 \pm 12\%$. Des contres analyses d'échantillons effectuées par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) ont indiqué des concentrations résiduelles de BPA inférieures à $0.2 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Tableau 13). Ce qui correspond à un taux d'abattement supérieur à 98%.

Entre les 71 et 128^{ème} jours de fonctionnement du BRM, une concentration de $0.050 \mu\text{g.L}^{-1}$ de BPA a été maintenue dans l'effluent synthétique, pendant une période d'environ 60 jours. Au cours de cette période, les échantillons ont été collectés et stockés au réfrigérateur. Les résultats relatifs à cette période ne sont pas présentés dans ce mémoire. En effet, les concentrations de BPA ont été majoritairement inférieures à la limite de détection ($0.05 \mu\text{g.L}^{-1}$) (entrée ou sortie),

rendant impossible l'évaluation des performances d'abattement de BPA. Malgré que des travaux aient été entrepris pour réduire la limite de détection de la méthode d'analyse du BPA, à l'époque il nous avait été impossible de descendre à une limite plus faible que $0.050 \mu\text{g.L}^{-1}$. La concentration de BPA à l'entrée du BRM a alors été majorée à $0.4 \mu\text{g.L}^{-1}$ afin de faciliter la quantification. Le passage à $0.4 \mu\text{g.L}^{-1}$ s'est fait à partir du 129^{ème} jour, pendant une période d'environ 70 jours. Les concentrations de BPA à l'entrée du BRM ont fluctué entre $0.24 - 0.48 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Figure 10). Pendant cette période, des améliorations ont pu être apportées à la technique d'analyse (nouvelle limite de détection de $0.02 \mu\text{g.L}^{-1}$). Cela a permis d'analyser les concentrations de BPA relativement faibles. Ainsi, des concentrations résiduelles de BPA relativement faibles ont été enregistrées (inférieures ou égales à $0.02 \mu\text{g.L}^{-1}$). À l'exception des 143^{ème}, 154^{ème} et 190^{ème} jours, où il a été enregistré des concentrations résiduelles sensiblement élevées à la sortie du BRM (soient 0.1173 , 0.2754 et $0.1133 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivement), le taux d'abattement du BPA a été quasi stable (92 - 97%) au cours du traitement. Les résultats obtenus peuvent être comparés à ceux rapportés dans la littérature. Seyhi et al, (2012) ont investigué le traitement d'un effluent synthétique contaminé par le BPA (à 1mg.L^{-1}) dans un BRM opéré dans des conditions similaires. Les auteurs ont enregistré des performances d'abattement de l'ordre de 99% et des concentrations résiduelles de BPA entre $2.3 - 12.6 \mu\text{g.L}^{-1}$. Melcer et Kelcka (2011) ont réalisé une étude d'investigation du devenir du BPA dans six stations d'épuration à boues activées classiques (TRS 8 - 25 jours). Selon les auteurs, $13 \pm 7\%$ du BPA initial s'échappent des stations (taux d'abattement de $87 \pm 3\%$). La fraction de BPA qui s'adsorbe dans les boues a été estimée à $15 \pm 4\%$, tandis que $72 \pm 1\%$ sont biodégradés. Zhao et al. (2008) ont rapporté l'élimination du BPA dans un système de boue activée classique. Selon les auteurs, une DCO initiale élevée diminue la cinétique de dégradation du BPA. Aussi, la présence de composés facilement biodégradables tels que le glucose et/ou l'acétate diminue le taux de biodégradation du BPA. Le taux d'abattement maximal rapporté par Zhao et al. (2008) a été 100% (dont 98% de biodégradation). Selon Seyhi et al, (2011; 2012; 2013), la biodégradation du BPA dans le BRM est de l'ordre de 85%, tandis que l'adsorption est d'environ 14%. Le coefficient de distribution $\log K_D$ varie entre 2.2 et 2.54L.kg^{-1} , ce qui est similaire aux valeurs enregistrées dans les boues activées classiques ($1.89 - 2.41 \text{L.kg}^{-1}$) (Clara et al, 2004). Selon les auteurs, l'adsorption du BPA dans la boue du BRM serait régie par des interactions entre le BPA et la boue (interactions de type Van Der Waals ou électrostatiques). Les caractéristiques particulières des boues du BRM

(petite taille des floes et composition spécifique) (Zhang et al, 1997) n'affecteraient pas de façon significative le processus d'adsorption, mais plutôt la biodégradation. La présence de 4-hydroxyacetophenone et de l'acide 4-hydroxybenzoïque confirme la biodégradation du BPA dans le BRM. Selon la littérature, ces deux composés sont des métabolites primaires de la biodégradation du BPA (Lobos et al, 1992; Spivack et al, 1994; Staples et al, 1998).

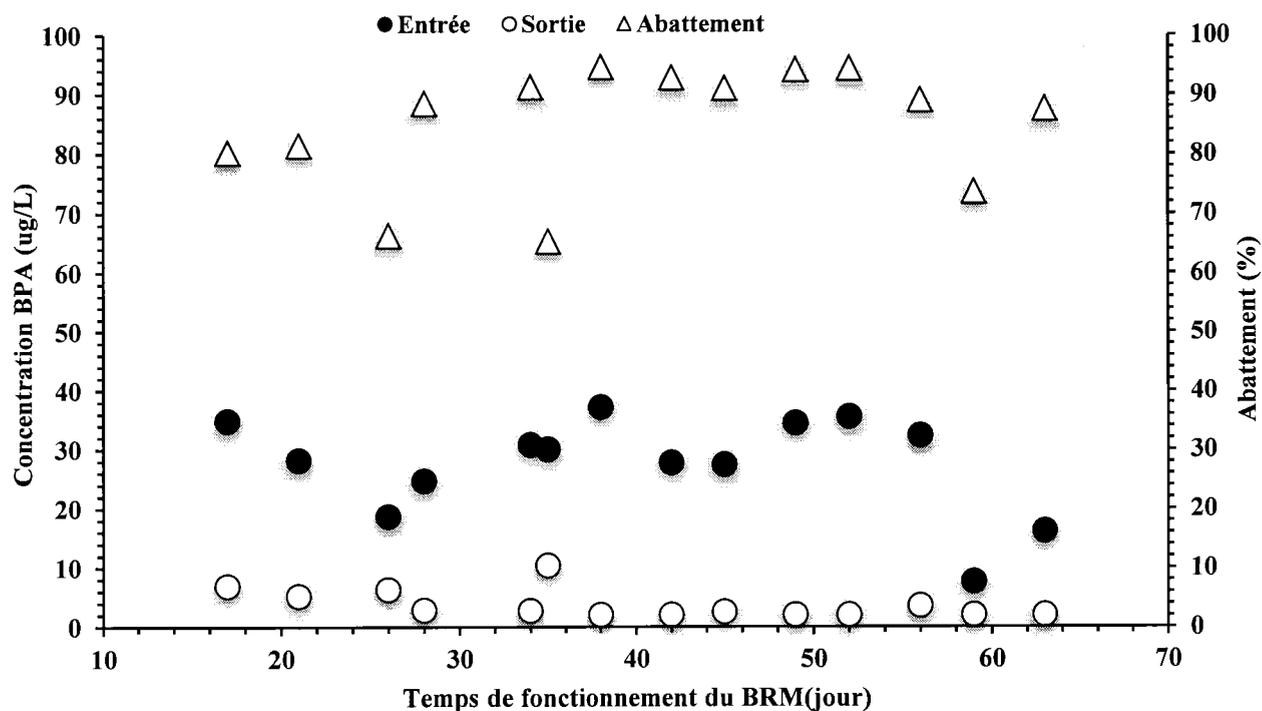


Figure 9: Évolution de la concentration de BPA ($[BPA]_i = 20 \mu\text{g.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$; $TRH = 5.5 \text{ h}$).

Tableau 13. Contre analyse du BPA

Échantillons	Analyse CEAEQ		Analyse INRS	
	Entrée du BRM ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Sortie du BRM ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Entrée du BRM ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Sortie du BRM ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
1	9.9	<0.2	7.6	<5
2	19	<0.2	16.1	<5

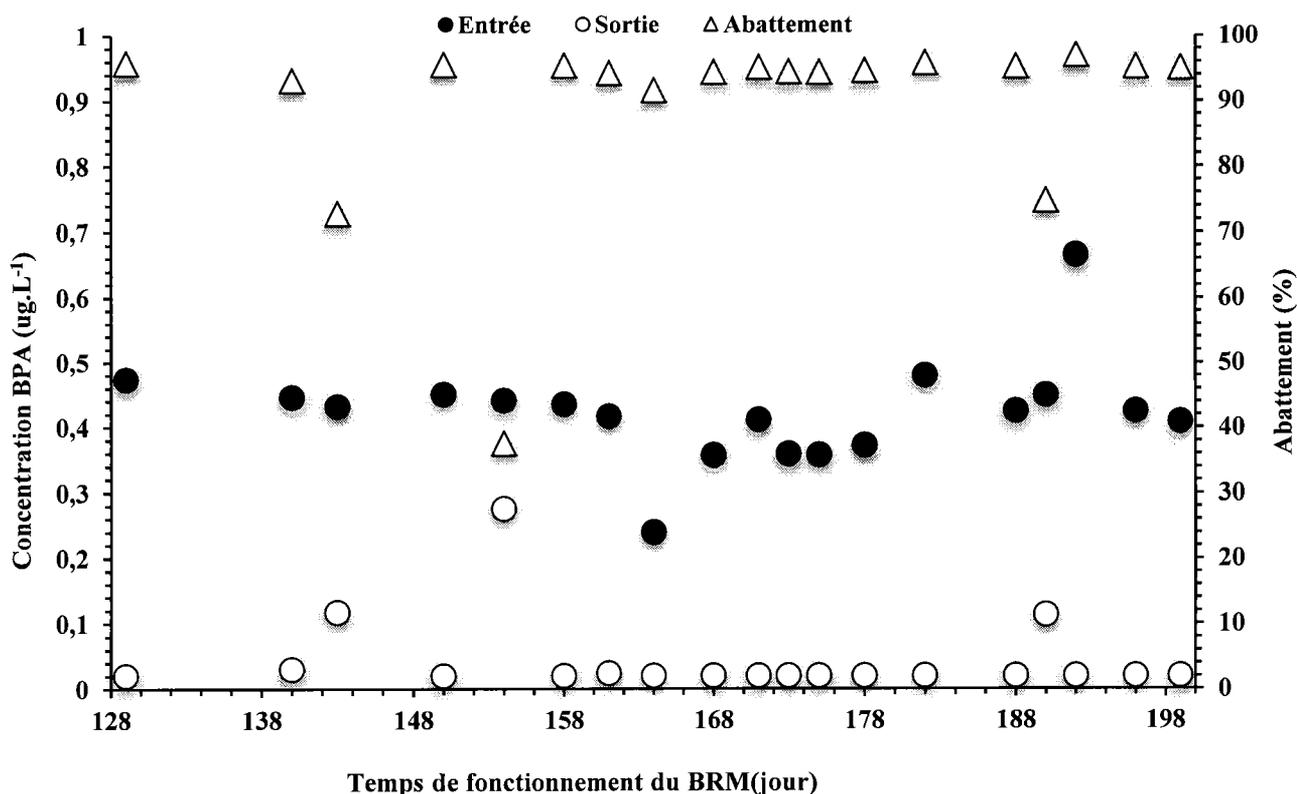


Figure 10: Évolution de la concentration de BPA ([BPA]_i= 0.4 µg.L⁻¹; [DCO]_i= 1000 mg.L⁻¹ ; TRH= 5.5 h).

5.1.2 Performances d'abattement de la DCO

Les performances du BRM en termes d'abattement de la DCO ont été suivies simultanément à celles du BPA. Pendant toute la période de suivi (environ 200 jours), la concentration de DCO à l'entrée du BRM a fluctué entre 710 mg.L⁻¹ et 1170 mg.L⁻¹, soit une valeur moyenne de 940 mg.L⁻¹ (Figure 11). Une bonne qualité d'effluent traité a été observée pendant toute la période de suivi. En effet, les concentrations de DCO résiduelles dans l'effluent traité ont fluctué entre 1 et 37 mg.L⁻¹, soit un taux d'abattement de DCO de 98 ± 2 %. Vu que la DCO initiale est majoritairement liée à la présence du glucose (composé biodégradable), il pourrait être déduit que la DCO résiduelle observée serait probablement de type inerte, issue de la lyse bactérienne dans le BRM. Les résultats enregistrés dans cette étude sont similaires à ceux rapportés dans les travaux de Seyhi (2012). Les concentrations relativement faibles de BPA (0.400 et 20 µg.L⁻¹) n'ont pas affecté la capacité des microorganismes du BRM à dégrader la matière organique présente dans le BRM. Plusieurs études ont rapporté des taux d'abattement de la DCO allant jusqu'à 99%, dépendamment du type d'eau traitée, de composés organiques et des conditions de

traitement imposées (TRS, TRH, MES). Par exemple, Cicek et al. (1998) ont enregistré une élimination quasi totale de la DCO (99% d'abattement) dans un BRM (TRH 6h, TRS 30j, MES 8-15 g.L⁻¹) traitant un effluent synthétique contenant de la caséine. Massé et al. (2006) ont rapporté des taux d'abattement de la DCO de 91-94% lors du traitement d'un effluent domestique dans un BRM (TRH 16h, TRS 110 j, MES 2-3.5 g.L⁻¹). Cependant, une étude relative au traitement du lisier de porc dans un BRM (TRH 6h, TRS 60j, MES 2.8-4.1 g.L⁻¹) a rapporté des taux d'élimination de la DCO relativement moins élevés (69% - 83%) (Yang et Cicek, 2008). Ceci serait principalement lié au caractère complexe du lisier de porc.

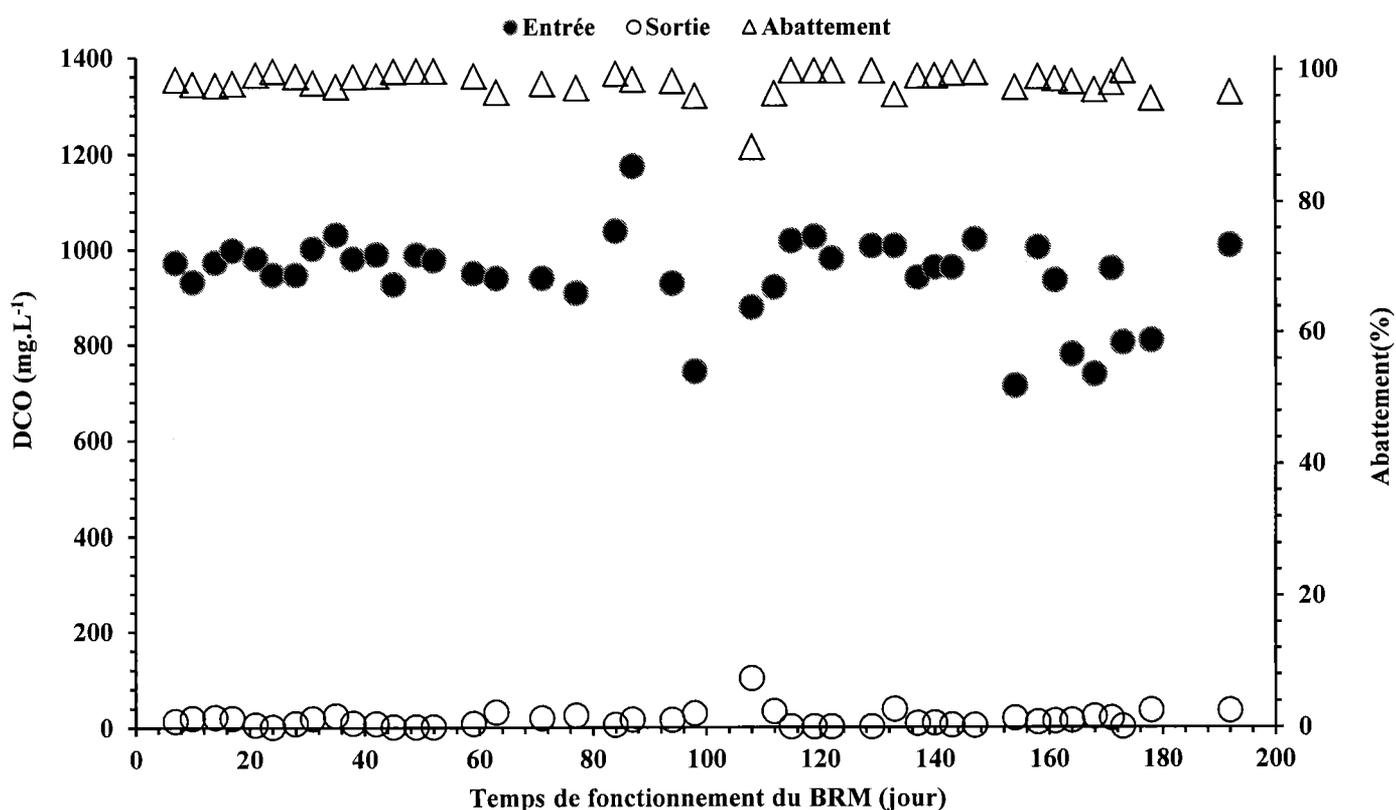


Figure 11 : Évolution de la DCO ([BPA]_i = 0.05-20 µg.L⁻¹; [DCO]_i = 1000 mg.L⁻¹; TRH = 5.5 h).

5.1.3 Performances d'abattement de l'azote et du phosphore

Les performances d'élimination des polluants inorganiques (N-NH₄, N-NO_x, P-PO₄) ont été simultanément suivies. Pendant toute la période de suivi, les concentrations initiales d'azote ammoniacal (N-NH₄) à l'entrée du BRM ont fluctué entre 22 et 82 mg.L⁻¹, soit une concentration moyenne de 58 mg.L⁻¹. Après traitement, les concentrations résiduelles de N-NH₄ à la sortie du

BRM ont fluctué entre 0.1 et 17 mg L⁻¹, soit une concentration résiduelle moyenne de 3 mg.L⁻¹ et un taux d'abattement de N-NH₄ de 94 ± 4% (Figure 12). Le taux d'abattement a été relativement faible à la mise en marche du BRM (pendant les 40 premiers jours), puis il a augmenté de façon graduelle (de 18% à 89%). Ceci pourrait s'expliquer par le déploiement dans le BRM des microorganismes nitrifiants. Tel qu'observé dans le cas de la DCO, les performances d'élimination de l'azote ammoniacal n'ont pas été affectées par la présence du BPA (0.05, 0.4 ou 20 µg.L⁻¹). Dans les travaux de Seyhi (2012), un taux d'abattement de N-NH₄ d'environ 99% a été reporté. Barrios-Martinez et al. (2006) ont rapporté un taux d'abattement similaire (93%) lors du traitement d'un effluent synthétique dans un BRM (TRH 5h, TRS 7j, MES 10 g.L⁻¹). Pellegrin et al. (2002) ont, pour leur part indiqué un taux d'élimination de l'azote ammoniacal de 95% (BRM : TRS 25j, TRH 6h, MES 11 g.L⁻¹).

L'analyse de N-NO_x (oxydes d'azote) a révélé la présence de N-NO_x à la sortie du BRM. La figure 13 présente l'évolution des concentrations de N-NO_x dans le BRM. Les concentrations de N-NO_x mesurées à la sortie du BRM ont fluctué entre 11 et 45 mg.L⁻¹, avec une moyenne de 26 mg.L⁻¹. Le bilan de masse de l'azote (Éq. 1) a permis d'identifier et de quantifier les différentes voies d'élimination de l'azote dans le BRM.

L'équation bilan est décrite ci-dessous :

$$M_{En} = M_{vol} + M_{nitr} + M_{Sort} + M_{biom} \quad (1)$$

Les termes M_{En} (mg.j⁻¹) et M_{Sort} (mg.j⁻¹) représentent les masses d'azote N-NH₄ à l'entrée et à la sortie du BRM, respectivement. Le terme M_{vol} (mg.L⁻¹) représente la masse d'azote N-NH₄ volatilisé pendant l'aération du BRM. Le terme M_{nitr} représente la masse d'azote N-NO_x produite dans le BRM. Le terme M_{biom} (mg.L⁻¹) représente la masse d'azote assimilé et ou adsorbé dans la biomasse. La masse M_{biom} n'a pas été mesurée expérimentalement, alors que les masses M_{En}, M_{Sort}, M_{vol} et M_{nitr} l'ont été. Le bilan de masse indique que la proportion d'azote transformé en NO_x (nitrification) représente 47% de l'azote N-NH₄ initial. C'est la principale forme d'azote dans l'eau traitée. Le fait que le BRM fonctionne à un TRS très long (140 j) a favorisé le maintien des bactéries nitrifiantes autotrophes dans le BRM. La présence des bactéries nitrifiantes et l'importante concentration de boue (10-23 g.L⁻¹) ont intensifié la nitrification dans le BRM (Marrot et al, 2006). Le bilan de l'azote montre qu'environ 6% de l'azote N-NH₄ initial reste sous la forme N-NH₄ dans l'eau traitée. Au total, l'azote résiduel

(incluant N-NH₄ et NO_x) dans l'eau traitée représente environ 53% de l'azote N-NH₄ initial. Pour l'élimination de l'azote N-NO_x, il serait intéressant d'installer une zone anoxie en amont du BRM. La proportion d'azote N-NH₄ restant dans l'eau traitée est similaire à ce qui est rapporté dans la littérature. Barrios-Martinez et al. (2006) ont rapporté que 7% de N-NH₄ initial sont restés en solution lors du traitement d'un effluent synthétique dans un BRM (TRS 7 j, TRH 5 h MES 10 g.L⁻¹). Pellegrin *et al.* (2002) ont quant à eux rapporté qu'une proportion de 5% de l'azote N-NH₄ initial reste dans l'eau traitée par un BRM équipé d'une membrane d'ultrafiltration en fibres creuses. Le taux de formation de N-NO_x peut être comparé au taux de N-NO₃ rapporté par Aubry (2008) lors de la biofiltration du lisier de porc (36.6%). Aubry (2008) a également rapporté que 39% de l'azote N-NH₄ initial entrant dans le biofiltre, sont éliminé par assimilation ou adsorption. Dans notre étude, la proportion d'azote assimilé et/ou adsorbé dans la biomasse M_{biom} représente environ 42% de l'azote N-NH₄ initial. La perte d'azote N-NH₄ durant l'aération a été de 5%.

Pendant toute la période de suivi du BRM, la concentration de phosphore (P-PO₄) à l'entrée du BRM a fluctué entre 11 et 39 mg.L⁻¹ (Figure 14). Après traitement, la concentration résiduelle de phosphore a été comprise entre 5 et 24 mg.L⁻¹, indiquant un faible taux d'abattement de P-PO₄ (31 ± 16%). À certains moments, il a été mesuré à la sortie du BRM des concentrations de P-PO₄ plus élevées qu'à l'entrée. Ceci pourrait être dû au relargage du phosphore préalablement assimilé dans la boue. De nombreuses études ont rapporté des résultats similaires avec un faible taux d'abattement biologique du phosphore (47% - 70%) (Vera et al, 1997; Battistoni et al, 2006, seyhi et al, 2012). L'élimination biologique du phosphore est relativement faible en conditions d'aération continue.

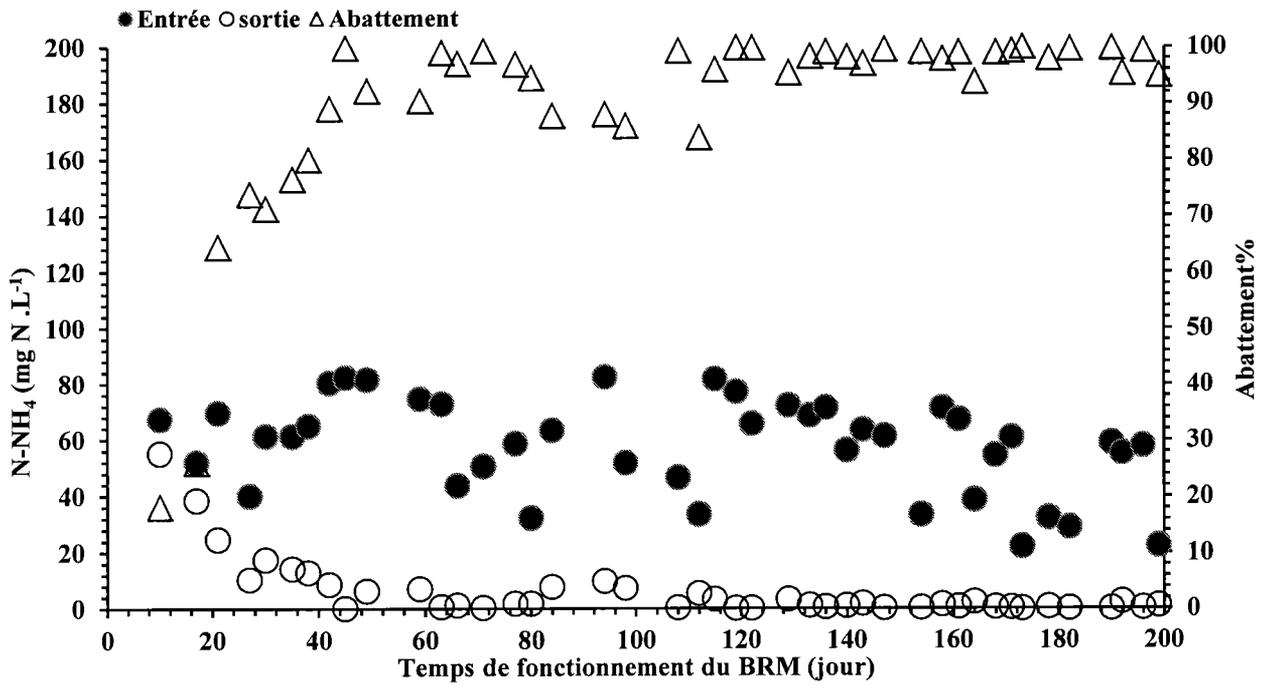


Figure 12: Évolution de l'azote $N-NH_4$ ($[BPA]_i = 0.05-20\ \mu g.L^{-1}$; $[DCO]_i = 1000\ mg.L^{-1}$; $TRH = 5.5\ h$).

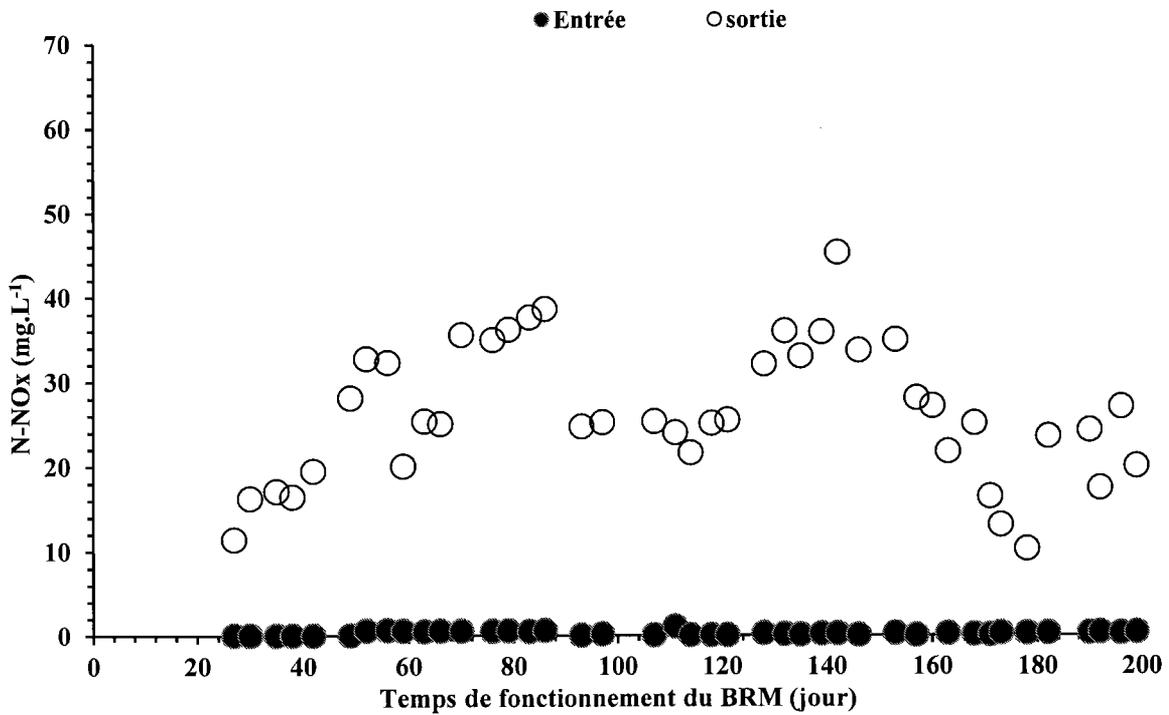


Figure 13: Évolution des nitrates-nitrites ($[BPA]_i = 0.05-20\ \mu g.L^{-1}$; $[DCO]_i = 1000\ mg.L^{-1}$; $TRH = 5.5\ h$).

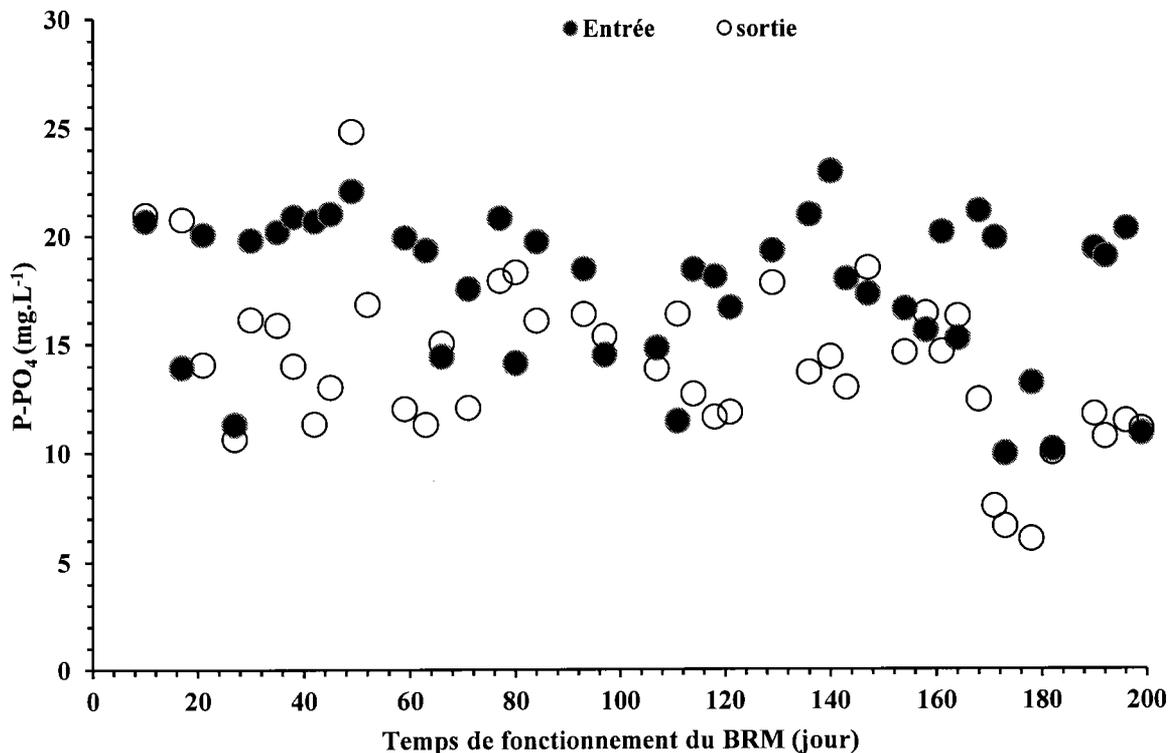


Figure 14: Évolution du phosphore P-PO₄ ([BPA]_i = 0.05-20µg.L⁻¹; [DCO]_i = 1000 mg.L⁻¹ ; TRH= 5.5 h)

5.1.4 Évolution des solides totaux (ST) et des solides volatiles (SV)

Les concentrations de ST et de SV ont été suivies dans le BRM (Figure 15). Les SV sont assimilés à la concentration de biomasse épuratrice dans le BRM. Les concentrations de ST ont fluctué entre 10 et 23 g.L⁻¹, tandis que les SV ont varié entre 7 et 19 g.L⁻¹. Le ratio SV/ST a fluctué entre 0.7 et 0.9, indiquant que la boue du BRM contient une fraction épuratrice qui représente environ 70 à 90% de la boue totale. L'évolution de la biomasse a été cyclique, constituée d'une phase de croissance de la biomasse, suivie d'une phase subséquente de décroissance de la biomasse. Le cycle croissance-décroissance de la biomasse dans le BRM peut être expliqué par le fait qu'en présence d'une DCO constante suffisante (substrat suffisant), les microorganismes croissent jusqu'à ce que le substrat devient insuffisant. Alors, il s'en suit un processus de lyse bactérienne, caractérisé par une diminution de la concentration de SV dans le BRM. La biomasse recommence à croître lorsque la DCO disponible redevient suffisante pour la nouvelle concentration de biomasse dans le BRM.

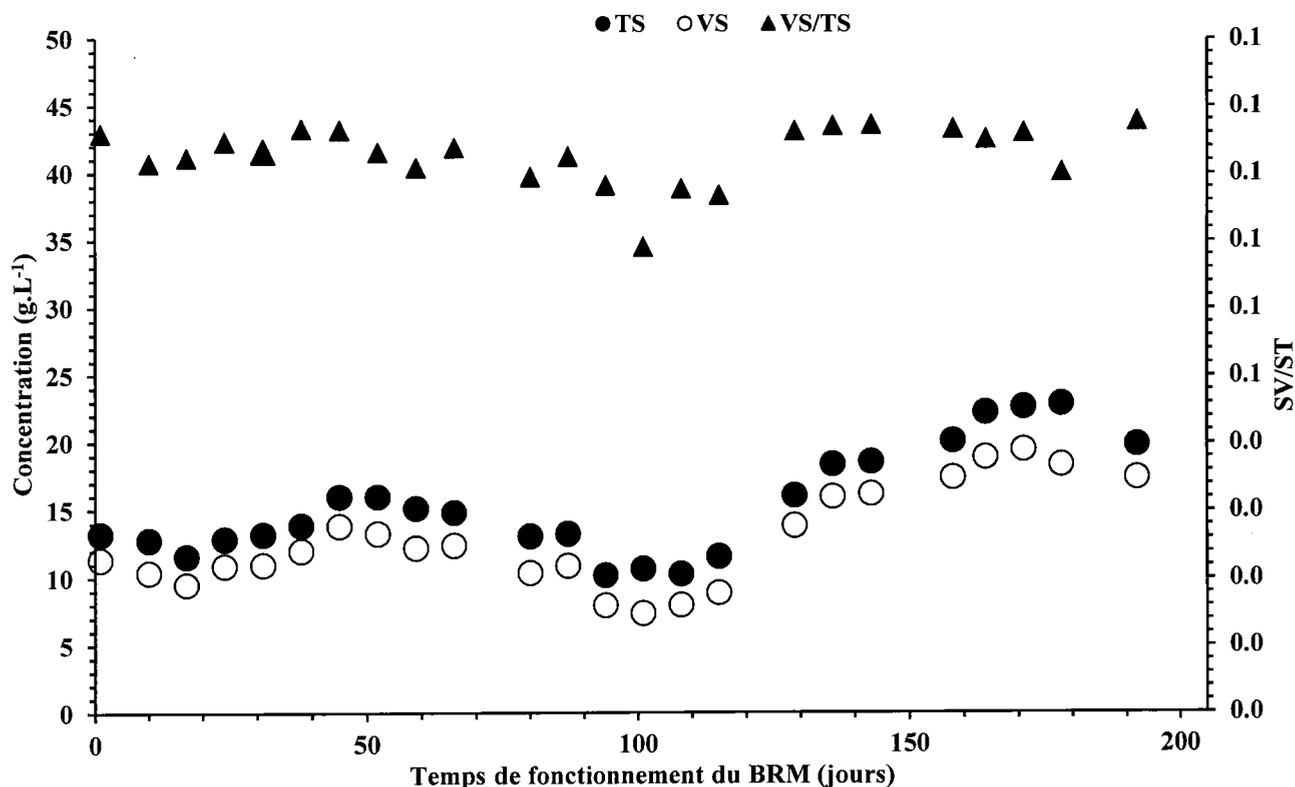


Figure 15: Évolution des ST et SV ($[BPA]_i = 0.05-20 \mu\text{g.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$; $TRH = 5.5 \text{ h}$).

5.2 Détermination de la charge maximale de BPA pouvant être supportée par le bioréacteur à membrane

Les performances du BRM ont été évaluées en imposant successivement à l'entrée du BRM différentes concentrations de BPA: **i)** $1\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$; **ii)** $5\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$; **iii)** $10\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$; **iv)** $15\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$; **v)** $20\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$; **vi)** $25\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$; **vii)** $30\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$; **viii)** $35\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$ et **ix)** $40\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Figure 16). Le passage d'une concentration de BPA à une autre s'effectuait une fois qu'un état stationnaire était atteint (par exemple la stabilité de l'abattement de BPA dans le BRM). Les paramètres tels que DCO, ST, SV, N-NH_4 , N-NO_x (nitrites-nitrates), P-PO_4 et BPA ont été suivis.

5.2.1 Abattement du BPA

Les performances du BRM en termes d'élimination du BPA ont été suivies pendant une période de 386 jours (du 200^{ème} au 586^{ème} jour de fonctionnement). La concentration de DCO à l'entrée du BRM a été maintenue autour de $1\ 000 \text{ mg.L}^{-1}$, alors que la charge volumique journalière de

BPA a été augmentée graduellement selon des paliers prédéfinis. Des charges volumiques allant de $4.4 \text{ g BPA.m}^{-3} \text{ j}^{-1}$ à $173.2 \text{ gBPA.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$ ont été imposées au BRM en augmentant graduellement la concentration initiale de BPA de $1020 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ à $40100 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ (Figure 16, Tableau 11). L'évolution des concentrations résiduelles de BPA au cours du temps est présentée à la Figure 17. En général, une baisse de la performance d'abattement du BPA est observée au lendemain d'une nouvelle augmentation de la concentration initiale de BPA. Par la suite, la performance d'abattement du BPA augmente avec le temps pour atteindre un taux de 97% et plus, et des concentrations résiduelles de BPA inférieures à $5 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ($5 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ est la limite de détection de la méthode d'analyse directe du BPA dans un échantillon aqueux, sans aucune phase préalable de pré-concentration). La baisse du taux d'abattement observée au lendemain d'une nouvelle augmentation de concentration de BPA est tout à fait justifiée. En effet, l'augmentation de la concentration initiale de BPA (ou charge) met la biomasse dans un état de stress, vu le caractère toxique du BPA. Un temps d'adaptation est donc nécessaire. Ce temps d'adaptation est devenu de plus en plus long avec l'augmentation de la concentration initiale de BPA. Les résultats obtenus dans cette étude indiquent que le BRM traite de façon efficace un effluent avec des concentrations initiales de BPA allant jusqu'à $39000 - 40100 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ (soit des charges de $168 - 173 \text{ gBPA.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$) (Figures 16 et 17). En revanche, bien que de faibles concentrations résiduelles de BPA aient été mesurées dans l'effluent traité, la biomasse est devenue de plus en plus vulnérable aux très fortes charges (notamment pour des charges se situant entre 151 et $173 \text{ gBPA.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$, soit des concentrations entre $35\ 000$ et $40\ 000 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$). Aussi, le temps d'adaptation de la biomasse est devenu de plus en plus long avec l'augmentation de la concentration initiale de BPA. La concentration seuil (ou charge maximale) pouvant être supportée par le BRM serait autour de $35000-40\ 000 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ (soit $151 - 173 \text{ gBPA.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$). Par comparaison, une charge maximale de BPA de l'ordre de $49 \text{ g BPA.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$ a été répertoriée par Chen et al. (2008). Récemment, Seyhi (2012) a rapporté une charge maximale de $108 \text{ gBPA.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$. La différence s'expliquerait par le fait d'avoir maintenu des paliers de concentrations suffisamment longs (15 jours au lieu de 5 jours dans le cas de Seyhi, 2012).

Un problème d'opération est survenu entre les 409^{ème} jour et 443^{ème} jour (fonctionnement semi continu), rendant cette période non représentative du fonctionnement normal du BRM. À la reprise, une charge de BPA entre $157.2-179.7 \text{ g m}^{-3} \text{ j}^{-1}$ (37800 à $41\ 600 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) a été testée et des signes évidents de dysfonctionnement ont été observés (phase ix a). Afin de vérifier la possibilité

de récupérer le système, la charge de BPA a été réduite à 30 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (phase vii b). La réduction de charge a permis de baisser la concentration résiduelle de BPA dans l'eau traitée. La récupération totale du système a été effective au bout de 20 jours d'opération (Figure 16b). Au cours des augmentations subséquentes de charges de BPA (35 000 - 40 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$) (phases viiib et ixb), des performances d'abattement de BPA de l'ordre de 97% et plus ont été à nouveau mesurées, avec des concentrations résiduelles de BPA à la sortie du BRM inférieures à 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Une apparition de mousse dans le BRM a été observée lorsque la concentration initiale de BPA a été majorée à 15 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (à partir du 245^{ème} jour). La mousse a été permanente jusqu'au 295^{ème} jour, puis elle a disparue pour réapparaître au 533^{ème} jour. La présence de mousse n'a cependant pas affecté les performances du BRM. Pour identifier l'origine de la mousse, deux tests ont été réalisés (test 1 et test 2), en gardant les conditions opératoires identiques, mais sans liqueur mixte dans le BRM. Le test 1 a consisté à alimenter le BRM avec la solution synthétique contaminée par le BPA. Le test 2 a consisté à alimenter le BRM avec la solution synthétique ne contenant pas du BPA (minéraux, glucose, méthanol). Les résultats des tests ont révélé que les concentrations élevées de BPA seraient à l'origine de la mousse apparue à la surface du BRM.

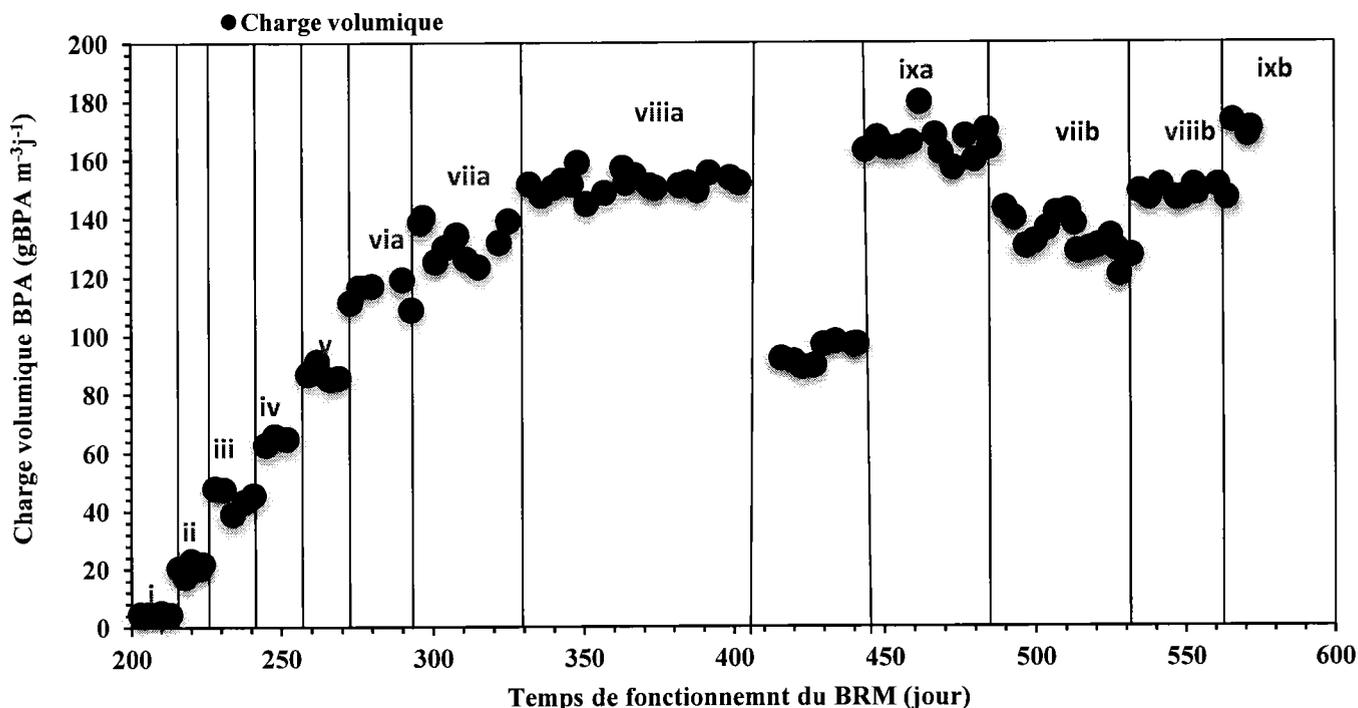


Figure 16: Évolution de la concentration du BPA à l'entrée du BRM ($[\text{BPA}]_i = 1\text{-}40\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$; $[\text{DCO}]_i = 1000\ \text{mg.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5\ \text{h}$).

Tableau 14. Concentrations et charges volumiques de BPA appliquées au BRM

Temps de fonctionnement (j)	[BPA] _{En} (µg.L ⁻¹)	Charge volumique (g.m ⁻³ .j ⁻¹)	Phases	Mode de fonctionnement
200-213	1020-1140	4.4-4.9	i	Continu
214-226	4000-5300	17.3-22.9	ii	
227-244	9000-11080	38.9-47.9	iii	
245-258	14500-15200	62.6-65.7	iv	
259-272	19700-21100	85.1-91.1	v	
273-294	25800-27100	108.9-119.2	vi	
295-329	28600-32500	123.5-140.4	vii a	
330-408	33500-36800	144.9-159.0	viii a	
409-427	35400-36600	89.2-92.2		Semi continu
428-443	38500-38900	97.0-98.0		
444-489	37800-41600	157.2-179.7	ix a	Continu
490-532	28000-33000	121.0-142.6	vii b	
533-565	34000-35000	146.9-151.2	viii b	
566-586	39000-40100	168.5-173.2	ix b	

[BPA]_{En} : Concentration de BPA à l'entrée du BRM

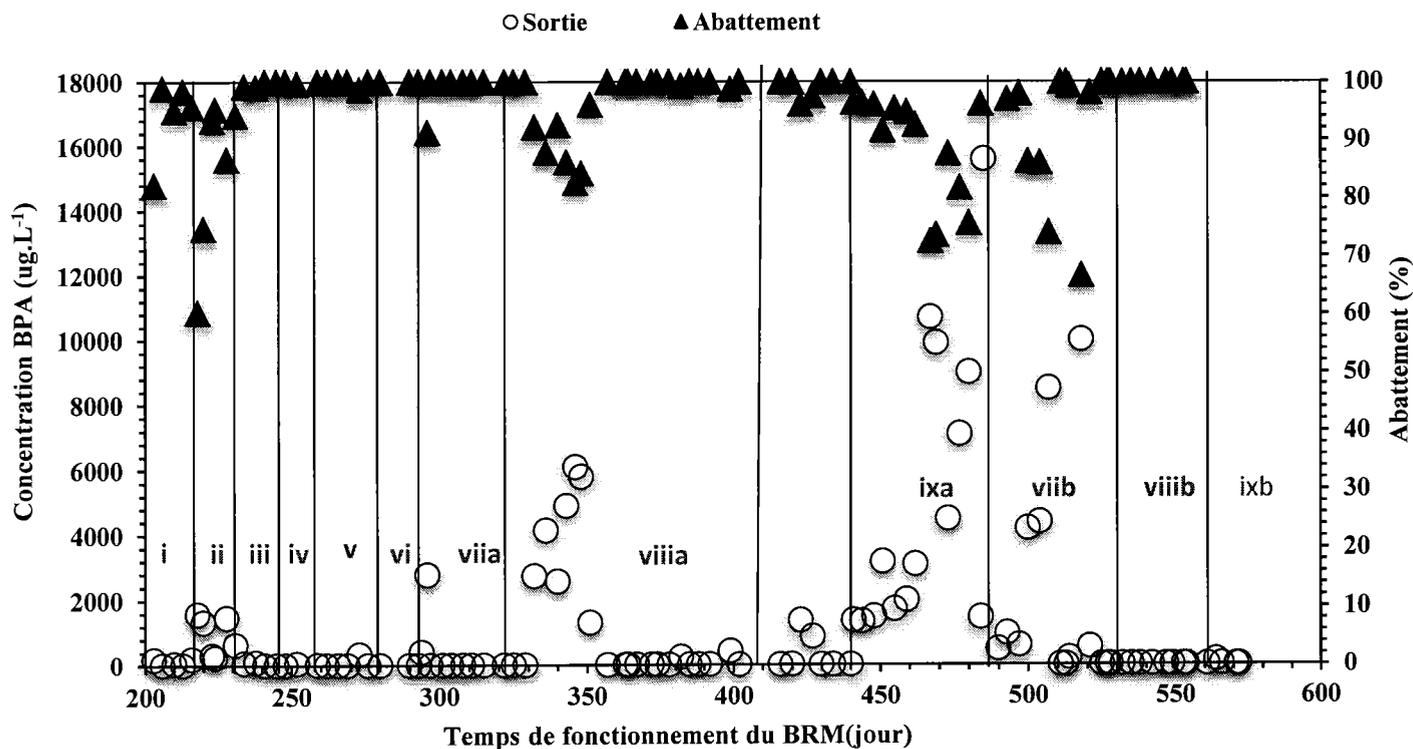


Figure 17: Évolution de la concentration du BPA à la sortie du BRM ([BPA]_i= 1-40 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$; [DCO]_i= 1000 mg.L^{-1} ; TRH= 5.5 h).

5.2.2 Performances d'abattement de la DCO

Les performances du BRM en termes d'abattement de la DCO ont été suivies simultanément pendant l'augmentation graduelle de la concentration de BPA. Pendant toute la période de suivi (environ 386 jours), les concentrations de DCO à l'entrée du BRM ont fluctué entre 741 mg.L^{-1} et 1241 mg.L^{-1} (Figure 18). Les concentrations résiduelles de DCO à la sortie du BRM sont également présentées à la Figure 17. Un abattement quasi total de la DCO a été observé ($\geq 97\%$), quel que soit la concentration initiale de BPA imposée. Les concentrations résiduelles de DCO ont été similaires à celles déjà observées lorsque le BRM a été soumis à de faibles charges de BPA (4.1.2.) et également à celles rapportées dans la littérature (Seyhi, 2012; Cicek et al, 1998; Massé et al, 2006; Yang et Cicek, 2008). Une baisse des performances d'élimination de la DCO a été parfois observée au lendemain d'une nouvelle augmentation de concentration de BPA (par exemple aux 262^{ème}, 266^{ème}, 276^{ème}, 297^{ème} et 315^{ème} jour). Aussi, l'abattement de DCO a évolué dans le même sens que l'abattement du BPA.

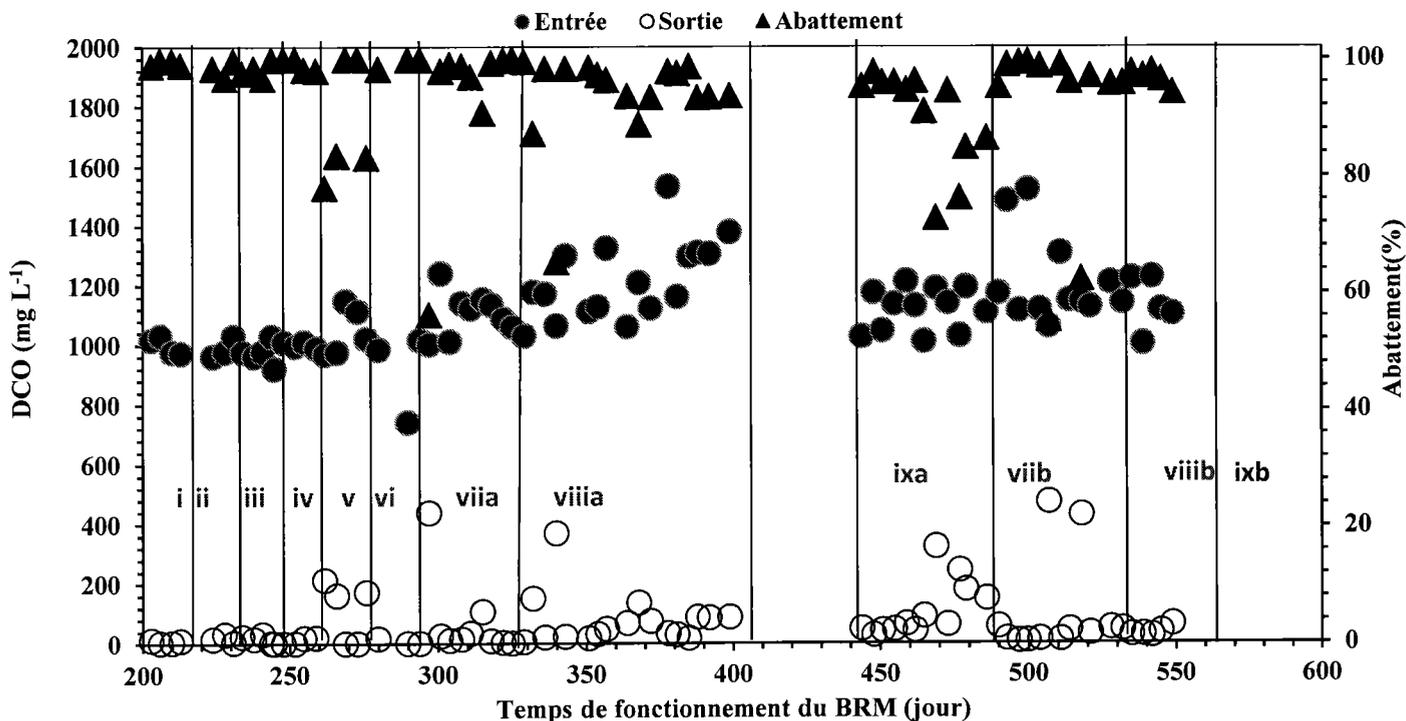


Figure 18: Évolution de la DCO ([BPA]_i= 1-40 000 µg.L⁻¹; [DCO]_i= 1000 mg.L⁻¹; TRH= 5.5 h).

5.2.3 Performances d'abattement de l'azote et du phosphore

Les performances d'élimination des polluants inorganiques (N-NH₄, N-NO_x, P-PO₄) ont été suivies de façon simultanée. Pendant toute la période de suivi, les concentrations initiales d'azote ammoniacal (N-NH₄) à l'entrée du BRM ont fluctué entre 35-75 mg.L⁻¹. À la sortie du BRM, les concentrations résiduelles d'azote ont fluctué entre 0.1 et 10 mg.L⁻¹ (Figure 19). Le taux d'abattement a été de 97 ± 3%. Tel qu'observé dans le cas de la DCO, les performances d'élimination de l'azote ammoniacal n'ont pas été affectées par les concentrations relativement élevées de BPA. Toutefois quelques points singuliers, caractérisés par des concentrations résiduelles élevées, ont été observés.

L'analyse de l'azote N-NO_x a révélé la présence d'oxydes d'azote (N-NO_x) à la sortie du BRM (Figure 20). Les concentrations de N-NO_x mesurées à la sortie du système ont varié entre 2 et 30 mg L⁻¹. Elles ont été dans le même ordre de grandeur que les concentrations enregistrées lorsque

le BRM a été soumis à de faibles charges de BPA (5.1.3.). Ainsi, selon le bilan de matière fait plus haut, 47 % de N-NH₄ est oxydé en N-NO_x (NO₃ et NO₂).

Les concentrations initiales de phosphore (P-PO₄) à l'entrée et à la sortie du BRM ont également été suivies (Figure 21). Les concentrations de phosphore à l'entrée du BRM ont varié entre 6 et 27 mg.L⁻¹. Après traitement, les concentrations résiduelles de phosphore ont été comprises entre 4 et 19 mg.L⁻¹. il a été observé par moment des concentrations de phosphore plus élevées à la sortie qu'à l'entrée du BRM. Ces résultats indiquent qu'il se produit un relargage du phosphore préalablement assimilé dans le BRM. Ce phénomène a été observé lorsque le BRM a été soumis à de faibles charges de BPA (5.1.3.).

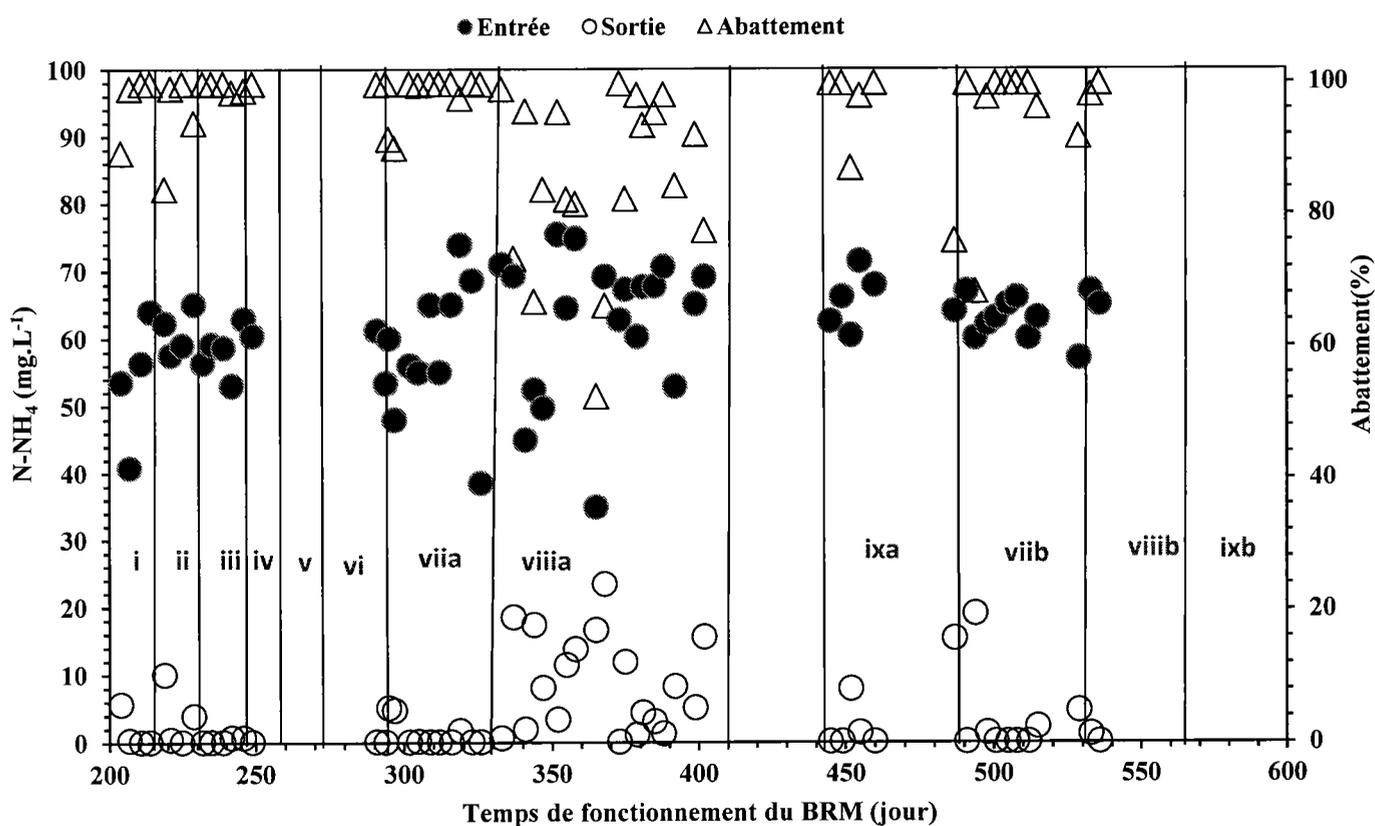


Figure 19: Évolution de N-NH₄ ([BPA]_i= 1-40 000 µg.L⁻¹; [DCO]_i= 1000 mg.L⁻¹ ; TRH= 5.5 h).

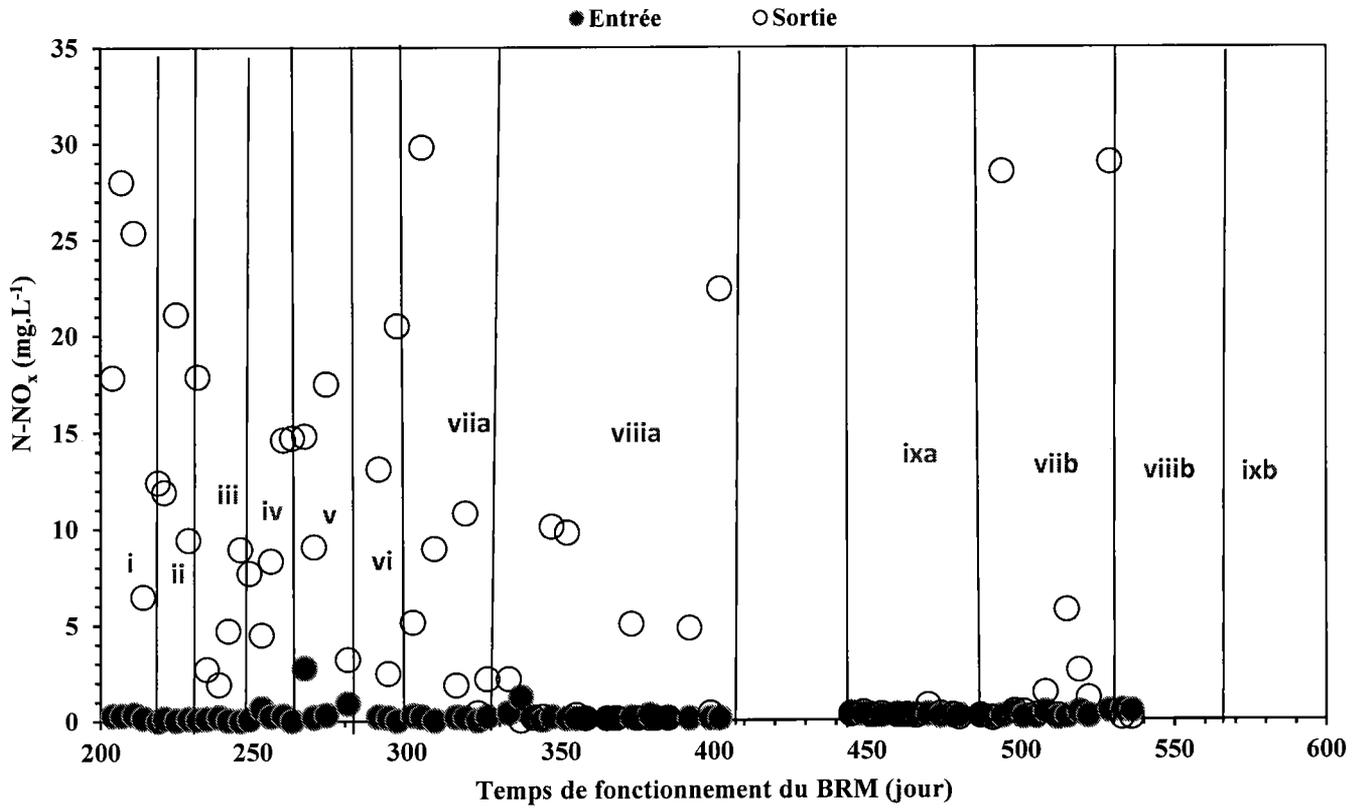


Figure 20: Évolution de N-NO_x ([BPA]_i= 1-40 000 µg.L⁻¹; [DCO]_i= 1000 mg.L⁻¹; TRH= 5.5 h).

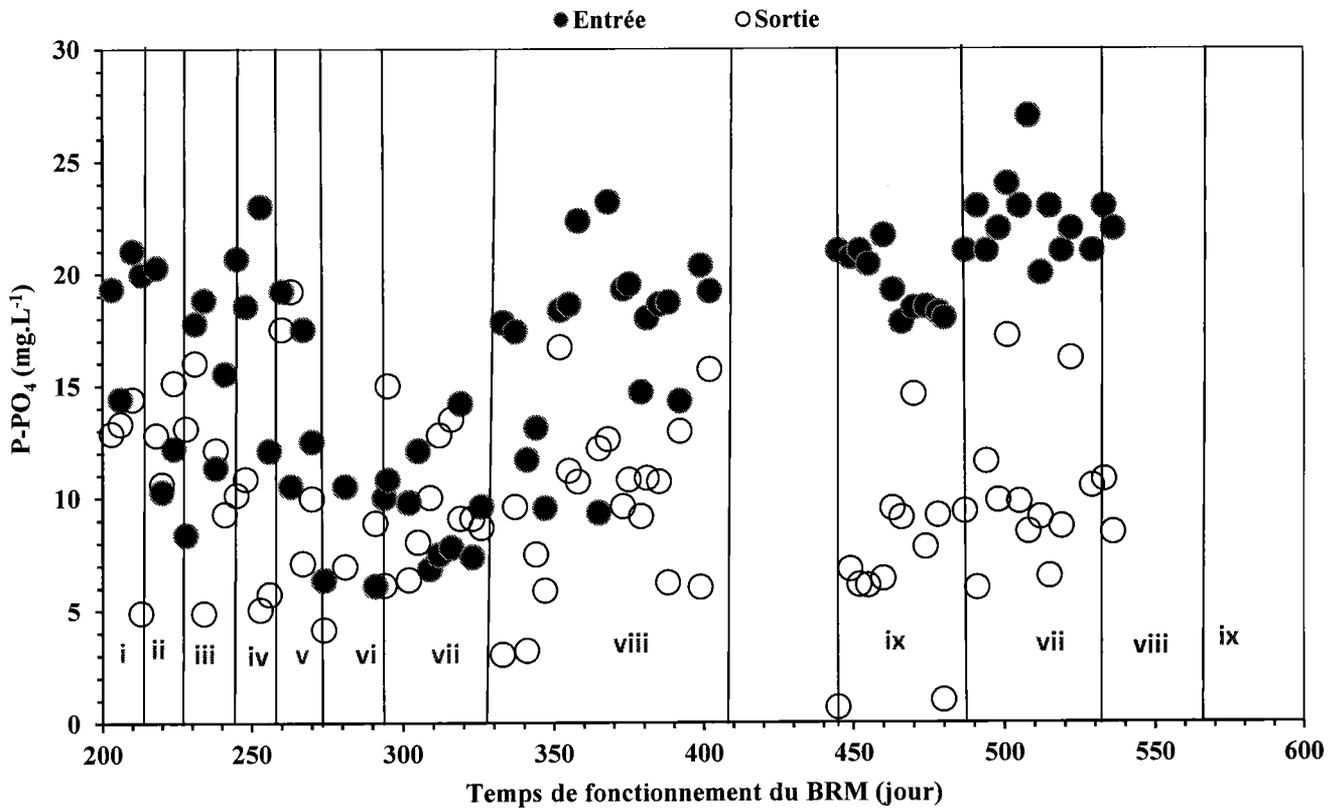


Figure 21: Évolution du phosphore P-PO₄ ([BPA]_i= 1-40 000 µg.L⁻¹; [DCO]_i= 1000 mg.L⁻¹ ; TRH= 5.5 h).

5.2.4 Évolution des solides totaux (ST) et des solides volatiles (SV)

Les concentrations de solides totaux et de solides volatiles ont été suivies dans le BRM. Dans cette deuxième partie de l'étude, les concentrations des ST ont fluctué entre 13 et 30 g.L⁻¹, tandis que les concentrations de SV ont varié entre 12.1 et 23g.L⁻¹ (Figure 22). Le ratio SV/ST a fluctué entre 0.58 et 0.88 indiquant que la boue du BRM contient 58 à 88 % de biomasse épuratrice. Il a été observé une diminution de la concentration de biomasse à partir du 290^{ème} jour, puis la croissance est repartie à partir du 311^{ème} jour. Une deuxième diminution de la concentration de biomasse a été observée à partir du 386^{ème} jour jusqu'au 430^{ème} jour, suivi d'une nouvelle croissance. L'évolution de la biomasse a été évolution cyclique. Cette tendance a déjà été observée lors du traitement d'effluent faiblement chargé en BPA.

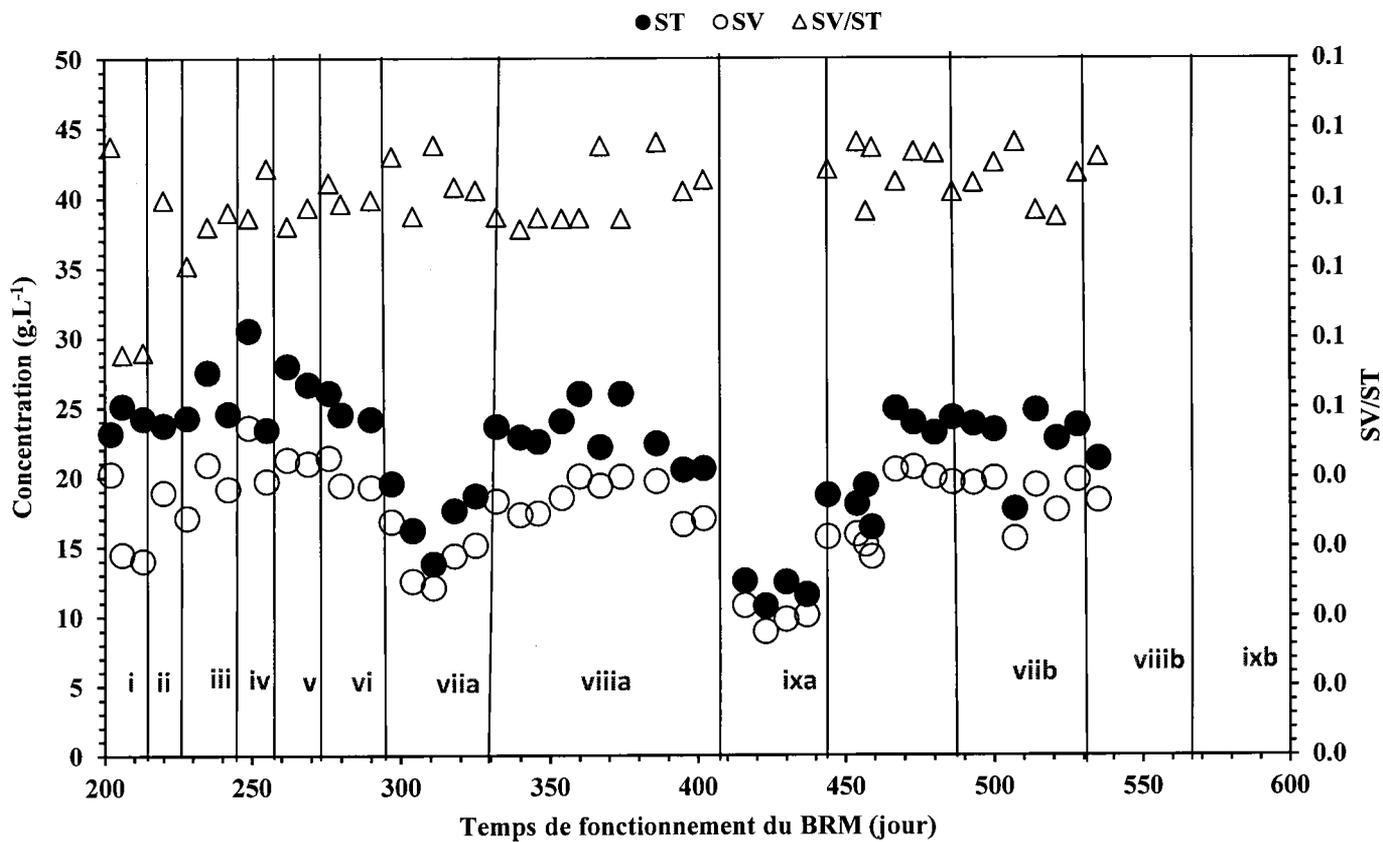


Figure 22: Évolution des ST et SV ($[BPA]_i = 1-40\ 000\ \mu\text{g.L}^{-1}$; $[DCO]_i = 1000\ \text{mg.L}^{-1}$; $\text{TRH} = 5.5\ \text{h}$).

6 CONCLUSION

La présente étude a permis d'évaluer le comportement épuratoire et opérationnel du BRM pour le traitement de faibles concentrations de BPA ($\mu\text{g.L}^{-1}$), mais également pour des fortes concentrations de BPA allant, jusqu'à $40\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$ (soit $173\ \text{g.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$). Une première phase de suivi a été effectuée avec des concentrations initiales de BPA autour de $20\ \mu\text{g.L}^{-1}$. Les concentrations résiduelles mesurées à la sortie du BRM (dans l'eau traitée) ont été inférieures à $5\ \mu\text{g.L}^{-1}$ (selon la limite de détection de l'appareillage utilisé). Une phase subséquente de suivi a été effectuée en imposant des concentrations initiales de BPA beaucoup plus faibles (concentrations variant entre 0.240 et $0.480\ \mu\text{g.L}^{-1}$). Par comparaison, les concentrations résiduelles mesurées dans l'eau traitée ont été pour la plupart inférieures à $0.020\ \mu\text{g.L}^{-1}$ et le taux d'abattement a fluctué entre 92 et 97%.

Concernant l'élimination de la DCO, le BRM est jugé très efficace, avec un taux d'abattement moyen supérieur à $98 \pm 2\%$. L'élimination du N-NH_4 a été également très significative, avec un taux d'abattement de $94 \pm 4\%$. Contrairement à la DCO et N-NH_4 , le taux d'abattement de P-PO_4 a été de $31 \pm 16\%$.

La deuxième partie de l'étude a permis de déterminer la charge maximale pouvant être traitée par la technologie de BRM. Les performances du BRM ont été évaluées en imposant respectivement et graduellement les concentrations initiales de BPA suivantes : **i)** $1\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$; **ii)** $5\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$; **iii)** $10\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$; **iv)** $15\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$; **v)** $20\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$; **vi)** $25\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$; **vii)** $30\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$, **viii)** $35\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$, **ix)** $40\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'affluent. Dans tous les cas, plus de 97% d'abattement du BPA a été enregistré avec des concentrations résiduelles de BPA inférieures à $5\ \mu\text{g.L}^{-1}$ (limite de détection de la méthode d'analyse). Le BRM est tout aussi performant, quelle que soit la concentration initiale imposée ($1\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$ à $40\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$). Toutefois, pour les concentrations de BPA proches de $35\,000$ - $40\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$, la biomasse est devenue de plus en plus vulnérable et le temps d'adaptation de plus en plus long. La concentration maximale de BPA pouvant être traitée dans le BRM serait autour de $35\,000$ - $40\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$ (soit une charge de 151 - $173\ \text{gBPA.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$). Le taux d'abattement de la DCO a été de $95 \pm 8\%$ et le de taux d'abattement de $\text{NH}_4\text{-N}$ a été de 97% et plus. L'évolution de la biomasse dans le BRM est cyclique. Elle se caractérise par une alternance des phases suivantes : croissance-décroissance.

7 RECOMMANDATIONS

Cette étude a apporté de nouvelles connaissances utiles à l'application du BRM dans le traitement des eaux contaminées par des micropolluants organiques toxiques tels que le bisphénol-A. Toutefois, il est possible d'envisager des perspectives pour la poursuite des travaux:

- ✧ Étudier l'influence du BPA pris individuellement, puis l'influence d'un cocktail de micropolluants, et des métabolites sur la production de polymères extracellulaires. Évaluer l'effet des polymères extracellulaires sur le colmatage membranaire.
- ✧ Étant donné le potentiel compétitif associé à une réduction significative du TRH (réduction de la taille du BRM), il serait intéressant d'évaluer les effets d'un TRH plus court (2 à 4 h) sur les comportements épuratoires et opérationnels du BRM lors du traitement du BPA. La réduction du TRH permettrait d'évaluer la robustesse du BRM face aux augmentations inopinées de charges.
- ✧ Étudier le comportement épuratoire et opérationnel du BRM soumis à une gamme élargie de composés persistants issus de familles chimiques différentes et pouvant se retrouver dans les eaux résiduaires (par exemple : di-(2-éthylhexyl)-phtalate (DEHP) et naphthalène (NAP)).
- ✧ Réaliser une étude de pilotage préindustriel pour évaluer les performances du BRM sur des volumes plus importants d'eaux usées résiduaires de type municipal ou industriel.
- ✧ Réaliser une étude technico-économique afin d'estimer les coûts préliminaires d'investissement et de fonctionnement liés à la technologie et la comparer aux précédés conventionnels.

8 REFERENCES

- Adhoum N., L. Monser. 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Journal of Chemical Engineering and Processing* 43, 1281–1287.
- Agbekodo K.M., B. Legube, S. Dard. 1996. Atrazine and simazine removal mechanisms by nanofiltration: Influence of natural organic matter concentration. *Water Research* 30(11), 2535-2542.
- Ahn S., S. Congeevaram, Y.K. Choung, J. Park. 2008. Enhanced phenol removal by floating fungal populations in a high concentration phenol-fed membrane bioreactor. *Journal of Desalination* 221, 494-501 doi:10.1016/j.desal.2007.01.110.
- Amor L., M. Eiroa, C. Kennes, M.C. Veiga. 2005. Phenol biodegradation and its effect
- Andreas G., T. Manios, D. Mantzavinos. 2005. Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials* 133, 135-142. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.024.
- Antonie R.L. 1974. Discussion – evaluation of a rotating disc wastewater treatment plant. *Journal of Water Pollution Control Federation* 46, 2792.
- Aubry G., 2008. Étude du comportement de l’azote dans un biofiltre à lit ruisselant traitant du lisier de porc. Thèse, Faculté des études supérieures de l’Université Laval, p.388.
- Azzam M. O., M. Al-Tarazi, Y. Tahboub. 2000 Anodic destruction of 4-chlorophenol solution. *Journal of Hazardous Materials* B75 99-113.
- Baig S., G. Hansmann, B. Paolini, 2008. Ozone oxidation of oestrogenic active substances in wastewater and drinking water. *Journal of Water Science & Technology* 58 (2), 451– 458 doi:10.2166/wst.2008.665.
- Barnabé S., S. Brar, R. Tyagi, I. Beauchesne, R. Surampalli. 2009. Pre-treatment and bioconversion of wastewater sludge to value-added products-Fate of endocrine disrupting compounds. *Science of the total environment* 407, 1471-1488.
- Barrios-Martinez A., E. Barbot, B. Marrot, P. Moulin, N. Roche. 2006. Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by BRM. *Journal of Membrane Science* 28(1), 288-296.
- Battistoni P., F. Fatone, D. Bolzonella, P. Pavan. 2006. Full scale application of coupled alternate cycles-membrane bioreactor (AC-BRM) process for wastewater reclamation and reuse. *Journal of Water Practice and Technology* 1(4), doi10.2166/wpt.2006.0077.
- Baumont S., J-P. Camard, A. Lefranc, A. Franconi. 2004. Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, 220p.
- Bhattacharya S.K., Q. Yuan and P. Jin. 1995. Removal of pentachlorophenol from wastewater by combined anaerobic-aerobic treatment. *Journal of Hazardous Materials* 49, 143- 154.
- Bing-zhi D., L. Wang, N.-Y. Gao. 2008. The removal of bisphenol A by ultrafiltration. *Desalination* 221, 312–317.

- Bisop P.L., T.C. Zhang, Y.C. Fu. 1995. Effect of biofilm structure, microbial distribution and mass distribution on biodegradation processes, *Journal of Water Science & Technology* 31, 197-203.
- Blais J.F, K. Mamouny, K. Nlombi, J.L, Sasseville, M. Létourneau. 1994. Les mesures d'efficacité énergétique électrique dans le secteur de l'eau. Vol. 3 : Les mesures d'efficacité énergétique pour l'épuration des eaux usées municipales (INRS - Eau, rapport de recherche; 405v3) xvii, 229 pages, 4 appendices. ISBN:2-89146-401-x.
- Blais J.F. 2010. Assainissement des eaux usées. Cours Eau-454, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada.
- Bliefert C.,R. Perraud . 2001. Chimie de l'Environnement : air, eau, sols, déchets. Traduction et adaptation française : De Boeck Université s. a. Paris, France et Bruxelles, Belgique. (Originally published in the German language by Wiley-VCH Verlag GmbH, 1997, 2ème édition).
- Bodalo E., A.M. Gomez, H. Gomez, M.D. Murcia, I. Lopez. 2008. Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater. *Journal of Desalination* 245, 680–686. doi:10.1016/j.desal.2009.02.037.
- Bonnard N., M.-T. Brondeau, M. Falcy, D. Jargot, O. Schneider. 2010. Institut National de Recherche et de sécurité (INRS). Fiche toxicologique Bisphénol A, Edition 2010.
- Chang B., T. Wang, S. Yuan. 2007. Biodegradation of four phthalate esters in sludge. *Chemosphere* 69, 1116-1123.
- Chen J., X. Huang, D. Lee. 2008. BPA removal by a membrane bioreactor. *Journal of Process Biochemistry* 43, 451- 456. doi: 10.1016/j.procbio.2008.01.001.
- Chen J.A., X. Li, J. Li, J. Cao, Z. Qiu, Q. Zhao, C. Xu, W. Shu. 2007. Degradation of environmental endocrine disruptor di-2-ethylhexyl phthalate by a newly discovered bacterium, *Microbacterium* sp. strain CQ0110Y. *Applied microbiology and biotechnology* 74, 676-682.
- Cicek N., H. Winnen, M.T. Suidan, B.E. Wrenn, V. Urbain, J. Manem. 1998. Effectiveness of the membrane bioreactor in the degradation of high molecular weight compounds. *Journal of Water Research* 32(5), 1553-1563. doi: 10.1016/S0043-1354(97)00350-3.
- Clara M., B. Strenn, O. Gans, E. Martinez, N. Kreuzinger, H. Kroiss. 2005a. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plant. *Journal of Water Research* 39, 4797-4807. doi: 10.1016/j.watres.2005.09.015.
- Clara M., N. Kreuzinger, B. Strenn, O. Gans, H. Kroiss. 2005b. The solids retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plant to remove micropollutants. *Journal of Water Research* 39, 97-106. doi: 10.1016/j.watres.2004.08.036
- Clara. M, B.Strenn, M. Ausserleitner, N. Kreuzinger. 2004. Comparison of the behaviour of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. *Journal of Water Science & Technology* 50(5), 29-36.
- Conidi C., A. Cassano, E. Drioli. 2011. A membrane-based study for the recovery of polyphenols from bergamot juice. *Journal of Membrane Science* 375, 182–190. doi:10.1016/j.memsci.2011.03.035.

- Degrémont. 1989. Mémento technique de l'eau, 9ème édition.
- Denhaz Frédéric. Les Nouvelles Pollutions Invisibles: Ces Poisons Qui Nous Entourent. Paris: Delachaux Et Nieslé, 2011.
- Desjardins R. (1997)., Le traitement des eaux. 2ème édition. Ed. Ecole polytechnique de Montréal. Québec, Canada
- Drogui P., 2013. Traitement des eaux potables. Cours Eau-414, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada.
- Duval G., B. Simonot. 2010. Les Perturbateurs Endocriniens: Un Enjeu Sanitaire Pour Le XXIème Siècle." *Journal de Air Pur* 79 : 9-17.
- EFSA 2013. Disponible en ligne à : <http://www.efsa.europa.eu/fr/topics/topic/bisphenol.htm>
- El-Ashtoukhy1 E-S.Z., Y.A.El-Taweel, O. Abdelwahab , E.M.Nassef. 2012. Treatment of Petrochemical Wastewater Containing Phenolic Compounds by Electrocoagulation Using a Fixed Bed Electrochemical Reactor. *Journal of International Journal of Electrochemical Science* 8, 1534 – 1550.
- Environnement Canada et Santé Canada. 2008. Évaluation préalable finale pour le défi concernant le phénol, 4,4' -(1-méthyléthylidène)bis (BPA). batch2_80-05-7_fr – copie, 125 p.
- Environnement Canada, 2010. Rapport de 2010 sur l'utilisation de l'eau par les municipalités - Utilisation de l'eau par les municipalités : Statistiques de 2006, no En11-2/2006F- PDF au catalogue, www.ec.gc.ca/Publications/default.asp?lang=Fr&xml=596A7EDF471D-444C-BCEC-2CB9E730FFF9.
- Eur-Lex, 2001. Disponible en ligne à : <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32001L0059:EN:HTML>
- Fang H. H. P., D. W. Liang, T. Zhang, Y. Liu. 2005. Anaerobic treatment of phenol in wastewater under thermophilic condition. *Journal of Water Research* 40, 427–434.
- Furun L., Boqing, L., Zheyong, S. Zheng, L. Yayan, Y., Yurong, X. 1990. Treatment of Wastewater Containing Bisphenol A. *Journal of Water Treatment* 5, 105–124.
- Gagnaire J., P. Moulin, B. Marrot. 2008. Bioréacteurs à membranes : un intérêt grandissant. Université Paul cézanne Aix Marseille, Département de Procédés Propres et Environnement (DPPE – UMr 6181), Europôle de l'Arbois.
- Gander M., B. Jefferson, S. Judd. 2000. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations. *Journal of Separation and Purification Technology* 18, 119-130.
- Ganjidoust H., K. Tatsumi, S. Wada, M. Kawase. 1996. Role of peroxidase and chitosan in removing chlorophenols from aqueous solution. *Journal of Water Science & Technology* 34, 151–159.
- Gašpariková S., Š. Kapusta1, I. Bodík1, J. Derco1, K. Kratochvíl. 2005. Evaluation of Anaerobic-Aerobic Wastewater Treatment Plant Operations. *Journal of Environmental Studies* 14, 29-34.
- Gavala H.N., F. Alatrisme-Mondragon, R. Iranpour, B.K. Ahring. 2003. Biodegradation of phthalate esters during the mesophilic anaerobic digestion of sludge. *Chemosphere* 52, 673-682.
- Glucina K., L. Iainé. 1997. Couplage de procédés membranaires pour le traitement des eaux de surface. *Revue de L'Éau, l'industrie, les nuisances* 28-32.

- Goel R.K., J.R.V. Flora, J. Ferry. 2003. Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Journal of Water Research* 37(4), 891-901.
- Hamdaoui O., E. Naffrechoux. 2009. Adsorption kinetics of 4-chlorophenol onto granular activated carbon in the presence of high frequency ultrasound. *Journal of Ultrasonics Sonochemistry* 16, 15–22. doi: 10.1016/j.ultsonch.2008.05.008
- Hanstveit R., G.H. Aalderink. 2001. Bisphenol A: Degradation Kinetics and Removal in a Continuous Activated Sludge (CAS) Simulation Test (OECD 303A); TNO Executive Summary Report V99.1179. TNO Nutrition and Food Research Institute: Delft, Netherlands.
- Henryk M., G. Klecka. 2011. Treatment of Wastewaters Containing Bisphenol A: State of the Science Review. *Journal of Water Environment Research* 83, 7. doi:10.2175/106143010X12851009156925.
- Henze M., Y. Comeau. 2008. Biological Wastewater Treatment: Principles Modelling and Design. Edited by M. Henze, M.C.M. van Loosdrecht, G.A. Ekama and D. Brdjanovic. ISBN: 9781843391883. Published by IWA Publishing, London, UK.
- Hinton S.W., H.D. Stensel. 1994. Oxygen utilisation of trickling filter biofilms. *Journal of environmental engineering*. Div. ASCE 120, 1284.
- Homem V., L. Santos. 2011. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices- A review. *Journal of Environmental Management* 92, 2304-2347.
- Howdeshell K.L., A.K. Hotchkiss., K.A., J.G. Thayer Vandenberg, F.S. Vom Saal. 1999. Exposure to bisphenol A advances puberty. *Journal of Nature* 401,763–764.
- HU J.Y, X. CHEN, G. TAO, K. KEKRED. 2007. Fate of endocrine disrupting compounds in membrane bioreactor systems. *Journal of Water Science & Technology* 41(11), 4097-4102.
- Iboukhoulef H., A. Amrane, H. Kadi. 2013. Microwave-enhanced Fentonlike system, Cu(II)/H₂O₂, for olive mill wastewater treatment. *Journal of Environmental Technology* 34:7, 853-860, doi: 10.1080/09593330.2012.720716.
- Iniesta J., J. Gonzalez-Garcia, E. Exposito, V. Montiel, A. Aldaz. 2000. Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂anodes. *Journal of Water Research*.35, 3291–3300.
- Irmak S., O., Erbatur, A. Akgerman. 2005. Degradation of 17[beta]-estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *Journal of hazardous materials* 126, 54–62.
- Jamil T. S., M. Y., Ghaly, I. E., EL-Seesy, E. R Souaya, R. A. Nasr. 2011. A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 185, 353-358.
- Kim J.Y., K. Ryu, E.J Kim, W.S. Choe, G.C. Cha, I.K Yoo, 2007. Degradation of bisphenol A and nonylphenol by nitrifying activated sludge. *Journal of Process Biochemistry* 42, 1470–1474. doi:10.1016/j.procbio.2007.06.010.
- Kurian R., G. Nakhla, A. Bassi. 2006. Biodegradation kinetics of high strength oily pet food wastewater in a membrane-coupled bioreactor (MBR). *Journal of Chemosphere* 65, 1204-1211.

- Kutty S.R.M., M.H. Isa, L.C. Leong. 2011. Removal of Ammonia-Nitrogen (NH₃-N) and Nitrate (NO₃) by Modified Conventional Activated-Sludge System to Meet New D.O.E Regulations. 2011 International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE vol.12 (2011) © (2011) IACSIT Press, Singapore.
- Langford K.H., J.N. Lester. 2003. Fate and behaviour of endocrine disrupters in wastewater treatment processes. In: Birkett, Lester (Eds.), *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. CRC Press LLC and IWA publishing, London, UK, 103-144.
- Le-Clech P., V. Chen, A.G. Fane Tony. 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment (review). *Journal of Membrane Science* 28, 17-53.
- Lee J., B.C. Lee, J.S. Ra, J. Cho, I.S. Kim, N.I. Chang, H.K. Kim, S.D. Kim. 2008. Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes. *Journal of Chemosphere* 71, 1582-1592.
- Lee, H. -B. Peart, T. E.; Chan, J.; Gris, G. 2004. Occurrence of Endocrine-Disrupting Chemicals in Sewage and Sludge Samples in Toronto, Canada. *Journal of Water Quality Research of Canada* 39 (1), 57-63.
- Lesjean B., E.H. Huisjes. 2008. Survey of the European BRM market: trends and perspectives. *Journal of Desalination* 231, 71-81.
- Li Y., Z. Lei, Z. Zhang, N. Sugiura. 2006. Effects of Nutrient Addition on Phenol Biodegradation Rate in Biofilm Reactors for Hypersaline Wastewater Treatment. *Journals of Environmental Technology* 27:5, 511-520, doi: 10.1080/09593332808618662.
- Lim J.W., J.Z. Tan, C.E. Seng. 2013. Performance of phenol-acclimated activated sludge in the presence of various phenolic compounds. *Journal of Applied Water Science* 3:515-525. doi:10.1007/s13201-013-0099-9.
- Lin Y-H., T.Y. Hsien. 2009. Kinetics of biodegradation of phenolic wastewater in a biofilm reactor. *Journal of Water Science & Technology* 59 (9) 1703-1711.
- Liu J., H. Chen, J. Liu, Y. Zhang, G. Huang, J. Sun. 2012. Characteristic of Phthalates Adsorption on the Organic Medium. *Advanced Materials Research* 599, 331-334.
- Llop A., F. Borrull, E. Pocurull. 2009. Comparison of the removal of phthalates and other organic pollutants from industrial wastewaters in membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment plants. *Water Science & Technology* 60 (9), 2425-2437.
- Llop, A., F. Borrull, E. Pocurull. 2009. Comparison of the Removal of Phthalates and Other Organic Pollutants from Industrial Wastewaters in Membrane Bioreactor and Conventional Activated Sludge Treatment Plants. *Journal of Water Science & Technology* 60, 2425-2437.
- Lobos J.H., T.K Leib, T.M. Su. 1992. Biodegradation of Bisphenol A others bisphenols by a Gram-Negative Aerobic Bacteria. *Journal of Applied and Environmental Microbiology* 58(6), 1823-1831.
- Lyko S., T. Wintgens, T. Melin. 2005. Estrogenic trace contaminants in wastewater - Possibilities of membrane bioreactor technology. *Journal of Desalination* 178, 95-105.

- Macheix J.J., A. Fleuri, C. Jay-Allemand. 2005. Les composés phénoliques des végétaux, un exemple de métabolites secondaires d'importance économique, presses polytechniques et universitaires romandes, p 1, p 67, p viii, p 162.
- Marrot B., A. Barrios-Martinez, P. Moulin, N. Roche. 2004. Industrial wastewater treatment in a membrane bioreactor: A review. *Journal of Environmental Progress* 23(1), 59-68.
- Marttinen S.K., R.H. Kettunen, J.A. Rintala. 2003b. Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *The Science of the Total Environment* 301, 1- 12.
- Massé A., M. Sperandio, C. Cabassud. 2006. Comparison of sludge characteristics and performance of submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time. *Water Research*, 40, 2405-2415.
- Matsui, S., Y. Okawa, R. Ota. 1988. Experience of 16 Years Operation and Maintenance of the Fukushima Industrial Wastewater Treatment Plant of the Kashima Petrochemical Complex – II. Biodegradation of 37 Organic Substances and 28 Process Wastewaters. *Journal of Water Science & Technology* 20 (10), 201–210.
- Metcalfe et Eddy 2004. *Wastewater Engineering, treatment and Reuse* 4th Edition. Table 3-15.
- Monette F., F. G. Brière, M. Létourneau, M. Duchesne, R. Hausler. 2000. Traitement des eaux usées par coagulation–floculation avec recirculation des boues chimiques : Performance générale et stabilité du procédé. *Canadian journal of Civil Engineering* 27: 702–718.
- Nakada N., H. Shinohara, A. Murata, K. Kiri, S. Managaki, N. Sato, H. Takada. 2007. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration. *Journal of Water Research* 41(19):4373-82 doi: 10.1016 /j.watres.2007.06.038.
- Oehlmann J., U. Schulte-Oehlmann, W. Kloas, O. Jagnytsch, I. Lutz, K.O. Kusk, L. Wollenberger, E.M. Snatos, G.C. Paull, K.J. Van Look, C.R. Tyler. (2009). "A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. *Journal of Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences* 364(1526): 2047-2062 doi:10.1098/rstb.2008.0242.
- Papaphilippou Petri C., C. Yiannapas, M. Politi, M. Daskalaki, C. Michael, N. Kalogerakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos. 2013. Sequential coagulation–flocculation, solvent extraction and photo-Fenton oxidation for the valorization and treatment of olive mill effluent. *Journal of Chemical Engineering* 224, 82–88.
- Parker D.S., H.J.R. Bradtby (2001). Review of two decades of experience with TF/SC process. *Journal of Environmental Engineering Division ASCE* 127(5), 380-387.
- Pederson K. (1982). Method for studying microbial biofilm in flowing water system. *Journal of Applied Environmental Microbiology* 4, 6.
- Pellegrin M.L., C. Wisniewski, A. Grasmick, A. Tazi-Pain, H. Buisson. 2002. Sequenced aeration in a membrane bioreactor: specific nitrogen removal rates. Can. J. Chem. Eng. 80, 386-392. peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials B133* 135–142.
- Pignatello J.J., B. Xing. 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology* 30, 1-11

- Rakmi A.-R., N. Anuar. 2009. Pentachlorophenol Removal via Adsorption and Biodegradation. *Journal of World Academy of Science, Engineering and Technology* 31 2009.
- Ramade F. (2000)., Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Ed. Ediscience international, Paris, 689p.
- Rani D., R.P. Dahiya. 2008. COD and BOD removal from domestic wastewater generated in decentralised sectors. *Journal of Bioresource Technology* 99, 344–349.
- Ricardo A. T-P., J-I. Nieto, E. Combet, C. Pétrierd, C. Pulgarin. 2010. An innovative ultrasound, Fe²⁺ and TiO₂ photoassisted process for bisphenol a mineralization. *Journal of Water Research* 44, 2245–2252.
- Richter C.A., L.S. Birnbaum, F. Farabollini, R.R. Newbold, B.S. Rubin , C.E. Talsness, J.G. Vandenberg, D.R. Walser-Kuntz, F.S. vom Saal. 2007. In vivo effects of bisphenol A in laboratory rodent studies. *Journal of Reproductive Toxicology* 24, 199-224.
- Samar K. D. 2012. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from date stones by chemical activation with FeCl₃. *Journal of engineering* 18,1.
- Sanjoy K. B., Q.Y. Peikang Jin. 1995. Removal of pentachlorophenol from wastewater by combined anaerobic-aerobic treatment. *Journal of Hazardous Materials* 49, 143- 154.
- Schäfer A.I., I. Akanyeti, A.J.C. Semi. 2011. Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens. *Advances in Colloid and Interface Science* 164, 100-117.
- Sénat. Presse, France, 2013. Disponible en ligne à: http://www.senat.fr/espace_presse/actualites/2012/10/vers_une_interdiction_complete_des_conditionnements_alimentaires_contenant_du_bisphenol_a.html.
- Sevimli, M. F. 2005. Post-treatment of pulp and paper industry wastewater by advanced oxidation processes. *Journal of Ozone Science and Engineering* 27, 37-43.
- Seyhi B. 2012. Contribution à l'étude de l'applicabilité des bio-traitements à membrane dans le traitement des eaux usées contaminées par le bisphénol-a et autres polluants organiques et inorganiques. Thèse de doctorat en sciences de l'eau, Institut national de la recherche Scientifique, Université du Québec, p. 321.
- Seyhi B., P. Droguia, G. Buelna, J.F. Blais. 2011. Modeling of sorption of bisphenol A in sludge obtained from a membrane bioreactor process. *Engineering Journal* 172, 61– 67B.
- Seyhi B., P. Droguia, G. Buelna, J.F. Blais. 2012. Removal of bisphenol-A from spiked synthetic effluents using an immersed membrane activated sludge process. *Journal of Separation and Purification Technology* 87, 101–109.
- Seyhi B., P. Droguia, G. Buelna, J.F. Blais. 2013. Biodegradation of Bisphenol-A in aerobic membrane bioreactor sludge. *Journal of Water Science & Technology* 68.9.
- Spivack J., T.K. Leib, J.H. Lobos.1994. Novel Pathway for Bacterial Metabolism of Bisphenol A. *Journal of Biological Chemistry* 269(1), 7323-7329.
- Staples C. A., P.B. Dom, G. M. Klecka, S. T. O'Blook, L. R., Harris.1998. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Journal of Chemosphere* 36 (10) 2149-2173.

- Sustarsic M. 2009. Wastewater treatment: understanding the activated sludge process. www.aiche.org/cep
- Tanghe T., G. Devriese, W. Verstraete. 1998. Nonylphenol degradation in lab scale activated sludge units is temperature dependent. *Journal of Water Research* 32, 2889–2896.
- Thuy Q.T.T., C. Visvanathan. 2006. Removal of inhibitory phenolic compounds by biological activated carbon coupled membrane bioreactor. *Journal of Water Science & Technology* 53(11):89-97.
- Tom T., G. Devriese, W. Verstraete. 1998. Nonylphenol degradation in lab scale activated sludge units is temperature dependent. *Journal of Water Research* 32, 2889±2896.
- Vaillant J.R. 1974. Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires : eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles. *Édition Eyrolles*. Paris, 413p.
- Venkata Mohan S., S. Shailaja, M. Rama Krishna, P. Sarma. 2007. Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study. *Journal of hazardous materials* 146, 278-282.
- Vera L., R. Villaroel-Lopez, S. Delgado, S. Elmaleh. 1997. Cross-flow microfiltration of biologically treated wastewater. *Journal of Desalination* 114(1), 65-75.
- Vom Saal F.S., P.S. Cooke, D.L. Buchanan, P. Palanza, K.A. Thayer, S.C. Nagel, S. Parmigiani, W.V. Welshons. 1998. A physiologically based approach to the study of bisphenol A and other estrogenic chemicals on the size of reproductive organs, daily sperm production, and behavior. *Toxicology and Industrial Health* 14, 239-260.
- Weiss E., K. Groenen-Serrano, A. Savall. 2007. A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 38:329–337 doi: 10.1007/s10800-007-9442-x.
- Wetherill Y.B., B.T. Akingbemi, J. Kanno, J.A. McLachlan, A. Nadal, C. Sonnenschein, C.S. Watson, R.T. Zoeller, S.M. Belcher. 2007. In vitro molecular mechanisms of bisphenol A action *Journal of Reproductive Toxicology* 24, 178-198.
- Wintgens T., M. Gallenkemper, T. Melin. 2002. Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Journal of Desalination* 146, 387-391.
- Xiuwen W., L. Shanhong. 2011. Study on Treatment of Pentachlorophenol (PCP) Wastewater with Microaerobic Granular Sludge. *Journal of Science and Technology* 978-1-4244-5089-3.
- Yahiaoui N. 2012. Mémoire de magister: étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif.
- Yang W., N. Cicek, J. Ilg. 2006. State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America. *Journal of Membrane Science* 270, 201-211.
- Yang W., N. Cicek. 2008. Treatment of swine water by submerged membrane bioreactors with consideration of estrogenic activity removal. *Journal of Desalination* 231, 200-208.
- Yasushi E., N. Kimura, I. Ikeda, K. Fujimoto, H. Kimoto. 1997. Adsorption of bisphenol A by lactic acid bacteria, *Lactococcus*, strains. *Journal of Applied Microbiology and Biotechnology* 74:202–207 doi 10.1007/s00253-006-0632-y.

- Yu L., C. Wang, X. Ren, H. Sun. 2014. Catalytic oxidative degradation of bisphenol A using an ultrasonic-assisted tourmaline-based system: Influence factors and mechanism study. *Journal of Chemical Engineering* 252, 346-354 doi: 10.1016/j.cej.2014.05.014.
- Zhang C., Y. Wang. 2009. Removal of dissolved organic matter and phthalic acid esters from landfill leachate through a complexation/flocculation process. *Waste Management* 29, 110-116.
- Zhao J., C. Zhu, J. Lu, C. Hu, S. Peng, T. Chen. 2013. Electro-catalytic degradation of bisphenol A with modified $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PbO}_2/\text{Ti}$ electrode. *Journal of Electrochimica Acta* 118, 169–175.
- Zhao Q., H. Han, C. Xu, H. Zhuang, F. Fang, L. Zhang. 2013. Effect of powdered activated carbon technology on short-cut nitrogen removal for coal gasification wastewater. *Journal of Bioresource Technology* 142, 179–185.
- Zhou G-M., H. P. Fang. 1997. Co-degradation of phenol and m-cresol in a UASB reactor. *Journal of Bioresource Technology* 61, 47-52.
- Zhou G-M., Herbert H. P. Fang. 1997. Co-degradation of phenol and m-cresol in a UASB reactor Bioresource. *Journal of Bioresource Technology* 61, 47-52.

