

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

**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**

Par

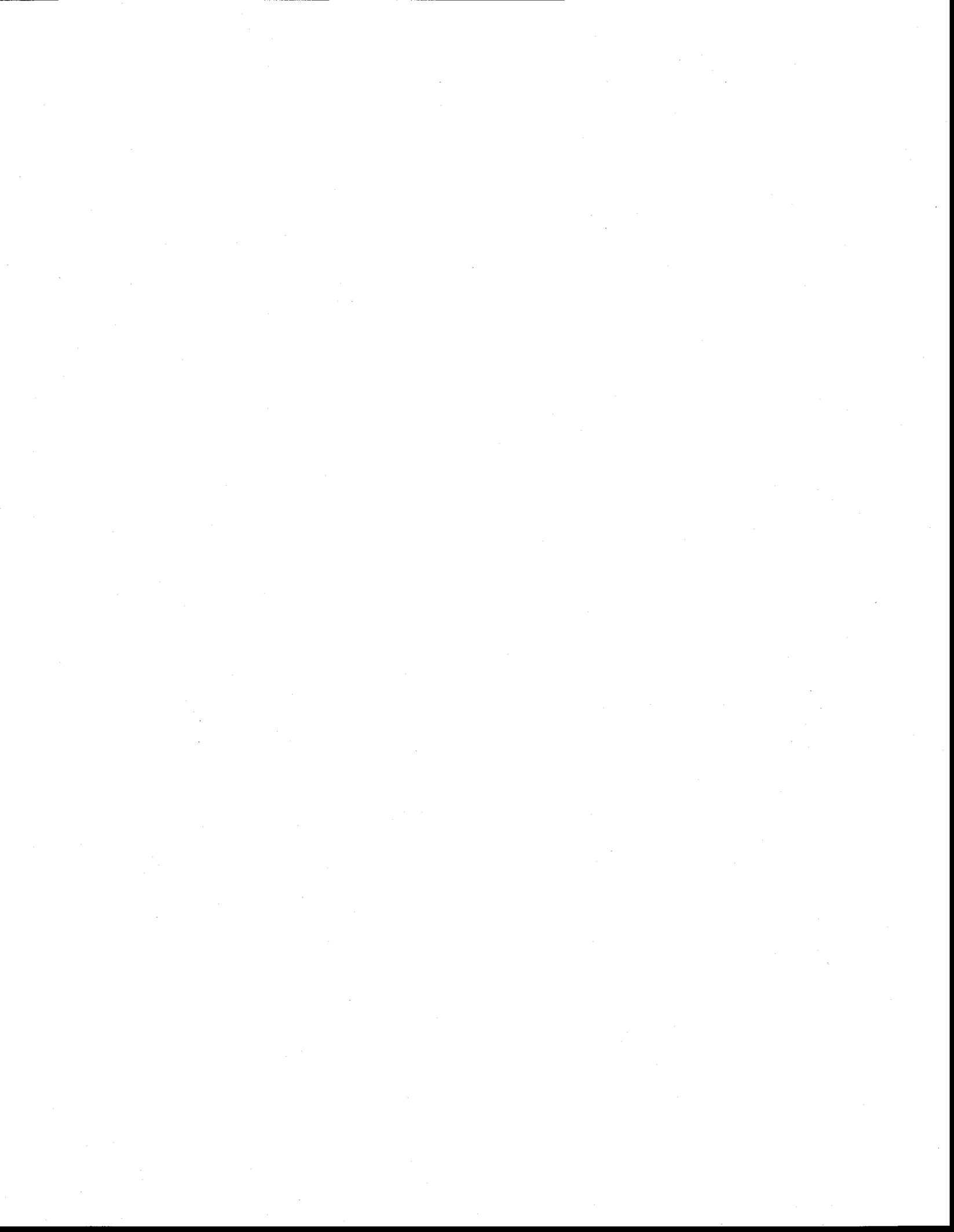
Brahima SEYHI
B.Sc. Chimie Physique
M.Sc. Chimie Physique
D.E.S. Technologie de l'eau

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
philosophiae doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examineur externe	Rosa Galvez Université Laval
Examineur externe	Hubert Cabana Université de Sherbrooke
Examineur interne	Rajeshwar Dayal Tyagi INRS-ETE
Directeur de recherche	Patrick Drogui INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Gerardo Buelna RIQ
Codirecteur de recherche	Jean-François Blais INRS-ETE

Mai 2012

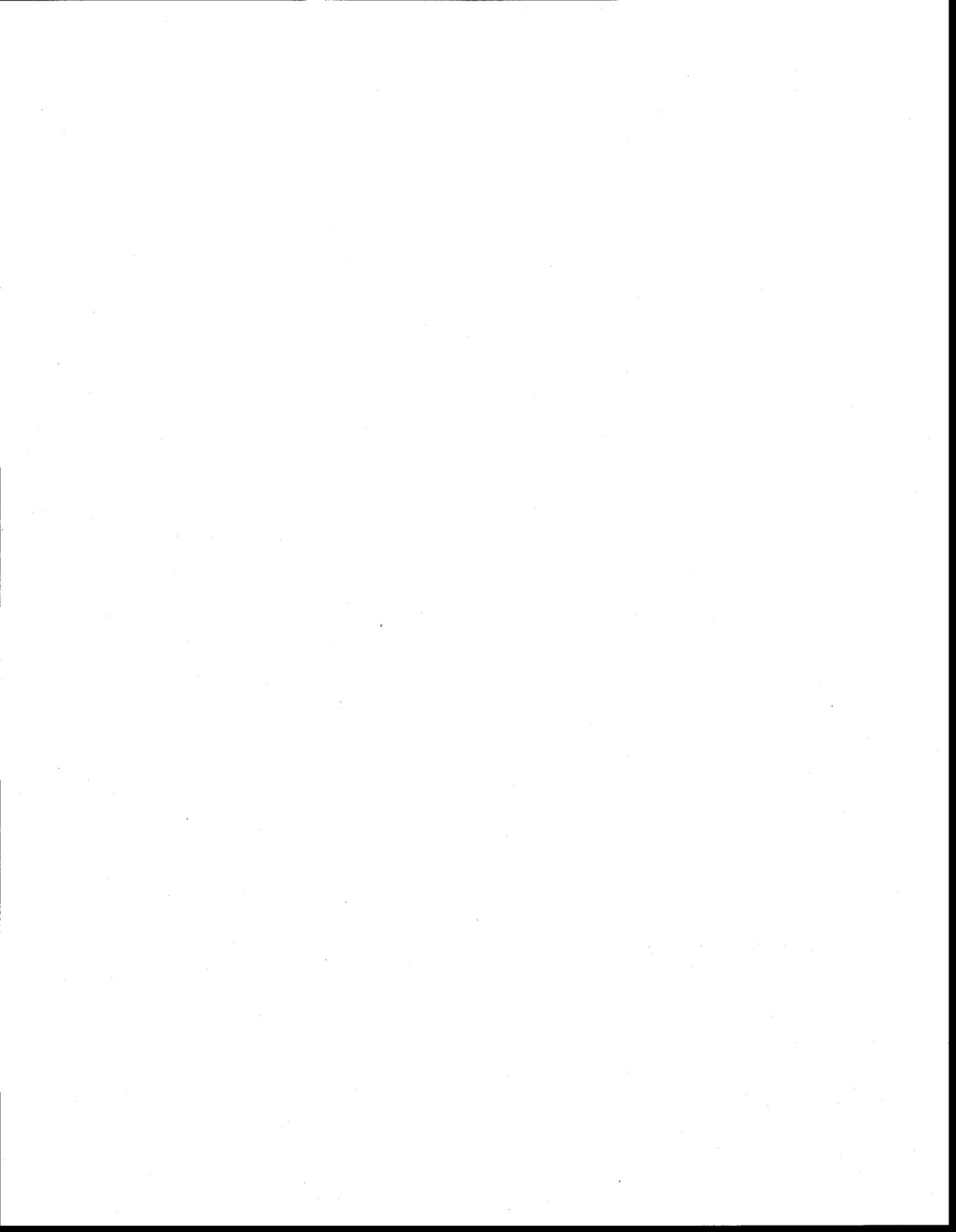


À ma mère, feu Douin Ty Thérèse

À mon ami et frère, feu Boty Alain Gbambé

À mon fils, Denny Allan Seyhi

À la famille Seyhi



REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail. La liste est assez longue, alors j'espère n'oublier personne.

Je remercie le professeur Patrick Drogui qui m'a accueilli au sein de son équipe dans le Laboratoire d'Électro-technologies Environnementales et Procédés Oxydatifs (LEEPO) de l'INRS-ETE. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour ses conseils, son encadrement, sa disponibilité, son aide, ainsi que la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie le professeur Jean-François Blais et le Dr Gerardo Buelna pour avoir co-encadré et suivi avec beaucoup d'intérêt mon travail, pour leur aide, leur conseil, leur encouragement, leur disponibilité.

Je remercie vivement le professeur Rosa Galvez de l'Université Laval, le professeur Hubert Cabana de l'Université de Sherbrooke, et le Professeur Rajeshwar Dayal Tyagi de l'INRS-ETE, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être examinateurs de cette thèse.

Mes remerciements vont à notre partenaire, le CRIQ (Centre de Recherche Industrielle du Québec) dont je salue ici la coopération tout au long de ce travail.

Je remercie du fond du cœur ma famille, pour son soutien infaillible et sa présence malgré la distance pendant toutes ces années d'études.

Je remercie les stagiaires dont les travaux ont directement contribué à cette étude : Jean de Dieu Hermann Zongo, Jennifer Tardif et Antonin Azaïs.

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 Mesdames Suzanne Dussault et Pauline Fournier pour leur aide et leur gentillesse.

Enfin, je remercie tous les membres du LEEPO et mes collègues de bureau pour l'atmosphère conviviale que j'ai connue tout au long de mon séjour à l'INRS-ETE.

Puissent mon père, mes frères et sœurs trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont toujours témoigné pendant ces laborieuses années études. Puisse mon fils me pardonner pour toutes les années passées dans des universités et des laboratoires de recherche où j'étais absent lorsqu'il avait besoin de moi.



RÉSUMÉ

Ces dernières années, une attention croissante est portée sur la présence dans l'environnement de polluants d'intérêt émergent tels que les perturbateurs endocriniens. Ces polluants sont susceptibles d'avoir des effets néfastes sur l'environnement, même à des niveaux de concentrations relativement faibles allant du nanogramme au microgramme par litre (ng.L^{-1} - $\mu\text{g.L}^{-1}$). Leur présence dans l'environnement est devenue une préoccupation d'actualité. Dans cette thèse, l'application de la technologie de bioréacteur à membrane (BRM) a été envisagée afin d'évaluer son potentiel de traitement des eaux usées contenant le bisphénol-A (BPA). Le BPA est un composé utilisé dans de nombreuses applications industrielles, notamment dans la production de plastiques polycarbonates, de résines époxydes, dans l'industrie du PVC, etc. Le BPA a été détecté dans les eaux usées, les effluents de stations d'épuration, les eaux de surface et les sédiments. Le BPA est un alkylphénol et un œstrogéno-mimétique capable de se lier au récepteur α des œstrogènes, ce qui fait de lui un perturbateur endocrinien. Les objectifs de cette thèse se traduisent à trois niveaux (fondamentaux et appliqués): 1) Évaluer le potentiel du BRM immergé pour la dégradation du BPA, 2) Contribuer au développement de connaissances utiles à la compréhension des mécanismes d'élimination du BPA dans le BRM, 3) Évaluer l'effet du BPA et de certains paramètres opératoires sur les performances globales du BRM et sur l'activité de la biomasse épuratrice, 4) Quantifier l'évolution du colmatage membranaire lors du traitement d'un effluent contaminé par le bisphénol A.

La première partie de l'étude a consisté à développer une biomasse épuratrice en utilisant un effluent synthétique contenant du glucose comme substrat carboné ($400 - 2\,000 \text{ mg DCO.L}^{-1}$). Une fois la biomasse développée, l'effluent synthétique a été dopé par le BPA (jusqu'à 1 mg.L^{-1} de BPA) et la DCO totale à l'entrée du BRM a été maintenue à $1\,000 \text{ mg.L}^{-1}$. Les performances d'abattement de la DCO sont restées relativement stables atteignant 99 % pour des charges massiques et volumiques imposées comprises entre $0,3-1,0 \text{ kg DCO.kg}^{-1} \text{ MVES.jr}^{-1}$ et entre $0,6-9,6 \text{ kg DCO.m}^{-3}.\text{jr}^{-1}$, respectivement. La diminution du temps de rétention hydraulique (TRH) de 5,5 h à 3h n'a induit aucun effet significatif sur les performances d'abattement de la DCO. L'abattement de l'azote ammoniacal (N-NH_4) est resté très élevé ($\geq 99\%$), contrairement à celui du phosphore (P-PO_4) (46-75%). Une élimination quasi-totale du BPA a été observée (taux d'abattement moyen de 99%). Cependant, à partir de $21,6 \text{ g.m}^{-3}.\text{jr}^{-1}$ (soit 5 mg.L^{-1}), des effets du BPA sur l'activité de la biomasse épuratrice sont observés. Ces effets sont la diminution des performances du BRM notamment en termes d'élimination de la DCO et la diminution de la

concentration de boue. Les mécanismes majeurs inhérents à l'élimination du BPA dans le BRM ont été étudiés. Ces mécanismes sont l'adsorption et la biodégradation. Le processus d'adsorption du BPA sur la biomasse atteint l'équilibre au bout de 2 h de temps de contact. La capacité d'adsorption (q_{\max}) du BPA sur la biomasse du BRM est significative et l'adsorption est parfaitement décrite par les isothermes de Freundlich et de Langmuir ($q_{\max} = 0,833 \text{ mg.g}^{-1}$). L'étude de biodégradation du BPA effectuée sur des boues préalablement acclimatées, a permis de déterminer les paramètres cinétiques de biodégradation du BPA. La cinétique de biodégradation du BPA est décrite par le modèle cinétique d'ordre 1, avec une constante cinétique $k_1 = 1,134 \text{ h}^{-1}$. La constante cinétique de biodégradation du BPA diminue lorsque la concentration initiale de BPA augmente. La variation de la concentration initiale de DCO ($400 - 2000 \text{ mg DCO.L}^{-1}$) n'a pas d'influence notable sur les paramètres cinétiques et le taux de biodégradation du BPA. Une étude de l'évolution du colmatage membranaire lors du traitement d'effluent contaminé par le BPA a été effectuée. La réversibilité du colmatage a été mise en évidence. Dans les conditions de fonctionnement normal du BRM (TRH = 5,5h, débit de filtration = 18 mL.min^{-1} , [MES] = 10-15 g/L), le passage du colmatage réversible au colmatage irréversible est observé aux alentours des 84 heures de filtration. Le fractionnement du colmatage suivant les trois échelles d'observation (macro-colmatage, micro-colmatage et nano-colmatage) a permis de déterminer résistances de colmatage.

ABSTRACT

In recent years, increasing attention is accorded to the presence in the environment of emerging pollutants such as endocrine disrupting compounds. These pollutants may have negative effects on the environment even at low concentrations (ng.L^{-1} - $\mu\text{g.L}^{-1}$). Their presence and potential risks to the environment has become an important concern. In this thesis, membrane bioreactor (MBR) technology has been applied to evaluate its potential of treatment of wastewaters containing bisphenol-A (BPA). BPA is a compound used in many industrial applications, particularly in the production of polycarbonate plastics, Epoxy resins, in the PVC industry. BPA is an alkylphenol capable to bind to estrogenic receptor- α , which makes it an endocrine disruptor compound. BPA has been found in many wastewaters, wastewater treatment plant effluents, surface waters and sediments. The objectives of this study are: 1) evaluate the potential of submerged MBR for the degradation of BPA, 2) contribute to the development of knowledge on the mechanisms of BPA removal in a MBR, 3) evaluate the effects of BPA and some operating parameters on the overall performance of the MBR and on the activity of the biomass, 4) quantify the evolution of membrane fouling during the treatment of effluent contaminated with BPA.

The first part of the study was focused on the development of the biomass by using a synthetic effluent containing glucose as carbon substrate ($400 - 2000 \text{ mg DCO.L}^{-1}$). Once biomass was developed, BPA was added to the synthetic effluent (up to 1 mg.L^{-1} de BPA), while the total COD concentration at the inlet of the MBR was maintained around 1000 mg.L^{-1} . The COD removal remained relatively constant, reaching 99% for organic and volumetric loading rate ranged between $0.3 - 1.0 \text{ kg DCO.kg MVES.d}^{-1}$ and between $0.6-9.6 \text{ kg-DCO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, respectively. The effects of hydraulic retention time (HRT) on the overall performance of the MBR unit were tested by gradually reducing HRT from 5.5 h to 3.0 h, when the concentrations of COD and BPA in the effluent were kept constant, respectively. The reduction of HRT did not influence the COD removal. The removal of ammonium nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$) remained very high ($\geq 99\%$), whereas phosphorus ($\text{PO}_4\text{-P}$) removal was ranged between 46 and 75%. A total removal of BPA was observed in the MBR (average removal rate of 99%). However, from $21.6 \text{ g.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ (or 5 mg L^{-1}), observable effects of BPA on the activity of the biomass are measured. These effects are the decrease in the COD removal and the decrease in biomass concentration. Major mechanisms of BPA removal were studied. Adsorption study on biomass (active and inactive) allowed separating physical adsorption to bio-sorption. Adsorption equilibrium of BPA was

reached after 2 h of contact time. Adsorption capacity was significant and adsorption process was well described by the Freundlich isotherm and Langmuir ($q_{\max} = 0.833 \text{ mg.g}^{-1}$). Biodegradation study was performed on acclimated sludge. Biodegradation kinetic and the influence of some operational parameters were determined. The kinetic of biodegradation was described by the first order kinetic model, with a constant rate $k_1 = 1.134 \text{ h}^{-1}$. The biodegradation constant rate decreased with the increase of initial concentration of BPA. When COD concentration was ranged from 400 to 2000 mg DCO.L⁻¹ (or from 0.04 to 0.20 g VSS DCO.g⁻¹), the initial COD did not affect the biodegradation kinetic rate. A study occurred in subcritical conditions of filtration allowed determining the reversibility of membrane fouling in the MBR. The transition from reversible fouling to irreversible fouling of the membrane occurred around 84 h of filtration. Fouling was studied using three scales of observation: the macro-fouling (accumulation of TS on the membrane noted R_S), the micro-fouling (biofilm development on the membrane noted R_B) and nano-fouling (adsorption of molecules noted R_A).

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	V
RÉSUMÉ	VII
ABSTRACT	IX
LISTE DES TABLEAUX	XVII
LISTE DES FIGURES	XIX
LISTE DES ABREVIATIONS	XXI
INTRODUCTION	1
1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1.1 Polluants organiques d'intérêt émergent retrouvés dans les eaux usées résiduelles	5
1.1.1 Origines et propriétés physico-chimiques	5
1.1.2 Composés pharmaceutiques	6
1.1.3 Hormones et dérivés hormonaux	6
1.1.4 Bisphénol-A	6
1.1.5 Présence du BPA dans l'environnement	7
1.1.6 Devenir du BPA dans l'environnement	8
1.1.7 Risques liés à la présence du BPA dans l'environnement	9
1.1.8 Réglementation sur le BPA	9
1.2 Mise en contexte de l'utilisation du BRM	10
1.3 Présentation générale du bioréacteur à membrane	12
1.3.1 Bioréacteurs à membrane à boucle externe	12
1.3.2 Bioréacteurs à membrane immergée	13
1.3.3 Structure et composition des membranes	15
1.3.4 Mise en œuvre et paramètres opératoires	17
1.3.5 Pression transmembranaire (PTM)	18
1.3.6 Temps de rétention hydraulique (TRH), temps de rétention de solides (TRS ou âge des boues (θ)) et MES	20
1.3.7 pH et température	21
1.3.8 Hydrophobicité et structure chimique des polluants	21
1.4 Colmatage membranaire et modélisation	22
1.4.1 Paramètres influençant le colmatage membranaire	24
1.4.2 Composition de la liqueur mixte	24
1.4.3 Vitesse d'écoulement transversale et flux transmembranaire	24

1.4.4	Maîtrise du colmatage.....	25
1.4.5	Prétraitement de l'effluent.....	25
1.4.6	Vitesse d'écoulement transversale et aération du bioréacteur.....	25
1.4.7	Nettoyage des membranes	25
1.4.8	Modélisation du colmatage.....	26
1.4.9	Modèle hydrodynamique	27
1.4.10	Modèle fractal.....	27
1.4.11	Modèle de résistance par section.....	28
1.4.12	Modèles de résistance en série	28
1.5	Spécificité et performance du BRM.....	30
1.5.1	Élimination des polluants de type organique	31
1.5.2	Élimination des nutriments (N-NH ₄ , P-PO ₄).....	34
1.5.3	Élimination de polluants de type microbien	37
1.5.4	Élimination des micropolluants d'intérêt émergents.....	38
1.5.5	Aspects microbiologiques du BRM.....	41
1.6	Applications du BRM à la réutilisation des eaux usées traitées	42
1.7	Application du BRM à grande échelle du BRM	43
1.7.1	Systèmes commerciaux.....	45
1.7.2	Domaine de fonctionnement du BRM	46
1.7.3	Coûts d'installation et d'exploitation.....	48
1.8	Conclusion	51
1.9	Hypothèses, objectifs, originalité de l'étude et démarche expérimentale.....	52
1.9.1	Hypothèses.....	52
1.9.2	Objectifs	53
1.9.3	Originalité	53
1.9.4	Démarche expérimentale	54
2	MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	55
2.1	Préparation de l'effluent synthétique.....	57
2.1.1	Substrat carboné facilement biodégradable.....	57
2.1.2	BPA: Polluant émergent ciblé	58
2.2	Montages et caractéristiques des bioréacteurs.....	59
2.2.1	Bioréacteur à membrane immergée	59
2.2.2	Module membranaire	61
2.2.3	Nettoyage du module membranaire.....	63

2.2.4	Bioréacteur à boue activée conventionnelle	63
2.3	Conditions expérimentales	64
2.3.1	Démarrage des bioréacteurs.....	64
2.3.2	Démarrage du BRM.....	65
2.3.3	Démarrage du bioréacteur à boue activée conventionnelle	66
2.3.4	Acclimatation de la flore bactérienne au BPA.....	67
2.3.5	Influence de la concentration de BPA sur les performances globales du BRM.....	68
2.3.6	Influence du temps de rétention hydraulique sur les performances globales du BRM	69
2.3.7	Application au traitement des eaux usées municipales artificiellement contaminées par le BPA.....	69
2.4	Essais en erlenmeyer : Adsorption versus biodégradation.....	70
2.4.1	Prélèvement et conditionnement des boues.....	70
2.4.2	Test d'adsorption physico-chimique du BPA sur la boue du BRM.....	71
2.4.3	Détermination de l'équilibre d'adsorption	71
2.4.4	Isothermes d'adsorption du BPA	71
2.4.5	Cinétique d'adsorption du BPA.....	72
2.4.6	Paramètres thermodynamiques d'adsorption	72
2.4.7	Tests de biodégradation du BPA dans la boue du BRM.....	73
2.4.8	Cinétique de biodégradation du BPA.....	73
2.4.9	Influence de la concentration initiale de DCO sur les performances de biodégradation du BPA	74
2.4.10	Cinétique de croissance bactérienne.....	74
2.4.11	Colmatage membranaire	75
2.4.12	Estimation du flux critique	75
2.4.13	Réversibilité du colmatage	77
2.4.14	Résistance hydraulique intrinsèque de la membrane.....	77
2.4.15	Résistance hydraulique totale	77
2.4.16	Résistances hydrauliques des fractions du colmatage.....	78
2.5	Prélèvement et conditionnement des échantillons à des fins d'analyses.....	78
2.6	Méthodes analytiques	79
2.6.1	Paramètres opératoires: pH, température, O ₂ dissous.....	79
2.6.2	Analyse de l'azote ammoniacal et orthophosphate.....	79
2.6.3	Paramètres liés à la matière organique.....	80
2.6.4	Mesure des MES et MVES	80
2.6.5	Extraction du BPA dans les échantillons liquides	80

2.6.6	Extraction du BPA dans les échantillons de boues	81
2.6.7	Analyse du BPA.....	82
2.6.8	Taux de recouvrement des méthodes d'analyse du BPA.....	82
3	PERFORMANCE D'UN BIORÉACTEUR À MEMBRANE POUR L'ÉLIMINATION DU BPA	83
3.1	Traitement d'un effluent synthétique.....	83
3.1.1	Caractérisation du BRM et acclimatation de la biomasse.....	83
3.1.2	Évolution de la concentration de DCO dans le BRM.....	88
3.1.3	Influence de la concentration initiale de BPA sur les performances d'abattement de la DCO	90
3.1.4	Influence du temps de rétention hydraulique sur les performances d'abattement de la DCO	92
3.1.5	Performance d'abattement du BPA.....	92
3.1.6	Élimination des sous produits de biodégradation du BPA.....	93
3.1.7	Performance d'abattement des MES, N-NH ₄ , P-PO ₄ et désinfection.....	94
3.2	Application au traitement d'un effluent résiduaire urbain	96
3.2.1	Conditions opératoires et fonctionnement du BRM.....	96
3.2.2	Acclimatation du BRM aux eaux usées réelles de type municipal.....	97
3.2.3	Performances épuratrices du BRM lors du traitement des eaux usées réelles de type municipal.....	98
3.3	Conclusion	100
4	MODÉLISATION DU PROCESSUS D'ÉLIMINATION DU BPA DANS LE BRM	103
4.1	Modélisation du processus d'adsorption du BPA dans le BRM.....	103
4.1.1	Adsorption physicochimique et bio-adsorption.....	103
4.1.2	Isothermes d'adsorption	107
4.1.3	Étude de la cinétique d'adsorption.....	113
4.1.4	Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	116
4.2	Modélisation du processus de biodégradation du BPA dans le BRM.....	118
4.2.1	Cinétique de biodegradation du BPA.....	118
4.2.2	Effet de la concentration initiale de BPA sur la biodégradation du BPA	122
4.2.3	Effet de la concentration initiale de substrat biogénique sur la biodégradation du BPA.....	123
4.2.4	Cinétique de croissance de la biomasse en présence du BPA	124
4.3	Conclusion	126
5	ÉTUDE DU COLMATAGE MEMBRANAIRE DU BRM ALIMENTÉ PAR UN EFFLUENT SYNTHÉTIQUE CONTAMINÉ AU BPA.....	129
5.1	Détermination du regime subcritique de filtration	129

5.2	Réversibilité du colmatage en régime subcritique	131
5.3	Mésures des résistances hydrauliques	133
5.4	Conclusion	135
6	CONCLUSION GÉNÉRALE	137
7	CONTRIBUTION SCIENTIFIQUE	139
8	RECOMMANDATIONS	141
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	143
	ANNEXES	155
	ANNEXE A COÛTS D'INVESTISSEMENT, NOUVELLES STEP ET STEP RÉNOVÉES	157
	ANNEXE B CONSOMMATION ENERGETIQUE MOYENNE BRM VERSUS BAC	159
	ANNEXE C COMPOSITION DE LA SOLUTION MINERALE MERE UTILISEE POUR PREPARER L'EFFLUENT SYNTHETIQUE	161
	ANNEXE D PHOTOGRAPHIES DE LA FLORE MICROBIENNE DU BRM	163
	ANNEXE E TEST DE DETERMINATION DU TAUX DE CONSOMMATION D'OXYGENE	165
	ANNEXE F RESULTATS DES TESTS DE TOXICITE (MICROTOX ET DAFNIA MAGNA)	167
	ANNEXE G DYNAMIQUE DU COLMATAGE A LONG TERME EN REGIME SUB- CRITIQUE	177
	ANNEXE I ÉTAT ACTUEL DES CONNAISSANCES DES PROCÉDÉS DE BIORÉACTEUR À MEMBRANE POUR LE TRAITEMENT ET LA RÉUTILISATION DES EAUX USÉES INDUSTRIELLES ET URBAINES	179
	ANNEXE J REMOVAL OF BISPENOL-A FROM SPIKED SYNTHETIC EFFLUENTS USING AN IMMersed MEMBRANE ACTIVATED SLUDGE PROCESS	243
	ANNEXE K MODELING OF SORPTION OF BISPENOL A IN SLUDGE OBTAINED FROM A MEMBRANE BIOREACTOR PROCESS	275



LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Problèmes technologiques communs des BRM (Yang <i>et al.</i> , 2006).....	15
Tableau 1.2	Comparaison des consommations énergétiques (kWh.m ⁻³) de trois BRM pilotes opérés en parallèle sous différentes conditions (Tao <i>et al.</i> , 2005).....	15
Tableau 1.3	Évolution de la pression transmembranaire au cours de chaque étape de filtration.....	19
Tableau 1.4	Polluants organiques dégradés par les BRM.....	33
Tableau 1.5	Élimination des nutriments par les BRM	35
Tableau 1.6	Élimination de solides par les BRM	36
Tableau 1.7	Polluants microbiens éliminés par les BRM.....	38
Tableau 1.8	Micropolluants organiques réfractaires dégradés par les BRM	40
Tableau 1.9	Exemples d'application à grande échelle des BRM dans le monde	44
Tableau 1.10	Liste non exhaustive des principaux fournisseurs de BRM (Tao <i>et al.</i> , 2005; Orantes <i>et al.</i> , 2006).....	46
Tableau 1.11	Coûts d'installation et consommation énergétique des BRM dans une filière d'assainissement décentralisée (adapté d'Eurombra, 2006).....	49
Tableau 1.12	Coûts annuels par équivalent-habitant (EH) pour trois types de modules membranaires dans une filière d'assainissement décentralisée (adapté d'Eurombra, 2006).....	50
Tableau 2.1	Caractéristiques du module membranaire ZW-1 (ZENON Environmental Inc, 2009).....	62
Tableau 2.2	Conditions de démarrage des bioréacteurs	65
Tableau 2.3	Conditions d'acclimatation des bioréacteurs en présence de BPA.....	67
Tableau 2.4	Composition de l'effluent de synthétique utilisé pour alimenter le BRM	68
Tableau 2.6	Valeurs de flux imposés lors de l'application de la méthode des paliers de flux positifs: colmatage réversible et irréversible.....	76
Tableau 3.1	Effet des charges volumique et organique sur le pourcentage d'abattement de la DCO de l'effluent synthétique (ES) contaminé par le BPA ([DCO] _i = 1 000 mg.L ⁻¹) (période de suivi: du 64 ^{ème} au 92 ^{ème} jr).....	91
Tableau 3.2	Effet du temps de rétention hydraulique (TRH) sur le pourcentage d'élimination de la DCO dans l'effluent synthétique contaminé par le BPA ([COD] _i = 1 000 ± 120 mg.L ⁻¹).....	92
Tableau 3.3	Évolution des concentrations résiduelles de BPA et de ses sous-produits majeurs dans les boues activées provenant du BRM	94

Tableau 3.4	Performances du BRM pour l'élimination N-NH ₄ et P-PO ₄ dans l'effluent synthétique contaminé par le BPA ([BPA] _i = 1.0 mg.L ⁻¹ , [DCO] _i = 1 000 mg.L ⁻¹ , TRH = 5,5 h).....	95
Tableau 3.5	Efficacité de traitement lorsque le bioréacteur est alimenté avec 100% (v/v) d'effluent municipal artificiellement contaminé par 1.0 mg.L ⁻¹ de BPA	97
Tableau 4.1	Concentrations résiduelles de BPA lors de la filtration membranaire en absence de boues dans le BRM.....	107
Tableau 4.2	Évolution de la capacité d'adsorption du BPA dans la boue du BRM en fonction de la concentration initiale de BPA en phase liquide	108
Tableau 4.3	Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich.....	112
Tableau 4.4	Paramètres cinétiques d'adsorption.....	115
Tableau 4.5	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du BPA sur les boues de BRM à différentes températures.....	117
Tableau 4.6	Paramètres cinétiques de biodégradation.....	121
Tableau 4.7	Paramètres de croissance de la biomasse selon le modèle d'Haldane.....	126
Tableau 5.1	Résistances de colmatage.....	135

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Configurations des BRM: a) BRM à boucle externe, b) BRM immergé (modifié de Ng et Kim, 2007)	12
Figure 1.2	Structures de membranes: a) structure symétrique, b) structure asymétrique, c) structure composite	17
Figure 1.3	Structures chimiques de deux composés estrogéniques: a) 17 β -estradiol (E2), b) 17 α -éthinyloestradiol (EE2).....	22
Figure 1.4	Influence des paramètres opératoires sur la conduite d'un BRM (Lobos <i>et al</i> , 2009).....	47
Figure 2.1	Structure chimique du BPA.....	59
Figure 2.2	Structure schématique du BRM à membrane immergée.....	60
Figure 2.3	Photographies du montage expérimental (a) et du module membranaire (b).....	61
Figure 2.4	Structure schématique du bioréacteur à boue activée conventionnelle.....	64
Figure 2.5	Méthode de paliers de flux positifs.....	76
Figure 2.6	Diagramme de la méthode d'analyse de BPA.....	81
Figure 3.1	Évolution de la concentration de biomasse dans le BRM.....	85
Figure 3.2	Détermination graphique du taux de croissance de la biomasse en absence de BPA (DCO= 1 000 mg.L ⁻¹)	86
Figure 3.3	Courbes de respiration de la biomasse du BRM au cours des deux phases de fonctionnement (en absence de BPA et en présence de BPA) ([BPA]= 1 mg.L ⁻¹)	87
Figure 3.4	Évolution de la DCO dans le BRM au cours du temps	88
Figure 3.5	Photographie de la liqueur mixte du BRM lorsque la charge volumique de BPA est supérieure à 21,6 g.m ⁻³ .jr ⁻¹ (Apparition de mousse, diminution de MES)	91
Figure 3.6	Évolution des concentrations de BPA dans le BRM.....	93
Figure 3.7	Évolution de la DCO à l'entrée et la sortie du BRM, en fonction des ratios (EUM/ES (v/v))	98
Figure 3.8	Évolution de la DCO à l'entrée et la sortie du BRM lorsque celui-ci est alimenté par 100% (v/v) d'effluent réel artificiellement contaminé par 1.0 mg.L ⁻¹ de BPA.....	99
Figure 3.9	Évolution du BPA à l'entrée et la sortie du BRM lorsque celui-ci est alimenté par 100% (v/v) d'effluent réel artificiellement contaminé par 1.0 mg.L ⁻¹ de BPA.....	100
Figure 4.1	Évolution de la concentration de BPA dans la phase liquide de boue activée et inactivée après ajout de 5 mg.L ⁻¹ de BPA	105

Figure 4.2	Évolution de la concentration de BPA dans la phase liquide de boue activée et inactivée après ajout de 10 mg.L ⁻¹ de BPA	106
Figure 4.3	Détermination graphique des constantes de l'équation de Freundlich.....	109
Figure 4.4	Détermination graphique des constantes de l'équation de Langmuir	111
Figure 4.5	Isothermes d'adsorption du BPA sur la boue inactivée en provenance du BRM	112
Figure 4.6	Comparaison de différents modèles cinétiques (pseudo-ordre 1 et de pseudo-ordre 2 et Elovich) pour l'élimination du BPA.....	116
Figure 4.7	Détermination graphique des paramètres cinétiques selon le modèle d'ordre 1	119
Figure 4.8	Détermination graphique des paramètres cinétiques selon le modèle d'ordre 2	120
Figure 4.9	Comparaison de différents modèles cinétiques (ordre 1 et ordre 2) de biodégradation du BPA.....	122
Figure 4.10	Évolution de la concentration résiduelle de BPA dans la liqueur de boue (à 10 g MES L ⁻¹) en présence de concentrations initiales de BPA de 1 mg.L ⁻¹ et 5 mg.L ⁻¹ , DCO initiale: 400 mg L ⁻¹	123
Figure 4.11	Évolution de la concentration de BPA dans la liqueur de boues issue du BRM, après ajout 1 mg BPA L ⁻¹ et différentes DCO (400 et 2 000 mg.L ⁻¹)	124
Figure 5.1	Détermination du flux critique.....	130
Figure 5.2	Détermination de la réversibilité du colmatage.....	131
Figure 5.3	Détermination des résistances hydrauliques.....	134

LISTE DES ABREVIATIONS

ΔP	Perte de charge
μ	Viscosité dynamique de la liqueur mixte
A	Surface membranaire
AE	Activité œstrogénique
a_{\max}	Limite surfacique maximale d'une pore
APEO	Alkylphénol polyéthoxylate
A_t	Surface totale des pores
BAC	Boue activée conventionnelle
BHA	Bactérie hétérotrophe aérobie
BPA	Bisphénol A
BRM	Bioréacteur à membrane
BRMe T	Bioréacteur à membrane à boucle externe avec membranes tubulaires
BRMi FC	Bioréacteur à membrane immergée avec membranes en fibres creuses
BRMi P	Bioréacteur à membrane immergée avec membranes planes
CAPEX	Capital expenditure ou dépenses d'investissement
C_d	Coefficient de la force de levée d'une particule de boue de diamètre d_p
CF	Coliformes fécaux
COD	Carbone organique dissous
COT	Carbone organique total
CT	Coliformes totaux
DBO	Demande biochimique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
d_p	Diamètre des pores de la membrane
D_s	Dimension de la surface du pore selon la théorie fractale
E1	Estrone
E1-3G	Estrone-3-glucuronide
E1-3S	Estrone-3-sulfate
E2	17 β -œstradiol
E2-3S	œEstradiol-3-sulfate
E2-G	œEstradiol-17 β -glucuronide

EE2	17 α -éthynylestradiol
EH	Équivalent-habitant
EUD	Eau usée domestique
EUI	Eau usée industrielle
EUM	Eau usée municipale
EUS	Eau usée synthétique
F/M	Rapport « <i>Food/Microorganism</i> » ou charge organique
FAA	Formylaminoantipyrine
g	Facteur de forme
G	Facteur géométrique
I	Intensité de cisaillement
J	Flux de perméat
k	Taux de croissance du colmatage
k_m	Coefficient qui reflète les effets de filtration
L_0	Constante caractérisant la longueur de pore
Log K_{ow}	Coefficient de partition octanol/eau
MBR	Membrane bioreactor
M_{CD}	Masse de boue de la couche dynamique de colmatage
MES	Matières en suspension
MF	Microfiltration
MVES	Matières volatiles en suspension
N_T	Azote total
NTK	Azote total Kjeldahl
OPEX	Operational expenditure ou dépenses de fonctionnement, d'exploitation
P_a	Pression de l'alimentation
PAN	Polyacrylonitrilique
P_c	Pression du concentrât
PE	Perturbateurs endocriniens
PES	Polyéthersulfone
p_{hydro}	Pression hydrostatique
PMS	Produits microbiens solubles
PP	Polypropylène
P_p	Pression du perméat

P_{pomp}	Pression de succion
PS	Polysulfone
P_T	Phosphore total
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PTM	Pression transmembranaire
Q	Débit à travers la membrane
R_C	Résistance de colmatage
R_{CD}	Résistance de formation de couche dynamique
R_G	Résistance du gâteau
R_{irr}	Résistance irréversible
R_m	Résistance de la membrane
R_{rev}	Résistance réversible
R_T	Résistance totale de la membrane
S	Concentration de substrat
S/L	Solide/liquide
S_C	Seuil de coupure de la membrane
SPE	Substances polymériques extracellulaires
STEP	Station d'épuration des eaux usées
T	Température
t_f	Temps de filtration
TRH	Temps de rétention hydraulique
TRS	Temps de rétention de solides
UF	Ultrafiltration
V_p	Volume de perméat
v_T	Vitesse d'écoulement transversale
X_b	Concentration de biomasse ou de MES dans le bioréacteur
Y_b	Coefficient de compression de la boue
α	Résistance spécifique
β	Coefficient du taux d'érosion de la biomasse dynamique
Δp_{ax}	Chute de pression du flux de perméat
θ	Âge des boues



INTRODUCTION

Les eaux usées industrielles (EUI), municipales (EUM) et domestiques (EUD) contiennent des quantités non négligeables de polluants organiques, inorganiques et microbiens. Ces eaux résiduaires constituent l'une des principales sources de contamination des eaux de surface et souterraines. Des stratégies de traitement efficaces devront être adoptées par les industries, les scientifiques et gestionnaires pour atteindre de manière optimale les normes de rejets qui évoluent vers une sévérité croissante et ce, aussi bien en ce qui concerne les concentrations que les charges rejetées en polluants. Par exemple, pour les rejets en milieu naturel des EUD, il a été défini des zones dites normales, pour lesquelles le traitement est principalement axé sur l'élimination des fractions particulaires et des pollutions carbonées, et des zones dites sensibles, pour lesquelles une élimination complémentaire des fractions azotées, phosphatées et microbiennes est nécessaire. Pour les EUD, les procédés dits conventionnels, qu'ils soient intensifs (boues activées, lits bactériens, biofiltres aérobies), extensifs (lagunage, système d'infiltration) ou combinés, peuvent répondre aux exigences de rejet en présentant chacun des performances plus ou moins fiables du fait de leur sensibilité à des variations brusques de charges à traiter (cas des systèmes à cultures libres), de l'état de floculation des populations épuratrices (cas des boues activées) ou de défauts de maîtrise de la répartition de la biomasse et des écoulements au sein de garnissages poreux (systèmes à cultures fixées dans des lits à ruissellement, voir biofiltres).

Pour les EUI, des règles précisent également les conditions de rejet en milieu naturel ou dans le réseau d'égout municipal, mais on observe un intérêt croissant pour des systèmes permettant une réutilisation partielle ou totale des eaux traitées. Cette réutilisation des eaux traitées est intéressante pour plusieurs raisons: *i*) elle permet de palier le déficit croissant des eaux destinées à la consommation humaine; *ii*) elle permet de préserver les milieux naturels en minimisant les besoins en eau, quel qu'en soit l'usage, et les rejets; et *iii*) elle peut également se justifier économiquement par rapport au traitement d'une eau de surface ou eau souterraine de qualité dégradée qui oblige à faire appel à des systèmes de traitement de plus en plus complexes.

Ces dernières années, une attention croissante est portée sur la présence dans l'environnement de micropolluants d'intérêt émergent. Ces micropolluants ont des structures chimiques complexes et sont susceptibles d'avoir des effets sur l'environnement même à des faibles concentrations. Leur présence et leurs risques potentiels dans l'environnement sont devenues

une préoccupation d'actualité. Le bisphénol-A est un exemple typique de polluants d'intérêt émergent. Il est fréquemment détecté dans les eaux usées résiduelles et les effluents de station d'épuration. A l'instar de plusieurs autres polluants émergents, le BPA n'est pas toujours dégradé dans les filières classiques de traitements des eaux. En effet, dans certains systèmes de traitement des eaux tels que la boue activée conventionnelle, une proportion du rejet de BPA est retenue dans les boues, causant des problèmes supplémentaires en ce qui concerne la gestion des boues.

Les techniques membranaires, notamment les bioréacteurs à membrane (BRM), peuvent constituer une avenue potentielle de traitement d'effluents contaminés par le BPA et de réutilisation d'effluents traités. L'intérêt de ces procédés réside dans leur aspect non polluant, leur facilité d'automatisation et leur capacité à éliminer simultanément les polluants de type organique, inorganique et microbien en une seule étape de traitement. Ces technologies offrent également la possibilité de clarifier et de désinfecter simultanément les eaux sans risque de formation de composés organo-halogénés.

Le *chapitre 1* de cette thèse expose à travers une synthèse bibliographique, la problématique liée à la présence du BPA et les risques potentiels associés à ce composé. Ce chapitre présente également l'état actuel des connaissances sur le procédé de bioréacteur à membrane pour le traitement et la réutilisation des eaux usées industrielles et urbaines. Une présentation détaillée des hypothèses, des objectifs, de l'originalité et de la démarche expérimentale associés à cette thèse est également décrite dans ce chapitre.

Le chapitre 2 se focalise sur la méthodologie expérimentale, les conditions de fonctionnement et les différentes approches et méthodes analytiques utilisées pour caractériser et quantifier la pollution afin de suivre les performances du bioréacteur à membrane.

Le *chapitre 3* présente les performances du bioréacteur à membrane (membrane d'ultrafiltration à fibres creuses) pour le traitement d'un effluent synthétique contaminé par le bisphénol-A. Une application au traitement d'effluent réel de type municipal est également présentée dans ce chapitre.

Le *chapitre 4* est consacré à l'étude des paramètres cinétiques et thermodynamiques des mécanismes majeurs (biodégradation et adsorption) inhérents à l'élimination du BPA.

Le *chapitre 5* étudie le colmatage membranaire lors du traitement d'un effluent contaminé par le BPA. Ce chapitre est consacré à la détermination des conditions de filtration et à la quantification du colmatage au cours de la période de fonctionnement normal du BRM.

Une conclusion générale colligeant les résultats essentiels et indiquant des recommandations possibles de poursuite des travaux se trouve à la fin de ce document. On trouve également à la fin de ce document, une section dite «contribution scientifique » qui définit l'impact des travaux effectués.



1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Polluants organiques d'intérêt émergent retrouvés dans les eaux usées résiduelles

1.1.1 Origines et propriétés physico-chimiques

Depuis un certain nombre d'années, une attention scientifique particulière est portée sur l'émergence et le devenir dans l'environnement de composés organiques, présentant une activité estrogénique. Ces composés sont appelés perturbateurs endocriniens (PE) et ils regroupent entre autres, les hormones stéroïdiennes naturelles d'origine urinaire (estrone: E1, 17 β -estradiol: E2, E3: estriol), les hormones synthétiques (17 α -éthynylestradiol: EE2), les alkylphénols polyéthoxylates (APEOs) et leurs produits de métabolites (alkyl phénols (APs) et alkylphénols carboxylates), le BPA, des produits pharmaceutiques (Heberer, 2002), des dioxines, des pesticides, etc. Un PE se définit comme étant une substance exogène ou une mixture qui altère le fonctionnement du système endocrinien et, par conséquent, cause des effets négatifs sur un organisme intact, ou sur sa progéniture ou sa population (Lister et Van Der Kraak, 2001; Esplugas *et al.*, 2007). On retrouve les PE à l'état de traces dans les eaux usées résiduelles et ils ne participent globalement qu'à une très faible proportion de la matière organique dissoute (Desbro *et al.*, 1998; Baronti *et al.*, 2000; Korner *et al.*, 2000; Huang et Sedlak, 2001; Snyder *et al.*, 2001; Spengler *et al.*, 2001). Mais, ils échappent pour la plupart à l'épuration classique des eaux usées, comprenant un prétraitement physico-chimique suivi d'un traitement biologique par biomasse en suspension (boue activée) ou biomasse fixée (biofiltration, lit bactérien) (Christiansen *et al.*, 2002; Auriol *et al.*, 2006). Les rejets de station d'épuration (STEP) sont présentés comme l'une des causes principales de l'apport des PE dans les milieux naturels, dans l'environnement. Les PE sont d'intérêt émergent. Quelques familles de micropolluants PE, d'intérêt émergent, couramment décelés dans les eaux usées résiduelles sont présentées dans les sections suivantes.

1.1.2 Composés pharmaceutiques

Les composés pharmaceutiques sont des composés qui ne sont pas complètement éliminés dans le corps humain. Dans la plupart du temps, ils ne sont pas transformés ou quant ils le sont (partiellement), ils aboutissent à des composés de formes polaires (molécules polaires conjuguées). Les composés pharmaceutiques et produits dérivés (médicaments, métabolites des médicaments, produits cosmétiques, compléments alimentaires et métabolites dérivés) sont des polluants d'intérêt émergent. De nombreuses études rapportent qu'ils ne sont pas complètement éliminés dans les STEP conventionnelles (Clara *et al.*, 2004a; Khan *et al.*, 2004; Clara *et al.*, 2005a; Clara *et al.*, 2005b; Zuehlke *et al.*, 2006; Cirja *et al.*, 2008). De nombreux composés pharmaceutiques ont été détectés dans les eaux de surface, eaux souterraines, et eaux usées de plusieurs pays, notamment le Canada, le Brésil, l'Allemagne, les États-Unis, et bien d'autres (Heberer, 2002; Boyd *et al.*, 2003; O' Grady, 2007). Les concentrations mesurées dans les EUM sont de l'ordre du ng.L^{-1} au $\mu\text{g.L}^{-1}$. Dans les eaux de surface, elles varient en général entre 10 et 500 ng.L^{-1} (Ternes *et al.*, 1998), ou plus à certains endroits (Larsson *et al.*, 2007).

1.1.3 Hormones et dérivés hormonaux

Les hormones stéroïdiennes (de type naturel ou synthétique) présentent une activité estrogénique importante. Plusieurs composés estrogéniques, tel que le 17 α -éthynylestradiol (EE2), l'ingrédient actif des contraceptifs oraux, ne sont pas efficacement éliminés dans les STEP. Ils sont détectés dans les eaux de surface et eaux usées:

E1: 3 à 9 ng.L^{-1} (Desbro *et al.*, 1998; Baronti *et al.*, 2000);

E2: 0,1 à 5 ng.L^{-1} (Huang et Sedlak, 2001; Snyder *et al.*, 2001);

EE2: 0,1 à 9 ng.L^{-1} (Desbro *et al.*, 1998; Baronti *et al.*, 2000; Spengler *et al.*, 2001).

1.1.4 Bisphénol-A

Le Bisphénol-A (BPA) est un composé phénolique utilisé dans de nombreuses applications industriels, notamment comme monomère dans la production de plastiques polycarbonates (pour la fabrication des disques compacts, des bouteilles réutilisables, des contenants de produits alimentaires, des biberons, etc.), comme précurseur ou matière de départ pour des monomères de certaines résines époxydes (pour la fabrication d'enduits de protections, d'adhésifs). Le BPA est également utilisé dans l'industrie du PVC, dans la fabrication de papiers

thermosensibles, etc. Les vitrages de protection, les matériaux de construction, les lentilles optiques et les teintures sont d'autres produits pouvant contenir du BPA. Les données sur l'utilisation industrielle du BPA aux États-Unis en 2003 indiquent qu'environ 72% de la substance a servi à la fabrication de polycarbonates, que 21% a été utilisé dans des résines époxydes et que 6% a été employé 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 kilogramme. 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'estradiol), mais il est massivement présent dans notre environnement.

1.1.5 Présence du BPA dans l'environnement

Le BPA est détecté dans les eaux usées et les eaux de surface à travers le monde. Les concentrations de BPA détectées dans les EUM sont de l'ordre du ng.L^{-1} au $\mu\text{g.L}^{-1}$. Les concentrations de BPA détectées dans les effluents de STEP sont de l'ordre de 0,16 à 0,36 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Korner *et al.*, 2000). Dans les boues d'épuration municipales, les concentrations de BPA sont comprises entre 0,033 et 36,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MS au Canada (Lee *et al.*, 2000), 30 à 330 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MS en Allemagne (Meesters et Schroder, 2002) et 28,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ MS en Chine (Shen *et al.*, 2005). La plus forte concentration de BPA détectée à ce jour provient de lixiviats de sites d'enfouissement (17,2 mg.L^{-1}) (Chen *et al.*, 2008). Les sources possibles de rejet du BPA dans l'environnement se limitent aux activités anthropiques. Le BPA peut être rejeté dans l'environnement au cours de sa production, de sa transformation, de son utilisation et de son élimination, de même qu'au cours de la production, de la transformation, de l'utilisation et de l'élimination des produits qui en contiennent. Au Canada, les sources de rejet les plus probables dans l'environnement, sont les eaux usées et les résidus de lavage des installations de production et de transformation des produits dans lesquels le BPA est utilisé (Environnement Canada et Santé Canada, 2008). Toutefois, des rejets involontaires sous la forme de poussières diffuses sont également possibles lors de la manutention et du transport du BPA. En effet, les températures élevées auxquelles ont lieu certaines opérations de transformation peuvent accroître la pression de vapeur du BPA (la pression de vapeur est de $5,3 \cdot 10^{-6}$ Pa, à 25 °C) et le faire passer à l'état gazeux. En 2005, les quantités éliminées ou rejetées de BPA, déclarées au TRI (Toxics Release Inventory de Environmental Protection Agency des États-Unis), ont totalisé approximativement 675 000 kg aux USA. Il s'agissait surtout de dépôts en milieu terrestre (environ 550 000 kg), mais aussi des rejets ont été effectués dans l'air (environ 90 000 kg) et les eaux de surface

(environ 4 500 kg) (Environnement Canada et Santé Canada, 2008). Le BPA peut pénétrer dans l'environnement à la suite de la dégradation physique et chimique des produits qui en contiennent, lors des opérations d'élimination ou de recyclage. La solubilité modérée dans l'eau indique la possibilité de lessivage à partir des décharges dans certaines circonstances (lors d'une pluie par exemple). Des concentrations atteignant $1,41 \mu\text{g.L}^{-1}$ ont été relevées dans des échantillons d'eau souterraine prélevés à proximité de décharges municipales en Cape Cod, Massachusetts (Rudel *et al.*, 1998; Environnement Canada et Santé Canada, 2008). Dans les STEP de type boues activées, une fraction du BPA est retenue dans les boues, tandis qu'une autre partie importante demeure dans la phase aqueuse.

1.1.6 Devenir du BPA dans l'environnement

En tant que substance modérément hydrophobe ($\log K_{ow} = 3,2$) et soluble dans l'eau, le BPA devrait se répartir dans les phases organiques, comme les sédiments et les particules; une fraction appréciable devrait toutefois aussi être présente dans la phase dissoute (Cousins *et al.*, 2002). Des travaux récents indiquent que si le BPA était rejeté exclusivement dans l'eau, il demeurerait en majeure partie (96,9%) dans la colonne d'eau et seulement une petite fraction de la substance (3,1%) passerait dans les sédiments (Environnement Canada et Santé Canada, 2008). Si le BPA était rejeté dans l'air, dans le sol, dans l'eau ou dans les trois milieux en proportions égales, la majeure partie du BPA se retrouverait dans le sol (78,7 à 99,3%), et des quantités moindres, dans l'eau et les sédiments. La biodégradabilité du BPA est rapportée dans la littérature (Lobos *et al.*, 1992; Spivack *et al.*, 1994; Staples *et al.*, 1998). Spivack *et al.* (1994) et Lobos *et al.* (1992) ont identifié les différentes voies possibles de dégradation biologique du BPA. Ces auteurs rapportent que les principales voies de dégradation par les microorganismes conduisent à la formation de deux métabolites majeurs: le 4-hydroxyacétophénone et l'acide 4-hydroxybenzoïque, ainsi que de deux métabolites mineurs: 2,2-bis (4-hydroxyphényl)-1-propanol et du 2,3-bis(4-hydroxyphényl)-1, 2-propanediol. Les métabolites majeurs peuvent être par la suite facilement oxydés en CO_2 et H_2O , ou être incorporés dans les cellules bactériennes. Lobos *et al.* (1992) ont estimé que 60% du carbone présent dans une molécule de BPA est biotransformé en CO_2 , tandis que 20% intervient dans la croissance des cellules bactériennes et 20% est solubilisé. La biodégradation du BPA dans un réacteur à boues activées est étroitement liée à l'oxydation de l'ammonium. En effet, il est rapporté que les bactéries nitrifiantes *Nitrosomonas Europaea* sont capables en présence d'ammonium, de co-oxyder certains micropolluants tels que les micropolluants d'intérêt émergent (Kim *et al.*, 2007). Autrement dit, les conditions de nitrification se trouvent être idéales pour la biodégradation du BPA dans les

systèmes à boues activées. La littérature rapporte également que le BPA pourrait subir une transformation photochimique directe ou indirecte dans les milieux aquatiques. De recherches récentes (Chin *et al.*, 2004; Peng *et al.*, 2006; Zhan *et al.*, 2006) documentent à la fois la transformation photochimique directe et indirecte du BPA dans les milieux aquatiques. Chin *et al.* (2004) ont indiqué que le taux de photolyse directe du BPA était bien plus lent que celui de sa photolyse indirecte, qui comprend la présence de matières organiques dissoutes et ils émettent l'hypothèse que la photodégradation indirecte peut se dérouler au moyen de multiples voies comprenant des substances de phototransition dérivées de matières organiques dissoutes. Howard (1989) a indiqué que la photolyse du BPA pourrait se produire dans les eaux de surface, ainsi que dans l'atmosphère. La photolyse dépend des conditions telles que le pH, la turbidité, la turbulence de l'eau, etc., et aussi de la quantité de lumière qui atteint la surface de l'eau. N'ayant pas de groupement fonctionnel hydrolysable, le BPA ne devrait pas s'hydrolyser (Lyman *et al.*, 1982). Compte tenu de la faible valeur de la constante d'Henry, la volatilisation du BPA ne devrait pas constituer un mécanisme important de l'élimination de cette substance.

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

Actuellement, à l'instar de la plupart des polluants d'intérêt émergent, le BPA ne fait pas l'objet d'une législation au Canada. Toutefois, le Canada et certains pays de l'Union Européenne classent le BPA dans la famille des composés perturbateurs endocriniens (PE) prioritaires. En effet, malgré le désaccord sur les risques du BPA (l'effet estrogénique, etc.) sur les êtres vivants, ce polluant est identifié comme «CEPA toxic». Le terme «CEPA» (Canadian Environmental Protection Act) est un vocable légal sous la loi Canadienne de la protection de l'environnement. Des actions sont entreprises par les gouvernements en appliquant le principe de précaution. Les PE, incluant le BPA, semblent donc devenir prioritaires pour les instances réglementaires de plusieurs pays développés.

1.1.8 Réglementation sur le BPA

Les EUM et EUI contiennent une panoplie de polluants de type polluants organiques, inorganiques (phosphore, azote ammoniacal, nitrites et nitrates, métaux, etc.) et microbiens (bactéries, virus, parasites, etc.) qui échappent à l'épuration classique des eaux usées. Il existe plusieurs systèmes d'épuration des eaux usées (les procédés biologiques, chimiques, électrochimiques, physiques, etc.) et leur choix nécessite la prise en considération de plusieurs facteurs, tels que la composition des eaux usées, la sensibilité du milieu récepteur, les normes

de rejets et les objectifs de réutilisation des eaux traitées, etc. Les procédés d'épuration par voie biologique (boues activées, lits bactériens, biofiltres, lagunage, etc.) sont souvent utilisés dans le traitement des EUD, EUM et EUI. En effet, ces procédés où les bactéries sont les principaux acteurs de la dégradation des polluants sont relativement peu coûteux et aisés à mettre en place. Le système de traitement par boues activées conventionnelles (BAC) est beaucoup utilisé. Il constitue l'un des traitements les plus adéquats pour traiter, à grande échelle, des effluents chargés de composés biodégradables.

L'unité de BAC se compose généralement d'un bassin d'aération où s'effectuent les processus de transfert et de métabolisation et d'un clarificateur où s'effectue la séparation des solides (biomasse) et de l'eau épurée. Cette étape de séparation a deux rôles essentiels: *i)* minimiser la teneur en MES dans l'eau traitée, et *ii)* retenir la biomasse épuratrice pour la renvoyer vers le bioréacteur pour y maintenir une concentration en biomasse adaptée à l'épuration attendue. La fiabilité de cette étape est donc déterminante pour la qualité de l'eau traitée, mais aussi pour la maîtrise des processus biologiques en empêchant le « lessivage » du réacteur biologique (diminution progressive de la concentration en biomasse et donc de l'activité dans le réacteur, due à une vitesse de croissance des espèces épuratives inférieure au flux spécifique d'extraction du bioréacteur). Il est ainsi primordial de maîtriser la bonne décantabilité des boues ce qui, malheureusement, peut échapper ponctuellement aux opérateurs du fait de la variabilité de la composition de l'intrant ou de l'apparition de conditions de réaction non optimales (introduction accidentelle de toxiques, baisse de température, teneur en oxygène dissous insuffisante, écart de pH, concentration en biomasse excessive, etc.) entraînant une défloculation ou l'apparition de floccs à faible décantabilité (foisonnement des boues). Il n'est donc pas rare d'observer sur de tels systèmes des dysfonctionnements préjudiciables pour l'environnement ou pour un objectif de réutilisation.

Pour y remédier, l'étape de décantation devrait être améliorée en utilisant une barrière infranchissable par les espèces épuratrices. Le choix de cette barrière c'est ainsi porté sur l'utilisation de membranes poreuses de microfiltration ou d'ultrafiltration (MF ou UF). Cette association d'un système biologique et de l'étape de séparation sur membranes poreuses a donné naissance au procédé appelé « bioréacteur à membrane (BRM) ».

1.2 Mise en contexte de l'utilisation du BRM

Les EUM et EUI contiennent une panoplie de polluants de type polluants organiques, inorganiques (phosphore, azote ammoniacal, nitrites et nitrates, métaux, etc.) et microbiens

(bactéries, virus, parasites, etc.) qui échappent à l'épuration classique des eaux usées. Il existe plusieurs systèmes d'épuration des eaux usées (les procédés biologiques, chimiques, électrochimiques, physiques, etc.) et leur choix nécessite la prise en considération de plusieurs facteurs, tels que la composition des eaux usées, la sensibilité du milieu récepteur, les normes de rejets et les objectifs de réutilisation des eaux traitées, etc. Les procédés d'épuration par voie biologique (boues activées, lits bactériens, biofiltres, lagunage, etc.) sont souvent utilisés dans le traitement des EUD, EUM et EUI. En effet, ces procédés où les bactéries sont les principaux acteurs de la dégradation des polluants sont relativement peu coûteux et aisés à mettre en place. Le système de traitement par boues activées conventionnelles (BAC) est beaucoup utilisé. Il constitue l'un des traitements les plus adéquats pour traiter, à grande échelle, des effluents chargés de composés biodégradables.

L'unité de BAC se compose généralement d'un bassin d'aération où s'effectuent les processus de transfert et de métabolisation et d'un clarificateur où s'effectue la séparation des solides (biomasse) et de l'eau épurée. Cette étape de séparation a deux rôles essentiels: *i*) minimiser la teneur en MES dans l'eau traitée, et *ii*) retenir la biomasse épuratrice pour la renvoyer vers le bioréacteur pour y maintenir une concentration en biomasse adaptée à l'épuration attendue. La fiabilité de cette étape est donc déterminante pour la qualité de l'eau traitée, mais aussi pour la maîtrise des processus biologiques en empêchant le « lessivage » du réacteur biologique (diminution progressive de la concentration en biomasse et donc de l'activité dans le réacteur, due à une vitesse de croissance des espèces épuratrices inférieure au flux spécifique d'extraction du bioréacteur). Il est ainsi primordial de maîtriser la bonne décantabilité des boues ce qui, malheureusement, peut échapper ponctuellement aux opérateurs du fait de la variabilité de la composition de l'intrant ou de l'apparition de conditions de réaction non optimales (introduction accidentelle de toxiques, baisse de température, teneur en oxygène dissous insuffisante, écart de pH, concentration en biomasse excessive, etc.) entraînant une défloculation ou l'apparition de floccs à faible décantabilité (foisonnement des boues). Il n'est donc pas rare d'observer sur de tels systèmes des dysfonctionnements préjudiciables pour l'environnement ou pour un objectif de réutilisation.

Pour y remédier, l'étape de décantation devrait être améliorée en utilisant une barrière infranchissable par les espèces épuratrices. Le choix de cette barrière c'est ainsi porté sur l'utilisation de membranes poreuses de microfiltration ou d'ultrafiltration (MF ou UF). Cette association d'un système biologique et de l'étape de séparation sur membranes poreuses a donné naissance au procédé appelé « bioréacteur à membrane (BRM) ».

1.3 Présentation générale du bioréacteur à membrane

Le BRM est une technologie hybride qui couple un système biologique et une étape de séparation sur membrane poreuse. Cette technologie est une amélioration du système biologique à boues activées, vieille de près de 100 ans, et se caractérise par le remplacement du traditionnel décanteur secondaire par une unité de filtration membranaire (Xing *et al.*, 2000), dont la porosité remarquable représente une barrière infranchissable par les microorganismes épurateurs, quelque soit leur état de floculation. Le processus de métabolisation observé dans un système de boues activées, est similaire à celui mis en jeu dans un BRM. La technologie de BRM a été introduite pour la première fois dans les années 1960, mais l'intérêt grandissant de son application au traitement des eaux usées est réellement apparu quelques années plus tard. Les premières installations commercialisées ont vu le jour dans les années 1970 et 1980 pour des marchés atypiques (effluents de croisière navale, lixiviats de décharge et effluents industriels très concentrés) (Stephenson *et al.* 2000). Puis, en Europe, par exemple, c'est dans les années 1990 que les premiers systèmes de BRM ont été mis en opération pour le traitement des EUM (Le-Clech *et al.*, 2006; Melin *et al.*, 2006; Lesjean et Huisjes, 2008). Le développement a fait apparaître deux types de configurations: le BRM à boucle externe et le BRM immergé (Figure 1.1).

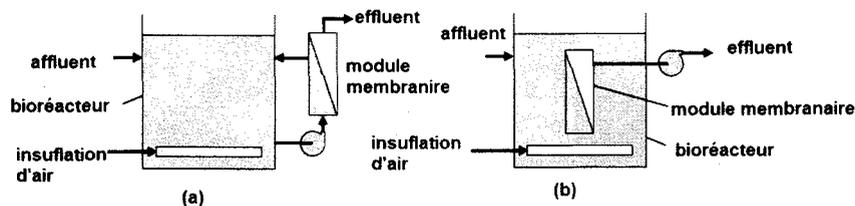


Figure 1.1 Configurations des BRM: a) BRM à boucle externe, b) BRM immergé (modifié de Ng et Kim, 2007)

1.3.1 Bioréacteurs à membrane à boucle externe

Le BRM à boucle externe (Figure 1.1a) constitue la première génération de BRM (Lesjean et Huisjes, 2008). Il se caractérise par un module membranaire en positionnement externe par rapport au bioréacteur de type boues activées. Le contenu (liqueur mixte) de ce dernier est

injecté sur la membrane et la biomasse retenue par filtration membranaire est recyclée afin de maintenir une concentration beaucoup plus élevée dans le bioréacteur.

Cette configuration de BRM 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 températures relativement élevées (ex. 40°C), des charges organiques élevées (ex. 10 500 mg DCO.L⁻¹) et des pH élevés (Yang *et al.*, 2006). Cette configuration a donc été longtemps appliquée aux petites entités telles les eaux usées de navires, les lixiviats de décharge ou certains effluents industriels (Yang *et al.*, 2006). Dans le BRM à boucle externe, le maintien de la perméabilité membranaire à un niveau économiquement rentable est obtenu en pratiquant une filtration dite tangentielle, imposant une circulation de la suspension dans le module membranaire à grandes vitesses (0.5 à 4 m.s⁻¹) éventuellement combinée à une circulation gazeuse (Vera *et al.*, 2000). La littérature fait également mention de l'application du BRM à boucle externe pour le traitement des eaux souterraines en vue de la production d'eau potable (Lesjan et Huisjes, 2008). Cependant, la demande énergétique élevée fait en sorte qu'on n'observe aucune croissance significative du marché des BRM à boucle externe, comparativement à celui des BRM immergés (Lesjan et Huisjes, 2008).

1.3.2 Bioréacteurs à membrane immergée

Dans l'optique de diminuer les coûts de fonctionnement dus à la circulation intense de la suspension dans les modules externes, une seconde génération de BRM a été développée au début des années 1990. Cette nouvelle configuration repose sur l'immersion des membranes ou des modules (en général des membranes planes ou en fibres creuses) directement dans les réacteurs à boues activées (Figure 1.1b). 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. Cette configuration présente des avantages sur le plan technico-économique où l'injection d'air est moins coûteuse qu'une circulation de la suspension sous conditions turbulentes pour les membranes à boucle externe. Le Tableau 1.1 répertorie une liste non exhaustive de quelques problèmes observés par les opérateurs lors du fonctionnement des BRM à grande échelle (BRM à boucle externe versus BRM immergé). L'apparition des BRM immergés a ouvert le marché municipal du traitement des eaux par des techniques membranaires (Lesjean et Huisjes, 2008). En effet, le BRM immergé est largement utilisé pour traiter les EUD et EUM (Yang *et al.*, 2006). En 2005, en Europe, les

membranes immergées représentaient 97% des surfaces membranaires totales installées et plus de 99% des surfaces membranaires totales annuelles au cours de 2003-2005 (Lesjean et Huisjes, 2008). Les faibles flux sous lesquels opère le BRM immergé (15 à 50 L.h⁻¹.m⁻² comparativement à 50 à 120 L.h⁻¹.m⁻² pour les membranes à boucle externe), implique la nécessité d'avoir une surface membranaire élevée et donc l'utilisation simultanée de plusieurs membranes (Gander *et al.*, 2000; Marrot *et al.*, 2004). Les membranes immergées nécessitent donc un capital d'installation plus élevé, mais elles apportent une réduction significative des coûts d'exploitation comparée au BRM à boucle externe. Cependant, tandis que le bioréacteur requiert un bon transfert d'oxygène (nécessité de fines bulles d'oxygène), la membrane requiert des bulles de dimension plus grande afin de maintenir une bonne perméabilité et de réduire son colmatage. Pour des raisons de maintenance, les membranes sont, pour la plupart des fabricants, maintenant immergées dans un bassin dédié à la filtration. Ce qui oblige des recirculations importantes (300-400% du débit perméat) afin de limiter l'augmentation de concentration dans le bassin membrane. La présence du bassin de filtration augmente les coûts d'investissement (construction du bassin de filtration) et de fonctionnement (pompe de recirculation, aération supplémentaire de la membrane dans le bassin de filtration) et pourrait remettre en cause l'un des facteurs clés en faveur du choix du BRM à l'échelle municipale. Toutefois, ce type de configuration dit "outside", fournit des conditions opératoires plus flexibles et permet une indépendante optimisation des processus biologiques et membranaires. Une récente étude effectuée en Europe sur deux STEP, a indiqué qu'il n'y avait pas de différences significatives entre les consommations énergétiques du BRM immergé conventionnel ("inside") et du BRM immergé de type "outside" (Van bentem *et al.*, 2007). En effet, Van bentem *et al.* (2007) ont rapporté que les STEP de Nordkanal en Allemagne (BRM immergé de type "inside") et de Varsseveld en Hollande (BRM immergé de type "outside") avaient des consommations énergétiques sensiblement identiques. La consommation énergétique de la STEP de Nordkanal était de 0.80 kWh.m⁻³, tandis que celle de Varsseveld était de 0.88 kWh.m⁻³ (Van bentem *et al.*, 2007). Cependant, Tao *et al.* (2005) ont observé un ratio air/perméat plus élevé pour des BRM pilotes immergés de type "outside" comparativement aux BRM immergés conventionnels (Tableau 1.2). Ces auteurs ont également observé une réduction de 8% des coûts énergétiques avec la configuration conventionnelle.

Tableau 1.1 Problèmes technologiques communs des BRM (Yang et al., 2006)

BRM	Problèmes
BRM immergé et BRM à boucle externe	Apparition de mousse dans le bioréacteur
	Colmatage des membranes
	Faible transfert d'oxygène
	Impacts des solides en suspension issus des effluents bruts
BRM à boucle externe	Impact de la température du BRM sur les performances
	Impact de l'air entraîné sur le fonctionnement de la pompe de succion
BRM immergé	Nettoyage membranaire très rigoureux
	Colmatage de la membrane pendant le backpulsing du perméat
	Faible perméabilité membranaire contrairement à la perméabilité espérée
	Colmatage de la membrane par recouvrement (build-up) d'huiles et graisses dans le bioréacteur

Tableau 1.2 Comparaison des consommations énergétiques (kWh.m⁻³) de trois BRM pilotes opérés en parallèle sous différentes conditions (Tao et al., 2005)

	Flux d'air (m ³ .m ⁻² .h ⁻¹)	Consommation d'énergie (kWh.m ⁻³)
BRM A (Outside)	1,200	1,000
BRM B (Inside)	1,000	0,800
BRM C (Outside)	1,300	1,100

1.3.3 Structure et composition des membranes

Dans l'optique de retenir totalement les espèces épuratrices et divers types de polluants (microbiens, organiques et inorganiques) présents dans le réacteur ou dans l'eau à traiter, le seuil de coupure des membranes est souvent choisi dans le domaine de la microfiltration (diamètre moyen des pores 0,05 à 0,4 µm) ou dans le domaine de l'ultrafiltration (10 à 50 nm) pour assurer notamment la rétention des virus (Grasmick et al., 2009). Ces membranes peuvent être de type organique ou inorganique. Les membranes organiques sont en général en matériau polymérique hydrophobe (polytétrafluoroéthylène (PTFE), polypropylène (PP), etc.) ou hydrophile (polyéthersulfone (PES), polysulfone (PS), polyacrylonitrile (PAN), etc.) (Cardot, 1999; Berland et Juery, 2002). Ces membranes sont souvent constituées de fibres creuses qui sont

de minces tubes poreux. Les tubes poreux sont soit regroupés dans un cylindre, le tout constituant un module tubulaire, soit regroupés en faisceau (module en fibres creuses). Dans le module tubulaire, l'eau à traiter entre à un bout des tubes et l'excès d'eau polluée sort à l'autre bout, tandis que l'eau filtrée est récupérée sur les cotés. La partie active de la membrane se trouve à l'intérieur de ces tubes, et l'eau à traiter circule à l'intérieur. On distingue deux types de configurations possibles des modules en fibres creuses (Buisson *et al.*, 1998; Bouchard *et al.*, 2000). Dans un premier cas, l'eau circule à l'intérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'extérieur des fibres (Configuration Int-Ext). Dans le deuxième cas, l'eau circule à l'extérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'intérieur des fibres (configuration Ext-Int). Les membranes organiques peuvent également être empilées en mille-feuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation de l'eau (modules plans), soit être enroulées sur elles même autour d'un tube poreux (modules spiralés) (Berland et Juery, 2002).

Les membranes inorganiques sont préparées à partir de polymères inorganiques (alumine, zirconium, oxyde de titane, carbone, acier, etc.) et sont constituées tout comme les membranes organiques d'une fine couche active efficace, supportée par une paroi plus épaisse permettant de donner à l'ensemble une plus grande résistance à la pression. Ces membranes minérales sont des blocs macroporeux, souvent cylindriques percés de canaux autours desquels se situe la partie active de la membrane (Moulin, 1990). L'eau circule dans les tubes et une partie traverse la couche active puis diffuse dans la partie poreuse et ressort à la périphérie du bloc. Parmi ces membranes (organiques ou inorganiques), on distingue des membranes à structure symétrique, asymétrique et composite (Figure 1.2) (Cardot, 1999; Berland et Juery, 2002). Les membranes à structure *asymétrique* sont constituées d'une fine pellicule appelée "peau" déposée sur un support poreux plus grossier de même nature chimique et dont le rôle est d'assurer à l'ensemble de bonnes propriétés mécaniques. Les membranes à structure *composite* se différencient des précédents par le fait qu'elles sont obtenues en déposant la "peau" sélective sur un support préexistant de nature chimique différente. Les membranes à structure *symétrique* possèdent une distribution régulière et uniforme des pores sur toute leur épaisseur (utilisées seulement en microfiltration).

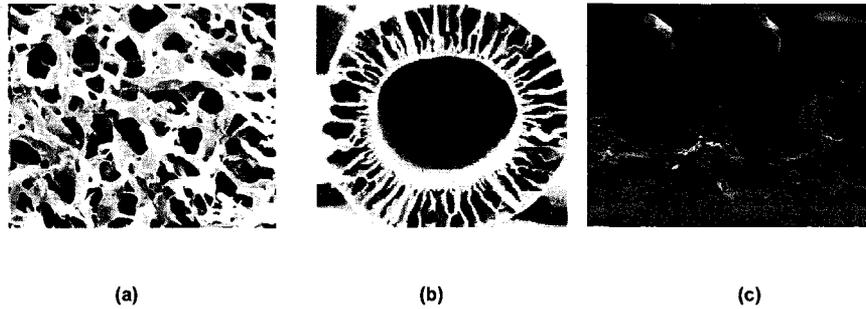


Figure 1.2 Structures de membranes: a) structure symétrique, b) structure asymétrique, c) structure composite

1.3.4 Mise en œuvre et paramètres opératoires

La mise en œuvre d'un BRM nécessite la prise en compte d'un certain nombre de facteurs qui gouvernent chaque opération de base, notamment le dimensionnement du BRM, les conditions hydrodynamiques de fonctionnement, la structure de la membrane, la configuration du module membranaire, le coût de la membrane, etc. Le temps de rétention hydraulique (TRH) va déterminer le temps dont on dispose pour dégrader les composés solubles et donc le volume du bioréacteur. Le temps de rétention des solides (TRS, ou âge de boues: θ) correspond au temps requis pour dégrader les composés particuliers et les composés adsorbables et permettre le renouvellement/lyse de la biomasse épuratoire. Il influencera donc directement la teneur en MES dans le bassin. Ensuite, pour un bon fonctionnement biologique, il faudra s'assurer de ne pas être en oxygène limitant. Outre les facteurs précités, le choix des caractéristiques du système de filtration doit aussi intégrer la nature spécifique des suspensions présentes dans le BRM et, notamment, leur concentration importante en biomasse cellulaire (8 à 25 g.L⁻¹) mais aussi leur caractère évolutif en fonction des contraintes hydrodynamiques et biologiques imposées. Une parfaite connaissance des relations entre les paramètres opératoires et paramètres biologiques (temps de rétention hydraulique, âge des boues, pression transmembranaire, flux critique, rendement, activité de la biomasse, concentration de biomasse, etc.), ainsi que les paramètres physiques (filtration, durabilité, colmatage des membranes, rétro-lavage, etc.) est nécessaire pour optimiser le design et le fonctionnement du BRM. La mise en œuvre des processus biologiques impliqués dans la biodégradation des composés récalcitrants nécessite une acclimatation de la biomasse cellulaire à la dégradation de la pollution. Un des enjeux majeurs de la mise en œuvre industrielle d'un BRM est de maintenir en cours d'opération, la perméabilité membranaire à des valeurs économiquement acceptables et donc de minimiser le colmatage. En général, les paramètres suivis en cours d'opération sont la

pression transmembranaire (PTM), la vitesse d'écoulement du flux d'eau (v_T), les concentrations de MES dans l'eau à traiter et dans le bioréacteur, le TRH, la concentration d'oxygène dissous, la consommation spécifique d'oxygène, etc.

1.3.5 Pression transmembranaire (PTM)

La pression transmembranaire est la pression de filtration membranaire, s'exerçant de part et d'autre de la membrane. Dans le BRM à boucle externe, la PTM est obtenue par l'équation 1 (Cardot, 1999):

Équation 1.

$$PTM = \frac{P_a + P_c}{2} - P_p$$

Dans cette équation, « P_a » est la pression d'alimentation, « P_p » est la pression du perméat, et « P_c » est la pression du concentrât. Les opérations de filtration peuvent être conduites en imposant soit un gradient de pression, soit un flux de perméation. Le BRM doit être toujours opéré en dessous d'une certaine PTM appelée pression critique. La pression critique est la pression au-delà de laquelle la membrane pourrait être endommagée. La valeur de la pression critique dépend de la nature chimique de la membrane et elle est souvent donnée par le fournisseur. Le flux de filtration est un paramètre décisif dans l'évolution de la PTM. La plupart des installations fonctionnent à flux constant (débit constant) et une pompe d'aspiration est utilisée pour les membranes immergées, même si des PTM de quelques dixièmes de bars sont déjà assurées par les hauteurs d'eau présente dans les bassins, ou par le niveau de rejet du perméat. Le flux de filtration doit être maintenu inférieur au flux critique. Le flux critique se définit comme le flux en dessous duquel aucun dépôt de particules n'est observé sur la membrane. Il correspond au maintien de l'équilibre entre les forces liées à la filtration qui attirent les particules sur la membrane et les forces de rétrotransport qui, elles, ont tendance à les éloigner. D'après Pollice *et al.* (2005), le flux critique est la frontière entre colmatage par colloïdes/matières solubles et celui par les particules ou encore entre colmatage irréversible et réversible. En régime subcritique (flux de perméat < flux critique), aucune accumulation de composés n'est possible et si les interactions physico-chimiques « soluté - membrane » sont négligeables, la filtration peut avoir lieu dans des conditions stables (PTM stable) sans changements notables observés dans la valeur la perméabilité membranaire au cours du temps. Cependant, des travaux antérieurs sur la filtration en continu d'une suspension bactérienne ont montré que la notion de flux critique ne pouvait pas être appliquée directement car malgré l'utilisation de conditions sous-critiques, un changement perceptible se produit dans la perméabilité

membranaire. Selon Orantes *et al.* (2006), dans un BRM opéré à un flux inférieur à $5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ avec une membrane de type polysulfone (diamètre de pore = $0,1 \mu\text{m}$), la perméabilité évolue suivant deux paliers (Tableau 1.3): *i*) entre 0 et 500 h environ, la perméabilité change très lentement; et *ii*) au delà de 550 h de filtration, une diminution brusque de la perméabilité apparaît, caractérisée par une augmentation de la PTM, qui nécessite une régénération de la membrane. Cette limitation dans la notion de flux critique peut être attribuée à la distribution granulométrique d'une suspension biologique et spécialement à la présence de composés solubles qui ne sont pas influencés par les conditions hydrodynamiques. En fonctionnant à flux de perméation constant, pour tout flux fixé au dessus du flux critique, une augmentation de la pression avec le temps sera observée avant d'atteindre l'état stationnaire. Ce temps est relié à l'établissement de la couche de polarisation et au développement de la résistance de colmatage le long de la membrane. L'accumulation de composés traduit une baisse de la perméabilité d'autant plus rapide que la suspension est concentrée ou que les composés sont compressibles. Cette baisse de la perméabilité se traduit par une baisse du flux traité qui est aussi une diminution de rentabilité du système qui nécessite d'être régénéré.

Tableau 1.3 Évolution de la pression transmembranaire au cours de chaque étape de filtration

Conditions opératoires	Etape 1		Etape 2		Références
	Durée (h)	kPa. h ⁻¹	Durée (h)	kPa. h ⁻¹	
Membrane capillaire en polysulfone dp = $0,1 \mu\text{m}$ charge volumique = $0,4-0,8 \text{ kg DCO.m}^{-3}.\text{jr}^{-1}$ $J = 2,3 - 4,6 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$	800		108	0,27	Orantes <i>et al.</i> (2006)
Membrane tubulaire en alumine dp = $0,06 \mu\text{m}$ charge volumique = $3 \text{ kg DCO.m}^{-3}.\text{jr}^{-1}$ $J = 10 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$	550	0,036	30	1,08	Ognier <i>et al.</i> (2004)
Membrane à fibres creuses en polyfluorure de vinylidène dp = $0,22 \mu\text{m}$ charge volumique = $0,24 \text{ kg DCO.m}^{-3}.\text{jr}^{-1}$ $J = 23,4 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$	300	0,015	12	2,88	Yu <i>et al.</i> (2003)
Membrane plate en polyfluorure de vinylidène dp = $0,22 \mu\text{m}$ charge volumique = $6,5 (4-12) \text{ kg DCO.m}^{-3}.\text{jr}^{-1}$ $J = 30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$	360	0,05	65	0,25	Cho et Fane (2002)

1.3.6 Temps de rétention hydraulique (TRH), temps de rétention de solides (TRS ou âge des boues (θ)) et MES

Le TRH et le TRS (l'âge des boues, θ) sont des paramètres importants dans les processus biologiques. La présence de la membrane permet au BRM de fonctionner à des fortes concentrations de biomasse et des âges des boues élevés, indépendamment du TRH. Le TRS varie généralement entre 25 et 80 jrs et la concentration de biomasse est comprise entre 8 et 25 g.L⁻¹ (Cirja *et al.*, 2008). Comparativement au BAC, la possibilité de travailler avec de fortes concentrations en biomasse et des θ élevés va présenter des atouts particuliers pour intensifier les performances de traitement. Pour une même charge volumique à traiter, la taille du volume réactionnel est d'autant plus réduite que la concentration en biomasse est augmentée (Xing *et al.*, 2000; Grasmick *et al.*, 2009). Les θ élevés imposés au système, favorisent le développement de communautés nitrifiantes, mais également de communautés bactériennes susceptibles d'assurer la dégradation de certains composés considérés comme difficilement biodégradables dans des conditions conventionnelles de traitement (Clara *et al.*, 2005a; Clara *et al.*, 2005b; Grasmick *et al.*, 2009). Cependant, des TRS importants ont tendance à accumuler de la matière inerte dans le bioréacteur au détriment des conditions d'agitation et mélange, et des efficacités de transfert d'oxygène (Lobos *et al.*, 2009).

Quant au TRH, il a une influence mitigée sur l'élimination des micropolluants dans le BRM. En effet, certaines études notent que le TRH n'a pas d'influence particulière sur l'élimination des composés hydrophobes, à cause de la capacité de ces derniers à se maintenir dans le bioréacteur, par adsorption sur la biomasse. Par contre, le TRH a une influence sur les composés moyennement hydrophobes et hydrophiles. Chen *et al.* (2008) ont observé des concentrations résiduelles constantes de BPA à la sortie d'un BRM, malgré la diminution séquentielle du TRH (de 8 h à 3,9 h). Hu *et al.* (2007) ont observé que pour un TRH de 6h le taux d'abattement de l'activité œstrogénique est faible, cependant, lorsque le TRH est supérieur à 6 h, le taux d'abattement augmente. Les fortes concentrations de biomasse maintenues dans le BRM (8 à 25 g.L⁻¹) intensifie d'une part les activités biologiques de dégradation des polluants, et d'autre part l'adsorption des polluants hydrophobes (Cirja *et al.*, 2008). Les fortes concentrations de biomasse permettent dans certains cas d'amortir des chocs tels que les variations inopinées de charges polluantes.

1.3.7 pH et température

Le pH dans le BRM a une influence sur certaines propriétés physico-chimiques des polluants. Une étude a montré que les pH élevés (pH > 10) ou faibles (pH < 4) induisent une baisse de l'hydrophobicité de certains composés, tels que le norfloxacin, alors que ce dernier est très hydrophobe à des pH près de 7 (Mcbrien *et al.*, 2004). Le pH agit sur l'état protonique des composés (hydrophile, hydrophobe) dépendamment de leurs pKa. Lyko *et al.* (2005) ont rapporté que 30% du BPA est adsorbé à pH = 5, tandis qu'à des pH plus élevés le rendement d'adsorption diminue. Le pH dans le bioréacteur est un paramètre à contrôler. La température influence quant à elle la solubilité des polluants et certaines de leurs propriétés physico-chimiques telles que l'hydrophobicité. Carballa *et al.* (2005) ont observé de très bonnes performances d'élimination du dichlofénacé, naproxène et ibuprofène à 25°C. Cependant, à 12°C les performances observées sont faibles. Clara *et al.* (2005b) ont rapporté que le BRM élimine le benzafibrate à 90% en été (20°C), mais ils notent un faible taux d'élimination lorsque la température est maintenue à 12°C. Ces mêmes auteurs ont par ailleurs démontré que l'âge des boues critique (θ_T) pour une température quelconque (T_q) peut être calculé à partir de l'âge des boues à la température T (équation 2) (Clara *et al.*, 2005b).

Équation 2.

$$\theta_{T_q} = \theta_T * 1,072^{T_q-10}$$

1.3.8 Hydrophobicité et structure chimique des polluants

Le devenir des polluants dans le BRM est influencé par des facteurs, tels que les propriétés chimiques et physico-chimiques des polluants (ex. hydrophobicité et structure chimique, etc.). Un composé hydrophile difficilement biodégradable peut se retrouver à la sortie du BRM (en un temps de TRH) sans avoir été dégradé. En revanche, un composé hydrophobe difficilement biodégradable peut s'adsorber sur la biomasse et être maintenu dans le bioréacteur (Garcia *et al.*, 2002; Giger *et al.*, 2003; Ilani *et al.*, 2005; Yu et Huang, 2005; Lindberg *et al.*, 2006). Le temps de contact de ce dernier dans le bioréacteur sera alors égal au TRS, ce qui augmentera et facilitera sa biodégradation. L'hydrophobicité d'un composé est exprimé par la valeur de son coefficient de partage octanol/eau « K_{ow} » (Jawad, 2008). Ce coefficient « K_{ow} » se définit comme étant le ratio de la concentration du composé dans le solvant organique (octanol) sur sa concentration dans la phase aqueuse (eau) (Lyman, 1990). La valeur logarithmique du coefficient de partition (Log K_{ow}) est inférieure à 2,5 pour un composé qui ne s'adsorbe pas ou s'adsorbe difficilement sur la biomasse. Lorsque le composé est moyennement hydrophobe, la valeur logarithmique de son coefficient de partage est comprise entre 2,5 et 4,0. En revanche

lorsque, le composé est caractérisé par un fort potentiel d'adsorption sur la biomasse, la valeur logarithmique du coefficient de partage est supérieure à 4,0 (composé très hydrophobe) (Lyman, 1990). La capacité d'adsorption des polluants dans la boue étant limitée, certains polluants non biodégradables ou faiblement biodégradables se retrouveront à la sortie du bioréacteur.

La structure chimique d'un polluant pourrait influencer son élimination au cours d'un processus biologique. En effet, plus la structure chimique du polluant est complexe, moins il est biodégradable. Il est rapporté que l'augmentation des noyaux aromatiques ou des groupements toxiques (ex. SO_2O^-) fait décroître la dégradation dans une classe de micropolluants (Reemtsma *et al.*, 2002; Andreozzi *et al.*, 2006; Cirja *et al.*, 2008). En effet, Reemtsma *et al.* (2002) ont observé que le naphthalène monosulfonate est complètement éliminé dans le BRM, tandis que le naphthalène disulphonate est éliminé à 40%, dans les conditions identiques de traitement. Ces auteurs ont également rapporté que la présence du groupement éthinyl dans le 17 α -éthinyloestradiol lui procure une aptitude de biodégradation différente et plus faible que celle observée sur le 17 β -œstradiol, malgré leurs structures de base presque semblables (Figure 1.3).

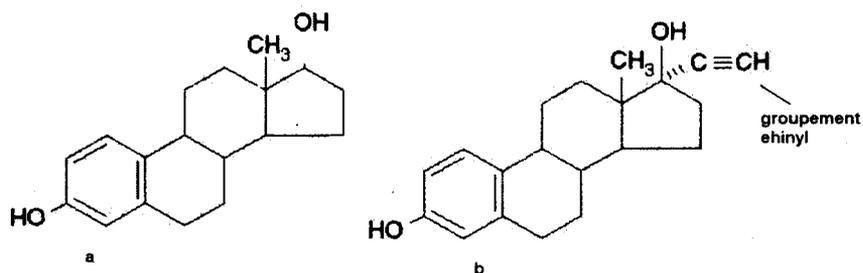


Figure 1.3 Structures chimiques de deux composés estrogéniques: a) 17 β -estradiol (E2), b) 17 α -éthinyloestradiol (EE2)

1.4 Colmatage membranaire et modélisation

Dans le passé, le facteur limitant le développement de la technologie de BRM était le coût des membranes (Marrot *et al.*, 2004). Mais depuis quelques années, les coûts ont été réduits grâce aux progrès effectués dans le domaine de la fabrication des membranes. Des progrès ont permis également d'augmenter la durée de vie des membranes, de diminuer les coûts de remplacement de ces dernières, de réduire la consommation énergétique par rapport au flux de perméat obtenu, et de diminuer les coûts de fonctionnement par les possibilités de réutilisation des eaux traitées. De nos jours, le principal facteur limitant l'application à long terme des BRM

est devenu le colmatage des membranes. C'est un phénomène complexe. Il peut être décrit comme étant une diminution continue du flux de perméat (à pression constante) ou une augmentation de la PTM, causée par l'accumulation ou l'adhésion et/ou l'adsorption de particules solubles ou colloïdales (organiques, inorganiques et cellules microbiennes) ou en suspension à la surface de la membrane et sur les pores de la membrane (Choo et Lee, 1996). Il est possible de quantifier le colmatage en fonction de sa réversibilité: le colmatage réversible (de nature physique) et le colmatage irréversible (de nature plutôt chimique).

Plusieurs facteurs peuvent contribuer au colmatage des membranes et le type de colmatage varie d'un auteur à un autre alors qu'il est plutôt le reflet des conditions opératoires et de la configuration membranaire utilisée. En effet, en fractionnant le colmatage suivant trois échelles d'observation: Le macro-colmatage (accumulation de MES sur la membrane), le micro-colmatage (développement de biofilm sur la membrane) et le nano-colmatage (adsorption de molécules), on classera des auteurs qui observent plutôt:

- i) *du macro-colmatage* et qui soulignent l'importance de la boue activée et son rôle dans le colmatage (Li *et al.*, 2005) et qui considère les MES comme la principale cause du colmatage des membranes (Yamamoto *et al.*, 1989; Brindle et Stephenson, 1996). L'intérêt de ce gâteau, en tant que couche dynamique sélective, peut améliorer la capacité de rétention de la membrane (Tardieu *et al.*, 1999; Ognier *et al.*, 2004), mais deviendra vite limitant en fonction du flux de perméat (>10 LMH).
- ii) *du micro-colmatage* et qui soulignent l'importance des produits microbiens solubles (PMS) générés durant les réactions biologiques et des substances polymériques extracellulaires (SPE) (Defrance *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2003).
- iii) *du nano-colmatage* et qui remarquent une contribution significative des composés dissous (Fane *et al.*, 1980).

Le colmatage membranaire doit être maîtrisé et contrôlé afin de maintenir des conditions de perméabilité nécessaires à la longévité de la membrane, et à la productivité du système. Des conditions opératoires et un design adaptés, permettent en effet de minimiser le macro-colmatage (Lebegue *et al.* 2009). La maîtrise de ce colmatage conduit entre autres à la réduction des coûts liés aux opérations de nettoyage de la membrane.

1.4.1 Paramètres influençant le colmatage membranaire

Plusieurs études ont tenté d'élucider les mécanismes et facteurs qui influencent et gouvernent le colmatage membranaire. Même si le colmatage est le résultat de phénomènes complexes, il est considérablement influencé par les conditions opératoires, hydrodynamiques, le type et la configuration de la membrane, les caractéristiques des boues (MES, état physiologique de la biomasse, viscosité, etc.) (Cicek *et al.*, 1998; Choi *et al.*, 2005; Kaam *et al.*, 2006).

1.4.2 Composition de la liqueur mixte

Les caractéristiques de la biomasse présente dans le bioréacteur ont une influence significative sur le colmatage de la membrane. Il a été rapporté que le colmatage s'amplifie dès que l'état de floculation de la biomasse dans le bioréacteur est faible (flocs de très petite taille) (Kaam *et al.*, 2006). Li *et al.* (2005) ont pu réduire le macro-colmatage en développant dans le bioréacteur des boues granulées. Le flux de perméat obtenu dans ces conditions était deux fois plus élevé que celui observé dans un BRM classique fonctionnant dans les mêmes conditions de traitement. Cicek *et al.* (1998) ont observé que lorsque les concentrations de MES sont comprises entre 8 et 15 g.L⁻¹, le flux de perméat est plus élevé et décroît plus lentement et graduellement, comparativement à lorsque les concentrations de MES sont comprises entre 2 et 8 g.L⁻¹.

1.4.3 Vitesse d'écoulement transversale et flux transmembranaire

La vitesse d'écoulement transversale ou le flux transmembranaire (v_T) a une influence sur le colmatage et la nature du colmatage de la membrane. Choi *et al.* (2005) ont rapporté que lorsque le BRM à boucle externe opère à faibles vitesses d'écoulement transversales, c'est à dire entre 1 et 2 m.s⁻¹ pour une membrane de UF et entre 1 et 3 m.s⁻¹ pour une membrane de MF, le colmatage qui s'installe est réversible. Par contre, pour des vitesses ≥ 3 m.s⁻¹, le colmatage devient irréversible. Un flux stable peut être maintenu pendant une longue période de filtration, lorsque le BRM opère à PTM raisonnablement ajustée. De nombreuses études indiquent que le flux à travers la membrane ou le flux transversal et la PTM doivent être maintenus inférieurs à des valeurs critiques respectives (notion de flux critique). Ces valeurs critiques doivent être déterminées pour chaque type d'effluent, de membrane et de configuration du module membranaire (Cicek *et al.*, 1998; Defrance et Jaffrin, 1999).

1.4.4 Maîtrise du colmatage

Quelques méthodes préventives ou l'utilisation de conditions opératoires appropriées limitent ou réduisent le dépôt de particules à l'intérieur des pores ou sur la couche active de la membrane.

1.4.5 Prétraitement de l'affluent

Suivant sa composition, l'affluent peut être prétraité afin de diminuer son pouvoir colmatant. Quelques opérations telles que la pré-filtration, la dilution, la décantation, l'homogénéisation, etc., agissent sur les paramètres physiques de l'affluent. Il est à noter également l'avantage des prétraitements de type grille perforée par rapport au micro-tamis où la rétention des fibres (ex. cheveux, etc.) est plus faible. D'autres techniques modifient les paramètres chimiques : modification du pH, modification de la force ionique de la solution par ajout de sels ou ajout de réactifs de coagulation, ou de floculation, ou encore ajout de complexant, etc (Moulin, 1990; Pouet *et al.*, 1992). Par exemple, le conditionnement préalable d'une suspension par voie physico-chimique (ajout de coagulant) permet de favoriser la structuration des flocs et améliorer la filtrabilité de la suspension. L'utilisation de charbon actif en poudre peut contribuer à fixer les molécules solubles ou les colloïdes à l'origine du colmatage irréversible (Lesage *et al.*, 2005).

1.4.6 Vitesse d'écoulement transversale et aération du bioréacteur

La perméabilité est principalement gouvernée par la vitesse d'écoulement transversale du flux dans le BRM à boucle externe et par l'aération dans le BRM immergé. Dans ce dernier, l'injection d'air sous la membrane et à l'intérieur de celle-ci permet d'atténuer la formation de gâteau sur la surface extérieure de la membrane (Pellegrin *et al.*, 2002; Matosic *et al.*, 2008). L'aération produit l'oxygène nécessaire à l'activité biologique et crée une turbulence autour de la membrane, qui entraîne les grosses particules et détache le gâteau qui se forme sous l'effet de la succion requise pour la filtration (Metcalf et Eddy Inc., 2003). Toutefois, l'aération pourrait avoir des impacts négatifs sur les performances du bioréacteur. En effet, Kaam *et al.* (2006) ont observé que le mode d'aération a une influence sur la physiologie de la biomasse. Selon ces auteurs, l'aération en alternance permettrait de limiter le colmatage.

1.4.7 Nettoyage des membranes

Le nettoyage des membranes élimine le colmatage et prolonge ainsi leur durée de vie. Il existe plusieurs techniques de nettoyage des membranes. Les plus utilisées sont le rétro-lavage et le lavage chimique. Le rétro-lavage se fait à l'eau ou à l'air. Plus les pores de la membrane sont

larges, moins le rétro-lavage est efficace. Plusieurs paramètres influencent l'efficacité du rétro-lavage, notamment le débit de rétro-lavage (en général ce débit est 2 à 3 fois supérieur au débit de filtration), la fréquence et la durée du rétro-lavage. La littérature révèle que plus le rétro-lavage est de courte durée, plus il permet de rétablir un meilleur flux (Ramirez et Davis, 1998; Barrios-Martinez *et al.*, 2006). Étant donné que seules les membranes types fibres creuses pouvaient être rétro-lavées (à cause de l'arrachement des joints de colle et gonflement des membranes planes pendant le rétro-lavage), des fabricants travaillent actuellement sur la fabrication de membranes planes rétro-lavables.

Le nettoyage chimique peut être fait avec différents types de produits chimiques. On utilise principalement des solutions acides pour éliminer les dépôts inorganiques, des solutions basiques et agents tensioactifs pour éliminer les matières organiques et souvent des désinfectants pour prévenir la croissance de microorganismes dans le système membranaire (Bouchard *et al.*, 2000). Le choix des produits chimiques se fait en fonction de la nature du matériau membranaire, afin de respecter les limites de pH et de température ainsi que la tolérance au chlore, aux autres désinfectants et acides. Dans les conditions normales, les solutions généralement utilisées pour le nettoyage chimique sont l'hypochlorite de sodium (NaOCl) pour détacher les matières organiques et l'acide citrique ($C_6H_8O_7$) pour les inorganiques (Chang *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2003; Chang et Kim, 2005; Le-Clech *et al.*, 2006). Il est fréquent que les fabricants de membranes proposent des protocoles spécifiques pour le nettoyage chimique. Ces nettoyages sont, pour la plupart, opérationnels sans vider le bioréacteur, où les solutions de nettoyage sont envoyées pendant un rétro-lavage et présentent peu d'impact sur le procédé biologique. Les notices d'emploi du module membranaire renferment des recommandations précises quant aux produits à utiliser pour nettoyer et désinfecter les membranes sans les détériorer. Il est aussi important de procéder à des désinfections périodiques du système (circuits/compartiments d'alimentation et de perméat), et de construire un précieux historique des membranes depuis le début de leur utilisation (base de données). Cet historique pourrait servir à ajuster les conditions opératoires et à prédire la durée de vie des membranes.

1.4.8 Modélisation du colmatage

Il existe plusieurs modèles mathématiques de description du colmatage, notamment le modèle hydrodynamique, le modèle fractale, le modèle de résistance par section et les modèles de résistances en série.

1.4.9 Modèle hydrodynamique

Le modèle hydrodynamique proposé par Liu *et al.* (2003) (cité par Ng et Kim, 2007) décrit le colmatage en fonction des paramètres hydrodynamiques du BRM (vitesse d'écoulement transversale ou flux à travers la membrane, flux de perméat, intensité d'aération, concentration des MES, etc.). Dans ce modèle, le taux de croissance du colmatage (k , $m.h^{-1}$) est décrit par l'Équation 3:

Équation 3.
$$k = f_2 v_T^c J^d X_b^e$$

Dans l'expression ci-dessus, « f_2 », « c », « d », « e » sont des constantes, « v_T , $m.s^{-1}$ » est la vitesse d'écoulement transversale ou flux, « J , $L.m^{-2}.h^{-1}$ » est le flux de perméat et « X_b , $g.L^{-1}$ » est la concentration de MES dans le bioréacteur. Les valeurs des constantes « f_2 », « c », « d » et « e » sont déterminées par la méthode des moindres carrés. L'Équation 3 caractérise de façon quantitative le colmatage de la membrane.

1.4.10 Modèle fractal

Meng *et al.* (2005) ont développé un modèle pour évaluer la perméabilité du gâteau à la surface de la membrane dans un BRM immergé. La microstructure désordonnée et complexe du gâteau est décrite par la théorie fractale. Le taux de croissance du colmatage (k , $m.h^{-1}$) est défini par l'équation 4:

Équation 4.
$$k = \frac{\mu^* L_0^* Q}{PTM^* A_t} = \frac{G}{g^2} C_0 \frac{1}{A_t} \frac{2-D_s}{3-D_s} a_{\max}^{3-D_s}$$

Dans l'expression ci-dessus, « μ , $m.Pa.s^{-1}$ » est la viscosité dynamique de la liqueur mixte, « L_0 » est une constante caractérisant la longueur des pores, « Q , $L.s^{-1}$ » est le débit à travers la membrane, « PTM , Pa » est la pression transmembranaire, « A_t » est la surface totale des pores (m^2), « G » est le facteur géométrique du flux à travers un pore (i.e. $\pi/128$ pour les pores circulaires), « g » est le facteur de forme, « C_0 » est une constante, « D_s » est la dimension de la surface du pore selon la théorie fractale, « a_{\max} » est la limite surfacique maximale d'un pore. Le modèle n'indique pas l'influence des paramètres et conditions opératoires sur la résistance du gâteau.

1.4.11 Modèle de résistance par section

Li et Wang (2006) ont utilisé une approche de résistance par section pour décrire le colmatage dans un BRM. Dans le modèle proposé, la surface de la membrane est divisée en de plus petites surfaces identiques. Chaque petite surface a une résistance intrinsèque, une résistance de colmatage des pores, une résistance d'accumulation de gâteau et une résistance de formation des couches dynamiques. Les dynamismes d'attachement et de détachement de la biomasse à la surface membranaire sont pris en compte, et la résistance totale (R_T) est la somme de toutes les résistances: résistances intrinsèques (R_m), résistances de colmatage des pores (R_c), résistances d'accumulation du gâteau (R_{AG}) et résistances de formation de couche dynamique (R_{CD}) (équation 5):

Équation 5.
$$R_T = R_m + R_c + R_{AG} + R_{CD}$$

La masse de boue sur la couche dynamique de colmatage (M_{CD}) est exprimée par l'équation 6:

Équation 6.
$$\frac{dM_{CD}}{dt} = -\frac{24 * X_b * J^2}{24 * J + C_d * d_p * I} - \beta * \frac{(1 - \alpha) * I * M_{CD}^2}{Y_b * V_p * t_f + M_{CD}}$$

Le premier terme de cette expression décrit le taux d'attachement de la biomasse et le deuxième terme est le taux de détachement de la biomasse. « X_b » est la concentration de biomasse (g.L^{-1}), « J , $\text{L.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ » est le flux du perméat, « C_d » est le coefficient de la force de levée d'une particule de boue de diamètre « d_p , m », « β » est le coefficient du taux d'érosion de la biomasse dynamique, « I » est l'intensité de cisaillement sur la surface de la membrane, « V_p , m^3 » est le volume de perméat au cours d'un cycle de filtration, « Y_b » est le coefficient de compression de la boue, « t_f , s » est le temps de filtration. M_{CD} s'exprime en (g). Le modèle de résistance par section intègre les effets de variation des forces de cisaillement sur la formation du gâteau et à l'avantage de prendre en compte les cycles de nettoyage. Il caractérise le colmatage en tout temps. Cependant, les limites de ce modèle résident dans le fait que les paramètres biologiques sont considérés comme constants.

1.4.12 Modèles de résistance en série

Les modèles de résistance en série sont des modèles qui intègrent les effets de la biomasse aux processus de colmatage de la membrane. Les modèles de résistance en série prennent en compte, en plus des MES, les effets des matières solubles dans le processus de colmatage.

Dans ces modèles, le colmatage réversible est attribué aux MES, tandis que les matières solubles sont responsables du colmatage irréversible. Le flux du perméat est décrit selon l'Équation de Darcy donnée à l'Équation 7:

$$J = \frac{PTM}{\mu * R_T}$$

Équation 7.

Dans cette expression, « J, m.s⁻¹ » représente le flux du perméat, « PTM, Pa » est la pression transmembranaire, « μ, Pa.s » est la viscosité de la liqueur mixte et « R_T, m⁻¹ » est la résistance totale de la membrane.

L'outil le plus simple et le plus employé sur le plan pratique pour représenter l'évolution du colmatage en cours d'opération, est le modèle de résistances en séries (Grasmick *et al.*, 2009), modèle selon lequel la résistance totale de la membrane (R_T) peut être définie comme suit (équation 8):

$$R_T = R_m + R_{rev} + R_{irr}$$

Équation 8.

Dans cette expression, « R_m » représente la résistance hydraulique initiale de la membrane, « R_{rev} » est la résistance réversible et « R_{irr} » la résistance irréversible. Certains auteurs ont adopté une description plus simplifiée (Choi *et al.*, 2005; Liang *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2006).

D'autres ont établi des modèles qui intègrent l'influence des produits microbiens solubles (PMS). C'est dans cet ordre que Lee *et al.* (2002) ont proposé l'expression suivante pour la résistance totale (équation 9):

$$R_T = R_m + m * \alpha$$

Équation 9.

Dans cette expression, « R_m » est la résistance propre de la membrane, « α » est la résistance spécifique et « m, g » un facteur qui est estimé par l'équation 10:

$$m = k_m * V_p * \frac{X_b}{A}$$

Équation 10.

Avec « k_m » le coefficient qui reflète les effets de filtration (k_m est compris entre 0 et 1, et est égale à 1 pour la filtration frontale, « V_p, m³ » le volume de perméat, « X_{b,g}.L⁻¹ » la concentration de MES et « A, m² » la surface active de la membrane. Wintgens *et al.* (2003) ont proposé un autre modèle qui associe l'activité biologique au colmatage. Mais ce modèle ne quantifie pas les substances. Le flux de perméat est décrit en fonction de la PTM selon l'équation 11:

Équation 11.

$$J = \frac{\Delta PTM}{\mu^* (R_m + R_g + R_c)}$$

Dans cette expression, « R_m » est la résistance hydraulique initiale de la membrane, « R_g » est la résistance du gâteau, « R_c » est la résistance de colmatage et « μ , $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ » est la viscosité de la liqueur mixte. « ΔPTM , Pa » est la différence de pression transmembranaire effective et elle est obtenue à partir de l'équation 12:

Équation 12.

$$\Delta PTM = p_{hydro} + p_{pomp} - \Delta p_{ax}$$

Dans cette équation, « p_{hydro} , Pa » est la pression hydrostatique, « p_{pomp} , Pa » est la pression de succion, « Δp_{ax} , Pa » est la chute de pression du flux de perméat. Il faut retenir que la complexité du colmatage limite sa description mathématique. Les différents modèles établis à ce jr, ne font pas une description complète et intégrale de l'évolution du colmatage en cours d'opération.

1.5 Spécificité et performance du BRM

Le BRM présente de nombreux avantages. Ce sont notamment les performances intéressantes d'élimination de polluants biodégradables et des micropolluants considérés comme difficilement éliminables dans les conditions conventionnelles de travail. La sélectivité remarquable des membranes a pour avantages (Nagano *et al.*, 1992; Brindle et Stephenson, 1996; Xing *et al.*, 2000; Grasmick *et al.*, 2009): **1)** une grande qualité de l'eau traitée en terme de particules (absence totale de MES et de matière colloïdale); **2)** une désinfection poussée dont l'intensité dépend du seuil de coupure et de la distribution des diamètres des pores des membranes; **3)** une rétention totale des espèces biologiques, même peu floculées, qui peut favoriser le développement d'espèces et d'activités spécifiques au sein du réacteur; **4)** une rétention par la membrane des MES non décantables dont le temps de séjour dans le système devient égal au temps de rétention de la phase solide (θ), facilitant ainsi leur assimilation et; **5)** le maintien dans le réacteur d'une teneur contrôlée et élevée en biomasse qui permet une intensification des processus biologiques.

La concentration en biomasse dans le BRM n'est pas limitée à une valeur critique proche de 4 à $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, valeur au-delà de laquelle la séparation par décantation gravitaire apparaît comme fortement ralentie, voire perturbée dans les systèmes conventionnels à boues activées. Le BRM

est ainsi susceptible d'opérer avec des concentrations 2 à 5 fois plus élevées (entre 8 et 25 g.L⁻¹). L'effluent traité est d'une excellente qualité en terme d'abattement de la turbidité, de MES, de DBO, de DCO, de désinfection et de sous-produits de désinfection. Cette eau traitée est complètement acceptable pour une réutilisation directe au niveau municipal (eau de toilette, lavage d'auto, etc.) ou une réutilisation indirecte au niveau industriel (eau de refroidissement, eau de procédé, etc.). Elle pourrait également servir d'eau d'alimentation des unités d'osmose inverse (Xing *et al.*, 2000). Le surcoût d'investissement et de fonctionnement d'un BRM, est compensé par la minimisation de son emprise au sol (d'un facteur 4 par rapport à une BAC), et le fait que la qualité d'eau produite dispense d'un traitement tertiaire de type oxydation ou infiltration/percolation.

1.5.1 Élimination des polluants de type organique

En général, les taux d'abattement de la pollution de type organique dans les eaux usées sont très intéressants. Le BRM est très robuste aux variations inopinées de charges et pourrait fonctionner à des charges volumiques et organiques importantes. Zhang et Verstraete (2002) ont observé dans un BRM, un abattement de 99% de DCO sur une eau usée de charge organique de l'ordre de 10 500 mg DCO.L⁻¹. Pour une même charge volumique à traiter, le BRM permet de réduire la taille du volume réactionnelle. Il permet de supprimer le décanteur secondaire, et donc d'empêcher tout « lessivage » du réacteur biologique. Il permet également de supprimer tout problème de décantabilité des boues, qui malheureusement peut échapper ponctuellement aux opérateurs du fait de la variabilité de la composition de l'intrant ou de l'apparition de conditions de réaction non optimales, entraînant une défloculation ou l'apparition de floccs à faible décantabilité causant un foisonnement des boues (Grasmick *et al.*, 2009). La production de boues ou boues excédentaires est moins importante dans le BRM. Ce qui est très intéressant, surtout avec toutes les difficultés liées à la disposition des boues excédentaires (Gander *et al.*, 2000; Marrot *et al.*, 2004).

Plusieurs études rapportent que les taux d'abattement de DCO dans les BRM peuvent atteindre 99%, dépendamment du type d'eaux traitées, du type de composés organiques, du type de membranes utilisées et des conditions de traitement imposées (PTM, θ , etc.) (Tableau 1.4). Par exemple, Cicek *et al.* (1998) ont rapporté qu'un BRM (membrane céramique, seuil de coupure de 300 kDa, TRH = 6 h, θ = 30 jrs, PTM = 50 kPa et MES = 8-15 g.L⁻¹) a permis de traiter un effluent synthétique contenant de la caséine. Le taux d'abattement de la DCO est quasi-totale (99% d'abattement de DCO), ainsi que l'abattement du COD (99,5% d'abattement de COD). Par comparaison, l'application du procédé BRM mettant en jeu une membrane à fibres creuses

(membrane organique, diamètre des pores de 0,04 μm) a permis d'obtenir un taux d'élimination de la DCO de 69 à 83% sur un effluent de lisier de porc (susceptible de contenir plusieurs molécules organiques complexes), en imposant un TRH de 6 h, un TRS de 60 jrs, et une concentration de MES se situant entre 2,8 et 4,1 g.L^{-1} (Yang et Cicek, 2008). Le lisier de porc issu des porcheries contient très souvent des antibiotiques (tétracycline, chlorotétracycline, etc.), lesquels sont couramment administrés aux animaux pour leur protection et leur croissance accélérée (Chee-Sanford *et al.*, 2001). Ces composés sont difficilement biodégradables et peuvent inhiber l'activité bactérienne.

Tableau 1.4 Polluants organiques dégradés par les BRM

Effluents	Types de molécules	Conditions opératoires	Enlèvement (%)	Références
EUS	Caséine	Céramique A=0,08 m ² ; SC=300 kDa; v _T =3 m s ⁻¹ ; PTM=50 kPa; TRH=6 h; θ = 30 jr; MES = 8-15 g.L ⁻¹ ; pH = 7,4 -7,6	99% DCO; 99,5% COD	Cicek et al. (1998)
EUS	Phénol	Membrane inorganique A=0,023 m ² ; v _T = 5 ms ⁻¹ ; PTM = 85-110 kPa; TRH = 5 h; θ = 7 jr; MES = 10 g.L ⁻¹ ; F/M=1,12 kg DCO.kg ⁻¹ MES.jr ⁻¹	98,6% DCO; 100% phénol	Barrios-Martinez et al. (2006)
EUM	ND	Membrane à fibres creuses ZeeWeed 500 d; dp = 0,04 µm; θ (printemps) = 20,7 jr; θ (été) = 14,1 jr; MES = 10,7±1,2 g.L ⁻¹	≥94% DCO	Battistoni et al. (2006)
EUM	ND	Membrane à fibres creuses A = 0,93 m ² ; dp = 0,03 µm; MVES = 0,7 g.L ⁻¹	76% DCO	Delgado et al. (2002)
EUM	ND	Membrane à fibres creuses polymériques SC = 200 kDa; TRH = 6 h; θ = 25 jr; MVES = 11 g.L ⁻¹	97% DCO	Pellegrin et al. (2002)
EUM	ND	Membrane UF supportée inorganique dp = 0,14 µm; PTM = 100 kPa; v _T = 3 m.s ⁻¹	60% DCO	Vera et al. (1997)
Lisier de porc	ND	Membrane à fibres creuses supportée non ionique et hydrophile; dp = 0,04 µm; A = 0,047 m ²	59% DCO	Comeau (2006)
lisier de porc	ND	Membrane à fibres creuses TRH = 6 h; θ = 60 jr; MES = 2,83-4,07 g.L ⁻¹ ; pH = 7,3-7,6; A = 0,047m ² ; dp = 0,04 µm; MVES = 2,83-4,07 g.L ⁻¹ ; F/M = 0,18 kg DCO.kg ⁻¹ MES.jr ⁻¹	69-83% DCO; 94,7% AE	Yang et Cicek (2008)
Eau de surface	ND	Membrane à fibres creuses en polyéthylène dp = 0,4 µm; A = 0,2 m ² ; TRH = 1 h; θ = 60 jr; MES = 1,9 g.L ⁻¹	60% COT; 20% carbone et THM; 60% absorbance (UV 254 nm)	Li et al. (2003)
Eau usée d'huilerie (olive)	Phénol	Membrane inorganique supportée; dp = 0,14 µm; MES = 12 g.L ⁻¹ ; MVES = 10,8 g.L ⁻¹	37-81% DCO; >92% phénol	Dhaouadi et Marrot (2008)

1.5.2 Élimination des nutriments (N-NH₄, P-PO₄)

D'autre part, les BRM peuvent être employés pour éliminer l'azote (N-NH₄ et N-NTK) et le phosphore (P-PO₄ et P_T) (Tableau 1.5). Il est possible alors d'utiliser le débit de recirculation du bassin membrane (300-400%) pour renvoyer en tête les nitrates produits pendant la phase aérobie. Des taux d'élimination de N-NH₄ et P_T allant jusqu'à 99% et 97% peuvent être respectivement obtenus, dépendamment des conditions opératoires et du type d'effluent traité. Barrios-Martinez *et al.* (2006) en appliquant un procédé de BRM (membrane de type inorganique) pour le traitement d'une solution synthétique obtiennent une élimination de 93% de N-NH₄ et un enlèvement de 90% de P-PO₄ (TRH = 5 h, TRS = 7 jrs et MES = 10 g.L⁻¹). Pellegrin *et al.* (2002) ont pour leur part étudié la possibilité d'éliminer l'azote ammoniacal et l'azote total des eaux usées de type municipal en utilisant un BRM (membrane à fibres creuses, seuil de coupure 200 kDa) fonctionnant à un TRH de 6 h, un TRS de 25 jrs et une concentration en MES de 11 g.L⁻¹. Ils ont obtenu des abattements de 95% de N-NH₄ et 80% de N-NTK. Les taux d'abattement de N-NH₄ enregistrés par Barrios-Martinez *et al.* (2006) et Pellegrin *et al.* (2002) sont quasiment similaires. Cependant, l'application du BRM sur des EUM requiert un θ plus élevé (25 jrs), compte tenu de la complexité des EUM comparativement aux effluents synthétique (θ de sept jrs) employé par Barrios-Martinez *et al.* (2006).

Tableau 1.5 Élimination des nutriments par les BRM

Effluents	Conditions opératoires	Enlèvement (%)	Références
Lisier de porc	Membrane à fibres creuses; TRH = 8 h; $\theta = 60$ jr; MES = 2,83-4,07 g.L ⁻¹ , pH = 7,3-7,6	99,9% N-NH ₄ avec contrôle du pH par Na ₂ CO ₃	Yang <i>et al.</i> (2008)
EUS	Membrane inorganique; A = 0,023 m ² ; $v_T = 5$ m.s ⁻¹ ; PTM = 85-110 kPa; TRH = 5 h; $\theta = 7$ jr; MES = 10 g.L ⁻¹	93,3% N-NH ₄ ; 89-90% P-PO ₄	Barrios-Martinez <i>et al.</i> (2006)
EUM	Membrane UF inorganique supportée; dp = 0,14 µm; PTM = 100 kPa; $v_T = 3$ m.s ⁻¹	45% P _T	Vera <i>et al.</i> (1997)
EUS	Céramique; A = 0,08 m ² ; SC = 300 kDa; $v_T = 3$ m.s ⁻¹ ; PTM = 50 kPa; TRH = 6 h; $\theta = 30$ jr; MES = 8-15 g.L ⁻¹ ; pH = 7,4-7,6	≥ 99,5% NTK; ≥ 99% N-NH ₄ ; 96,6% P _T	Cicek <i>et al.</i> (1998)
EUM	Membrane à fibres creuses polymérique; SC = 200 kDa; TRH = 6 h; $\theta = 25$ jr; MVES = 11 g.L ⁻¹ ; MES = 11 g.L ⁻¹ ; rapport F/M = 0,08 kg DCO.kg ⁻¹ MES.jr ⁻¹	80% NTK; 95% N-NH ₄	Pellegrin <i>et al.</i> (2002)
EUM	Zenon ZeeWeed 500d; Membrane à fibres creuses immergée; dp = 0,04 µm; θ (printemps) = 20,7 jr; θ (été) = 14,1 jr; MES = 10,7 ± 1,2 g.L ⁻¹	67% P _T	Battistoni <i>et al.</i> (2006)

Dans un BRM conventionnel, la dénitrification pourrait être possible. Elle serait favorisée par la présence de zones anoxies causée par les fortes concentrations de biomasse. En effet, à faible concentration d'oxygène dissous, les limites de diffusion peuvent créer, dans le bassin aérobie, des zones anoxies entre les floccs biologiques favorisant ainsi la dénitrification (Pochanna *et al.*, 1999). Cependant, les processus de nitrification et dénitrification simultanés nécessitent la prise en compte de certaines conditions de fonctionnement et de configuration du BRM. Holakoo *et al.* (2007) ont observé dans une étude de faisabilité de la nitrification et dénitrification simultanée dans le BRM conventionnel aéré, que le taux d'abattement de l'azote total n'est pas élevé (32-45%), malgré le taux d'abattement élevé de la matière organique (95%). Il en ressort que le type d'aération peut avoir un effet significatif sur la croissance et le développement des bactéries responsables de la nitrification et la dénitrification. La concentration d'oxygène dissous nécessaire pour une oxydation du carbone et une nitrification simultanée, doit être supérieure ou égale à 2 mgO₂.L⁻¹ (Sorensen et Jorgensen, 1993). L'aération par intermittence serait

interessante. L'élimination de l'azote peut également être améliorée avec la création d'une zone anoxie séparée de la zone aérobie (Cote *et al.*, 1997). Ce type de configuration du BRM (configuration anoxie-aérobie) a permis à Baek et Pagilla (2008) d'obtenir des taux d'abattement de N-NH₄ et de N_T de 97% et 89%, respectivement. Birima *et al.* (2005) ont noté pour cette même configuration, des valeurs comparables (98,2-99,9% d'élimination de N-NH₄). En général, les performances du BRM en termes d'élimination biologique du phosphore sont faibles. Vera *et al.* (1997) ont observé un taux d'abattement de 45% de phosphore, par voie biologique. Une étude réalisée par Battistoni *et al.* (2006) rapporte une élimination de 67% de phosphore. Par contre, Cicek *et al.* (1998) ont mesuré un taux d'abattement de 96,6% de phosphore. Le BRM est également une barrière totale aux MES (≥99,9%), turbidité (≥90%) et agents pathogènes (100%) (Vera *et al.*, 1997; Cicek *et al.*, 1998; Barrios-Martinez *et al.*, 2006) (Tableau 1.6).

Tableau 1.6 Élimination de solides par les BRM

Effluents	Conditions opératoires	Enlèvement (%)	Références
EUM	Membrane UF inorganique supportée dp = 0,14 µm; PTM = 100 kPa; v _T = 3 m.s ⁻¹	100% MES; 92% turbidité	Vera <i>et al.</i> (1997)
Eau de surface	Membrane à fibres creuses en polyéthylène dp = 0,4 µm; A = 0,2 m ² ; TRH = 1 h; θ = 60 jr; MES = 1,9 g.L ⁻¹	98% turbidité	Li <i>et al.</i> (2003)
EUS	Membrane en céramique A = 0,08 m ² ; SC = 300 kDa; v _T = 3 m.s ⁻¹ ; PTM = 50 kPa; TRH = 6 h; θ = 30 jr; MES = 8-15 g.L ⁻¹ ; pH = 7,4-7,6	99,9% MES 99% turbidité	Cicek <i>et al.</i> (1998)
EUS	Membrane inorganique supportée A = 0,0226 m ² ; PTM = 85-100 kPa; TRH = 5 h; θ = 7 jr	100% MES; turbidité < 5 NTU	Barrios-Martinez <i>et al.</i> (2006)
Lisier de porc	Membrane à fibres creuses supportée non-ionique hydrophile dp = 0,04 µm; A = 0,047 m ² ; TRH = 9 h	100% MES; 100% turbidité	Comeau (2006)

1.5.3 Élimination de polluants de type microbien

L'efficacité désinfectante des BRM a été évaluée. L'application du BRM permet une élimination efficace des indicateurs de pathogènes (coliformes totaux et fécaux), de virus et des bactéries hétérotrophes aérobies (BHA) (Tableau 1.7). Comeau (2006) en appliquant le BRM (membrane à fibres creuses, diamètre des pores 0,04 μm) à un effluent de lisier de porc ont obtenu une élimination totale des coliformes fécaux (100% d'abattement) en imposant un TRH de 9 h. Une éradication totale des virus MS-2 (bactériophage) et du BHA a été enregistrée par Cicek *et al.* (1998) lors du traitement d'une EUS à l'aide d'un BRM (membrane céramique, seuil de coupure 300 kDa) fonctionnant avec un TRH de 6 h. L'efficacité désinfectante des BRM est en grande partie liée à la taille des pores. La taille des pores n'étant jamais uniforme, il faut choisir une membrane avec un écart suffisant par rapport aux plus petits microorganismes que l'on veut retenir. Cependant, le micro-colmatage réduit le seuil de coupure des membranes et certaines membranes, avec un seuil de coupure de 0,4 μm présente un abattement bactériologique total.

Tableau 1.7 Polluants microbiens éliminés par les BRM

Effluents	Conditions opératoires	Enlèvement (%)	Références
EUM	Membrane UF inorganique supportée; $d_p = 0,14 \mu\text{m}$; $\text{PTM} = 100 \text{ kPa}$; $v_T = 3 \text{ m.s}^{-1}$	100% CT	Vera <i>et al.</i> (1997)
Eau de surface	Membrane à fibre creuse en polyéthylène; $d_p = 0,4 \mu\text{m}$; $A = 0,2 \text{ m}^2$; $\text{TRH} = 1 \text{ h}$; $\theta = 60 \text{ jr}$; $\text{MES} = 1,9 \text{ g.L}^{-1}$	4 à 5 unités log CT	Li <i>et al.</i> (2003)
EUS	Membrane en céramique; $A = 0,08 \text{ m}^2$; $S_c = 300 \text{ kDa}$; $v_T = 3 \text{ m.s}^{-1}$; $\text{PTM} = 50 \text{ kPa}$; $\text{TRH} = 6 \text{ h}$; $\theta = 30 \text{ jr}$; $\text{MES} = 8-15 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH} = 7,4-7,6$	100% virus MS-2 (bactériophage) 100% BHA	Cicek <i>et al.</i> (1998)
EUS	Membrane inorganique supportée; $A = 0,0226 \text{ m}^2$; $\text{PTM} = 85-100 \text{ kPa}$; $\text{TRH} = 5 \text{ h}$; $\theta = 7 \text{ jr}$	100% microorganismes	Barrios-Martinez <i>et al.</i> (2006)
Lisier de porc	Membrane à fibres creuses supportée non-ionique hydrophile; $d_p = 0,04 \mu\text{m}$; $A = 0,047 \text{ m}^2$; $\text{TRH} = 9 \text{ h}$	100% CF	Comeau (2006)

CF: Coliformes fécaux

CT: Coliformes totaux

BHA: Bactérie hétérotrophe aérobie

1.5.4 Élimination des micropolluants d'intérêt émergents

Les micropolluants émergents, en particuliers les perturbateurs endocriniens (PE) constituent un risque pour la santé humaine et pour la faune aquatique (Gerecke *et al.*, 2002; Tixier *et al.*, 2003; Esplugas *et al.*, 2007). Les techniques physiques telles que l'adsorption sur charbon actif et la filtration membranaire peuvent être efficacement utilisées pour éliminer les PE (Chang *et al.*, 2009). En général, le charbon actif élimine les PE non polaires, spécialement ceux dont les valeurs de $\text{Log } K_{ow}$ sont supérieures à 2 (Snyder *et al.*, 2003; Racz et Goel, 2010). Les techniques de filtration membranaire telles que la nanofiltration et l'osmose inverse peuvent permettre d'atteindre des performances d'élimination de PE comprises entre 10 et 95%, dépendamment du type de PE (Chang *et al.*, 2009). Les performances des techniques

membranaires sont tributaires des propriétés physicochimiques des PE, de leur taille moléculaire, leur solubilité dans l'eau et leurs propriétés électrostatiques (Liu *et al.*, 2009). Toutefois, il est important de noter que les techniques physiques ne permettent pas de dégrader les micropolluants émergents.

Les procédés d'oxydation avancée (ex. H_2O_2/Fe^{2+} , H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV , O_3/UV , etc.) peuvent être également utilisés pour éliminer les PE (Gogate et Pandit, 2004; Parsons, 2004; Ikehata et El-Din, 2006; Zaviska *et al.*, 2009). Les performances des techniques d'oxydation avancée sont généralement proportionnelles à la dose d'oxydant employé. Ces techniques ne sont pas sélectives et sont donc affectées par la présence d'autres composés organiques.

Les études portant sur l'élimination des PE dans le BRM sont peu nombreuses (Tableau 1.8). Elles portent pour la plupart sur des composés phénoliques (ex. nonylphénol, BPA), des hormones et dérivés hormonaux (17 β -éthynylestradiol, œstradiol), quelques composés pharmaceutiques, etc. Wintgens *et al.* (2002) ont rapporté dans une étude d'évaluation du potentiel du BRM dans le traitement des eaux usées contenant des nonylphénols, que ces derniers sont réduits de 87%. Une étude réalisée à l'échelle pilote par Hu *et al.* (2007) indique 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). Lee *et al.* (2008) indiquent que pendant que les nonylphénols, l'œstradiol et le 17 β -éthynylestradiol sont éliminés à 55%, 64%, $\geq 71\%$, respectivement, le BPA et le génistéine le sont à 93% et plus. Une étude effectuée à grande échelle par Clara *et al.* (2005a) a confirmé ces résultats pour le BPA ($\geq 93\%$) et le 17 β -éthynylestradiol (60-79%). Le caractère plus hydrophobe du BPA pourrait contribuer à son adsorption sur la boue. Les produits pharmaceutiques et produits dérivés (médicaments, métabolites des médicaments, produits cosmétiques, compléments alimentaires et métabolites dérivés) ont également été mis en évidence, notamment avec les régulateurs de lipides (benzafibrate, etc.), les analgésiques (ibuprofène, etc.), les composés polycycliques (galaxolide et tonalide, etc.), les antiépileptiques (Carbamazépine, etc.), pour ne citer que ceux-là (Clara *et al.*, 2004a, Clara *et al.*, 2005a). Les résultats de cette étude ont montré que le benzafibrate et l'ibuprofène ont des taux d'élimination élevés ($\geq 95\%$). Ensuite, suivent les composés polycycliques (tonalide et galaxolide) qui sont éliminés à près de 80%. Le carbamazépine n'est pas éliminé dans le BRM. Une étude à long terme effectuée par Zuehlke *et al.* (2006) a confirmé les résultats obtenus par Clara *et al.* (2004a, 2005a), en particulier pour le composé

Carbamazépine. Aussi, cette même étude rapporte que les composés tels que phénazone, propylphénazone sont partiellement éliminés dans le BRM (70%).

Tableau 1.8 Micropolluants organiques réfractaires dégradés par les BRM

Effluents	Micropolluants	Enlèvement (%)	Références
EUS	Phénol	100%	Barrios-Martinez <i>et al.</i> (2006)
EUS	BPA	≥93,7%	Chen <i>et al.</i> (2008)
Lixiviat de décharge	BPA	97%	Lyko <i>et al.</i> (2005)
Lisier de porc	Composés estrogéniques	94,7%	Yang et Cicek (2008)
Eau de surface	THM	75%	Li <i>et al.</i> (2003)
EUM	E1	80-91%	
EUM	E2	63%	
EUM	E1-3G	62-85%	
EUM	E2-G	55-80%	Hu <i>et al.</i> (2007)
EUM	E1-3S	10-48%	
EUM	E2-3S	80-100%	
EUM	BPA	70-94%	
EUM	EE2	60-79%	
EUM	Benzafibrate, ibuprofène	≥95%	Clara <i>et al.</i> (2004)
EUM	Carbamazépine	0%	
EUM	BPA	≥95%	Clara <i>et al.</i> (2005a)
Lixiviat de décharge	Nonylphénol	87%	Wintgens <i>et al.</i> (2002)
EUM	Nonylphénol	60%	
EUM	Genistein	97%	
EUM	EE2	71%	
EUM	E1	64%	Lee <i>et al.</i> (2008)
EUM	BPA	93%	
EUM	EE2	80-95%	
EUM	Phénazone	70%	Zuehlke <i>et al.</i> (2006)
EUM	Propylphénazone	65%	
EUM	Carbamazépine	0%	

Les principales limites de la technologie de BRM seraient le dimensionnement, les exigences opératoires, les besoins accrus de maintenance, les coûts de fonctionnement. Les outils et modèles utilisés pour dimensionner les procédés de BAC restent globalement applicables aux BRM (Herbert, 1958; Pirt, 1965; Henze *et al.*, 1987, Henze *et al.*, 2000; Metcalf et Eddy inc., 2003). Cependant, le fait de travailler avec des θ et des concentrations en biomasse plus élevés oblige à réévaluer certains paramètres cinétiques pour intégrer: *i*) une accessibilité plus facile du substrat aux sites actifs due à une réduction des limitations au transfert induite par la présence d'organismes peu floculés, *ii*) une hydrolyse intensifiée des macromolécules (retenues par la membrane) et dont le temps de séjour est identique à celui de la fraction particulaire, *iii*) une composition de la biomasse spécifique (Grasmick *et al.*, 2009).

Il paraît ainsi plus difficile de trouver un jeu de paramètres permettant de décrire la très large gamme de conditions opératoires offertes par les BRM. Aussi, les coûts d'investissement (coûts des membranes) et le colmatage ont longtemps limité l'application à grande échelle des BRM. Les progrès remarquables effectués au niveau de la technologie de fabrication des membranes font que les coûts d'investissement sont maintenant plus faibles. Toutefois, les coûts de fonctionnement restent encore élevés à cause du nettoyage fréquent et le remplacement des membranes, de l'aération très intensive appliquée pour le contrôle du colmatage, et de la consommation énergétique liée aux pompes de suction. Le BRM reste également limité par la capacité de filtration des membranes. En effet, les débits d'eaux usées traitées par jr ne peuvent pas excéder les débits de filtration des membranes.

1.5.5 Aspects microbiologiques du BRM

Witzig *et al.* (2002) ont étudié l'aspect microbiologique du BRM immergé pour le traitement aérobie d'eaux résiduaires domestiques. Les résultats suggèrent que les bactéries présentes dans la biomasse fortement concentrée du BRM (rétention complète des microorganismes) ne sont pas dans un état physiologique caractéristique de croissance et utilisent l'énergie fournie pour satisfaire leurs besoins en énergie d'entretien. Les fonctions d'entretien incluent le mouvement général du matériel cellulaire, le remplacement continu des protéines et de l'ARN, le travail osmotique pour maintenir les gradients de concentration et la mobilité de cellules. Les bactéries ne peuvent alors se développer seulement si l'énergie est fournie en excès. Quand la concentration maximale en biomasse est atteinte, les besoins en énergie d'entretien de la biomasse seront à peine satisfaits par l'apport limitant de substrat et la croissance nette sera donc très proche de zéro. Dans des conditions de limitation en substrat, les bactéries peuvent utiliser avantageusement une propriété qui consiste à dégrader un substrat spécifique en

augmentant la quantité d'une enzyme spécifique, en améliorant l'efficacité d'enzymes pour la catalyse à de basses concentrations en substrat, ou en augmentant les types d'enzymes afin que de multiples substrats puissent être métabolisés (LaPara *et al.*, 2006).

1.6 Applications du BRM à la réutilisation des eaux usées traitées

Les BRM existent sous diverses formes dans les installations de traitement des eaux usées. Les performances sont en général très élevées et les eaux traitées sont de très bonne qualité respectant les normes en vigueur en matière de réutilisation des eaux usées dans plusieurs pays du monde (États-Unis, Canada, France, etc.). Les effluents de BRM pourraient donc être réutilisés ou recyclés dépendamment des usages spécifiques visés. Il existe déjà dans le monde plusieurs cas de réutilisation des effluents de BRM aussi bien pour l'agriculture, l'irrigation des espaces verts, les eaux de toilettes, etc. La société Novidon (Veurne, Belgique) qui traite de l'amidon, utilise la technologie de BRM depuis 2003 pour le traitement de ces eaux usées. Les eaux traitées (perméat) sont utilisées à $\pm 50\%$ pour différentes applications dans la production (eau de rinçage, eau de lavage, etc.). Depuis 2008, le Pennant Hills Golf Club australien (Beecroft, New South Wales, Australie) réutilise à 98% les EUM pour l'irrigation des parcours de golf et des espaces verts. Ces EUM réutilisées sont des effluents d'un BRM immergé à boucle externe (ZeeWeed, Zenon). Elles respectent les normes australiennes en matière de réutilisation des eaux usées. Le Vancouver Convention & Exhibition Center (Vancouver, Canada) réutilise 100% des eaux usées produites dans son édifice (lesquelles sont traitées dans un BRM), pour l'irrigation des espaces verts. Depuis 1993, un projet de réutilisation des effluents de la STEP municipale de Santa Cruz (Tenerife Island) pour l'irrigation des plantations de bananes et de tomates a été entrepris afin de rendre économiquement compétitives les cultures de cette région et ceux de l'Amérique du Sud. L'intégration d'un système de BRM à la station de boues activée existante a permis d'obtenir des eaux qui respectent les garanties de santé, acceptables par le marché international (Vera *et al.*, 1997). La réutilisation des effluents de BRM peut aussi requérir des étapes supplémentaires de traitement afin d'avoir une qualité respectant des usages spécifiques. Dans ces cas, le BRM s'avère alors un bon prétraitement avant une étape d'osmose inverse. La réutilisation au niveau de l'industrie agroalimentaire reste encore un sujet tabou du fait des impératifs sanitaires de production.

1.7 Application du BRM à grande échelle du BRM

Le Tableau 1.9 présente quelques installations de BRM à travers le monde. Les BRM peuvent constituer le cœur du traitement, ou encore, servir d'étape d'affinage. La commercialisation du BRM immergé a accéléré la pénétration et l'extension des BRM sur le marché du traitement des eaux. En 2005, le BRM immergé représentait plus de 97% des installations utilisant les biotraitements membranaires en Europe. Le marché des BRM est en pleine croissance. Il avait une valeur de 217 millions de dollars US en 2005, avec une croissance annuelle de plus de 10%, plus rapide que les autres procédés avancés de traitement des eaux et autres types de systèmes membranaires (Judd, 2008; Lesjean et Huisjes, 2008). Dans le monde, on dénombre plus de 2 200 systèmes de BRM destinés au traitement des eaux. Actuellement, le plus grand BRM est installé à la station d'épuration des EUM de Nordkanal à Kaarst en Allemagne (débit max. $48\,000\text{ m}^3.\text{jr}^{-1}$) (Melin *et al.*, 2006; Lesjean et Huisjes, 2008;). En Amérique du Nord, il existe déjà plus de 15 stations d'épuration des eaux usées utilisant la technologie de BRM, avec des débits journaliers allant jusqu'à $9\,500\text{ m}^3.\text{jr}^{-1}$ (Yang *et al.*, 2006). En Europe, il existe environ 100 stations de traitement des eaux d'une capacité supérieure 500 EH (équivalent-habitants), utilisant la technologie de BRM pour le traitement des EUM, et 300 autres pour le traitement des EUI, d'une capacité supérieure à $20\text{ m}^3.\text{jr}^{-1}$. En Europe, le débit moyen journalier traité est de $13\,000\text{ m}^3.\text{jr}^{-1}$ pour les STEP municipales utilisant des BRM, et de $2\,500\text{ m}^3.\text{jr}^{-1}$ pour les STEP industrielles. En Asie, en particulier au Japon et en Corée du Sud, les BRM sont majoritairement utilisés pour des applications à petite échelle (traitement des EUD). Le BRM devient de plus en plus abordable sur le plan économique, grâce à la diminution continue du coût de fabrication des membranes et des normes de rejets qui évoluent vers une sévérité croissante aussi bien en ce qui concerne les concentrations en polluants que les débits. Il est estimé que le marché actuel doublera tous les sept ans. Il atteindra une valeur de 360 millions de dollars US en 2010.

Tableau 1.9 Exemples d'application à grande échelle des BRM dans le monde

Localisation	Matrices	Caractéristiques	Capacité (m ³ .jr ⁻¹)	Date de mise en service	Références
Kraarst, Allemagne	Eau usée municipale	Zenon, membrane en fibres creuses	48 000	2003	Lesjean et Huisjes (2008)
Traverse City, États-Unis	Eau usée municipale	Zenon, membrane en fibres creuses	26 900	2004	Yang <i>et al.</i> (2006)
Johns Creek, États-Unis	Eau usée municipale	Zenon, membrane en fibre creuse, pore = 0,04 µm, a = 31,6 m ²	40 000		Melin <i>et al.</i> (2006)
Guilvinec, France	Eau usée municipale	Kubota, membrane en feuilles plates, polyéthylène, pore = 0,4 µm	2 600	2004	Melin <i>et al.</i> (2006)
Varsseveld, NL, États-Unis	Eau usée municipale	Zenon, membrane en fibres creuses	5 000	2004	Melin <i>et al.</i> (2006)
Brescia, Italie	Eau usée municipale	Zenon, membrane en fibres creuses	42 000	2002	Melin <i>et al.</i> (2006)
Park Place, GA, États-Unis	Eau usée municipale	US Filter, HF, PVDF, pore = 0,1 µm	1 000	2003	Yang <i>et al.</i> (2006)
Vaujany, France	Eau de captage et eau de surface	Membrane en polypropylène, pore = 0,2 µm	4 500	2000	Berland et Juery. (2002)
Porlock, Royaume-Uni	Eau de vidange	Kubota, polymérique, support en fibre, pore = 0,4 µm	1 900	1998	Gander <i>et al.</i> (2000)

1.7.1 Systèmes commerciaux

Plusieurs systèmes de BRM sont commercialisés dans le monde. Ces BRM sont généralement équipés de membranes planes, en fibres creuses (Tableau 1.10). La pénétration et l'extension des BRM sur le marché du traitement des eaux sont en majorité dues à la commercialisation du BRM immergé. Les systèmes commercialisés sont entre autres:

Le système *Clereflo MBR* (Conder Products, Royaume-Uni), pouvant être utilisé pour le traitement des eaux usées d'une municipalité ou collectivité de 5 000 EH;

Le système PURON® Submerged Hollow Fiber Membrane Filtration, Koch membrane systems;

Les systèmes *ZeeMOD* et *Zeeweed* commercialisés par la compagnie Zenon-GE et pouvant traiter des débits allant jusqu'à $7\,500\text{ m}^3\cdot\text{jr}^{-1}$ pour le premier et $48\,000\text{ m}^3\cdot\text{jr}^{-1}$ pour le second;

Les systèmes *EFLO MBR* (EFLO International Ltd, Royaume-Uni), qui sont des BRM immergés à membranes planes en polyethersulfone de diamètre de pore $0,2\ \mu\text{m}$. Ces systèmes peuvent être installés dans ou sur le sol, ou peuvent être mobiles pour des utilisations temporaires. Ils permettent de traiter des débits allant de 120 à $1200\text{ m}^3\cdot\text{jr}^{-1}$ selon les modèles;

Les systèmes *AirLift™ Membrane BioReactor (MBR)* à boucle externe et *Crossflow* sont des BRM à membranes tubulaires, fonctionnant à débits élevés. Le système *AirLift™ Membrane BioReactor (MBR)* est destiné au traitement des EUM, tandis que le système *Crossflow* est destiné au traitement des EUI et des lixiviats de décharge;

Le système *Membrane-Biology Municipal Wastewater* de Stulz Planaqua (Allemagne) est un BRM immergé d'une capacité de 700 EH et un débit maximal de $290\text{ m}^3\cdot\text{jr}^{-1}$. Il est destiné au traitement des EUM;

Le système *Membrex™* (Technologies Premier Tech et Huber Technology, Canada) est un BRM à membrane immergé équipé de membranes planes.

Le marché des BRM est dominé par les fournisseurs de membranes suivants: Membranes planes: Kubota, A3, Toray, Martin systems, Huber; Membranes fibres creuses: KMS-Puron, Zenon-GE, Mitsubishi, Memcor, Asahi et US Filter; Membranes fibres creuses sous pression: Rhodia-Orelis, Norit X, Wehrle environmental.

En Amérique du nord, il y a quatre principaux fabricants de BRM. Ce sont Zenon Environmental Inc. (Canada), USFilter (USA), Kubota membrane (USA) et Mitsubishi-Rayon (Japan).

En Europe, les grands groupes présentent des systèmes clefs en main: Le Biosep (Veolia/Membrane Puron), l'Aqua-RM et le Compact-RM de Stereau et le procédé Ultrafor de Degremont (membrane Zenon ou Toray).

Tableau 1.10 Liste non exhaustive des principaux fournisseurs de BRM (Tao *et al.*, 2005; Orantes *et al.*, 2006)

Membranes planes	Fibres Creuses	Boucle externe
A3		Multitube/multichannel
Brightwater	Asahi Kasei	Berghof
Huber	Ecologix	Norit X-Flow
KOReD	GE Zenon	Orelis
Kubota	Koch Membrane System (Puron)	
Martin	Memcor	
Microdyn-Nadir	Mitsubishi Rayon	Fibre creuse
SINAP	Polymem	Ultraflo
Toray	Porous Fibers S.L	
Vina Filter	Siemens	Disque céramique
Weise	Sumitomo	KERAFOL
	Tianjin Motimo	Grundfos
	Zenon	

1.7.2 Domaine de fonctionnement du BRM

La plage de fonctionnement des BRM (âge des boues et teneur en MES) s'est rapidement restreinte à la suite à de problèmes d'agitation et mélange et des problèmes de transfert de matière (oxygène). En effet, même si le BRM permet de dissocier TRH et TRS, un âge des boues élevé reste synonyme de teneur en MES élevées. De plus, de simples bilans matières montrent que des TRS importants concentrent la matière inerte (non utile pour la bioréaction) dans le réacteur (Lobos *et al.*, 2009). Ces composés s'accumulent suivant le facteur de concentration (TRS/TRH) et leurs concentrations initiales. La simulation numérique (Figure 1.4) montre que pour une charge donnée, la teneur en MES évolue presque linéairement avec le TRS. Cependant, la puissance d'aération, pour respecter la quantité d'air nécessaire à l'activité biologique augmente de 132% quand on passe de 4 g.L⁻¹ à 12 g.L⁻¹. Cette surconsommation énergétique a ainsi contraint les exploitants de BRM à revoir leurs objectifs pour finalement adopter des TRS compris entre 20 et 30 jrs et donc des teneurs en MES de l'ordre de 6 à 8 g.L⁻¹.

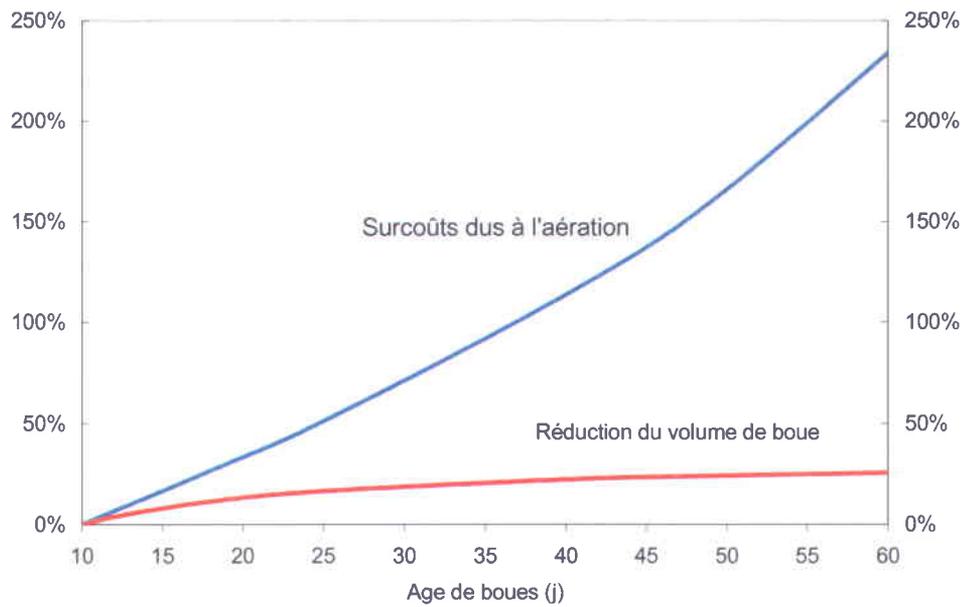
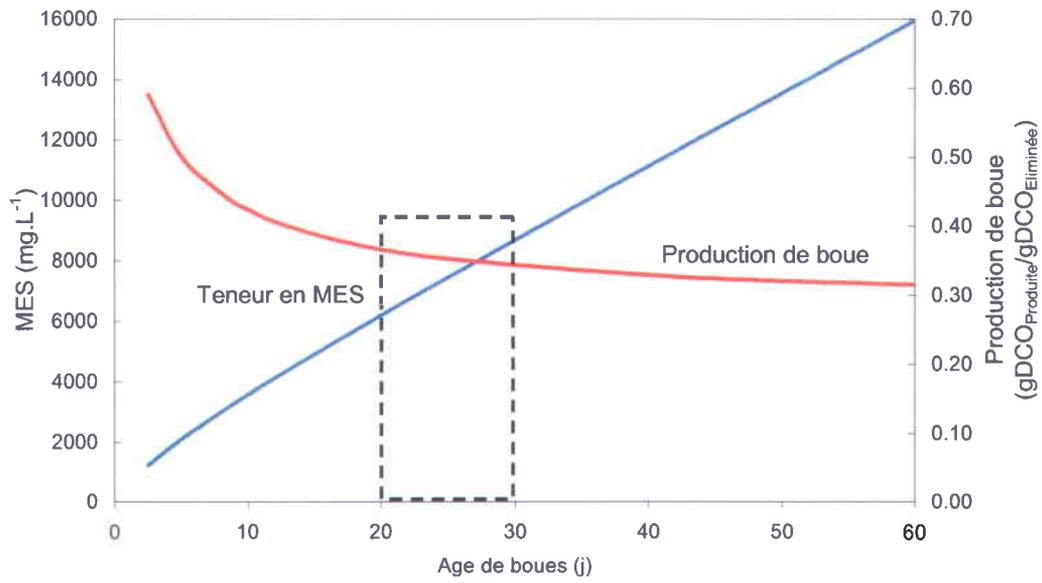


Figure 1.4 Influence des paramètres opératoires sur la conduite d'un BRM (Lobos *et al*, 2009)

1.7.3 Coûts d'installation et d'exploitation

À l'heure actuelle, le coût d'investissement d'une filière d'assainissement décentralisée, basée sur la technologie de BRM, se situe entre 3000 € et 97000 € dépendamment de la population desservie (6 à 200 personnes) (Tableau 1.11). Ces coûts dépendent de la taille du système et principalement des coûts des différents équipements mis en œuvre (pompes d'alimentation, modules membranaires, pompes de soutirage du perméat, supprimeurs d'air pour l'aération des membranes). Les coûts annuels d'opération sont liés à la consommation énergétique et la maintenance. Ils sont identiques à ceux d'un système traditionnel d'assainissement décentralisé. Le Tableau 1.12 présente les coûts annuels liés à l'exploitation de différentes tailles de BRM. On remarque que les BRM immergés (utilisant des membranes en fibres creuses et membranes planes) reviennent moins chers en termes de coûts d'exploitation que les BRM à boucle externe (utilisant des membranes tubulaires). Cependant, les BRM à boucle externe sont caractérisés par leur simplicité d'exploitation et des coûts de production et d'installation plus faibles. Une étude comparative entre le BRM et la boue activée conventionnelle (BAC) indique que les coûts d'investissements des stations en fonction des débits d'eaux à traiter sont plus faibles avec le BRM (Annexe A). Cependant, les consommations énergétiques sont plus élevées avec le BRM (Annexe B).

Tableau 1.11 Coûts d'installation et consommation énergétique des BRM dans une filière d'assainissement décentralisée (adapté d'Eurombra, 2006)

Capacité (EH)	Type de système	Coûts énergétiques (Euros/an)	Coûts d'installation (Euros)
6	BRMi P	139	4 918
	BRMi FC	143	4 431
	BRMe T	493	3 870
20	BRMi FP	463	11 429
	BRMi FC	477	8 088
50	BRMi FP	1 737	27 070
	BRMi FC	1 788	18 947
	BRMe T	6 168	16 811
100	BRMi FP	3 475	50 904
	BRMi FC	3 578	34 307
	BRMe T	12 337	29 854
200	BRMi FP	6 951	97 559
	BRMi FC	7 161	65 625
	BRMe T	24 675	57 332

BRMi FC: BRM immergé avec membranes à fibres creuses.

BRMi P: BRM immergé avec membranes planes.

BRMe T: BRM à membrane à boucle externe avec membranes tubulaires.

Tableau 1.12 Coûts annuels par équivalent-habitant (EH) pour trois types de modules membranaires dans une filière d'assainissement décentralisée (adapté d'Eurombra, 2006)

Type de membrane	Capacité (EH)	Coûts (Euros.EH ⁻¹ an ⁻¹)	CAPEX (Euros.EH ⁻¹)	OPEX (Euros.EH ⁻¹ .an ⁻¹)
Feuilles plates	6	265	819	205
	20	135	571	93
	49	100	485	65
	50	138	541	97
	200	112	488	75
Fibres creuses	6	271	738	206
	20	131	404	94
	49	93	302	65
	50	132	379	98
	200	107	328	76
Tubulaires	6	304	645	246
	20	170	347	134
	49	131	241	105
	50	193	304	158
	200	167	257	136

CAPEX: Capital expenditure ou dépenses d'investissement.

OPEX: Operational expenditure ou dépenses de fonctionnement, d'exploitation.

1.8 Conclusion

Ces dernières années, une attention croissante est portée sur la présence dans l'environnement de micropolluants communément appelés perturbateurs endocriniens. Ces micropolluants sont des polluants susceptibles d'avoir un effet sur l'environnement même à des niveaux de concentrations relativement faibles allant du nanogramme au microgramme par litre. Le BPA est un exemple typique de PE fréquemment détecté dans les eaux usées. Le BPA est utilisé dans de nombreuses applications industrielles, notamment dans la production de plastiques polycarbonates (pour la fabrication des disques compacts, des bouteilles réutilisables, des contenants de produits alimentaires, des biberons, etc.), dans certaines résines époxydes (pour la fabrication d'enduits de protections, d'adhésifs), dans la fabrication de papiers thermosensibles, etc. Le bisphénol A est présent dans de nombreux matériaux utilisés tous les jours et il se retrouve dans les eaux usées. La toxicité du BPA sur l'homme est encore en discussion, mais certaines études rapportent que le BPA est toxique pour certaines espèces aquatiques. A l'instar de plusieurs autres PE, le BPA échappe à l'épuration classique des eaux usées, comprenant un prétraitement physico-chimique suivi d'un traitement biologique par biomasse en suspension (boue activée) ou biomasse fixée (biofiltration, lit bactérien). Le BRM pourrait constituer une avenue potentielle de traitement et de réutilisation d'effluents. Le BRM est une technologie révolutionnaire dans le domaine du traitement des eaux. Il se caractérise par des performances intéressantes en termes d'élimination de polluants biodégradables et de polluants considérés comme difficilement biodégradables par les procédés usuels de traitement des eaux usées. Les eaux traitées par le BRM ont une excellente qualité en termes de MES et de désinfection. La plage de fonctionnement des BRM (âge des boues et teneur en MES) s'est rapidement restreinte à la suite de problèmes d'agitation et de mélange et des problèmes de transfert de matière (oxygène). La surconsommation énergétique lors du fonctionnement des BRM a contraint les exploitants de BRM à revoir leurs objectifs pour finalement adopter des temps de rétention de solide (TRS) compris entre 20 et 30 jrs et des teneurs en MES de l'ordre de 6 à 8 g.L⁻¹. À ce jour, la technologie de BRM est principalement compétitive pour le traitement des EUI où les effluents sont très chargés. Pour les EUM, la demande énergétique élevée de 30 à 50% (par comparaison au système conventionnel de boues activées) peut s'avérer être un frein à l'utilisation du BRM.

Ce frein se retrouve réduit devant la compacité d'une installation de BRM (réduction de l'emprise au sol d'un facteur 4) et les performances du procédé (comparable à un traitement tertiaire). De plus, de nombreuses équipes de recherche travaillent pour développer et optimiser la technologie de BRM, afin de la rendre plus compétitive et adaptée aux applications municipales.

1.9 Hypothèses, objectifs, originalité de l'étude et démarche expérimentale

1.9.1 Hypothèses

Hypothèse 1 : Le temps de rétention des solides (TRS) aurait une influence majeure sur l'efficacité de dégradation biologique des polluants, principalement en raison de son influence sur la biodiversité de la population microbienne et sur la multitude de voies de dégradation exprimées. Le fait que le BRM peut fonctionner à des TRS plus long favoriserait le développement d'une biocénose diversifiée et la production d'enzymes cataboliques spécifiques amplifiant la possibilité d'oxydation complète des polluants réfractaires et de leurs métabolites.

Hypothèse 2 : La forte concentration de biomasse dans le BRM pourrait favoriser l'intensification des processus biologiques et des processus d'adsorption des micropolluants hydrophobes. L'adsorption permettrait de maintenir les micropolluants hydrophobes dans le BRM et augmenterait ainsi leur temps de séjour (temps de contact) dans le bioréacteur.

Hypothèse 3 : Dans les systèmes à BAC, certains polluants hydrophiles réfractaires ont tendance à se retrouver à la sortie sans être dégradés, car ils ne peuvent être maintenus longtemps en contact avec la biomasse épuratrice. Ce problème pourrait être contourné avec le BRM, puisque le gâteau (biofilm) qui se forme sur la membrane (au cours de la filtration) pourrait être une couche de filtration supplémentaire, permettant de retenir ces micropolluants hydrophiles réfractaires dans le BRM.

Hypothèse 4 : La littérature rapporte qu'il y a un changement significatif de la structure des floccs, du ratio entre les cellules en suspension et les cellules flocculées de la biomasse du BRM (Witzig *et al.*, 2002; Parco *et al.*, 2006). Ces changements sont liés à la forte aération imposée dans le BRM et également à l'âge des boues souvent très élevé. Ces changements pourraient modifier, voire améliorer les mécanismes généralement rencontrés dans les systèmes à BAC, concernant l'élimination des micropolluants.

1.9.2 Objectifs

Le bioréacteur à membrane de type immergé est utilisé dans cette étude. Comme mentionné plus haut, cette configuration à membranes immergées est beaucoup plus utilisée, notamment dans le traitement des eaux domestiques et municipales (gros débits et faibles charges polluantes). L'objectif général de la thèse est d'évaluer le potentiel du BRM immergé pour la dégradation du BPA, ainsi que pour l'élimination d'autres polluants inorganiques et microbiens. Les objectifs spécifiques sont les suivants:

1. Développer une méthode analytique et une technique de préparation d'échantillons adaptées à la quantification du BPA dans des matrices complexes, telles que les eaux usées et la boue;
2. Évaluer les performances de traitement des eaux usées contaminées par le bisphénol A.
3. Évaluer l'effet du BPA sur les performances globales du BRM et sur l'activité de la biomasse épuratrice;
4. Étudier l'influence d'un paramètre opératoire tel que le TRH sur les performances globales du BRM;
5. Contribuer à l'amélioration des connaissances sur les mécanismes inhérents à l'élimination du BPA dans le BRM. Il s'agit de décrire certains paramètres cinétiques des mécanismes tels que la biodégradation et l'adsorption du BPA;
6. Étudier le mécanisme de colmatage d'un module membranaire à fibres creuses lors du traitement des eaux usées contaminées par le BPA.

1.9.3 Originalité

Cette étude apporte de nouvelles connaissances utiles à l'application du BRM dans le traitement des eaux contaminées par un micropolluant organique émergent tel que le BPA. Elle évalue la robustesse du BRM à la suite de variations des paramètres opératoires tels que la concentration initiale de BPA et le TRH. L'effet indirect de la concentration de BPA sur les performances globales du BRM est mis en évidence et un seuil de concentration de BPA est déterminé. Certains paramètres cinétiques des processus d'adsorption et de biodégradation du BPA sont évalués afin d'intégrer les effets liés aux âges des boues et les concentrations de boues plus élevés. Ces paramètres cinétiques sont indispensables au dimensionnement du BRM pour le traitement des eaux résiduaires contaminées par des micropolluants d'intérêt immergent tels que le BPA.

1.9.4 Démarche expérimentale

La première partie de l'étude expérimentale porte sur la mise au point des conditions opératoires du BRM : c'est la phase dite de démarrage du BRM. Au cours de cette première partie les paramètres opératoires du BRM sont fixés sur la base de la littérature. Le BRM est inoculé avec une boue issue d'une station d'épuration des eaux usées de type boues activées. Afin de faciliter la croissance de la biomasse (boue), le BRM est alimenté par un effluent synthétique contenant principalement un substrat carboné facilement biodégradable (le glucose). La DCO, principalement liée au glucose, est graduellement majorée dans l'effluent synthétique (allant de 400 mg.L^{-1} à 2000 mg.L^{-1}) afin de mettre la biomasse dans des conditions de fortes charges organiques, et favoriser sa croissance au détriment de la respiration endogène. Lors de cette première partie de l'étude, les performances globales du BRM sont évaluées par le suivi des paramètres standards tels que la DCO, l'azote ammoniacal (N-NH_4), le phosphore (P-PO_4), les matières en suspension (MES), les matières volatiles en suspension (MVES), la turbidité, etc. Un effluent de type synthétique, ayant les caractéristiques proches de celles d'une eau usée municipale est utilisé pour alimenter le BRM. Une fois la concentration désirée de biomasse atteinte et les conditions de stabilité en termes d'abattement de la DCO, du phosphore, de l'azote sont observées, une acclimatation au BPA est effectuée. L'acclimatation de la biomasse au polluant est une étape cruciale du traitement, car il permet d'avoir une population microbienne adaptée, possédant le matériel enzymatique capable de dégrader le polluant. Le BRM est alimenté par une solution synthétique dont la concentration de BPA est maintenue autour de 1 mg L^{-1} , tandis que la DCO totale est d'environ $1000 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. Une fois la biomasse acclimatée, les performances du BRM sont suivies pendant une période d'environ 150 jours. L'effet de la concentration du BPA sur les performances globales d'abattement de la DCO est évalué et la concentration seuil de BPA à partir de laquelle on a des effets observables est mesurée. Cette concentration seuil est comparée à celle déterminée dans un système classique de boues activées alimenté par un effluent synthétique de composition similaire. La viabilité de la biomasse du BRM lorsqu'elle est exposée au BPA est également évaluée grâce à des tests de respiration et les mesures des MES et de MVES. Les effets de certains paramètres opératoires tels que le TRH sur les performances du BRM sont évalués. Une étude d'applicabilité du traitement à d'un effluent réel de type EUM (artificiellement contaminé par 1.0 mg.L^{-1} de BPA) est également effectuée. L'objectif du passage à l'effluent réel (EUM) est de valider les résultats observés sur l'effluent synthétique et d'évaluer les performances d'élimination des charges élevées de BPA. Une étape préalable d'adaptation de la biomasse épuratrice à l'EUM est requise.

La seconde partie de l'étude expérimentale consiste à évaluer certains paramètres cinétiques des mécanismes inhérents à l'élimination du BPA dans le BRM. Dans un système à boues activées tel que le BRM, les mécanismes possibles d'élimination des micropolluants sont l'adsorption sur la boue, la biodégradation, la volatilisation, le stripage et l'adsorption sur le système. La contribution de chacun de ces processus est évaluée et les paramètres cinétiques des mécanismes majeurs tels que l'adsorption et la biodégradation sont déterminés. Il est important de noter que le fait que le BRM fonctionne à des âges de boues plus élevés et des concentrations de boues plus élevées, oblige à réévaluer certains paramètres cinétiques afin d'intégrer la facilité d'accessibilité du substrat aux sites actifs de la boue, l'hydrolyse des macromolécules retenues par la membrane et la composition spécifique de la boue. L'étude des mécanismes d'élimination du BPA est réalisée en mode batch, sur un effluent synthétique. La capacité d'adsorption du BPA sur la boue est évaluée grâce aux isothermes d'adsorption. Le type d'interaction entre la boue du BRM et le BPA est déterminé suite à une étude thermodynamique. L'effet des concentrations initiales de BPA sur la cinétique de biodégradation du BPA est évalué. Étant donné que le BPA se retrouve dans les eaux en présence également de substrats facilement biodégradables, l'effet de ces substances facilement biodégradables (telles que glucose) sur la cinétique de biodégradation est évalué.

Une fois que le comportement du BPA dans le BRM est élucidé, la troisième partie de l'étude expérimentale consiste à étudier le colmatage membranaire lors du traitement d'un effluent contaminé par le BPA. Cette étape de l'étude vise à comprendre le phénomène de colmatage membranaire afin de déterminer les conditions de filtration qui permettront de le maîtriser. La réversibilité du colmatage membranaire est mise en évidence et les conditions subcritiques de fonctionnement du BRM (flux critique) sont déterminées. Le colmatage est quantifié en le fractionnant en trois échelles d'observation : le macro-colmatage (accumulation de MES sur la membrane), le micro-colmatage (développement de biofilm sur la membrane) et le nano-colmatage (adsorption de molécules). La détermination des résistances hydrauliques équivalentes des différentes fractions est effectuée.



2 MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre présente les différents appareillages, méthodes expérimentales et analytiques utilisés dans cette étude. Le chapitre débute sur une présentation des caractéristiques de l'effluent synthétique, suivie de la description du type de bioréacteurs utilisés (BRM et BAC) et des conditions opératoires appliquées. Par la suite, les méthodologies expérimentales sont présentées et une description des techniques analytiques.

2.1 Préparation de l'effluent synthétique

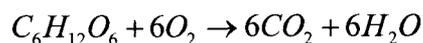
L'effluent alimentant le BRM et la BAC est une solution synthétique, préparée quotidiennement. La solution synthétique est obtenue par dilution d'une solution mère concentrée (solution stock, 20 fois concentrée) avec de l'eau distillée, puis un ajout d'une masse bien connue de glucose afin d'avoir la DCO désirée. La composition de la solution minérale mère est présentée à l'annexe C. La solution minérale procure l'azote, le phosphore et les oligoéléments nécessaires à la croissance bactérienne. La solution minérale mère 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 minérale est la suivante : MgSO_4 (34.7 mg.L^{-1}), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (22.1 mg.L^{-1}), FeCl_3 (11.6 mg.L^{-1}), CuSO_4 (0.07 mg.L^{-1}), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.10 mg.L^{-1}), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.12 mg.L^{-1}), ZnCl_2 (0.23 mg.L^{-1}), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.48 mg.L^{-1}), Na_2CO_3 (428.6 mg.L^{-1}). La DCO, l'azote et le phosphore sont apportés par ajout de glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, et de KH_2PO_4 . L'azote et le phosphore ont été mis en excès dans l'effluent synthétique afin de ne pas être en déficience de nutriments essentiels à l'activité bactérienne. Les concentrations de glucose d'azote, de phosphore, de BPA sont ajustées au besoin afin de respecter un ratio C:N:P de 100:10:5.

2.1.1 Substrat carboné facilement biodégradable

Le substrat carboné facilement biodégradable utilisé dans cette étude est le glucose (Nom IUPAC: α -D-Glucose, formule brute: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, Masse molaire: $180,16 \text{ g.mol}^{-1}$, N°CAS: 127-09-3, N° EINECS: 204-823-8, solubilité dans l'eau: 700 g.L^{-1} à 20°C). Le glucose a été fourni par Sigma Aldrich, Canada. Le choix du glucose s'explique par sa facilité de biodégradation par la plupart des microorganismes hétérotrophes souvent décelés dans la biomasse des bioréacteurs à boue activée. Ce qui est d'ailleurs le cas de la majorité de composés organiques présents dans les eaux usées de type municipale. La masse de glucose est déterminée à partir de son

équivalent DCO. L'équivalent DCO du glucose correspond à la masse d'oxygène nécessaire à l'oxydation totale d'un gramme de glucose. Il a été calculé à partir de l'équation d'oxydation totale du glucose et correspond à 1,07 g O₂.g⁻¹ glucose (équations 13, 14 et 15):

Équation 13.



Équation 14.

$$i_{DCO(Glucose)} = \frac{m_{O_2}}{M_{Glucose}}$$

Équation 15.

$$C_{Glucose} = \frac{DCO}{i_{DCO(Glucose)}}$$

Dans les équations ci-dessus, $i_{DCO(Glucose)}$ représente l'équivalent DCO (indice DCO) du glucose et $C_{Glucose}$ est la concentration de glucose dans l'effluent synthétique. La DCO de l'effluent synthétique était sous forme soluble.

2.1.2 BPA: Polluant émergent ciblé

Le BPA est un polluant d'intérêt émergent entrant dans la catégorie des composés perturbateurs endocriniens (PE) souvent présents dans les eaux résiduaires de type municipal. Il a donc été choisi comme polluant cible (nom IUPAC: 4,4'-dihydroxy-2,2-diphénylpropane; N° CAS: 80-05-7, N° EINECS: 201-245-8, formule brute: C₁₅H₁₆O₂, Masse molaire: 229,28 g.L⁻¹, pKa = 9,3 - 10,1). La structure chimique de ce dernier est présentée à la Figure 2.1. Le BPA a été fourni par Sigma Aldrich (pureté: plus 99%). Une solution mère de BPA (2 000 mg.L⁻¹) était préparée par dissolution d'une masse connue de BPA dans du méthanol (Fisher Scientifique, Canada). Le méthanol a été utilisé comme solvant de dissolution du BPA, parce que ce dernier est un composé chimique hydrophobe (log K_{ow} = 3,32) ayant une faible solubilité dans l'eau (300 mg.L⁻¹). La solution mère de BPA était stockée à 4°C pendant un maximum de 30 jours. La concentration désirée de BPA dans l'effluent synthétique était obtenue par dilution d'un volume précis de la solution mère de BPA.

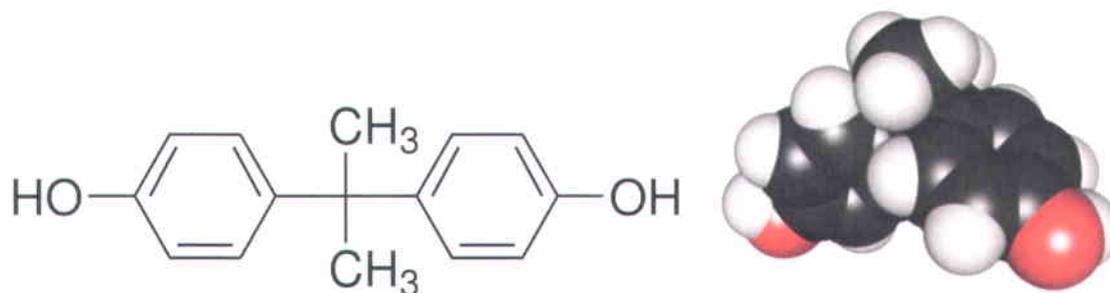


Figure 2.1 Structure chimique du BPA

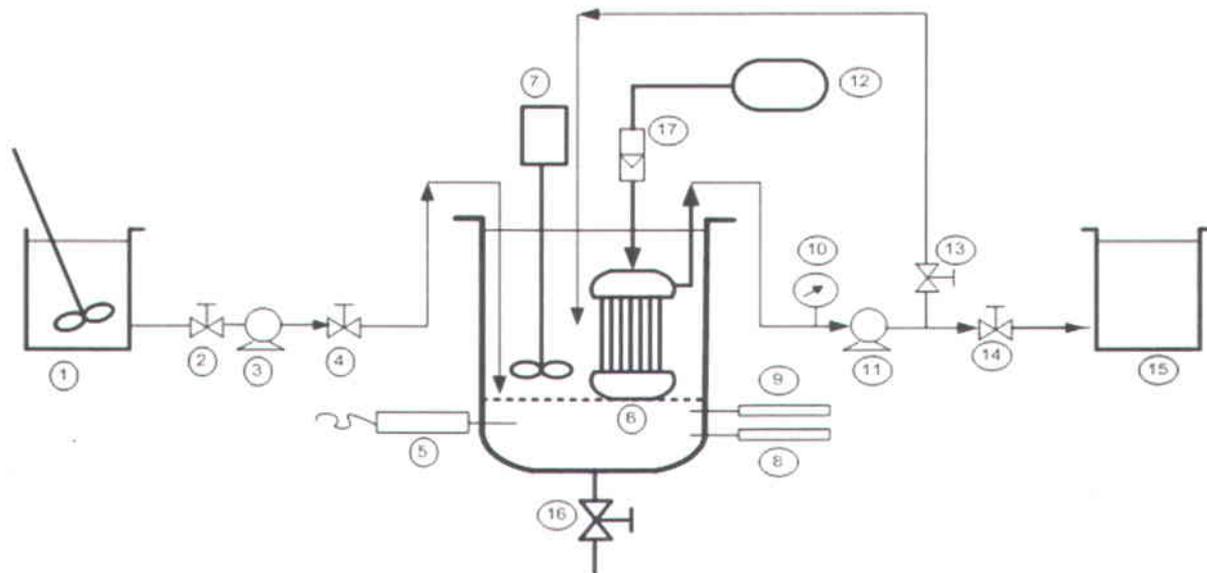
2.2 Montages et caractéristiques des bioréacteurs

La présente étude a été effectuée à l'échelle de laboratoire. Deux bioréacteurs ont été utilisés. Il s'agit d'un réacteur conventionnel à boue activée et d'un BRM de type immergé. Le réacteur à boue activée a servi particulièrement de témoin. Les deux bioréacteurs ont fonctionné en parallèle avec une alimentation similaire.

2.2.1 Bioréacteur à membrane immergée

Une structure schématique du BRM à membrane immergée (BRMi) est présentée à la Figure 2.2. Une photographie de l'unité expérimentale se trouve à la Figure 2.3 (a). Le BRM est constitué d'un réacteur à boue activée, de forme cylindrique, en PVC, à l'intérieur duquel est immergé un module membranaire d'ultrafiltration à fibres creuses (6). La description du module membranaire est donnée au paragraphe suivant. 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 d'eau 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: $600 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$). Le BRM fonctionne alors comme un réacteur quasi suffisamment mélangé. En mode continu, il est alimenté en effluent par 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 suivi de la concentration d'oxygène dissous dans le BRM se fait à l'aide d'une sonde d'oxygène (5) (Polarographique, Cole-Parmer Instrument Co, Canada) et 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 ($OD > 2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$). 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 2.2 Structure schématique du BRM à membrane immergée

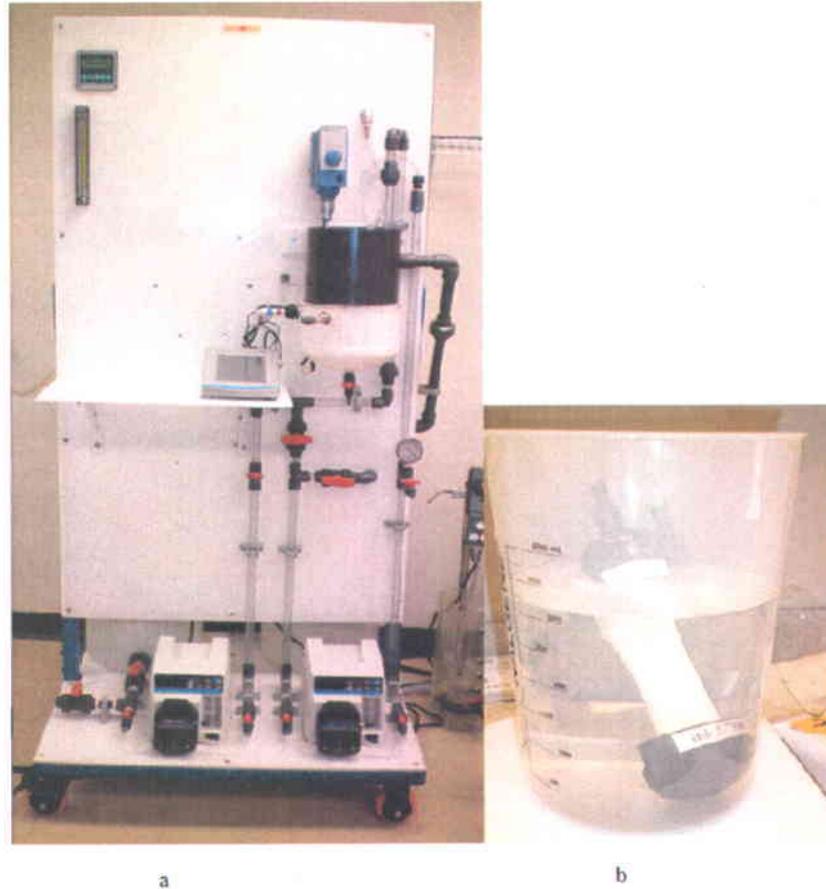


Figure 2.3 Photographies du montage expérimental (a) et du module membranaire (b)

2.2.2 Module membranaire

La membrane utilisée dans cette étude est une membrane d'ultrafiltration à fibres creuses (ZW-1, Zenon Environmental Inc., France). Elle est présentée à la Figure 2.3 (b). Les caractéristiques de la membrane sont résumées au Tableau 2.1. Selon le fabricant, la membrane est de type organique (PVDF: polyfluorure de vinylidène), avec une surface membranaire de $0,047 \text{ m}^2$ 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 (5 min de filtration suivie de 30 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 et la biomasse épuratrice (séparation S/L).

Tableau 2.1 Caractéristiques du module membranaire ZW-1 (ZENON Environmental Inc, 2009)

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
MES maximale	mg.L ⁻¹	25 000

2.2.3 Nettoyage du module membranaire

Le contrôle du colmatage de la membrane est 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 1 000 mg.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.

2.2.4 Bioréacteur à boue activée conventionnelle

Le schéma du bioréacteur à boue activée conventionnelle (BAC) est présenté à la Figure 2.4. C'est un réacteur de forme cylindrique, en plexiglas. Le volume réactionnel est de 6 L. Un agitateur de type CAFRAMO 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 ainsi l'homogénéisation du bioréacteur (vitesse de rotation: 600 tr.min⁻¹). Le BAC fonctionne comme un réacteur quasi suffisamment mélangé. L'aération est effectuée en continu par une injection d'air comprimé directement dans le fond du bioréacteur. L'injection d'air comprimé produit l'oxygène nécessaire à l'activité biologique. La concentration d'oxygène dissous, la température, le pH, sont régulièrement suivis. Le suivi de la concentration d'oxygène dissous se fait à l'aide d'une sonde d'oxygène (Polarographique, Cole-Parmer Instrument Co, Canada) reliée à un oxymètre et le débit d'air comprimé est ajusté manuellement à l'aide d'un débitmètre à air afin de maintenir une concentration suffisante d'oxygène dissous (OD > 2 mgO₂.L⁻¹). Le pH et la température sont mesurés à l'aide d'une sonde de pH et une sonde de température (Accumet, Fisher Scientific Co). La BAC fonctionne en mode batch, et la séparation solide/liquide (S/L) est effectuée au sein du même réacteur, par une décantation de la biomasse après un arrêt de l'aération et de l'agitation.

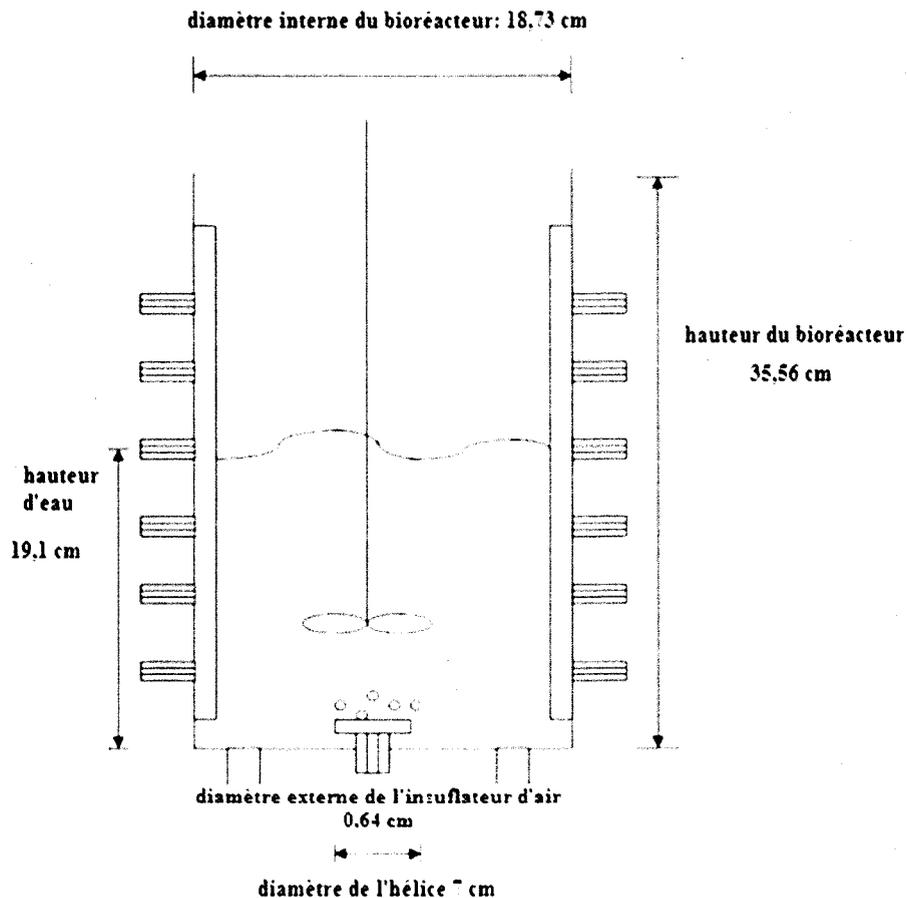


Figure 2.4 Structure schématique du bioréacteur à boue activée conventionnelle

2.3 Conditions expérimentales

2.3.1 Démarrage des bioréacteurs

Les bioréacteurs ont été initialement inoculés par de la boue activée issue d'une station d'épuration d'eaux usées municipales (Victoriaville, Québec, Canada). Les bioréacteurs ont fonctionné en mode d'aération continu. Le Tableau 2.2 résume les conditions de fonctionnement des bioréacteurs en phase de démarrage.

Tableau 2.2 Conditions de démarrage des bioréacteurs

Paramètres	Démarrage	
	BRM	BAC
TRH (h)	5,5	24
MVES (g.L ⁻¹)	1,5-13,9	1,4-12,3
Charge volumique (kg DCO.m ⁻³ .jr ⁻¹)	0,6-9,6	0,2-1,1
Charge massique (kg DCO.kg ⁻¹ MVES.jr ⁻¹)	0,3-1	0,05-0,14
Âge des boues (jr)	140	64

2.3.2 Démarrage du BRM

Le BRM a été initialement inoculé par de la boue activée prélevée dans une station d'épuration d'eaux usées municipales (Victoriaville, QC, Canada). Le ratio volumique boue/effluent synthétique était de 50% (v/v) au démarrage initial du BRM, ce qui correspond à une concentration initiale de MVES d'environ 1,5 g.L⁻¹. Un effluent synthétique était préparé quotidiennement pour alimenter le BRM. La température et le pH étaient maintenus dans le bioréacteur à des valeurs stables respectives de 20 ± 2°C et 7 ± 1°C et le développement de la biomasse a été réalisé en augmentant de façon graduelle la charge polluante (DCO) à l'entrée du bioréacteur (allant de 400 mg O₂.L⁻¹ à 2 000 mg O₂.L⁻¹).

Le passage d'une concentration de DCO à une autre s'effectuait une fois qu'un état stationnaire était atteint en termes de concentration résiduelle de DCO à la sortie du BRM et de croissance de la biomasse. L'alimentation du BRM et la filtration membranaire étaient respectivement effectuées à un débit constant de 18 mL.min⁻¹ (soit 1,08 L.h⁻¹), correspondant à une densité de flux et un temps de rétention hydraulique de 22,98 L.m⁻².h⁻¹ et 5,5 h (environ 6h), respectivement. Le TRH se situe dans l'intervalle de TRH rencontré dans les stations d'épuration. Le démarrage du BRM s'est opéré en six étapes. Au cours des deux premières étapes (*étapes I et II*) réalisées respectivement pendant des durées de 6 jours et de 8 jours, le BRM a fonctionné en mode cuvée avec une recirculation du perméat. La DCO à l'entrée du BRM était maintenue à 400 mg O₂.L⁻¹ et 1 000 mg O₂.L⁻¹, pour les étapes I et II, respectivement. Le cycle de fonctionnement en mode batch était de 2 à 3 h. À la fin d'un cycle de

fonctionnement, le BRM était maintenu au repos afin de favoriser la décantation de la biomasse et le surnageant était remplacé par un nouvel effluent synthétique fraîchement préparé. L'extraction du surnageant s'effectuait avec une pompe péristaltique (Masterflex L/S 7523-00). Au cours de ces phases, des tests étaient effectués afin de mettre au point des conditions maîtrisées de fonctionnement du BRM. À partir du 15^{ème} jour, le fonctionnement du bioréacteur est passé en mode semi-continu, correspondant à un fonctionnement en mode continu pendant 16 h, suivie d'un arrêt pendant 8 h. Ce mode de fonctionnement s'est opéré en deux étapes (*étapes III et IV*), correspondant à des charges organiques différentes dans l'effluent d'alimentation (DCO de 2 000 mg O₂.L⁻¹ pendant 14 jours, suivi d'une DCO de 1 000 mg O₂.L⁻¹ pendant les 6 jours consécutifs). L'augmentation de la DCO à 2 000 mg.L⁻¹ avait pour but d'accroître davantage le taux de croissance de la biomasse, afin d'atteindre plus rapidement la concentration désirée de biomasse. Au cours de l'étape V la charge à l'entrée du BRM a été élevée à 2 000 mgO₂.L⁻¹. Pour finir, la concentration de DCO à l'entrée du BRM a été réduite à 1 000 mgO₂.L⁻¹ (*étape VI*) pour se fixer dans les conditions de traitement d'une eau usée moyennement chargée. La phase de démarrage a permis de développer la concentration de biomasse jusqu'à 14 g MVES.L⁻¹. Elle a duré 74 jours. Aucune purge de boue n'a été effectuée à part des prélèvements occasionnels pour analyses (environ 300 mL de boues par semaine).

2.3.3 Démarrage du bioréacteur à boue activée conventionnelle

Le bioréacteur à boue activée conventionnelle a été initialement inoculé avec de la boue activée prélevée dans une station d'épuration d'eaux usées municipales (Victoriaville, QC, Canada). Le ratio volumique boue/effluent synthétique était de 50% (v/v), à la mise en marche du BRM, ce qui correspond à une concentration initiale de MVES d'environ 1,4 g.L⁻¹. Un effluent synthétique était quotidiennement préparé pour alimenter le bioréacteur à boue activée. La température et le pH étaient maintenus dans le bioréacteur à des valeurs stables respectives de 20 ± 1°C et 7 ± 1°C et le développement de la biomasse dans le BAC s'est effectué comme décrit à la section précédente (Démarrage du BRM). Une purge journalière de boue a été imposée à partir du 64^{ème} jour, lorsque la séparation (gravitaire) solide/liquide (S/L) de la liqueur mixte est devenue très difficile, voir impossible. La concentration de biomasse était alors de 12,3 g MVES.L⁻¹. La purge journalière de boue a permis de fixer l'âge des boues dans le BAC à 25 jours, et par la même occasion, de maintenir stable la concentration de biomasse. Le TRH du BAC était maintenu à 24 h.

Le cycle de fonctionnement du bioréacteur est présenté comme suit: Alimentation avec l'effluent synthétique fraîchement préparé (volume = 3 L); Fonctionnement en mode batch pendant 24 h; Arrêt de l'aération et de l'agitation pendant 2 h, afin de favoriser la décantation de la biomasse; Extraction du surnageant, et alimentation avec un volume équivalent d'effluent synthétique fraîchement préparé (volume = 3 L). L'extraction du surnageant s'effectuait avec une pompe péristaltique (Masterflex L/S 7523-00).

2.3.4 Acclimatation de la flore bactérienne au BPA

Les biomasses des deux bioréacteurs ont été progressivement adaptées au BPA, dans des conditions identiques. Les deux bioréacteurs ont été alimentés avec une effluent synthétique dont la concentration de BPA était maintenue autour de 1.0 mg.L^{-1} , tandis que la DCO totale était maintenue à environ $1000 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ par une diminution de la concentration de glucose. Le Tableau 2.3 résume les conditions de fonctionnement des bioréacteurs en phase d'acclimatation. Bien que l'acclimatation de la boue activée soit une étape très importante pour la dégradation des micropolluants réfractaires, nous avons voulu également utiliser ce qui est à priori un avantage propre des bioréacteurs à membrane pour favoriser la biodégradation des composés refractaires présents à des faibles concentrations: le fonctionnement à des âges de boues élevés et à des fortes concentrations en biomasse. Ainsi donc, aucune purge n'a été effectuée, hormis des prélèvements à des fins d'analyse (environ 300 mL de boue ont été prélevées par semaine), ce qui correspondant à un TRS de 140 jours. La composition de l'effluent synthétique au cours des différentes phases de cette étude est donnée au tableau 2.4.

Tableau 2.3 Conditions d'acclimatation des bioréacteurs en présence de BPA

Paramètres	Acclimatation	
	BRM	BAC
TRH (h)	5,5	24
MVES (g.L^{-1})	6,6-18,9	4,8-8,7
Charge volumique ($\text{kg DCO.m}^{-3}.\text{jr}^{-1}$)	3,7-6,92	0,17-0,65
Charge massique ($\text{kg DCO.kg}^{-1} \text{ MVES.jr}^{-1}$)	0,31-0,41	0,05-0,12
Charge volumique BPA ($\text{g BPA.m}^{-3}.\text{jr}^{-1}$)	3,21-4,06	0,31-0,47
Charge massique BPA ($\text{g BPA.kg}^{-1} \text{ MVES.jr}^{-1}$)	0,23-0,34	0,03-0,34
Âge des boues (jr)	140	25

Tableau 2.4 Composition de l'effluent de synthétique utilisé pour alimenter le BRM

Composition (mg.L ⁻¹)	Démarrage (étapes)						Après démarrage (246jrs)
	I (6jrs)	II (11jrs)	III (14jrs)	IV (6jrs)	V (29jrs)	VI (8jrs)	
(NH ₄) ₂ SO ₄	117,860	353,570	707,140	353,570	707,140	353,570	353,570
KH ₂ PO ₄	30,730	92,190	184,390	92,190	184,390	92,190	92,190
MgSO ₄	34,680	34,680	34,680	34,680	34,680	34,680	34,680
CaCl ₂ .2H ₂ O	22,100	22,100	22,100	22,100	22,100	22,100	22,100
FeCl ₃	11,630	11,630	11,630	11,630	11,630	11,630	11,630
CuSO ₄	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
MnSO ₄ .H ₂ O	0,120	0,120	0,120	0,120	0,120	0,120	0,120
ZnCl ₂	0,230	0,230	0,230	0,230	0,230	0,230	0,230
CoSO ₄ .7H ₂ O	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480	0,480
Na ₂ CO ₃	428,600	428,600	428,600	428,600	428,600	428,600	428,600
C ₆ H ₁₂ O ₆	375,340	938,350	1876,700	938,350	1876,700	938,350	938,350
BPA	0	0	0	0	0	0	1
DCO	400	1 000	2 000	1 000	2 000	1 000	1 000

2.3.5 Influence de la concentration de BPA sur les performances globales du BRM

La biomasse du BRM a été exposée à différentes concentrations de BPA, entre les 75^{ème} et 92^{ème} jours de fonctionnement du BRM. L'objectif était de rechercher l'effet du BPA sur les performances globales du BRM. La concentration de BPA dans l'effluent d'alimentation a graduellement été majorée de 1 à 15 mg.L⁻¹, ce qui correspondait à des charges organiques de BPA variant de 0,3 à 4,56 gBPA.kg⁻¹ MVES.jr⁻¹. La DCO totale à l'entrée du BRM était maintenue à 1 000 mgO₂.L⁻¹. Le passage à une concentration supérieure de BPA s'effectuait lorsque les conditions opératoires stables étaient atteintes en termes de concentration de DCO après traitement. L'augmentation graduelle de la charge de BPA dans les bioréacteurs (BRM et BAC) a permis d'évaluer de façon indirecte l'effet du BPA sur la l'activité de biomasse épuratrice. Cet effet a été évalué par le suivi de l'abattement de la DCO.

2.3.6 Influence du temps de rétention hydraulique sur les performances globales du BRM

L'influence du temps de rétention hydraulique (TRH) sur les performances globales du BRM, incluant l'abattement du BPA et de la DCO, a été étudiée. Les concentrations de DCO et de BPA dans l'effluent synthétique étaient maintenues constantes, C'est à dire autour de $1\ 000\ \text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ et $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivement. Le TRH a été graduellement réduit de 5,5 h à 3 h et les performances globales du BRM, incluant l'abattement de la DCO et du BPA ont été évaluées. Les TRH de 5,5 h et 3 h correspondent à des débits respectifs de $16.7\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $33.3\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Il était impossible d'imposer des TRH plus faibles, autrement dit des débits plus élevés, car le débit maximal pouvant être imposé à la membrane est de $25\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (selon les recommandations du fournisseur).

2.3.7 Application au traitement des eaux usées municipales artificiellement contaminées par le BPA

La biomasse épuratrice du BRM a d'abord été graduellement acclimatée aux eaux usées réelles de type municipal. Différents ratio volumiques EUM/ES (v/v) ont été imposés à l'entrée du BRM: 25/75, 50/50, 75/25 et 100/0, pendant 9 jours. Les eaux usées municipales provenaient de la station municipale d'eaux usées de la ville de Québec (Québec, Canada). La filière de traitement de cette station se compose d'un prétraitement comprenant un dégrillage et déssablage, d'un traitement primaire caractérisé par une décantation gravitaire, suivi d'un traitement secondaire par biofiltration (système BIODROF) et enfin d'un traitement de désinfection aux ultraviolets fonctionnant exclusivement en période estivale. L'effluent utilisé dans le cadre de cette étude était prélevé après les unités de dégrillage et dessablage (avant la décantation primaire). L'effluent synthétique avait la même composition que l'effluent utilisé après la phase de démarrage du BRM (Tableau 2.4). Les caractéristiques initiales de l'eau usée municipale sont présentées au Tableau 2.5. Les concentrations initiales de BPA dans cette eau usée municipale étaient inférieures à la limite de détection de la méthode d'analyse utilisée ($<0,001\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). L'eau usée municipale était donc été artificiellement contaminée par le BPA ($1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Tableau 2.5 Caractéristiques initiales de l'effluent municipal artificiellement contaminé par 1,0 mg.L⁻¹ de BPA

Paramètres	Valeurs
Conditions opératoires du BRM	
Volume du réacteur (L)	6,0
TRH (h)	5,5
TRS (jr)	140
Densité de flux de Perméat (L.m ⁻² .h ⁻¹)	22,9
MVES (biomasse) (g.L ⁻¹)	7,5 – 12,0
MES (g.L ⁻¹)	8,7 – 14,3
Caractéristiques initiales des eaux usées municipales (effluent non traité)	
DCO (mg.L ⁻¹)	81,9 - 791
BPA effluent brut (mg.L ⁻¹)	< 0,001 (LD)
N-NH ₄ (mg.L ⁻¹)	8,9 – 28,7
P-PO ₄ (mg.L ⁻¹)	1,55 – 4,26
MVS (mg.L ⁻¹)	0,17 – 0,3
MES (mg.L ⁻¹)	0,2 – 0,4
pH	7,0 ± 0,5
BPA ajouté dans l'effluent (mg.L ⁻¹)	0,64 - 0,82

2.4 Essais en erlenmeyer : Adsorption versus biodégradation

2.4.1 Prélèvement et conditionnement des boues

Les essais ont été réalisés sur des boues issues du BRM. Les boues ont d'abord été transférées dans des béchers, puis aérées pendant 12 h sans ajout de substrat externe. L'aération des boues permettait d'imposer des conditions de traitement favorables à la dégradation totale des quantités résiduelles de BPA présents initialement dans les boues. Des analyses ont ensuite été effectuées sur une fraction des boues aérées (sur les phases liquide et solide des boues). Les résultats des analyses ont indiqués que les boues étaient exemptes de BPA, après la période d'aération de 12 h.

La limite de détection (LD) du BPA dans la liqueur de boue était $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les boues aérées ont été centrifugées à $8\,000 \text{ tr.min}^{-1}$ pendant 10 min (à 4°C).

2.4.2 Test d'adsorption physico-chimique du BPA sur la boue du BRM

Les essais d'adsorption du BPA ont été réalisés en erlenmeyers. Les essais ont été réalisés sur des boues activées (pour mettre en évidence la biosorption) et sur des boues inactivées (pour mettre évidence l'adsorption physico-chimique). L'inactivation des boues a été effectuée chimiquement par ajout de $1,0 \text{ mL HgSO}_4$ (20 g.L^{-1}) dans 200 mL de boues activées. L'objectif ici était de faire une distinction entre l'adsorption physico-chimique du BPA et la bio-sorption du BPA.

2.4.3 Détermination de l'équilibre d'adsorption

La première série d'essais a consisté à évaluer la capacité d'adsorption du BPA sur les boues du BRM et à déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les essais ont été réalisés en erlenmeyers sur 200 mL de boue (15 g MES.L^{-1}) et différentes concentrations initiales de BPA (5 mg.L^{-1} et 10 mg.L^{-1}). Les erlenmeyers ont été agités pendant une période de 24 h, à $22 \pm 2^\circ\text{C}$, 150 tr.min^{-1} , et $\text{pH} = 7$. L'agitation à 150 tr.min^{-1} permet une bonne homogénéisation de la solution de boue. Des échantillons de boue ont été prélevés au cours du temps (0, 0,5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 24h) et centrifugés à $8\,000 \text{ tr.min}^{-1}$, à 4°C pendant 5 min. Les analyses de BPA ont été effectuées sur la phase liquide des boues.

2.4.4 Isothermes d'adsorption du BPA

La seconde série d'essais a consisté à appliquer différentes concentrations initiales de BPA (allant de $0,45$ à $18,2 \text{ mg.L}^{-1}$) sur une même masse de boue inactivée (200 mL de boue à 15 g.L^{-1}). La concentration de boue était maintenue identique à celle observée dans le BRM au moment de la collecte de boue. Les erlenmeyers ont été agités à 150 tr.min^{-1} . La température et le pH ont été initialement maintenus à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $7,0 \pm 0,5$, respectivement. Après un temps de contact de 2 h (temps pour atteindre l'équilibre), des échantillons de boue ont été prélevés et centrifugés à $8\,000 \text{ tr.min}^{-1}$, à 4°C pendant 5 min. Les analyses de BPA ont été effectuées sur la phase liquide des boues.

2.4.5 Cinétique d'adsorption du BPA

Les essais de cinétique d'adsorption du BPA ont été réalisés à partir d'une concentration initiale donnée de BPA (2 mg.L^{-1}) et une masse donnée de boue inactivée (200 mL de boue à 15 g.L^{-1}). La concentration de boue était maintenue identique à celle observée dans le BRM au moment de la collecte de boue. Les erlenmeyers ont été agités à 150 tr.min^{-1} . La température et le pH ont été initialement maintenus à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et un $\text{pH} = 7,0 \pm 0,5$, respectivement. À intervalle de temps régulier (5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120 min), des échantillons de boues ont été prélevés puis séparés par centrifugation comme décrit précédemment. Les analyses de BPA ont été effectuées sur la phase liquide des boues. Plusieurs modèles cinétiques ont été testés: pseudo-ordre 1 (Lagergren, 1898), pseudo-ordre 2 (Ho et McKay, 1999) et le modèle d'Elovich (Low, 1960).

2.4.6 Paramètres thermodynamiques d'adsorption

La troisième série d'essais a consisté à évaluer les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du BPA. Il s'agit de l'énergie libre de Gibbs (ΔG_0), l'enthalpie (ΔH_0) et l'entropie (ΔS_0). Ces grandeurs thermodynamiques fournissent des informations en ce qui concerne la nature du processus d'adsorption (processus de type physique ou chimique ou une combinaison des deux). Les essais ont été réalisés à partir d'une concentration initiale donnée de BPA (5 mg.L^{-1}) et d'une masse donnée de boue inactivée (200 mL de boue à 15 g.L^{-1}). Les erlenmeyers ont été agités à 150 tr.min^{-1} . La température et le pH ont été initialement maintenus à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et un $\text{pH} = 7,0 \pm 0,5$, respectivement. Après un temps de contact de 2 h, des échantillons de boue ont été prélevés et centrifugés à $8\,000 \text{ tr.min}^{-1}$, à 4°C pendant 5 min. Les analyses de BPA ont été effectuées sur la phase liquide des boues.

Tous les essais ont été réalisés en triplicata afin de vérifier leur reproductibilité. Les estimations des paramètres des différents modèles testés ont été faites par un traitement des résultats expérimentaux suivi d'une évaluation statistique.

La quantité de BPA adsorbée à un instant (t) ($q_t, \text{ mg.g}^{-1}$) et l'efficacité d'adsorption ($E, \%$) sont calculées selon les équations 16 et 17 suivantes:

Équation 16.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{M} V$$

Équation 17.

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100$$

Dans les équations ci-dessus, C_0 and C_t (mg.L^{-1}) sont les concentrations initiale et résiduelle de BPA dans la phase liquide de la boue, respectivement, V (L) représente le volume de boue, et M (g) est la masse de boue.

Par analogie, la quantité de BPA adsorbée sur la boue à l'équilibre (q_e , mg.g^{-1}) et l'efficacité d'adsorption sont déterminées à partir des équations 16 et 17 énoncées plus haut. La constante spécifique d'adsorption (K_D , L/g) est également calculée, à partir de l'équation 18. La constante K_D est le ratio entre la quantité de BPA adsorbée à l'équilibre (q_e) et la concentration résiduelle en phase liquide à l'équilibre (C_e).

Équation 18.

$$K_D = \frac{q_e}{C_e}$$

2.4.7 Tests de biodégradation du BPA dans la boue du BRM

Les essais de biodégradation du BPA ont été réalisés en erlenmeyers. Les essais ont été réalisés sur des boues activées acclimatées au BPA et issues du BRM. Ces boues ont été prélevées et conditionnées selon le protocole décrit précédemment. Les essais ont été réalisés à partir d'un effluent synthétique contaminé par le BPA et le glucose. Les concentrations résiduelles totales de BPA ont été mesurées dans la liqueur de boue. Ces concentrations résiduelles totales incluent le BPA résiduel adsorbé sur la boue et le BPA résiduel en phase liquide. Trois séries d'essais ont été successivement réalisées.

2.4.8 Cinétique de biodégradation du BPA

La première série d'essais a consisté à déterminer la cinétique de biodégradation du BPA dans le BRM. Les essais ont été réalisés à partir de deux concentrations initiales de BPA (1 et 5 mg.L^{-1}) et d'une masse donnée de boue acclimatée au BPA (200 mL de boue à 10 g.L^{-1}). Le but de ces essais était non seulement de déterminer les paramètres cinétiques de biodégradation du BPA, mais également d'évaluer l'effet de la concentration initiale de BPA sur les paramètres cinétiques. La boue a été soumise à un effluent synthétique contaminé par du BPA selon les concentrations annoncées plus haut. La DCO dans l'effluent synthétique était maintenue à

400 mg O₂.L⁻¹. Les erlenmeyers ont été agités à 150 tr.min⁻¹ pendant 48 h. La température et le pH ont été initialement maintenus à 22 ± 2°C et 7,0 ± 0,5, respectivement. À un intervalle de temps régulier, des échantillons de boues ont été prélevés, congelés puis lyophilisés. Les concentrations résiduelles totales de BPA ainsi que les concentrations des métabolites majeurs du BPA (4-hydroxyacetophenone et acide 4-hydroxybenzoïque) ont été déterminées dans les échantillons de boues lyophilisées. Deux modèles cinétiques ont été testés: le modèle d'ordre 1 et le modèle d'ordre 2. Une autre série similaire d'essais a été effectuée, mais cette fois-ci en absence de boue. L'objectif de cette autre série d'essais était de vérifier s'il se produit une élimination du BPA par volatilisation.

2.4.9 Influence de la concentration initiale de DCO sur les performances de biodégradation du BPA

La seconde série d'essais a consisté à évaluer l'effet de la concentration initiale de substrat facilement biodégradable (glucose) sur les performances de biodégradation du BPA. Deux différentes concentrations initiales de DCO ont été imposées (400 et 2 000 mg O₂.L⁻¹). Etant donné que le BPA ne se retrouve pas seul dans les eaux usées, mais plutôt en présence d'autres types de polluants, notamment des polluants plus facilement biodégradables, il apparaissait donc intéressant d'évaluer la présence de ces derniers sur la capacité de biodégradation du BPA par les microorganismes. Une masse de boue acclimatée au BPA (200 mL de boue à 10 g.L⁻¹) a été exposée à un effluent synthétique contaminé par le BPA (1 mg.L⁻¹) et ayant différentes charges de DCO (400 et 2 000 mg O₂.L⁻¹). La DCO de l'effluent était principalement lié au glucose. Les erlenmeyers ont été agités à 150 tr.min⁻¹ pendant 48 h. La température et le pH ont été initialement maintenus à 22 ± 2°C et 7,0 ± 0,5, respectivement. À un intervalle de temps régulier, des échantillons de boues ont été prélevés, congelés puis lyophilisés.

Dans tous les essais réalisés, les valeurs de pH, de température et la composition minérale de l'effluent synthétique étaient quasi identiques à celles imposées dans le BRM.

2.4.10 Cinétique de croissance bactérienne

La troisième série d'essais a consisté à évaluer la cinétique de croissance de la biomasse en présence de BPA. Les essais de cinétique de croissance ont été réalisés à partir de différentes concentrations initiales de BPA (0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30; 35 mg.L⁻¹) et des masses de boues acclimatées identiques (200 mL de boue à 10 g.L⁻¹). Le but était de déterminer le taux de croissance de la biomasse lorsqu'elle est exposée à différentes concentrations de BPA. Ces

données permettent de déterminer le taux de croissance maximale de biomasse et la concentration de BPA à partir de laquelle il est observé des effets inhibiteurs sur la croissance de la biomasse. Les boues ont été soumises à un effluent synthétique contaminé selon les différentes concentrations initiales de BPA ci-dessus indiquées. La DCO dans l'effluent synthétique était maintenue à $400 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Les erlenmeyers ont été agités à 150 tr min^{-1} pendant 48 h. La température et le pH ont été initialement maintenus à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $7,0 \pm 0,5$, respectivement. À un intervalle de temps régulier, des échantillons de boues ont été prélevés puis les concentrations de MVES ont été déterminées. Une autre série similaire d'essais a été effectuée, mais cette fois-ci en absence de substrat. L'objectif ici était de déterminer les paramètres de respiration endogène de la biomasse.

2.4.11 Colmatage membranaire

On s'est intéressé dans un premier temps à la détermination des conditions subcritiques de filtration membranaire de la liqueur mixte, afin de distinguer le colmatage de type réversible de l'irréversible. Ensuite le colmatage a été quantifié en le fractionnant en trois échelles d'observation : le colmatage lié au MES de la boue, le colmatage relatif aux particules colloïdales et le colmatage lié aux particules dissoutes présentes dans la boue.

2.4.12 Estimation du flux critique

La détermination du flux critique par la méthode des « *flux step* » ou paliers successifs décrite par de nombreux auteurs semble être dans la littérature la plus suivie (Bouhabila *et al.*, 1998; Le-Clech *et al.*, 2003). Nous avons utilisé la méthode de paliers de flux (positifs) telle que schématisée sur la Figure 2.5:

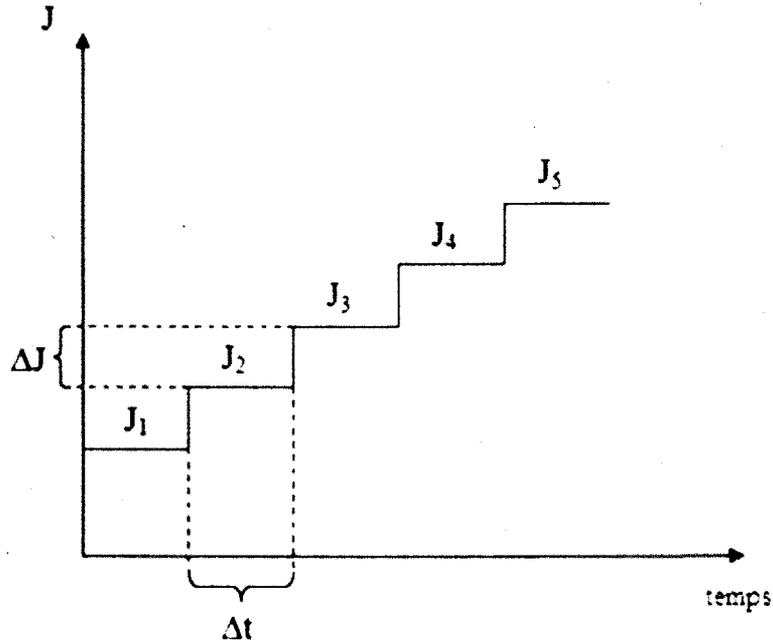


Figure 2.5 Méthode de paliers de flux positifs

La valeur du flux critique est déterminée dans le BRM en augmentant progressivement la valeur du flux de perméat, tout en surveillant les changements de pression transmembranaire (PTM). Deux séries de tests ont été effectuées : l'une à l'eau et l'autre avec la liqueur mixte du BRM. Chacune des séries de tests a été réalisée en triplicata. Les valeurs de flux imposés sont résumées au Tableau 2.6.

Tableau 2.6 Valeurs de flux imposés lors de l'application de la méthode des paliers de flux positifs: colmatage réversible et irréversible

Debit Q (mL.min ⁻¹)	5	10	12	14	16	18	20	22	24	26
Flux (L.h ⁻¹ .m ²)	6,38	12,77	15,32	17,87	20,43	22,98	25,53	28,09	30,64	33,19

Les paliers sont successifs et dépendants, et aucune étape de lavage ou de rétrolavage n'a été effectuée au cours de l'expérience. Le temps de filtration a été limité à 15 min pour chaque valeur de flux testé. La PTM était relevée aux 3 min au sein d'un palier de 15 min. L'état stationnaire d'un palier est validé si les cinq mesures de pressions au sein du palier sont proches.

2.4.13 Réversibilité du colmatage

Afin de minimiser l'importance de l'accumulation de floccs sur la membrane, le flux de perméat a été fixé à $22,98 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (soit un débit de 18 mL.min^{-1}). Ce flux a été choisi car il correspond au débit d'alimentation du bioréacteur au cours des travaux précédents de suivi des performances d'élimination du BPA et il est inférieur au flux critique ($23 < \text{Flux critique} < 26 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$). Un flux inférieur au flux critique permet de réduire l'établissement du colmatage de la membrane. Les essais expérimentaux ont été menés en mode séquentiel, c'est-à-dire que pour chaque minute de filtration, 10 secondes de relaxation sont commandées par la pompe (soit un rapport relaxation sur temps de filtration de 1/6). La série de mesure a été délibérément réalisée sans nettoyage chimique de la membrane mais des rétrolavages hydrauliques ont été programmés à chaque heure avec un débit de 43 mL.min^{-1} . La PTM et le débit du perméat à la sortie du BRM ont été relevés.

2.4.14 Résistance hydraulique intrinsèque de la membrane

La résistance hydraulique du module membranaire (R_M) a été caractérisée avant les séries d'essais. R_M a été obtenue en déterminant la relation entre le flux de perméat et la PTM lors d'une filtration d'eau pure. Les essais ont été réalisés à paliers de flux positifs de perméat sans aucune étape intermédiaire de rétrolavage. Les PTM correspondantes ont été relevées aux 3 min au sein d'un palier de 15 min. Ensuite, par l'application de la loi de Darcy, la pente de la droite a permis de mesurer la résistance hydraulique intrinsèque du module membranaire (étape 1).

2.4.15 Résistance hydraulique totale

L'alimentation du bioréacteur et la filtration ont été respectivement effectuées en continu (aucune période de relaxation ni de rétrolavage) à un débit constant de 18 mL.min^{-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. Cette étape de filtration a été réalisée jusqu'à atteindre la pression transmembranaire limite de 69 kPa. Le temps nécessaire pour atteindre cette valeur est variable car il dépend des conditions opératoires et des caractéristiques de la liqueur mixte. Pour une concentration en matière sèches (MS) de 9 g.L^{-1} , environ une journée était nécessaire pour atteindre la pression limite du module membranaire. Après cette opération de filtration associée au fonctionnement du BRM, le module de filtration a été retiré et le bioréacteur a été vidé. La membrane colmatée a été conservée dans un becher contenant la liqueur mixte de boue issue

du bioréacteur pour éviter tous phénomènes de diffusion d'eau à travers la surface du gâteau de filtration. Le BRM a été ensuite remplie d'eau déminéralisée. Des essais de filtration ont été réalisés à paliers de flux positifs de perméat sans aucune étape intermédiaire de rétrolavage. Les PTM correspondantes ont été relevées aux 3 min au sein d'un palier de 15 min. Ensuite, par l'application de la loi de Darcy, la pente de la droite a permis de mesurer la résistance hydraulique totale du module a été mesuré (étape 2): $R_T = R_M + R_A + R_B + R_S$.

2.4.16 Résistances hydrauliques des fractions du colmatage

Après le test de détermination de la résistance hydraulique totale, le module membranaire a été retiré du bioréacteur. Il a été rincé délicatement à l'eau pour enlever toute présence visible de biomasse au sein du réseau de fibres, puis le module a été remis dans le bioréacteur. La résistance du module a été de nouveau mesurée après des essais de filtration réalisés à paliers de flux positifs de perméat (étape 3): $R = R_M + R_A + R_B$ (*Résistance du gâteau de filtration*). La résistance du gâteau de filtration est obtenue en soustrayant la résistance mesurée lors de cette étape 3 à celle mesurée lors de l'étape 2. Pour évaluer la résistance due à la présence du biofilm à la surface membranaire, le module a été ressorti du bioréacteur et nettoyé sous jet d'eau. La résistance restante a été mesurée après des essais de filtration réalisés, encore une fois, à paliers de flux positifs de perméat (étape 4, $R = R_M + R_A$). La résistance du biofilm est obtenue en soustrayant la résistance mesurée lors de l'étape 4 à celle mesurée lors de l'étape 3. La résistance hydraulique due aux composés adsorbés et/ou aux composés ayant provoqués un blocage de pores a été déterminée après un lavage chimique visant à régénérer la membrane. Le lavage chimique inclut un lavage de la membrane dans une solution de NaOCl (1 g.L^{-1}) durant une nuit et par la suite un lavage à l'acide citrique (3 g.L^{-1}) durant 1 h. La résistance restante a été mesurée après des essais de filtration réalisés à paliers de flux positifs de perméat (étape 5, $R = R_M$). La résistance de la couche d'adsorption est obtenue en soustrayant la résistance mesurée lors de l'étape 5 (ou étape 1) à celle mesurée lors de l'étape 4.

2.5 Prélèvement et conditionnement des échantillons à des fins d'analyses

Des prélèvements étaient effectués deux fois par semaine afin de déterminer la composition de la liqueur mixte, contrôler les paramètres de fonctionnement des bioréacteurs, et évaluer l'activité biologique et la qualité de l'eau traitée. Les performances de traitement des

bioréacteurs et le développement de la biomasse étaient évalués et exprimés en termes de MES, de MVES, de DCO, d'azote (N-NH_4), de phosphore (P-PO_4), de BPA, etc. Les prélèvements étaient effectués à l'entrée des bioréacteurs (alimentation), dans les bioréacteurs (dans la liqueur mixte) et à la sortie du BRM (dans le perméat). Les analyses suivantes étaient effectuées: pH, MES, MVES, MS, MSV, DCO, DCOD, N-NH_4 , P-PO_4 , BPA. Les prélèvements étaient effectués dans des erlemmeyers de 500 mL avant de répartir le volume prélevé entre les différentes analyses. Pour les analyses sur des échantillons liquides, ne pouvant être effectuées le jour même, les échantillons 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 (eaux et boues) étaient prélevés dans des contenants en verre ambré et stockés à -4°C . Les échantillons de boues étaient ensuite lyophilisés, homogénéisés et stockés à 4°C jusqu'à leur analyse (3-7 jours de stockage).

2.6 Méthodes analytiques

2.6.1 Paramètres opératoires: pH, température, O_2 dissous

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) servait à la mesure du pH et un thermomètre pour la mesure de la température des échantillons. Une sonde à oxygène mesurait en continue la concentration d'oxygène dissous.

2.6.2 Analyse de l'azote ammoniacal et orthophosphate

L'azote ammoniacal (N-NH_4) et l'orthophosphate (P-PO_4^{3-}) étaient 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 et le tartrate d'antimoine et de potassium pour former un complexe qui est réduit avec l'acide ascorbique pour former un autre complexe bleu dont l'absorbance à 880 nm est proportionnelle à la concentration d'orthophosphate dans l'échantillon.

2.6.3 Paramètres liés à la matière organique

2.6.3.1 Demande chimique en oxygène (DCO)

Les échantillons étaient prélevés deux fois par semaine, acidifiés ($\text{pH} < 2$) immédiatement après chaque prélèvement par de l'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) à 98%, puis utilisés pour les analyses de DCO. Les analyses de DCO étaient 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.). Les échantillons de liqueurs mixtes étaient centrifugés ($8\,000\text{ tr.min}^{-1}$, 4°C , pendant 5 min) et les surnageants étaient filtrés au travers de membranes Whatman 934-AH. Les filtrats étaient utilisés pour les analyses de la DCO soluble.

2.6.4 Mesure des MES et MVES

Pour les échantillons de liqueur mixte du BAC et du BRM, les MES étaient mesurées après une filtration sur des membranes Whatman 934-AH (porosité = $1,5\ \mu\text{m}$) et un séchage à 105°C . Les échantillons de la liqueur mixte du BRM ont été filtrés pendant les premiers jours. Par la suite, lorsque la filtration est devenue difficile, voire impossible, les échantillons de liqueur mixte du BRM étaient centrifugés à $8\,000\text{ tr.min}^{-1}$, pendant 5 min, à 4°C , puis les culots étaient séchés à 105°C . Les MVES étaient ensuite obtenues par chauffage à 550°C , selon la méthode MA. 104 – S.S. 1.1 (CEAEQ, 2008). Dans la présente étude, la masse de biomasse est associée aux concentrations de MVES, étant donné que les MVES regroupent à la fois la biomasse active et morte ou inactive. Les mesures de MES et MVES étaient faites deux fois par semaine.

2.6.5 Extraction du BPA dans les échantillons liquides

Les échantillons liquides étaient prélevés dans des contenants en verre recouverts de papier aluminium. L'extraction du BPA dans les échantillons liquides (eaux) était 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 : $0,7\ \mu\text{m}$) et les particules retenues étaient rincées avec $0,5\ \text{mL}$ de méthanol, puis ajoutées aux échantillons. Les cartouches SPE étaient préalablement conditionnées avec $13\ \text{mL}$ de méthanol, puis $13\ \text{mL}$ d'eau ultra pure, pour les préparer aux conditions initiales de chargement de l'échantillon. Après le passage des échantillons, les cartouches étaient rincées avec $6,5\ \text{mL}$ d'eau ultra pure pour débarrasser les échantillons des 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, puis sous flux d'azote pendant 15 min. 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 bon temps de contact 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 (2 mL) avec du méthanol. Un volume de 1 mL était prélevé pour l'analyse en LC-MS/MS. La Figure 2.6 présente le diagramme de la méthode d'analyse du BPA.

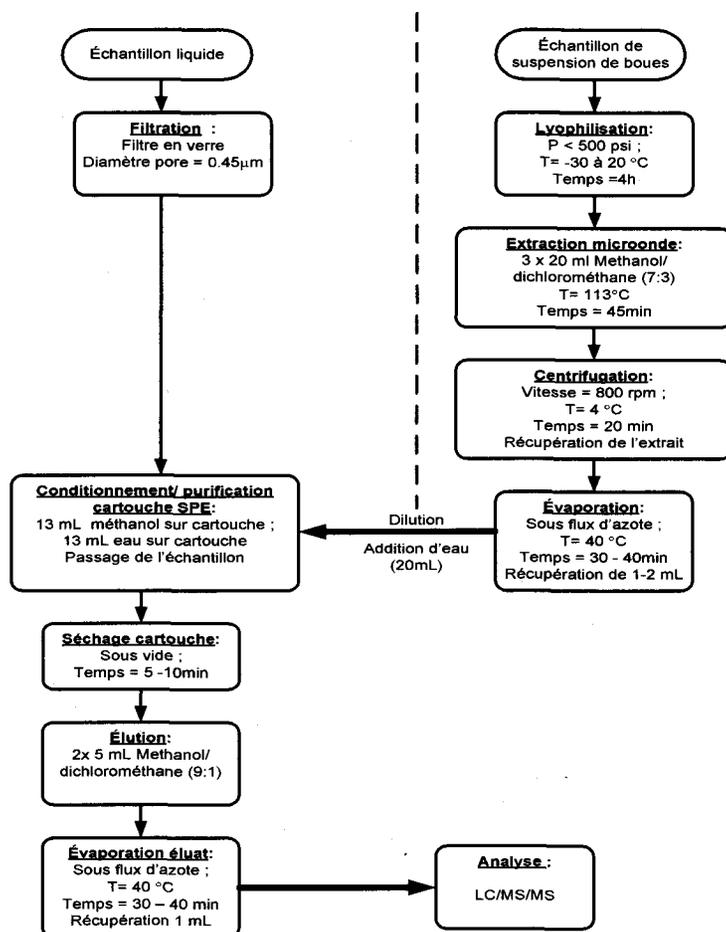


Figure 2.6 Diagramme de la méthode d'analyse de BPA

2.6.6 Extraction du BPA dans les échantillons de boues

Les échantillons de boue étaient prélevés dans des contenants en aluminium, puis aussitôt congelés et ensuite lyophilisés. Après la lyophilisation, la boue était homogénéisée et stockée au congélateur, dans des bouteilles en verre ambré. L'extraction du BPA était effectuée en phase liquide, suivie d'une purification sur cartouches SPE et d'une analyse au LC-MS/MS. La méthode a été adaptée de celle proposée par Petrovic et Barcel (2000). Le BPA et ses

métabolites étaient extraits en phase liquide avec un mélange de solvant: MeOH/DCM (7:3, v/v). Un volume de 20 mL du mélange de solvant était ajouté à une masse de 0,5 g d'échantillon de boue lyophilisée et homogénéisée. Le tout était soumis à un bain d'ultrasons pendant 30 min, maintenu à 40°C. Le surnageant était récupéré par centrifugation (comme décrit plus haut) dans un contenant en verre et 20 mL du mélange de solvant était ajouté au culot. La procédure d'extraction était répétée trois fois. Les extraits étaient regroupés et concentrés à 2 mL, à 30°C en utilisant un rotavapor (R-215, Buchi, Suisse). L'extrait final était ensuite dissous de nouveau dans 100 mL d'eau ultra pure. La méthode de purification et de séparation en phase solide décrite à la section précédente (2.6.3.3) était utilisée pour la suite. Un volume de 1 mL était prélevé pour l'analyse au LC-MS/MS.

2.6.7 Analyse du BPA

Les analyses de BPA et de ses métabolites étaient effectuées au chromatographe en phase liquide, couplé à un spectromètre de masse en tandem (LC-MS/MS) (TS Quantum Access, Thermo Scientific, Nepean, ON, Canada). Un volume de 1 mL d'extrait dissous dans du méthanol était injecté dans le LC-MS/MS. 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'éluion eau/MeOH (5:95, v/v) était utilisé à température ambiante pour l'éluion. La détection était effectuée dans un système MS/MS en interface d'électro-nébulisation (ESI), en mode d'ionisation négative (NI).

2.6.8 Taux de recouvrement des méthodes d'analyse du BPA

Des échantillons de concentrations connues de BPA, des échantillons d'eau ultra pure et des échantillons de boues non contaminées par le BPA ont été analysés selon le protocole décrit plus haut, pour déterminer les taux de recouvrement et de contamination au cours de la préparation des échantillons (incluant l'extraction, la purification) et au cours de l'analyse au LC-MS/MS. Les taux de recouvrement étaient de 91,5% pour les échantillons liquides et 75% pour les échantillons de boues. Les limites de détection (LD) dans les liquides et les échantillons de boues étaient de 0,0005 et 0,001 mg.L⁻¹, respectivement. La limite de détection (LD) dans les échantillons des EUM était de 0,001 mg.L⁻¹.

3 PERFORMANCE D'UN BIOREACTEUR A MEMBRANE POUR L'ELIMINATION DU BPA

Ce chapitre est consacré à l'étude des performances globales du BRM (membrane d'ultrafiltration à fibres creuses) pour le traitement d'effluents contaminés par le BPA. Dans la première partie, les expériences ont été menées sur un effluent synthétique afin d'évaluer les performances du BRM dans des conditions « maîtrisées » de charges et de composition d'effluent. À partir d'une biomasse acclimatée, les performances à long terme du BRM ont été suivies. Les principaux paramètres évalués sont la DCO, le TRH, la concentration de BPA. La DCO est utilisée ici comme un paramètre de caractérisation globale de la pollution organique. La mesure de la DCO est également une approche indirecte d'évaluation des effets du BPA sur la biomasse épuratrice. Les performances d'abattement de la DCO ont été évaluées lorsque la biomasse est exposée à des concentrations croissantes de BPA. La concentration seuil de BPA à partir de laquelle on a des effets observables sur l'abattement de la DCO a été déterminée (concentration maximale admissible dans le BRM) et comparée à celle obtenue dans un système classique de boues activées alimenté par un effluent synthétique de composition similaire. Un des paramètres très essentiel au dimensionnement des systèmes de traitement, le TRH, a été testé. La seconde partie de ce chapitre est consacrée au traitement d'une eau usée municipale (EUM) contaminée par le BPA. L'objectif est de valider les résultats obtenus sur un effluent réel de type municipal.

3.1 Traitement d'un effluent synthétique

3.1.1 Caractérisation du BRM et acclimatation de la biomasse

La première phase de fonctionnement du BRM a été consacrée au développement de la biomasse épuratrice. Cette phase, dite phase de démarrage s'est effectuée sur une période de 74 jours, permettant le passage de la concentration de biomasse de $1,5 \text{ g MVES.L}^{-1}$ à 14 g MVES.L^{-1} . Le système était alimenté par un effluent synthétique dont la DCO était principalement liée au glucose (substrat organique biodégradable). La concentration de la biomasse du BRM est restée relativement stable au cours des 15 premiers jours, après quoi elle a augmentée progressivement jusqu'au 25^{ème} jour (Figure 3.1). La stabilisation de la concentration de biomasse au cours des 15 premiers jours de fonctionnement, est certainement liée au fonctionnement du BRM en mode batch. À partir du 15^{ème} jour, le fonctionnement du

BRM est passé en mode semi-continue, puis continue, avec une augmentation de la DCO de 400 mg.L⁻¹ à 2000 mg.L⁻¹, d'où la croissance observée. La biomasse a atteint une phase stationnaire du 40^{ème} jour de fonctionnement au 53^{ème} jour. A partir du 53^{ème} jour, la concentration de biomasse a commencé de nouveau à croître pour atteindre un plateau (autour de 14 g MVES.L⁻¹) entre le 64^{ème} jour et le 75^{ème} jour de fonctionnement. C'est à partir de cette date que démarre l'étape d'acclimatation de la biomasse au BPA. Le BPA est alors introduit dans l'effluent synthétique d'alimentation, en raison de 1 mg.L⁻¹. La DCO totale de l'effluent synthétique a été maintenue autour de 1000 mg.L⁻¹, et cela pendant une période supplémentaire de 100 jours, jusqu'à ce que les concentrations de BPA se stabilisent à la sortie du BRM. La concentration de biomasse est demeurée relativement stable (autour de 14 g MVES.L⁻¹) pendant les 18 premiers jours d'acclimatation. Après quoi, la concentration de biomasse a augmenté pour atteindre une valeur proche de 19 g MVES.L⁻¹. On observe que pendant les deux premières phases de fonctionnement (démarrage puis acclimatation), l'évolution de la concentration de biomasse est assez similaire.

Il est intéressant de noter qu'à la mise en marche du BRM, le ratio MVES/MES était de 0,5. Ce ratio a augmenté et s'est stabilisé autour de 0,8-0,9, malgré la fluctuation de la concentration de biomasse et l'augmentation du temps de rétention des boues. Ce résultat indique qu'il se produit une faible minéralisation de la biomasse. La biomasse et la matière inorganique présentes dans le BRM maintiennent donc un équilibre dynamique (Marrot *et al.*, 2006). Ce résultat est en accord avec les travaux de Heran *et al.* (2008) lors du traitement d'un effluent synthétique dans une unité de BRM. Une caractérisation de la flore microbienne du BRM est présentée à l'annexe D.

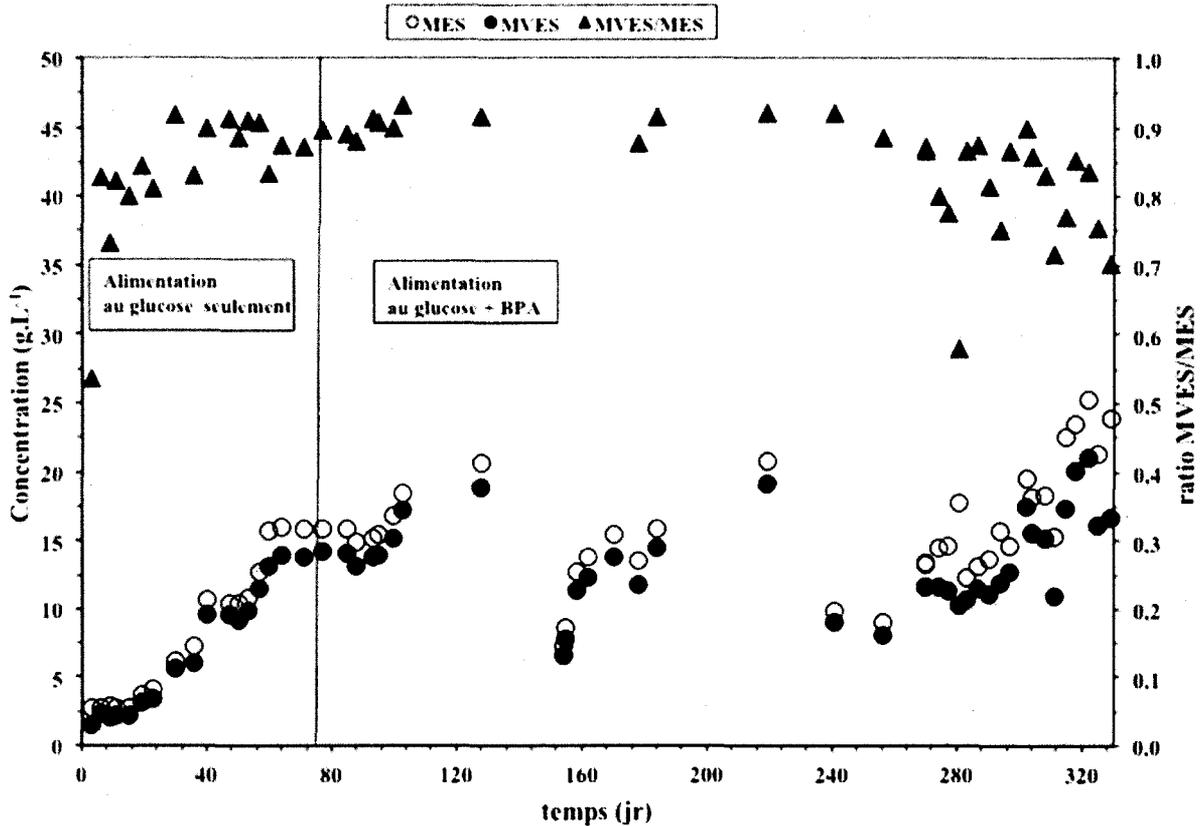


Figure 3.1 Évolution de la concentration de biomasse dans le BRM

Le taux de croissance de la biomasse dans le BRM a été évalué. Une fraction de boue extraite du BRM a été transférée dans un réacteur aérobie opéré en mode batch. Le suivi de la concentration de biomasse a permis d'identifier trois phases majeures d'évolution de la concentration de biomasse. La première phase est quasi stable (phase de latence). La deuxième phase est une phase d'augmentation de la concentration de biomasse (phase de croissance), tandis que la troisième phase est caractérisée par une diminution de la concentration de biomasse (phase de respiration endogène). Les calculs relatifs au taux de croissance de la biomasse ont été effectués sur les données obtenues au cours de la phase de croissance (phase 2). Le taux de croissance (μ , jr^{-1}) est défini selon l'équation suivante (équation 19):

Équation 19.
$$\mu = \frac{1}{MVES} \cdot \frac{d(MVES)}{dt}$$

Après une intégration et un réarrangement, l'équation 20 est obtenue:

Équation 20.

Dans l'équation ci-dessus, $MVES_0$ représente la concentration initiale de biomasse. Le taux de croissance spécifique de la biomasse (μ) est obtenu à partir de la pente de la représentation graphique de $\ln(MVES)$ en fonction de t (Figure 3.2). Au cours de la phase de démarrage, le taux de croissance spécifique de la biomasse (μ) était de $4,6 \text{ jr}^{-1}$. Cette valeur est plus faible que celles rapportées dans la littérature pour la dégradation des substrats biodégradables tels que l'acétate et le propionate ($13,1 \text{ jr}^{-1}$ et $7,5 \text{ jr}^{-1}$, respectivement) (Kurian *et al.*, 2006). La différence pourrait être probablement due au fait que les travaux de Kurian *et al.* (2006) ont été réalisés à une température plus élevée (40°C), ce qui aurait contribué à accélérer l'activité bactérienne.

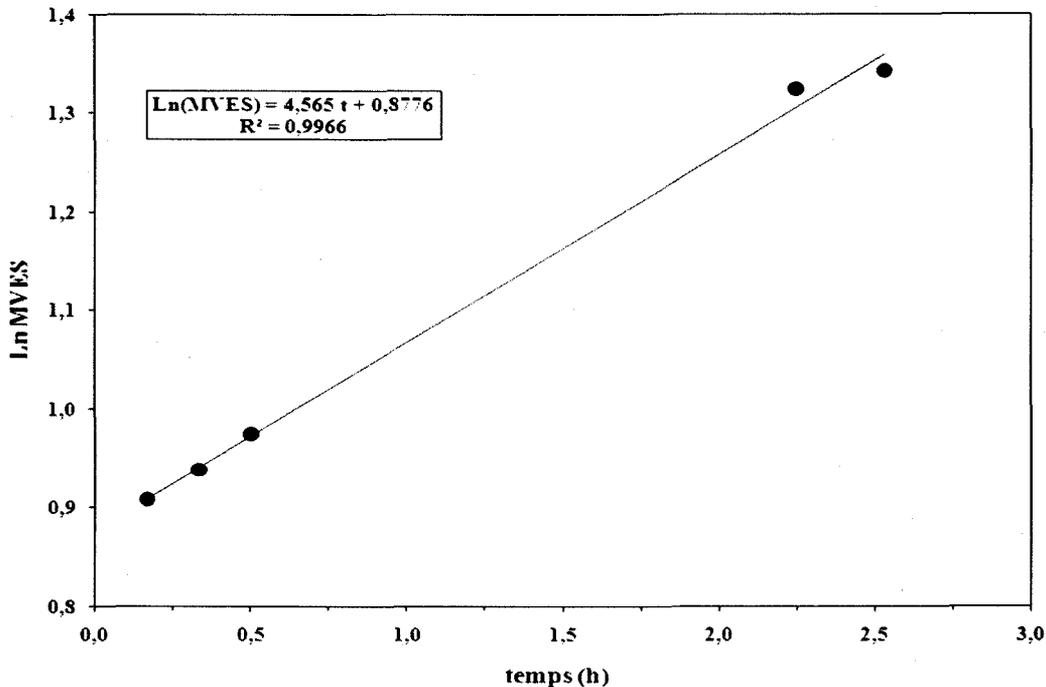


Figure 3.2 Détermination graphique du taux de croissance de la biomasse en absence de BPA (DCO= 1 000 mg.L⁻¹)

Dans les procédés à boues activées, la consommation d'oxygène par la biomasse est souvent associée à l'élimination du substrat et à la croissance de la biomasse. Ainsi, des tests de respirométrie ont été effectués pour le suivi de l'activité de la biomasse du BRM. La description du test de respirométrie (taux de consommation d'oxygène) est faite à l'annexe E. Les taux de consommation d'oxygène (TCO) ont été mesurés avant et pendant l'exposition de la biomasse au BPA. Les mesures de TCO ont permis d'évaluer la biomasse active dans le réacteur et de

mettre en évidence d'éventuelles altérations de l'activité bactérienne. Le taux spécifique de consommation d'oxygène en absence de BPA a été mesuré au 64^{ème} jour et sa valeur était de $2,00 \text{ mgO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ MVES} \cdot \text{h}^{-1}$ (à $14,0 \text{ g MVES} \cdot \text{L}^{-1}$) (Figure 3.3). En comparaison, un taux spécifique de $1,4 \text{ mgO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ MVES} \cdot \text{h}^{-1}$ (à $11,3 \text{ g MVES} \cdot \text{L}^{-1}$) a été mesuré au 277^{ème} jour, en présence de BPA (Figure 3.3). Les valeurs des taux spécifiques de consommation d'oxygène (en présence et en absence de BPA) ne révèlent aucun changement significatif au niveau de l'activité respiratoire de la biomasse et ce, en dépit du long temps de rétention des boues et la longue période d'exposition de la biomasse au BPA. L'activité et la viabilité de la biomasse ne sont pas altérées malgré l'exposition au BPA. Les taux spécifiques de consommation d'oxygène sont du même ordre de grandeurs que ceux rapportés dans les travaux de Kurian *et al.* (2006) lors du traitement d'effluent contaminé par des substrats facilement biodégradable (tels que l'acétate et le propionate).

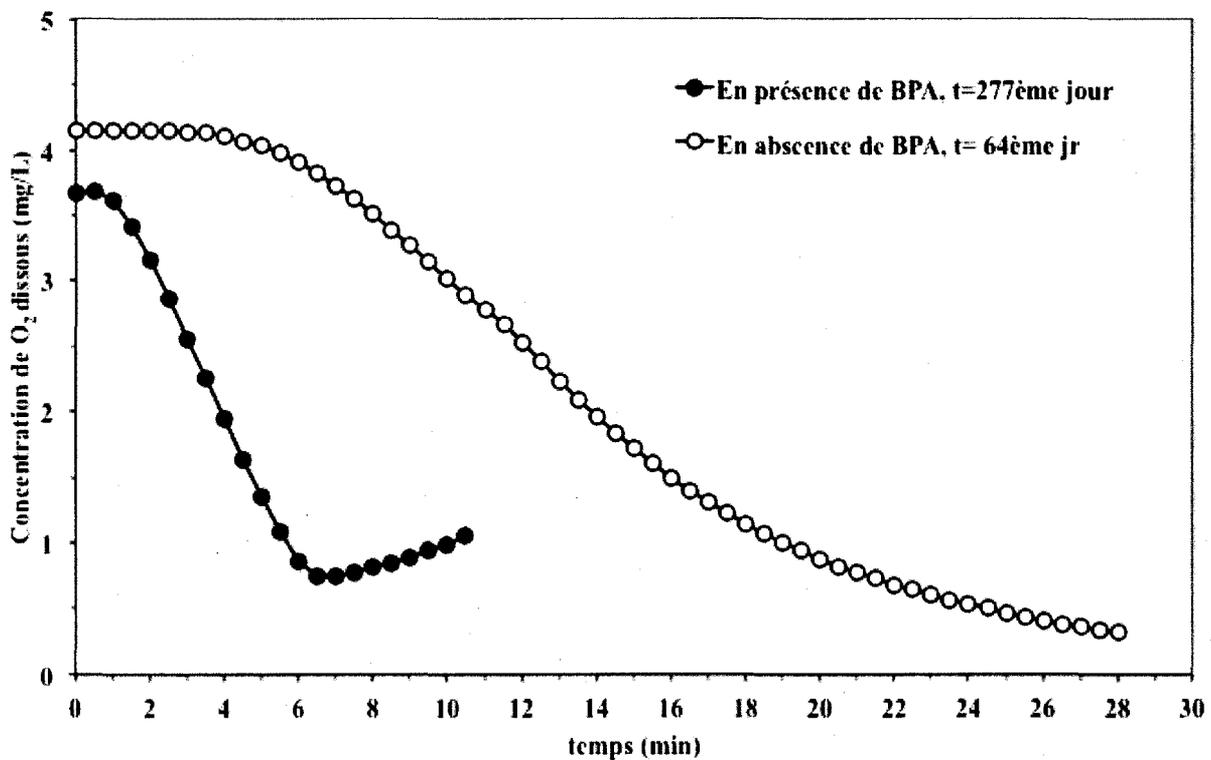


Figure 3.3 Courbes de respiration de la biomasse du BRM au cours des deux phases de fonctionnement (en absence de BPA et en présence de BPA) ($[\text{BPA}] = 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

3.1.2 Évolution de la concentration de DCO dans le BRM

Une concentration de DCO d'environ 400 mg.L⁻¹ a été initialement imposée dans l'effluent synthétique d'alimentation, pendant les 6 premiers jours de fonctionnement du BRM. La concentration de DCO a été ensuite progressivement augmentée de 400 mg.L⁻¹ à 1 000 mg.L⁻¹, à partir du 7^{ème} jour jusqu'au 17^{ème} jour. Ensuite, la concentration de DCO initiale a été augmentée à 2 000 mg.L⁻¹, jusqu'au 64^{ème} jour. Le passage de la DCO de 1000 mg.L⁻¹ à 2 000 mg.L⁻¹ avait pour but d'accroître davantage le taux de croissance de la biomasse afin d'atteindre plus rapidement la concentration désirée de biomasse. Par la suite, la DCO a été réduite à 1 000 mg.L⁻¹. Un abattement moyen de DCO de 99% et une bonne qualité d'effluent à la sortie (DCO résiduelle inférieure à 30 mg.L⁻¹) ont été observés (Figure 3.4).

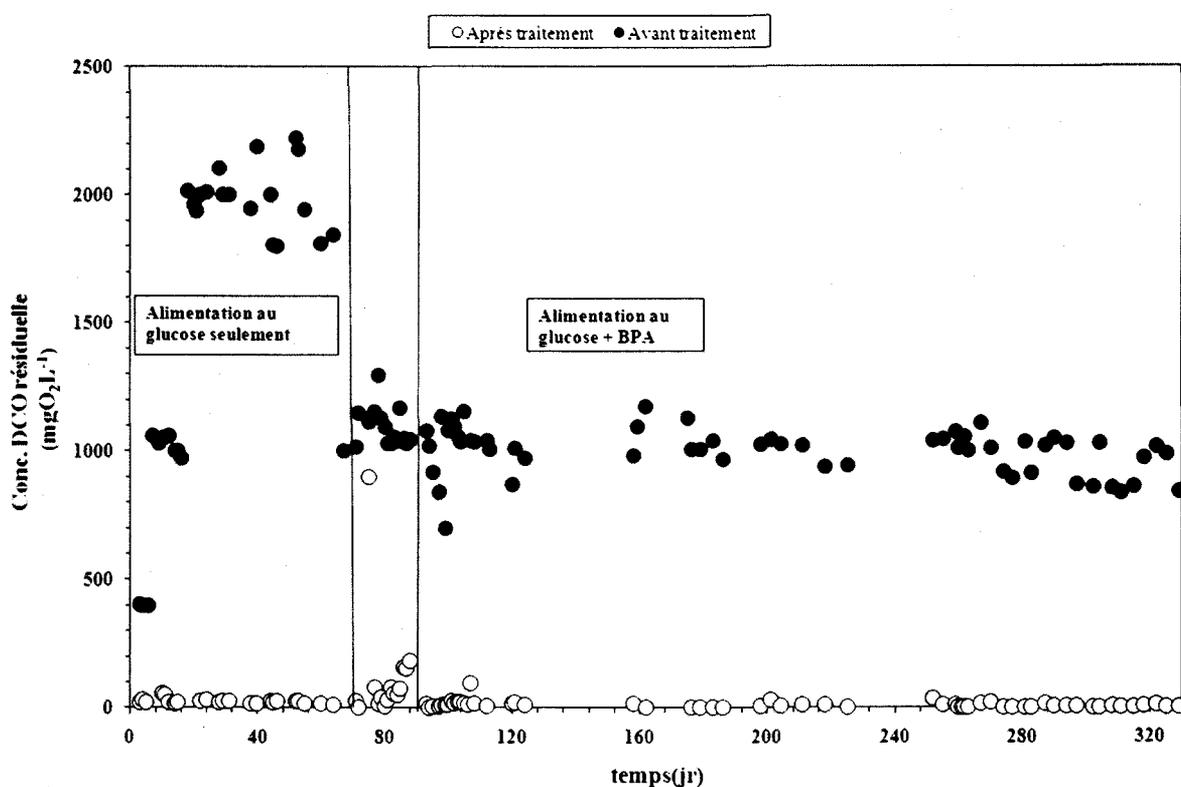


Figure 3.4 Évolution de la DCO dans le BRM au cours du temps

A partir du 75^{ème} jour, l'effluent d'alimentation a été dopé au BPA (environ 1 mg.L⁻¹). Au lendemain de la première exposition de la biomasse au BPA, une diminution du taux d'abattement de la DCO (passant de 99% à moins de 90% pour certains jours) a été observée. Par la suite, un abattement moyen de la DCO d'environ 99% a été observé, avec une bonne

qualité d'effluent à la sortie du BRM. Lorsque les microorganismes sont exposés pour la première fois à un substrat exogène, le développement de nouvelles voies métaboliques pour sa dégradation est plus complexe et le temps requis est plus long. Une stabilité biologique du BRM a été observée durant toute la période de fonctionnement du BRM. En effet, la qualité d'effluent à la sortie du BRM en présence du BPA était similaire à celle observée lors du fonctionnement du BRM en absence de BPA. Les performances globales d'élimination de la DCO étaient très similaires et élevées (99% de taux d'abattement moyen) en absence de BPA et en présence de BPA (Figure 3.4). Dans les conditions opératoires étudiées, le BPA n'a pas d'influence significative sur l'élimination globale de la DCO.

Le suivi des concentrations de DCO dans le surnageant de la liqueur mixte du BRM indique que la DCO du surnageant a fluctué entre 36 et 345 mg.L⁻¹ durant la période de fonctionnement du BRM. En comparaison avec les concentrations résiduelles de DCO observées à la sortie du BRM, on en déduit la fraction de DCO retenue par la membrane (% de filtration). Le pourcentage de filtration de la DCO était d'environ 32%. Certaines études rapportent une contribution membranaire plus faible. En effet, Xing *et al.* (2000) ont rapporté un pourcentage de filtration membranaire de 12%, lors du traitement d'eaux usées municipales dans un BRM à boucle externe équipé d'une membrane d'ultrafiltration (0,02 µm, 300 kDa). Dans notre étude, les concentrations plus élevées de DCO dans le surnageant peuvent être liées aux phénomènes de défloculation caractéristiques des floccs bactériens soumis à des fortes contraintes de cisaillement, telles que l'aération à grosses bulles effectuée via les fibres de la membrane, et également la lyse bactérienne qui s'accroît avec l'âge des boues (âge des boues = 140 jrs). L'âge des boues est le rapport entre la masse de boues présentes dans le bassin d'aération et le flux d'extraction. Cette grandeur représente, s'il n'y a pas d'anomalie d'écoulement, le temps de séjour moyen dans le bassin. Si les boues sont extraites directement dans le bassin d'aération (comme c'est le cas dans notre étude), l'âge des boues θ (jr) est :

Équation 21.
$$\theta = \frac{X.V}{w.Q.X_w} = \frac{1}{w} \tau$$

X (g.L⁻¹) : Concentration en boues du bassin d'aération

X_w (g.L⁻¹) : Concentration des boues extraites

V(L) : Volume du réacteur

Q(L/jr) : Débit

w: rapport entre le débit d'extraction et le débit d'entrée

3.1.3 Influence de la concentration initiale de BPA sur les performances d'abattement de la DCO

Étant donné que la littérature rapporte la toxicité du BPA sur les populations microbiennes (Stone et Watkinson 1983; Fabig, 1988), l'effet de la concentration initiale de BPA sur les performances de traitement du BRM a été étudié. Dans un premier temps, la DCO a été choisie comme un paramètre principal pour évaluer les performances de traitement. La concentration initiale de BPA a été progressivement augmentée dans l'effluent synthétique (allant de 1,0 à 15 mg.L⁻¹), tandis que la DCO était maintenue à environ 1 000 mg.L⁻¹. Le taux d'abattement moyen de DCO était de 99% lorsque la concentration initiale de BPA était maintenue inférieure à 5,0 mg.L⁻¹ (Tableau 3.1). Une comparaison avec un système classique de boues activées alimenté par un effluent synthétique de composition similaire a été effectuée. Pour des concentrations de BPA supérieures à 5,0 mg.L⁻¹, les performances des deux réacteurs pour l'élimination de la DCO diminuent, de même que la concentration de biomasse. On assiste également à l'apparition de mousse dans les bioréacteurs (Figure 3.5). Toutefois les effets de concentrations élevées de BPA sont « amortis » dans le BRM, permettant ainsi de maintenir des performances globales plus élevées pour l'élimination de la DCO. En effet les charges organiques et volumiques maximales supportées par le BRM (21,6 gBPA.m⁻³.jr⁻¹ ou 1,52 gBPA.kg⁻¹MVES.jr⁻¹) étaient nettement supérieures à celles du BAC (2,5 gBPA.m⁻³.jr⁻¹ ou 0,29 gBPA.kg⁻¹MVES.jr⁻¹). La robustesse du BRM immergé est liée non seulement aux fortes concentrations de biomasse, à l'enrichissement de la population microbienne hétérotrophe et autotrophe comme conséquence de l'âge des boues élevé, mais aussi à la membrane filtrante qui joue un rôle important dans la rétention des solides et dans la qualité du perméat en retenant en grande partie la DCO du surnageant dans le bioréacteur.

Tableau 3.1 Effet des charges volumique et organique sur le pourcentage d'abattement de la DCO dans l'effluent synthétique (ES) contaminé par le BPA ((DCO)_i = 1 000 mg.L⁻¹) (période de suivi: du 64^{ème} au 92^{ème} jour)

[BPA] _i (mg.L ⁻¹)	BRM			BAC		
	Charge volumique (g BPA.m ⁻³ .jr ⁻¹)	Charge organique (g BPA.kg ⁻¹ .MVES.jr ⁻¹)	Abattement DCO (%)	Charge volumique (g BPA.m ⁻³ .jr ⁻¹)	Charge organique (g BPA.kg ⁻¹ .MVES.jr ⁻¹)	Abattement DCO (%)
0,0	0,0	0,00	99,0 ± 0,6	0,0	0,00	95,0 ± 0,4
1,0	4,32	0,30	98,8 ± 1,0	0,5	0,06	94,5 ± 0,8
5,0	21,6	1,52	99,3 ± 0,5	2,5	0,29	92,7 ± 0,6
10,0	43,2	3,04	95,9 ± 1,6	5,0	0,58	81,0 ± 0,3
15,0	63,8	4,65	88,1 ± 1,5	-	-	-



Figure 3.5 Photographie de la liqueur mixte du BRM lorsque la charge volumique de BPA est supérieure à 21,6 g.m⁻³.jr⁻¹ (Apparition de mousse, diminution de MES)

3.1.4 Influence du temps de rétention hydraulique sur les performances d'abattement de la DCO

L'influence du temps de rétention hydraulique (TRH) sur l'élimination de la DCO est indiquée au Tableau 3.2. Les concentrations de DCO et de BPA dans l'effluent synthétique étaient maintenues constantes, respectivement à 1 000 mg.L⁻¹ et 1 mg.L⁻¹, et le TRH a été progressivement réduit de 5,5 à 3,0 h. Les concentrations résiduelles de DCO dans l'eau traitée sont demeurées faibles et presque stables, malgré la diminution du TRH. Ces résultats montrent que dans les conditions expérimentales fixées, la réduction du TRH (de 5,5 à 3,0 h) n'a pas d'influence significative sur l'élimination de la DCO. La forte concentration de biomasse amortirait l'effet des faibles TRH.

Tableau 3.2 Effet du temps de rétention hydraulique (TRH) sur le pourcentage d'élimination de la DCO dans l'effluent synthétique contaminé par le BPA ([COD]_i = 1 000 ± 120 mg.L⁻¹)

Essais	Durée (jr)	TRH (h)	Flux (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Abattement DCO (%)	[DCO] sortie (mgO ₂ .L ⁻¹)
1	5	5,5	23,0	99,0 ± 0,4	10 ± 4
2	5	5,0	25,5	98,4 ± 0,5	16 ± 2
3	5	4,5	28,1	98,4 ± 0,6	16 ± 4
4	5	4,0	31,9	98,0 ± 0,3	20 ± 2
5	5	3,0	42,5	97,1 ± 1,3	29 ± 10

3.1.5 Performance d'abattement du BPA

Les performances du BRM en termes d'élimination du BPA ont été suivies à partir du 176^{ème} jour, pendant une période de 156 jours (jusqu'au 331^{ème} jour de fonctionnement du BRM). Les concentrations de BPA et de DCO étaient maintenues autour de 1,0 mg.L⁻¹ et 1 000 mg.L⁻¹, respectivement. La Figure 3.6 montre l'évolution des concentrations de BPA en fonction du temps. Un abattement moyen de BPA de 99% est observé à la sortie du BRM, se caractérisant par des concentrations résiduelles de BPA (dans l'effluent traité) comprises entre 0,0023 et 0,0126 mg.L⁻¹. Les concentrations résiduelles de BPA enregistrées dans la liqueur mixte (0,004 à 0,017 mg.L⁻¹) étaient dans le même ordre de grandeur que celles observées à la sortie du BRM, indiquant que le BPA ne s'accumule pas dans la boue du BRM, mais qu'il est oxydé par les bactéries. La présence et le devenir des métabolites de dégradation ont été investigués à la

section 3.1.6. Les mécanismes possibles inhérents à l'élimination des micropolluants dans les procédés à boues activées incluent l'adsorption sur les floes de boues, la biodégradation, la volatilisation, et le stripping (Dionisi *et al.*, 2007). Différents tests ont été effectués pour comprendre les mécanismes inhérents à l'élimination du BPA dans le BRM. L'aspect mécanistique de l'élimination du BPA est développé au chapitre 4.

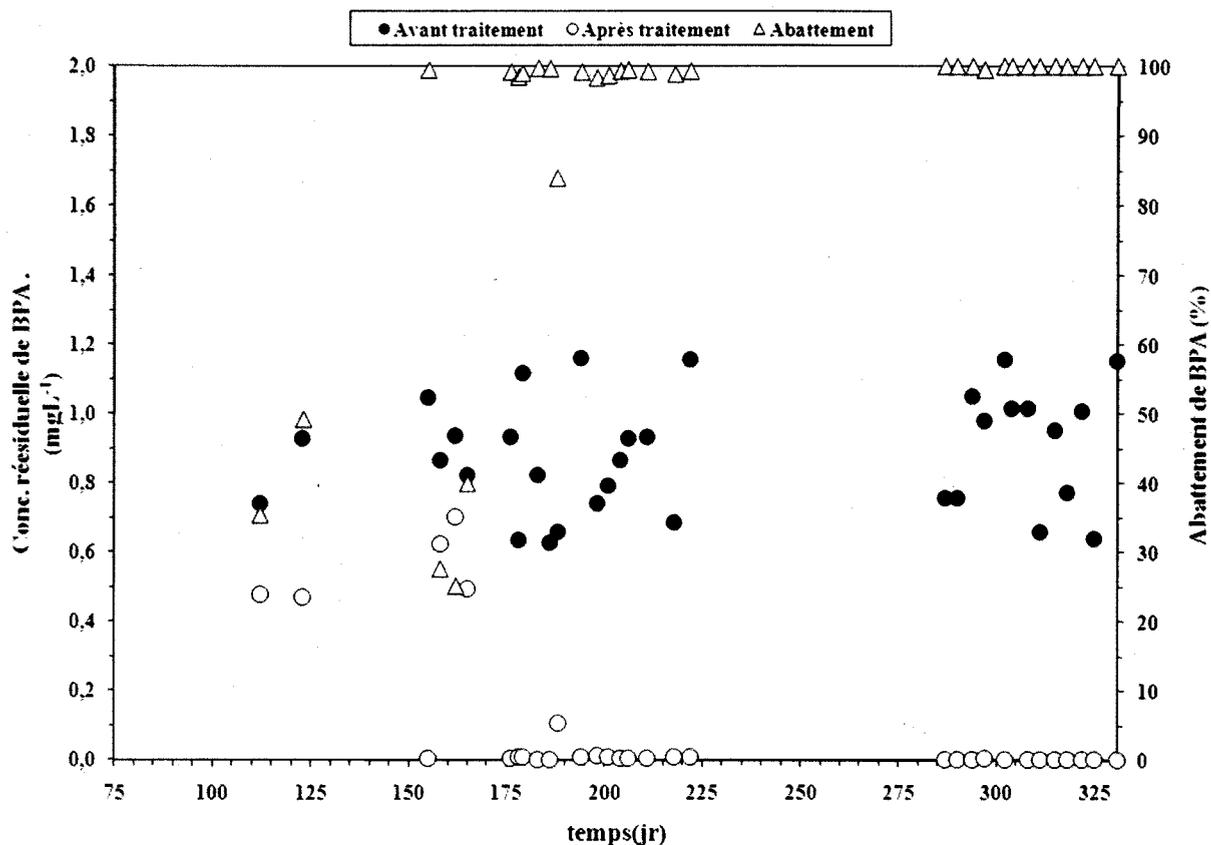


Figure 3.6 Évolution des concentrations de BPA dans le BRM

3.1.6 Élimination des sous produits de biodégradation du BPA

Des essais de biodégradabilité du BPA dans les boues du BRM ont été effectués pendant la phase d'exposition de la boue du BRM au BPA. Les principaux métabolites de biodégradation du BPA: 4-hydroxyacetophenone et l'acide 4-hydroxybenzoïque, ont été suivis dans des échantillons de boues issues du BRM et initialement dopé au BPA. Les données des tests effectués en milieu aérobie sont résumées dans le Tableau 3.3. Il est intéressant de noter que 4-hydroxyacetepheone et l'acide 4-hydroxybenzoïque ont été détectés dans les échantillons de boues. Toutefois, les concentrations de ces métabolites diminuent rapidement pour se situer en dessous des limites de détection de notre méthode d'analyse. La détection de ces deux

principaux métabolites du BPA indique que le BPA est biodégradé dans les boues du BRM. Les métabolites formés seraient ensuite oxydés ou adsorbés ou volatilisés. Il serait intéressant de comprendre le devenir et la toxicité de ces métabolites de biodégradation. Des tests de toxicité ont été effectués sur des échantillons d'effluents collectés à la sortie du BRM. Il s'agit des tests Microtox et *Daphnia magna*. Microtox est un test de toxicité aiguë, c'est-à-dire une toxicité engendrant des altérations par des expositions sur un temps court, et *Daphnia magna* est un test de toxicité chronique. Les résultats de ces tests ne sont pas exploités dans ce chapitre, mais sont répertoriés à l'annexe F du présent document.

Tableau 3.3 Évolution des concentrations résiduelles de BPA et de ses sous-produits majeurs dans les boues activées provenant du BRM

Temps (h)	Concentration résiduelles de BPA dans la boue activée du BRM (mg. L ⁻¹)	Concentration de 4-hydroxyacetophenone dans la boue activée du BRM (mg. L ⁻¹)	Concentration de l'acide 4-hydroxybenzoïque dans la boue activée du BRM (mg. L ⁻¹)
0,0	1,158 ± 0,303	0,0034 ± 0,002	0,0095 ± 0,006
0,5	1,339 ± 0,363	0,0016 ± 0,001	0,0042 ± 0,001
1,0	1,193 ± 0,211	0,0025 ± 0,002	0,0049 ± 0,003
2,0	0,298 ± 0,581	0,0016 ± 0,001	0,0026 ± 0,001
4,0	0,024 ± 0,011	<0,0002	0,0023 ± 0,001
6,0	<0,003	<0,0002	0,0058 ± 0,005
8,0	<0,003	<0,0002	0,0026 ± 0,000
12	<0,003	<0,0002	0,0026 ± 0,001
18	<0,003	<0,0002	0,0032 ± 0,001
24	<0,003	<0,0002	0,0046 ± 0,001
48	<0,003	<0,0002	0,0046 ± 0,0001

3.1.7 Performance d'abattement des MES, N-NH₄, P-PO₄ et désinfection

Les performances d'élimination des polluants inorganiques (N-NH₄ et P-PO₄) ont été évaluées. Les concentrations initiales d'azote ammoniacale (N-NH₄) dans l'effluent synthétique étaient rangées entre 17,3 à 69,4 mg.L⁻¹. Après traitement, les concentrations résiduelles d'azote sont

restées inférieures à 0,1 mg.L⁻¹ (soit 99% d'abattement de N-NH₄) (Tableau 3.4). L'abattement très important de l'azote pourrait être attribué à la nitrification poussée dans le BRM et à l'assimilation de l'azote par la biomasse (conversion) et/ou à la volatilisation causée par l'aération intensive dans le BRM. La rétention totale de la biomasse dans le BRM, contribuerait au développement de micro-organismes tels que les bactéries nitrifiantes autotrophes (Marrot *et al.*, 2006). Des résultats similaires concernant l'abattement de N-NH₄ sont rapportés dans la littérature. Barrios-Martinez *et al.* (2006) ont observé 93% d'abattement de N-NH₄ lors du traitement d'un effluent synthétique dans un BRM opéré à un temps de rétention des boues de 7 jours, un TRH de 5 h et une concentration de boue de 10 g MES.L⁻¹. Pellegrin *et al.* (2002) ont observé un abattement de 95% de N-NH₄ lors du traitement d'un effluent synthétique dans un BRM équipé d'une membrane d'ultrafiltration en fibres creuses. Le temps de rétention des boues, le TRH, et la concentration de MES étaient respectivement de 25 jours, 6 h et 11 g.L⁻¹.

Tableau 3.4 Performances du BRM pour l'élimination N-NH₄ et P-PO₄ dans l'effluent synthétique contaminé par le BPA ([BPA]_i = 1.0 mg.L⁻¹, [DCO]_i = 1 000 mg.L⁻¹, TRH = 5,5 h)

Paramètres	Concentration (mg.L ⁻¹)		Abattement (%)
	Effluent non traité	Effluent traité	
N-NH ₄	17,3-69,4	< 0,1	> 99
P-PO ₄	16-24,6	5,5-9,1	61,4 ± 9,6

Dans notre étude, les concentrations initiales de phosphore (P-PO₄) dans l'effluent synthétique ont varié entre 16 et 24,6 mg.L⁻¹. Après traitement, les concentrations résiduelles de phosphore étaient comprises entre 5,5 et 9,1 mg.L⁻¹, correspondant à un abattement moyen de 60% de P-PO₄. La déphosphatation était relativement plus faible. En effet, l'absence d'une phase anaérobie dans le BRM utilisé dans notre étude, ne favorise pas l'activité des bactéries PAO (*Phosphate accumulating organisms*) responsables de l'élimination biologique du phosphore. Les PAO accumulent le phosphore en conditions anaérobies. L'élimination du phosphore était probablement principalement liée à sa conversion par la biomasse. De nombreuses études rapportent des résultats similaires, avec de faibles abattements de phosphore, variant entre 45 et 70% (Vera *et al.*, 1997; Battistoni *et al.*, 2006).

Le BRM a été également une barrière totale aux MES, avec un taux d'élimination de MES de plus 99,9%. Aucune matière en suspension n'a été détectée dans l'effluent traité (filtrat) (données non présentées), indépendamment de l'évolution de la concentration de MES dans la

liqueur mixte du BRM. La turbidité est restée faible et quasi nulle dans l'effluent traité (turbidité inférieure à 1 NTU). Il est intéressant de rappeler que la membrane d'ultrafiltration utilisée dans cette étude est une membrane ZeeWeed (ZW-1) à fibres creuses, avec un diamètre nominal de pore de 0,04 µm. Par comparaison, aux filtres Whatman 934-AH (diamètre des pores: 1,5 µm) utilisés pour mesurer les MES, les résultats concernant la rétention totale de MES cadrent bien avec les résultats espérés. Des analyses des bactéries coliformes totales et des bactéries streptocoques fécales ont été effectuées à la sortie du BRM. Les analyses ont été effectuées par le laboratoire EXOVA (Québec, Canada) qui est un laboratoire accrédité par le Ministère du développement durable, de l'environnement et parcs du Québec pour les analyses environnementales (chimiques, microbiologiques, toxicologiques). Les analyses de coliformes totaux et streptocoques fécaux ont été effectuées selon la méthode QM006-02/coliformes totaux (membrane filtrante) MA. 700 - Col 1.0. On a détecté 500 UFC/100 mL de coliformes totaux à la sortie du BRM, tandis que 1 600 000 000 UFC/100 mL ont été détectés à l'entrée du BRM. Les streptocoques fécaux étaient plus faibles dans les échantillons : < 90 UFC/100 mL à l'entrée du BRM et < 2 UFC/100 mL à la sortie du BRM. Nous ne nous attendions pas à détecter des coliformes fécaux et streptocoques fécaux à la sortie du BRM. En effet, la petite taille des pores de la membrane d'ultrafiltration suggérait que cette dernière bloquerait toutes les espèces bactériennes, comme l'indique la littérature. La présence de bactéries à la sortie du BRM serait probablement liée à une contamination du bac de perméat ou de la conduite de sortie du BRM, ou à une usure de la membrane utilisée.

3.2 Application au traitement d'un effluent résiduaire urbain

3.2.1 Conditions opératoires et fonctionnement du BRM

La biomasse épuratrice du BRM a graduellement été acclimatée aux eaux usées réelles de type municipal en imposant plusieurs ratios volumiques EUM/ES (v/v): 25/75, 50/50, 75/25 et 100/0. Les eaux usées municipales provenaient de la station municipale de traitement des eaux usées de la ville de Québec (Québec, Canada). Elles ont été collectées après les unités de dégrillage et de dessablage (avant la décantation primaire). La filière de traitement de cette station se compose d'un prétraitement comprenant un dégrillage et dessablage, d'un traitement primaire caractérisé par une décantation gravitaire, suivi d'un traitement secondaire par biofiltration (système BIODROF) et enfin d'un traitement de désinfection aux ultraviolets fonctionnant exclusivement en période estivale. Les caractéristiques de l'effluent synthétique et de l'eau usée municipale ont déjà été présentées au chapitre 2 (tableaux 2.4 et 2.5,

respectivement). La DCO de l'effluent municipal a varié de façon significative. Cette variation de DCO pourrait être liée au stockage de l'effluent pendant plusieurs jours (souvent une semaine). L'efficacité de traitement de l'eau usée municipale est présentée au Tableau 3.5. La phase d'acclimatation de la biomasse du BRM a duré 9 jours. Après l'acclimatation, le BRM a été alimenté par l'effluent municipal (100%(v/v)) artificiellement contaminé par le BPA, à 1 mg.L⁻¹.

Tableau 3.5 Efficacité de traitement lorsque le bioréacteur est alimenté par 100% (v/v) d'effluent municipal artificiellement contaminé par 1.0 mg.L⁻¹ de BPA

Paramètres après traitement	Valeurs
DCO (mg.L ⁻¹)	9,7 - 27,1
BPA (mg.L ⁻¹)	< 0,001
N-NH ₄ (mg.L ⁻¹)	0,08 – 3,5
P-PO ₄ (mg.L ⁻¹)	0,17 - 2,5
MES (mg.L ⁻¹)	0,00 ± 0,0
pH	7.0 ± 0.5
BPA résiduel (mg.L ⁻¹)	≤ 0.001
<i>Taux d'élimination</i>	
DCO (%)	94,6 – 98,6
BPA (%)	≥ 98,9
N-NH ₄ (%)	95,6 ± 3,9
P-PO ₄ (%)	51,7 ± 29,2
MES (%)	100 ± 0,0

3.2.2 Acclimatation du BRM aux eaux usées réelles de type municipal

Une exposition graduelle de la biomasse du BRM aux eaux usées réelles de type municipal a été effectuée. La phase d'exposition graduelle a duré 9 jours. L'évolution de la DCO en fonction du ratio EUM/ES imposé est présentée à la Figure 3.7. Lors de l'acclimatation à l'effluent réel, le passage à un ratio supérieur s'effectuait lorsque la concentration de DCO à la sortie du BRM était faible (DCO < 30mg.L⁻¹). Un taux d'élimination de la DCO de plus de 96% a été enregistré au cours de chaque série d'essai consistant à imposer différents ratio EUM/ES (25/75, 50/50 et 75/25 (v/v)).

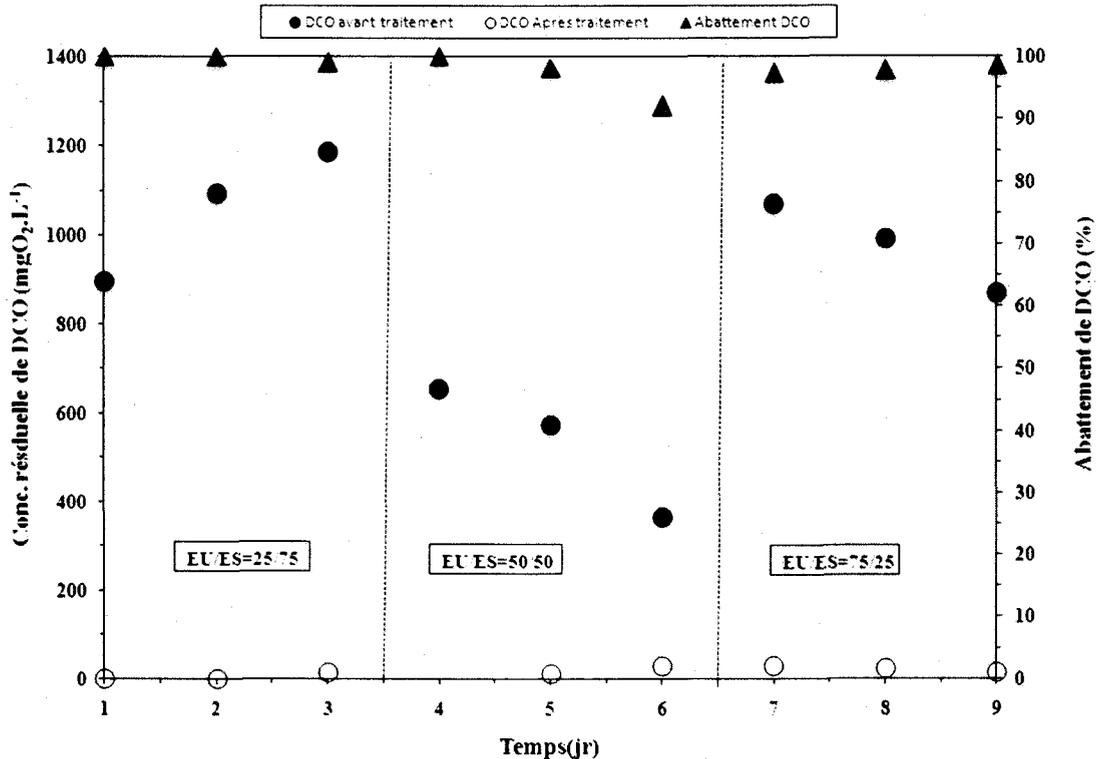


Figure 3.7 Évolution de la DCO à l'entrée et la sortie du BRM, en fonction des ratios (EUM/ES (v/v))

3.2.3 Performances épuratrices du BRM lors du traitement des eaux usées réelles de type municipal

Après l'étape d'acclimatation, le BRM a été alimenté par 100% (v/v) d'eaux résiduaires municipales artificiellement contaminées par 1 mg.L⁻¹ de BPA. Les Figures 3.8 et 3.9 indiquent respectivement les performances d'élimination de la DCO et du BPA. Le suivi du BRM a duré une trentaine de jours. Au cours de cette période, la concentration résiduelle de DCO à la sortie du BRM a fluctué entre 9,7 et 27,1 mg.L⁻¹, comparativement à des concentrations initiales comprises entre 81,9 et 791 mg.L⁻¹ (mesurées dans l'effluent initial). Ainsi, un taux d'abattement de DCO compris entre 94,6 et 98,6% a été enregistré. Les concentrations de DCO observées à la sortie du BRM sont sensiblement du même ordre de grandeur que celui observé pendant le traitement d'effluent synthétique (≤ 30 mg.L⁻¹). Les concentrations résiduelles de BPA ont simultanément été mesurées. Une élimination quasi totale du BPA a été enregistrée ($\geq 98,9\%$), avec des concentrations résiduelles majoritairement en dessous de la limite de détection (limite de détection de BPA = 0.001 mg.L⁻¹).

Par ailleurs, les performances du système pour l'élimination de P-PO₄, N-NH₄ et MES ont été évaluées. Un taux d'abattement de 95,6 ± 3,86% de N-NH₄ a été enregistré, alors que 51,7 ± 29,2% d'abattement de P-PO₄ a été mesuré. L'élimination de MES était totale.

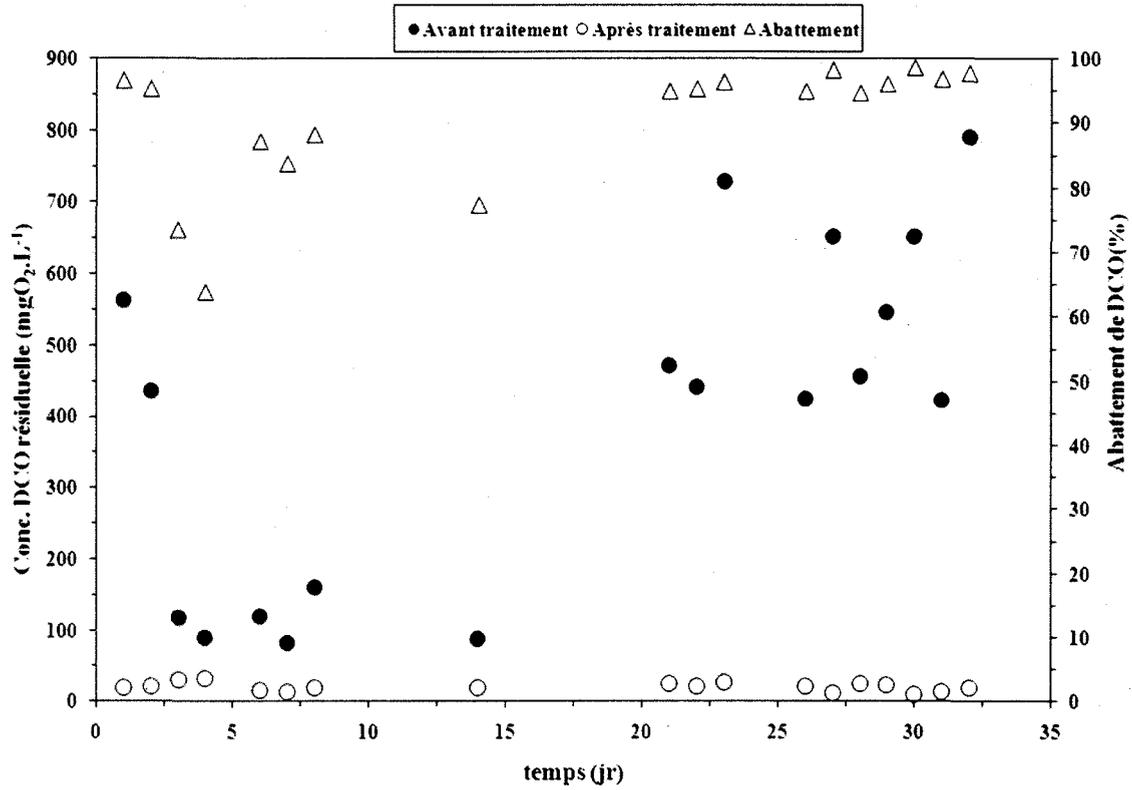


Figure 3.8 Évolution de la DCO à l'entrée et la sortie du BRM lorsque celui-ci est alimenté par 100% (v/v) d'effluent réel artificiellement contaminé par 1.0 mg.L⁻¹ de BPA

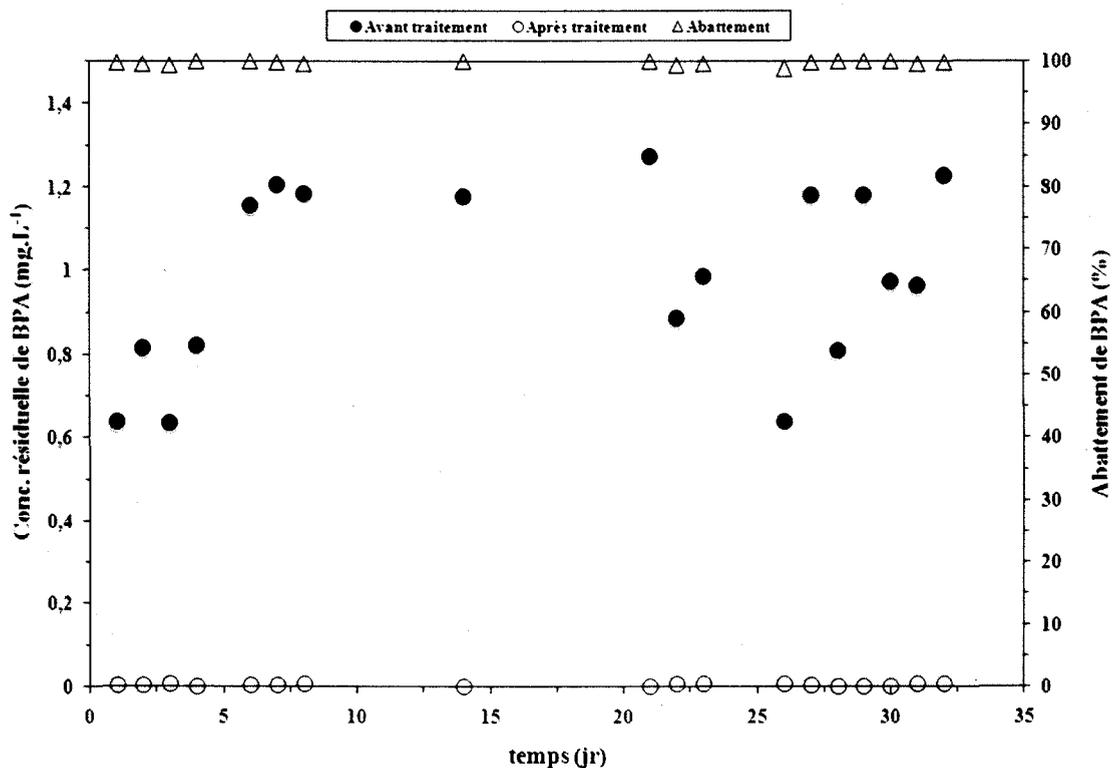


Figure 3.9 Évolution du BPA à l'entrée et la sortie du BRM lorsque celui-ci est alimenté par 100% (v/v) d'effluent réel artificiellement contaminé par 1.0 mg.L⁻¹ de BPA

3.3 Conclusion

Ce chapitre démontre les performances du BRM équipé d'une membrane à fibres creuses pour l'élimination du BPA. Le BPA est éliminé de façon très significative (abattement $\geq 98\%$) dans un effluent synthétique dont la concentration initiale de DCO fluctue entre 400 et 2 000 mg.L⁻¹. Les concentrations résiduelles de BPA enregistrées dans la liqueur mixte (0,004 à 0,017 mg.L⁻¹) sont restées similaires à celles observées à la sortie du BRM (0,0023 et 0,0126 mg.L⁻¹), indiquant que le BPA ne s'accumule pas dans la boue du BRM, mais qu'il est oxydé par les bactéries. La détection des deux principaux métabolites du BPA indique que le BPA est biodégradé dans les boues du BRM. Les métabolites formés sont ensuite oxydés ou adsorbés ou volatilisés. Il serait intéressant de comprendre le devenir des métabolites formés. La concentration initiale de BPA a un effet sur les performances globales d'abattement de la DCO. La concentration seuil de BPA à partir de laquelle on a des effets observables est d'environ 5,0 mg.L⁻¹, soit une charge volumique de 21,6 g BPA.m⁻³.jr⁻¹. La diminution du TRH de 5,5 à 3 h n'a pas d'influence significative sur les performances d'abattement de la DCO dans le BRM. Le BRM est jugé efficace pour éliminer l'azote ammoniacal (taux d'abattement $> 99\%$ de N-NH₄),

alors que 60% de phosphore (P-PO₄) est simultanément éliminé. Les essais d'application à un effluent réel contaminé par le BPA confirment les taux d'abattement élevés de la DCO (94,6 et 98,6%). En effet, les concentrations de DCO à la sortie du BRM étaient faibles et sensiblement identiques à celles enregistrées lors du traitement d'effluent synthétique ($\leq 30 \text{ mg.L}^{-1}$). Toutefois, une période préalable d'adaptation d'environ 9 jours a été nécessaire pour permettre d'atteindre les conditions de stabilité du BRM. Une élimination quasi-totale du BPA a été observée ($\geq 98,9\%$). Les abattements de la matière inorganique étaient de $95,6 \pm 3,86\%$ pour N-NH₄ et de $51,7 \pm 29,2\%$ pour P-PO₄.



4 MODELISATION DU PROCESSUS D'ELIMINATION DU BPA DANS LE BRM

Dans les systèmes de boues activées, les mécanismes majeurs possibles pouvant être impliqués dans le processus d'élimination des micropolluants sont l'adsorption, la biodégradation et la volatilisation. L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelées adsorbats, viennent se fixer sur un solide (adsorbant). L'adsorption peut être de type physique (physiadsorption) ou de type chimique (chimie-sorption). La biodégradation est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide sont oxydées ou biotransformées par des microorganismes. La biodégradation génère souvent des métabolites qui ne sont pas toujours totalement oxydés. Les processus d'adsorption et de biodégradation sont étudiés dans ce chapitre. En effet, le fait de travailler avec des âges de boues (θ) et des concentrations de biomasse plus élevés, oblige à réévaluer certains paramètres cinétiques des processus d'adsorption et de biodégradation afin d'intégrer : *i*) une accessibilité plus facile du substrat aux sites actifs due à une réduction des limitations au transfert induite par la présence d'organismes peu floкулés, *ii*) une hydrolyse intensifiée des macromolécules (retenues par la membrane) et dont le temps de séjour est identique à celui de la fraction particulaire, *iii*) une composition de la biomasse spécifique (Grasmick *et al.*, 2009). Des modèles mathématiques ont été utilisés pour déterminer les paramètres cinétiques des processus d'adsorption et de biodégradation du BPA dans le BRM.

4.1 Modélisation du processus d'adsorption du BPA dans le BRM

4.1.1 Adsorption physicochimique et bio-adsorption

Premièrement, les essais d'adsorption ont été réalisés à la fois sur des boues activées et des boues inactivées afin de distinguer l'adsorption physico-chimique de la biosorption. Par la suite, les essais ont été réalisés sur des boues inactivées afin d'isoler le processus d'adsorption physico-chimique du BPA sur la boue. L'inactivation des boues a été effectuée chimiquement par ajout de 1,0 mL HgSO_4 (20 g.L^{-1}) dans 200 mL de boues activées. L'évolution des concentrations résiduelles de BPA au cours du temps dans la phase liquide des boues (concentrations initiales de BPA de 5 mg.L^{-1} et 10 mg.L^{-1}) est présentée dans les Figures 4.1 et 4.2. Des essais contrôles en absence de boues ont simultanément été réalisés. D'après les résultats obtenus sur les contrôles, le BPA ne disparaît pas par volatilisation. Les résultats

obtenus au cours des essais sur les boues inactivées indiquent que l'évolution de la concentration résiduelle de BPA dans la phase liquide des boues, peut être fractionnée en 3 étapes principales. La première étape est caractérisée par une diminution rapide des concentrations résiduelles de BPA. Cette étape couvre les trente premières minutes de contact entre le BPA et la boue. La pente de la courbe d'évolution des concentrations de BPA est relativement élevée au cours de cette première étape. La seconde étape est caractérisée par une diminution graduelle et lente de la concentration résiduelle de BPA (de la trentième minute aux deux premières heures de contact). Ensuite, on observe une troisième étape au cours de laquelle l'évolution de la concentration de BPA est pseudo stationnaire (à partir de 2 h). Concernant les essais réalisés sur des boues activées, les résultats ont indiqué qu'il existe également trois étapes principales, dont la première est une diminution rapide, suivie d'une diminution graduelle et lente de la concentration résiduelle de BPA et enfin une diminution encore plus lente des concentrations résiduelles de BPA dans la phase liquide des boues. On en déduit que les deux premières heures de contact correspondent une adsorption physico-chimique du BPA sur la boue, tandis que la phase subséquente correspond à une biosorption du BPA. Il est également intéressant de remarquer que la cinétique d'adsorption est très prononcée au cours des trente premières minutes. En effet, environ 69% de la concentration initiale de BPA est adsorbée au cours des trente premières minutes. L'adsorption du BPA est un processus important, inhérent à la future biodégradation de ce polluant. L'équilibre du processus d'adsorption est atteint au bout de 2 h de temps de contact. Alors que Chen *et al.* (2008) ont rapporté un temps d'équilibre de 30 min lors de l'adsorption du BPA dans la boue du BRM, certains auteurs tels que Clara *et al.* (2002) rapportent que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 2h dans le BAC.

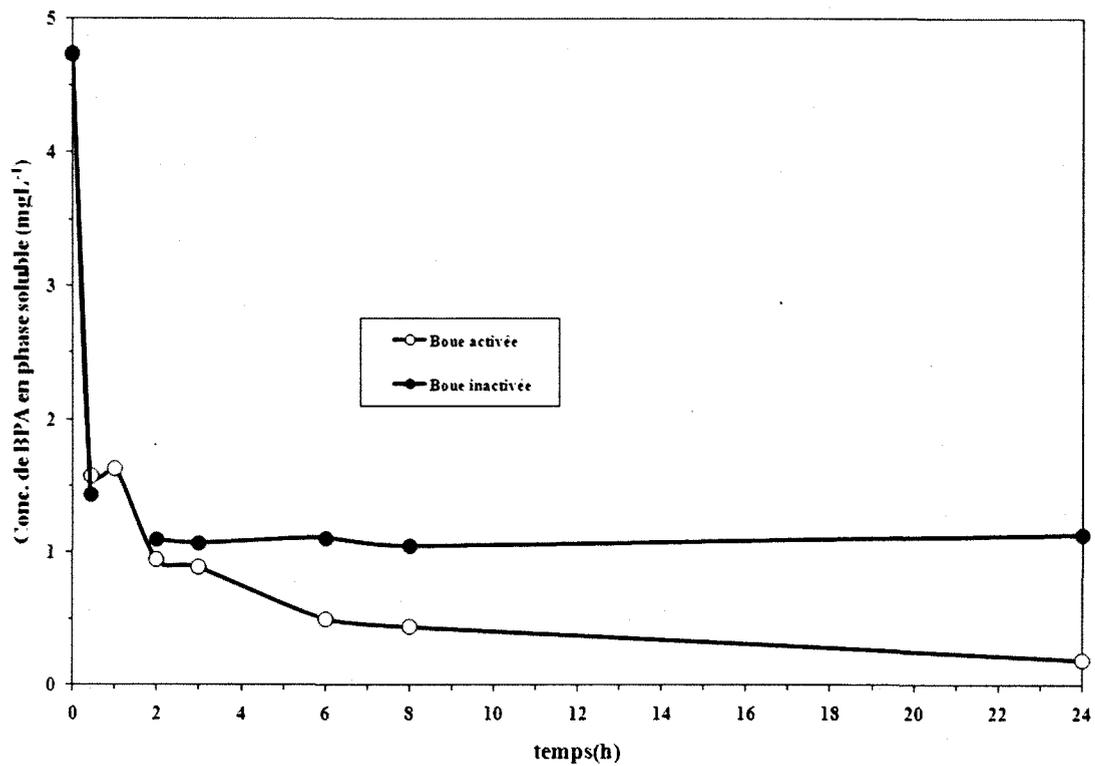


Figure 4.1 Évolution de la concentration de BPA dans la phase liquide de boue activée et inactivée après ajout de 5 mg.L⁻¹ de BPA

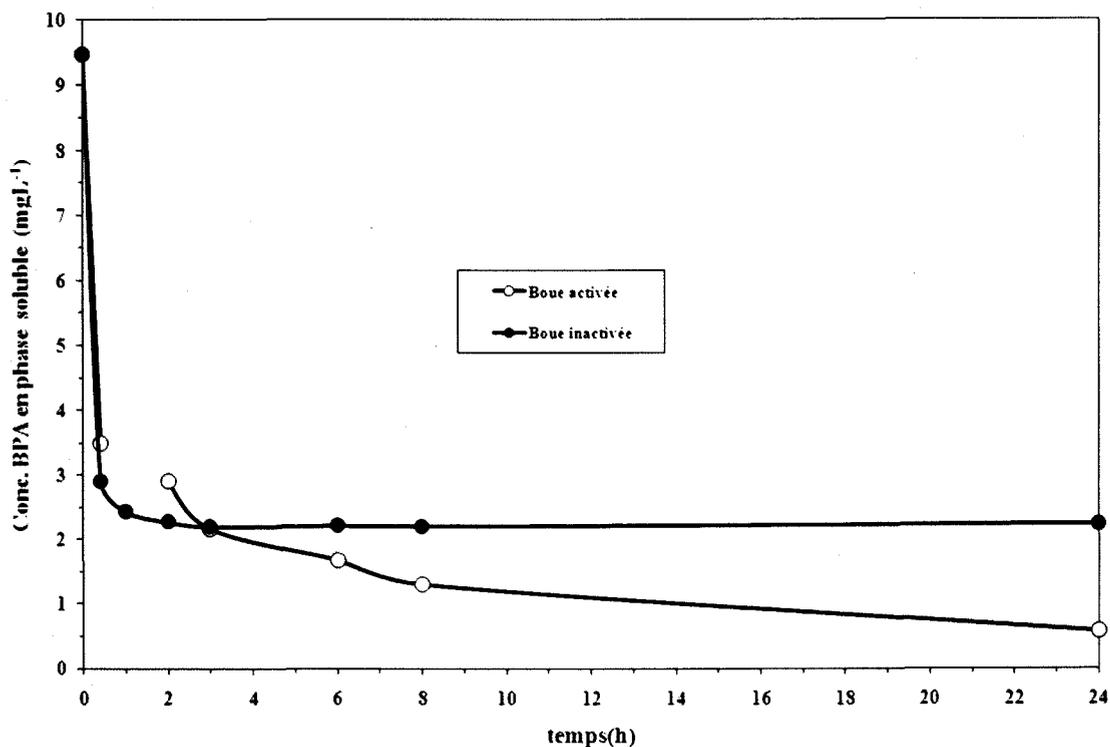


Figure 4.2 Évolution de la concentration de BPA dans la phase liquide de boue activée et inactivée après ajout de 10 mg.L^{-1} de BPA

Des essais supplémentaires ont été effectués pour vérifier si le BPA est adsorbé ou non à la surface de la membrane lors de la filtration. Pour ce faire, la boue a été retirée du BRM et le réacteur a été rempli d'eau distillée, et alimenté par de l'eau distillée contaminée par le BPA à $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$. De l'air est injecté sous et à l'intérieur des fibres de la membrane. La concentration résiduelle de BPA a été suivie dans le temps. D'après le Tableau 4.1, il est possible d'observer que 10% à 20% de la concentration initiale de BPA est éliminée lors de la filtration membranaire. L'élimination de BPA pourrait être attribuée à une adsorption sur la surface de la membrane et/ou une élimination par stripage dû à l'aération (Chen *et al.*, 2008).

Tableau 4.1 Concentrations résiduelles de BPA lors de la filtration membranaire en absence de boues dans le BRM

Temps (h)	[BPA] à l'entrée du BRM (mg.L ⁻¹)	[BPA] à la sortie du BRM (dans le filtrat) (mg.L ⁻¹)	Abattement (%)
0,0	0,835	-	-
2,0	0,806	0,705	12
3,0	0,771	0,681	12
5,0	0,868	0,709	18
<i>Moyenne résiduelle</i>	0,820 ± 0,041	0,698 ± 0,015	14,0 ± 3,5

4.1.2 Isothermes d'adsorption

Les données expérimentales des essais d'adsorption ont été reliées à des modèles mathématiques d'isothermes afin de caractériser le processus d'adsorption et de déterminer les paramètres inhérents tels que la capacité d'adsorption maximale (q_m) et l'enthalpie du processus d'adsorption. Les isothermes d'adsorption présentent l'évolution des concentrations résiduelles d'adsorbat (BPA) en solution. Différentes concentrations d'équilibre du BPA ont été atteintes pour différentes concentrations initiales de BPA (0,5-18,2 mg.L⁻¹) dans une même masse de boue (15 g.L⁻¹). Le pH a été mesuré au début et à la fin de chaque essai. Le pH était de $7,0 \pm 0,5$ et la température a été maintenue autour de $22 \pm 0,5$ °C.

Le Tableau 4.2 présente les résultats des capacités d'adsorption pour différentes concentrations initiales de BPA, après un temps de contact de 2 h. La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de BPA. Cependant, la saturation n'a pas été atteinte dans la gamme de concentrations testée.

Tableau 4.2 Évolution de la capacité d'adsorption du BPA dans la boue du BRM en fonction de la concentration initiale de BPA en phase liquide

[BPA] _i en phase liquide (C ₀ , mg.L ⁻¹)	[BPA] à l'équilibre en phase liquide (C _e , mg.L ⁻¹)	Fraction adsorbée (%)
0,45	0,07	84,4
0,91	0,13	85,7
1,82	0,39	78,6
4,74	1,09	77,0
9,47	2,27	76,0
13,67	3,45	74,8
18,22	5,37	70,5

Le coefficient de distribution de phase Log (K_D) varie entre 2,00 et 2,75 L.kg⁻¹ MES. Clara *et al.* (2004b) ont obtenu des résultats similaires (1,89 L.kg⁻¹ MES < log (K_D) < 2,41 L.kg⁻¹ MES). Chen *et al.* (2008) ont rapporté des valeurs de log (K_D) du même ordre de grandeur, comprises entre 2,00 et 2,75 L.kg⁻¹ MES, pour l'adsorption du BPA sur des boues d'un BRM alimenté par des eaux usées municipales. Les travaux de Zhao *et al.* (2008) rapportent un log K_D moyen de 2,56 L.kg⁻¹ MES pour l'adsorption du BPA sur des boues d'un BAC, alimenté par un effluent dont la concentration en BPA est comprise entre 20 et 100 µg.L⁻¹, et le pH = 7.

Théoriquement, les substances ayant des valeurs de log (K_D) supérieures à 2, sont des composés dont l'adsorption est considérée non négligeable (Delgado, 2009). Au vu du Log (K_D) obtenu dans notre étude, il est déduit que l'adsorption du BPA sur la boue du BRM pourrait être considérée non négligeable, sans pour autant être le mécanisme principal d'élimination du BPA. L'adsorption pourrait influencer les performances d'un processus tel que la biodégradation (Bekbolet *et al.*, 1999). Deux modèles mathématiques ont été utilisés pour relier les données expérimentales de l'adsorption à température constante (isothermes). Il s'agit des modèles de Freundlich et Langmuir. L'isotherme de Freundlich est décrite par l'équation 22.

Équation 22.
$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e$$

Dans cette équation, q_e (mg.g⁻¹) est la quantité de BPA adsorbée sur la boue à l'équilibre, C_e (mg.L⁻¹) est la concentration résiduelle de BPA en phase liquide à l'équilibre, K_F (mg^{1-1/n}.g⁻¹.L^{1/n}) est la constante de Freundlich et n l'exposant de Freundlich. K_F est lié à la capacité d'adsorption, tandis que n décrit l'intensité d'adsorption.

Les valeurs de n et K_F sont obtenues à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la représentation graphique de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, respectivement (Figure 4.3).

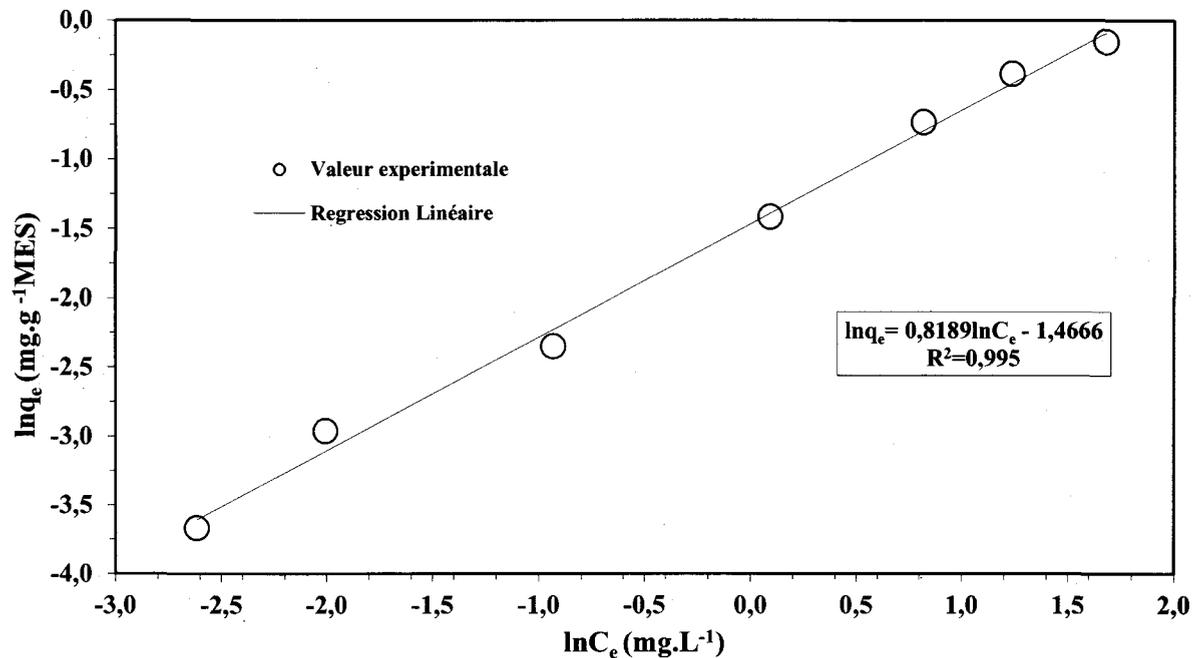


Figure 4.3 Détermination graphique des constantes de l'équation de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été largement adopté pour caractériser l'adsorption des polluants organiques (Jianlong *et al.*, 2000; Clara *et al.*, 2004b). L'équation de Freundlich est valide pour l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, comme c'est le cas des floccs de boues activées qui comportent aussi différents sites d'adsorption (Huang et Sedlak, 2001).

L'exposant de Freundlich $n > 1$ indique que l'adsorbat est faiblement lié à l'adsorbant. Ce qui se caractérise par une faible variation de l'énergie libre d'adsorption. L'exposant $n < 1$ indique que la majorité d'adsorbats fixés sur l'adsorbant améliore les énergies libres pour les adsorptions à venir. L'exposant de Freundlich déterminé dans cette étude est $n = 1,22$. Cette valeur de n signifie que le BPA se lie faiblement à la boue du BRM, avec une variation d'énergie libre d'adsorption très faible. Des tests complémentaires (tests thermodynamiques) ont été effectués pour évaluer les variations d'énergies libres au cours de l'adsorption du BPA. Les résultats des tests thermodynamiques sont présentés plus loin. $\log(K_F)$ obtenu dans cette étude est de -0,637.

Cette valeur est proche de celle rapportée par Clara *et al.* (2004b) ($\log K_F = -0,614$), pour l'adsorption du BPA sur des boues de station d'épuration municipale de type boue activée ($F/M = 0,01 \text{ kg DBO.kg}^{-1} \text{ MES.jr}^{-1}$). Les concentrations de boues étaient de 1, 3, 5 et 7 g MES.L⁻¹. Ces auteurs ont effectué leurs expériences en mode batch, avec des concentrations initiales de BPA comprises entre 0,1 et 10 mg.L⁻¹, et un pH=7.

L'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation 23.

Équation 23.
$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + bC_e}$$

Dans cette équation, q_e (mg.g⁻¹) est la quantité de BPA adsorbée sur la boue à l'équilibre, C_e (mg.L⁻¹) est la concentration résiduelle de BPA à l'équilibre dans la phase liquide de la boue, K_L (L.g⁻¹) et b (L.mg⁻¹) représentent des constantes de Langmuir. La constante b est liée à l'enthalpie du processus d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est valable pour une adsorption monocouche sur une surface comportant un nombre limité de sites d'adsorption, identiques. L'isotherme de Langmuir est caractérisée par une répartition homogène de l'énergie d'adsorption. C'est une fonction homographique, et l'inverse d'une fonction homographique est une droite. La réorganisation de l'équation 23, conduit donc à une forme linéarisée de l'équation de Langmuir (équation 24):

Équation 24.
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{b}{K_L} C_e + \frac{1}{K_L}$$

Les valeurs de K_L et b sont obtenues à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la représentation graphique de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$, respectivement (Figure 4.4).

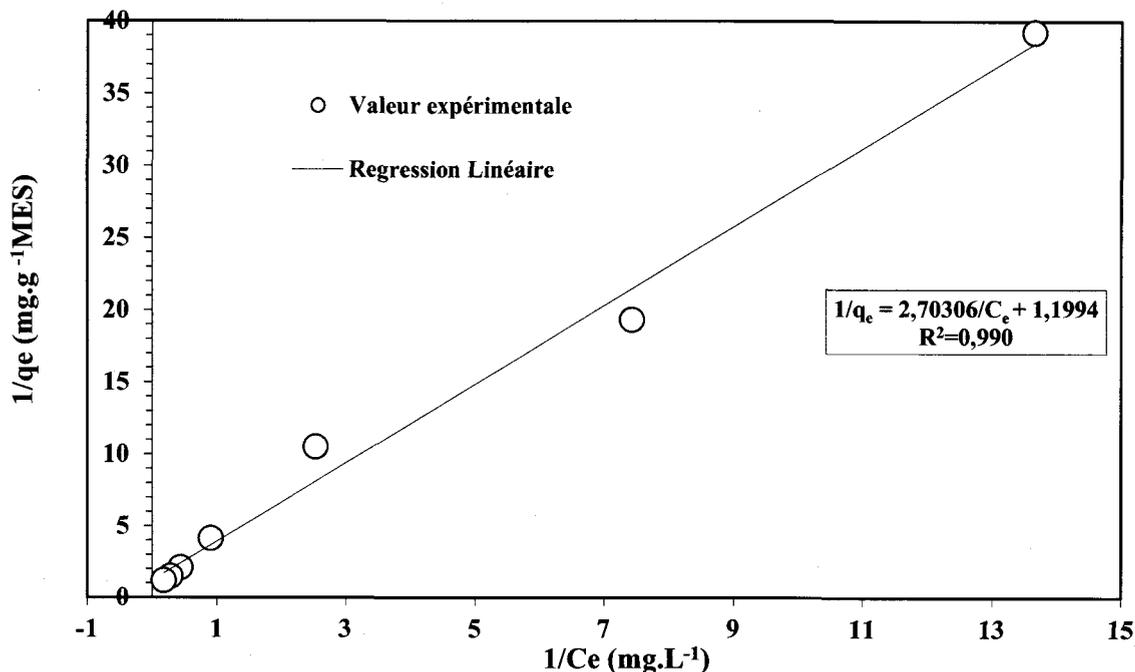


Figure 4.4 Détermination graphique des constantes de l'équation de Langmuir

Les valeurs de K_L et b déterminées dans cette étude sont: $K_L = 0,370 \text{ L.g}^{-1}$ et $b = 0,444 \text{ mg.L}^{-1}$. La concentration maximale de BPA (q_m) capable d'être adsorbée sur les boues du BRM est déterminée en calculant le rapport K_L/b . La valeur de q_m est de $0,833 \text{ mg.g}^{-1}$. A partir de l'isotherme de Langmuir, il peut être possible de définir une constante adimensionnelle (R_L), qui tient compte du facteur de séparation des paramètres d'équilibre. Cette constante adimensionnelle permet de prédire si l'adsorption est favorable ou non (Gao *et al.*, 2009; Shokoohi *et al.*, 2009). R_L est définie par l'équation 25.

Équation 25.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Lorsque $R_L > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, alors qu'il est favorable lorsque R_L se situe entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$). Pour une valeur de R_L très proche de 0,0, l'adsorption est considérée comme irréversible. L'adsorption est linéaire lorsque R_L est égale à 1,0 (Langmuir, 1918; Gao *et al.*, 2009; Shokoohi *et al.*, 2009). La valeur de $R_L = 0,11$ enregistrée indique que l'adsorption du BPA est favorable dans les conditions expérimentales fixées. Les coefficients des équations de Langmuir et de Freundlich sont résumés au Tableau 4.3. Des coefficients de corrélation très élevés ($R^2 = 0,995$ pour le modèle de Freundlich et $R^2 = 0,990$ pour le modèle de Langmuir) ont été enregistrés. Les valeurs de p dans les deux cas sont inférieures à 0,0001.

On en déduit que les deux modèles décrivent bien l'adsorption du BPA dans les conditions expérimentales fixées (Figure 4.5).

Tableau 4.3 Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich

Isothermes	Équations	Paramètres	Valeurs	R ²
Langmuir	$q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + bC_e}$	q_m (mg.g ⁻¹)	0,833	0,990
		b (L mg ⁻¹)	0,444	
		K_L (L.g ⁻¹)	0,370	
		R_L	0,110	
Freundlich	$q_e = k_f C_e^{1/n}$	k_f (mg ^{1-1/n} .g ⁻¹ .L ^{1/n})	0,231	0,995
		$\log k_f$	-0,637	
		n	1,22	
		n^{-1}	0,819	

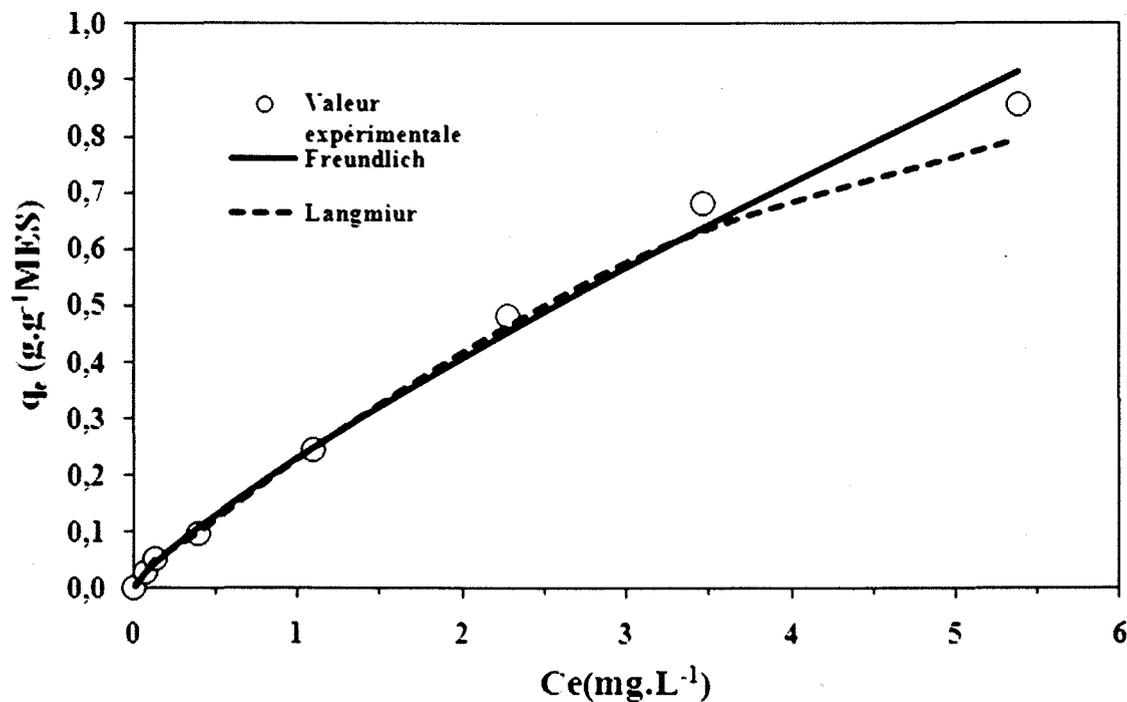


Figure 4.5 Isothermes d'adsorption du BPA sur la boue inactivée en provenance du BRM

Aucune différence significative n'a été observée entre l'adsorption du BPA sur les boues du BRM et les résultats que rapporte la littérature concernant l'adsorption du BPA sur les boues de

BAC (Clara *et al.*, 2004b; Zhao *et al.*, 2008). Les petites tailles des floes (10-100 μm de diamètre) (Zhang *et al.*, 1997) et la composition bien spécifique des boues du BRM (liée à l'âge des boues, à l'aération, etc.), ne semble pas avoir des effets significatifs sur les paramètres d'adsorption telle que la surface spécifique d'adsorption. L'adsorption du BPA sur les boues de BRM serait donc assez semblable à celle observée dans les boues de BAC et ce, malgré les caractéristiques différentes des deux types de boues. Des résultats similaires ont été rapportés par Chen *et al.* (2008), lors d'une étude comparative de l'adsorption du BPA sur des boues de BRM et des boues issues d'un BAC.

4.1.3 Étude de la cinétique d'adsorption

La cinétique du processus d'adsorption du BPA sur les boues du BRM est étudiée dans cette section. Les données expérimentales relatives à la variation de concentrations de BPA adsorbées au cours du temps ont été modélisées. Les modèles de pseudo-ordre 1, de pseudo-ordre 2 et d'Elovich ont été testés. Les paramètres cinétiques de ces modèles ont été déterminés en utilisant le logiciel Excel.

Le modèle cinétique d'adsorption de pseudo-ordre 1 est décrit par l'équation 26 (Lagergren, 1898; Bhattacharya et Venkobachar, 1984):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Équation 26.

Dans l'équation ci-dessus, k_1 représente la constante cinétique de pseudo-ordre 1 (min^{-1}), q_e (mg.g^{-1}) est la quantité de BPA adsorbée à l'équilibre, et q_t (mg.g^{-1}) est la quantité de BPA adsorbée à un instant t quelconque. Le modèle cinétique de pseudo-ordre 1 est basé sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites d'adsorption disponible. En intégrant l'équation 26 à partir des limites telles que $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, on obtient l'équation 27 décrite comme suit (Ho et McKay, 1999):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Équation 27.

Les valeurs de k_1 et q_e sont obtenues à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la représentation graphique de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t , respectivement.

Le modèle cinétique d'adsorption de pseudo-ordre 2 est décrit par l'équation 28 (Ho et McKay, 1999):

Équation 28.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Dans l'équation ci dessus, k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{g}^{-1}$) est la constante cinétique de pseudo-ordre 2, q_e (mg.g^{-1}) est la quantité de BPA adsorbée à l'équilibre, et q_t (mg.g^{-1}) est la quantité de BPA adsorbée à un instant t quelconque. Après une intégration et un réarrangement à partir des limites telles que: $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, on obtient l'équation 29 décrite comme suit:

Équation 29.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Les valeurs de k_2 et q_e sont obtenues à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la représentation graphique de t/q_t en fonction de t , respectivement.

Le troisième modèle testé dans cette étude est le modèle d'Elovich (Low, 1960). Ce modèle est décrit par l'équation suivante (équation 30):

Équation 30.

$$\frac{dq_t}{dt} = a e^{-\alpha q_t}$$

Dans l'équation ci-dessus, q_t est la quantité de BPA adsorbée sur les boues à un instant t quelconque; a et α sont des constantes; la constante a est liée à la vitesse initiale d'adsorption. Après une intégration et un réarrangement à partir des limites telles que $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, on obtient l'équation 31 suivante:

Équation 31.

$$q_t = \frac{1}{\alpha} \ln(1 + \alpha a t)$$

Si une quantité (q_0) est adsorbée instantanément lorsque le BPA est mis en contact avec la boue, alors l'équation 31 donne après intégration l'équation 32:

Équation 32.

$$q_t = \frac{1}{\alpha} \ln(\alpha a t + e^{\alpha q_0})$$

Les paramètres des différents modèles cinétiques sont résumés dans le Tableau 4.4 et la Figure 4.6 présente les représentations graphiques des différents modèles cinétiques testés. Le choix du modèle décrivant le mieux la cinétique d'adsorption du BPA s'est fait selon l'analyse des valeurs des coefficients de corrélation (R^2) et des valeurs p . Les coefficients de corrélation R^2 sont très élevés pour les modèles cinétiques de pseudo-ordre 2 ($R^2 = 0,983$) et d'Elovich ($R^2 = 0,989$). L'estimation de la quantité de BPA adsorbée à l'équilibre ($q_{\text{éthéo}} = 0,1320 \text{ mg.g}^{-1}$) selon le modèle cinétique de pseudo-ordre 2, n'est pas équivalent à sa valeur expérimentale ($q_e =$

0,1002 mg.g⁻¹). Par contre, l'estimation de q_e selon le modèle cinétique d'Elovich ($q_{e \text{ Elovich}} = 0,1024 \text{ mg.g}^{-1}$) est très proche de la valeur expérimentale de q_e ($q_e = 0,1002 \text{ mg.g}^{-1}$). Une très faible quantité de BPA est adsorbée instantanément lorsque le BPA est mis en contact avec la boue ($q_0 = 0,0013 \text{ mg.g}^{-1}$). La quantité q_0 représente 1,2% de la quantité totale de BPA adsorbée à l'équilibre. La valeur de la constante cinétique k_2 est de $0,194 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Tableau 4.4 Paramètres cinétiques d'adsorption

Ordre	Équations	Paramètres	Valeurs	R ²
Pseudo-ordre 1	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,109	0,926
		$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,032	
Pseudo-ordre 2	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,132	0,983
		$k_2 \text{ (g mg}^{-1}.\text{min}^{-1}\text{)}$	0,194	
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = a e^{-aq_t}$	$\alpha \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$	24,98	0,989
		$a \text{ (mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}\text{)}$	0,004	
		$q_0 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	0,0013	

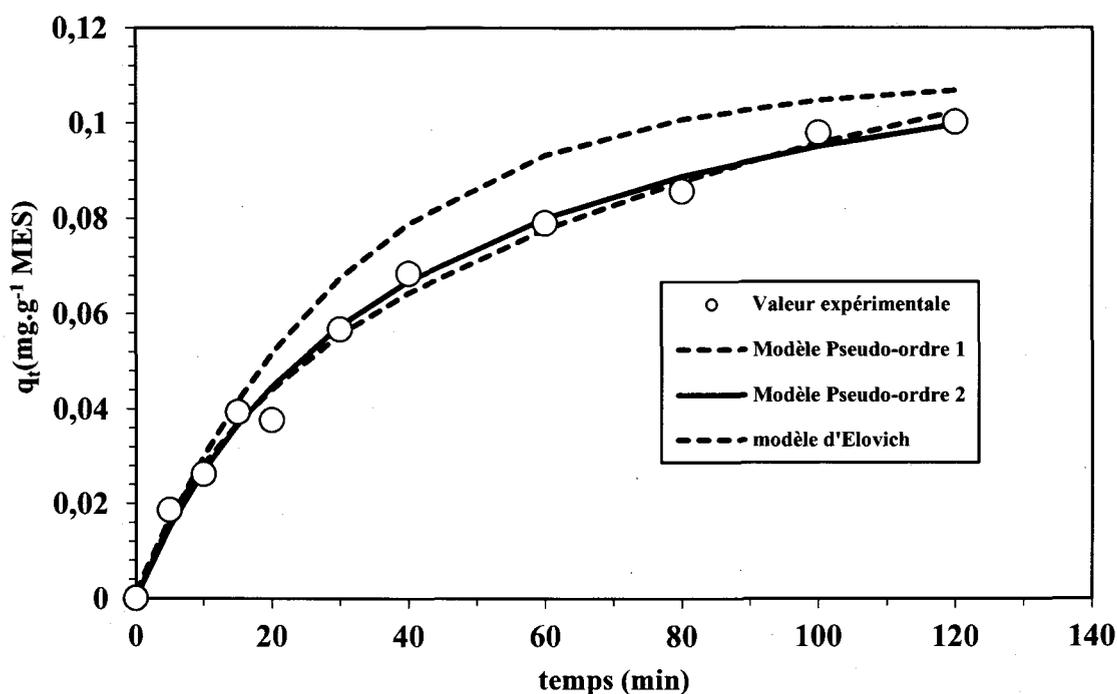


Figure 4.6 Comparaison de différents modèles cinétiques (pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2 et Elovich) pour l'élimination du BPA

4.1.4 Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption

Afin de savoir si l'adsorption de BPA est un processus spontané ou non, les paramètres thermodynamiques tels que les variations d'énergie libre de Gibbs ($\Delta_{ad}G_0$), d'enthalpie d'adsorption ($\Delta_{ad}H_0$) et d'entropie d'adsorption ($\Delta_{ad}S_0$) ont été déterminés.

La variation d'énergie libre ($\Delta_{ad}G_0$) est calculée à partir de l'équation 33:

Équation 33.
$$\Delta_{ad}G^0 = -RT \ln K_D$$

Dans l'équation ci-dessus, R est la constante des gaz ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T est la température ($^{\circ}\text{K}$), et K_D (L/g) est le coefficient spécifique d'adsorption (coefficient de distribution de phase).

La relation entre $\Delta_{ad}G_0$, $\Delta_{ad}H_0$ et $\Delta_{ad}S_0$ est décrite par l'équation 34:

Équation 34.
$$\Delta_{ad}G^0 = \Delta_{ad}H^0 - T\Delta_{ad}S^0$$

L'équation (34) pourrait être réécrite comme suit (équation 35):

Équation 35.

$$\ln K_D = \frac{\Delta_{ad}S^0}{R} - \frac{\Delta_{ad}H^0}{RT}$$

$\Delta_{ad}H_0$, $\Delta_{ad}S_0$ sont déterminées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la représentation graphique de $\ln(K_D)$ en fonction de $1/T$, respectivement.

Les essais d'adsorption ont été réalisés à différentes températures allant de 293°K à 313°K. Pour chaque température, à concentration de BPA fixée, le coefficient K_D est déterminé et la variation d'énergie libre est déduite. Les valeurs des différents paramètres thermodynamiques sont résumées au Tableau 4.5. La variation d'énergie libre est négative pour chaque température, indiquant que l'adsorption est un processus spontané (Atkins et De Paula, 2010). Ce résultat est en accord avec la valeur de q_0 déterminée à partir du modèle cinétique d'Elovich. La variation d'énergie libre diminue lorsque la température diminue, ce qui indique que l'adsorption du BPA est favorable à basses températures. La variation d'enthalpie est négative ($\Delta_{ad}H_0 = -82.121 \text{ kJ.mol}^{-1}$), indiquant que l'adsorption du BPA est exothermique. La variation d'enthalpie est relativement faible ($\Delta_{ad}H_0 < 200 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ce résultat indique que l'adsorption est principalement due à de faibles interactions entre le BPA et la boue. Ces interactions sont de type Van Der Waals ou électrostatiques. L'adsorption du BPA sur les boues du BRM est donc un processus de type physique. Ce qui favorise la biodisponibilité du BPA.

Tableau 4.5 Paramètres thermodynamiques d'adsorption du BPA sur les boues de BRM à différentes températures

Temperature (°K)	K_D	$\Delta_{ad}G^0$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_{ad}H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_{ad}S^0$ (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
293	19,19	-7,197	-82,121	-0,257
303	3,315	-3,019		
313	2,260	-2,120		

4.2 Modélisation du processus de biodégradation du BPA dans le BRM

4.2.1 Cinétique de biodegradation du BPA

La biodégradabilité du BPA a déjà été rapportée dans la littérature (Lobos *et al.*, 1992; Spivack *et al.*, 1994; Staples *et al.*, 1998). La cinétique du processus de biodégradation a été étudiée en fixant la concentration initiale de BPA à 1 mg.L⁻¹. La concentration résiduelle totale de BPA dans la liqueur de boue a été suivie dans le temps. Cette concentration résiduelle inclue le BPA résiduel adsorbé dans la boue et le BPA résiduel en phase liquide. Des modèles cinétiques d'ordre 1 et d'ordre 2 ont été testés.

Le modèle cinétique d'ordre 1 est décrit par l'équation 36:

Équation 36.
$$\frac{dC_t}{dt} = -k_1 C_t$$

Dans l'équation ci-dessus, k_1 (h⁻¹) représente la constante cinétique d'ordre 1, C_t (mg.L⁻¹) est la concentration résiduelle totale de BPA dans la liqueur de boue à un instant t quelconque.

Après une intégration et un réarrangement à partir des limites telles que $C_t = C_0$ à $t = 0$ et $C_t = C_t$ à $t = t$, on obtient l'équation 37 suivante:

Équation 37.
$$\ln C_t - \ln C_0 = -k_1 t$$

La valeur de k_1 est obtenue à partir de la pente de la représentation graphique de $\ln(C_t) - \ln(C_0)$ en fonction de t (Figure 4.7).

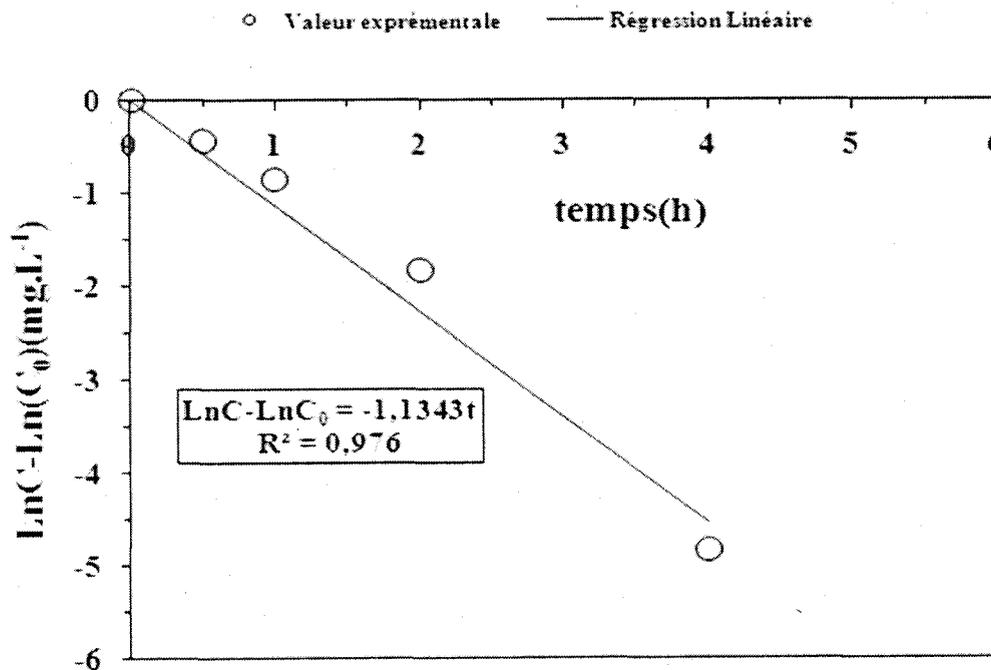


Figure 4.7 Détermination graphique des paramètres cinétiques selon le modèle d'ordre 1

Le modèle cinétique d'ordre 2 est décrit par l'équation 38:

Équation 38.
$$\frac{dC_t}{dt} = -k_2 C_t^2$$

Dans l'équation ci-dessus, k_2 ($L \cdot mg \cdot h^{-1}$) représente la constante cinétique d'ordre 2, C_t ($mg \cdot L^{-1}$) est la concentration résiduelle de BPA dans la liqueur de boue à un instant t quelconque.

Après une intégration et un réarrangement à partir des limites telles que $C_t = C_0$ à $t = 0$ et $C_t = C_t$ à $t = t$, on obtient l'équation 39:

Équation 39.
$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$$

La valeur de k_2 est obtenue à partir de la pente de la représentation graphique de $1/C_t - 1/C_0$ en fonction de t (Figure 4.8).

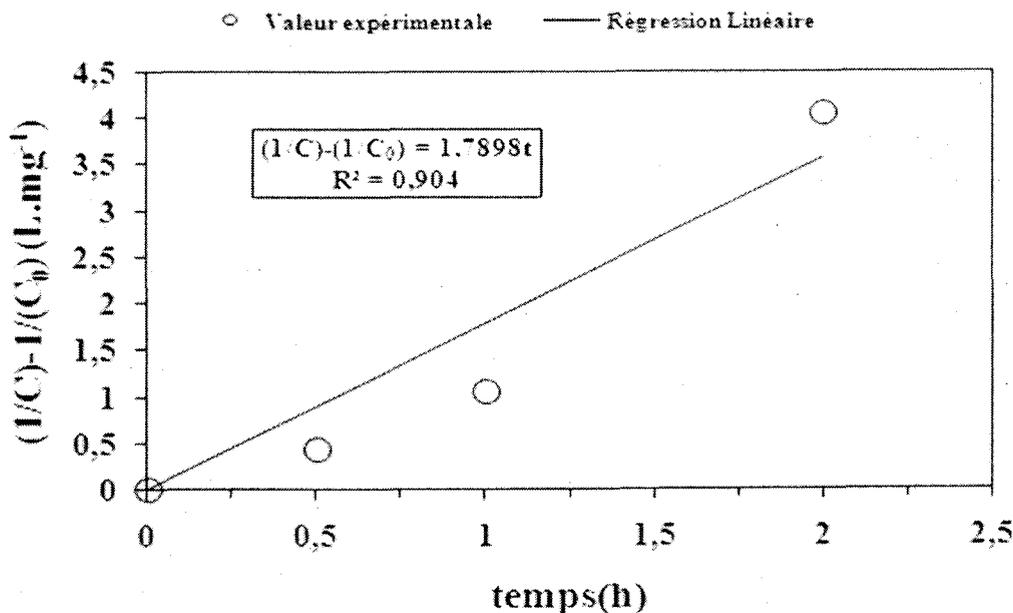


Figure 4.8 Détermination graphique des paramètres cinétiques selon le modèle d'ordre 2

Les paramètres des modèles cinétiques sont résumés au Tableau 4.6 et la Figure 4.9 présente les représentations graphiques des modèles cinétiques testés. Le choix du modèle décrivant le mieux la cinétique de biodégradation du BPA s'est fait selon l'analyse des valeurs des coefficients de corrélation (R^2) et des valeurs p. Le coefficient de corrélation obtenu pour le modèle cinétique d'ordre 1 est $R^2 = 0,976$, tandis que pour le modèle d'ordre 2, le coefficient $R^2 = 0,904$. Selon les valeurs des coefficients de corrélation, la cinétique de biodégradation du BPA est décrite à 97,6% par le modèle cinétique d'ordre 1, et à 90,4% par le modèle cinétique d'ordre 2. Les valeurs p associées ($p < 0,0001$) indiquent par ailleurs une bonne signification statistique de ces résultats. La cinétique de biodégradation du BPA est mieux décrite par le modèle cinétique d'ordre 1, avec une constante cinétique $k_1 = 1,134 \text{ h}^{-1}$. La valeur de k_1 est largement supérieure aux valeurs rapportées par certains auteurs tels que Urase et Kikuta (2005) pour la biodégradation du BPA (concentration initiale de BPA = $100 \mu\text{g.L}^{-1}$) dans des boues non acclimatées de BAC, à $2,5 \text{ g MES.L}^{-1}$. En effet, ces auteurs ont rapporté que la cinétique de biodégradation du BPA dans des boues activées (non acclimatées) est d'ordre 1, avec une constante cinétique variant entre $0,028$ et $0,225 \text{ h}^{-1}$. Une étude récente de Zhao *et al.* (2008), effectuée sur des boues acclimatées de BAC, rapporte que la cinétique de biodégradation du BPA est également d'ordre 1. Ces auteurs indiquent que la constante cinétique de biodégradation k_1 est égale à $0,804 \text{ h}^{-1}$ pour une concentration initiale de

20 µg BPA.L⁻¹, une concentration de boue de 2 g MES.L⁻¹ et un TRS de 25 jours. En comparaison avec les travaux de Urase et Kikuta (2005), on déduit que l'acclimatation de la boue a une influence sur la cinétique de biodégradation du BPA. La constante cinétique déterminée dans notre étude est supérieure à celle déterminée par Zhao *et al.* (2008) en présence de boues acclimatées. Il en ressort donc que la biodégradation du BPA est plus importante dans les boues de BRM. Malgré une concentration initiale de BPA relativement élevée dans notre étude (50 fois plus élevée que celle utilisée dans les travaux de Zhao *et al.* (2008)), la constante cinétique de biodégradation est plus élevée. Cela pourrait être à priori lié aux fortes concentrations de biomasse dans le BRM.

Tableau 4.6 Paramètres cinétiques de biodégradation

Ordre	Équations	Paramètres	Valeurs	R ²
Modèle d'ordre 1	$\frac{dC_t}{dt} = -k_1 C_t$	C ₀ (mg.L ⁻¹)	1,3	0,976
		k ₁ (h ⁻¹)	1,134	
Modèle d'ordre 2	$\frac{dC_t}{dt} = -k_2 C_t^2$	C ₀ (mg.L ⁻¹)	1,3	0,904
		k ₂ (L mg ⁻¹ .h ⁻¹)	1,790	

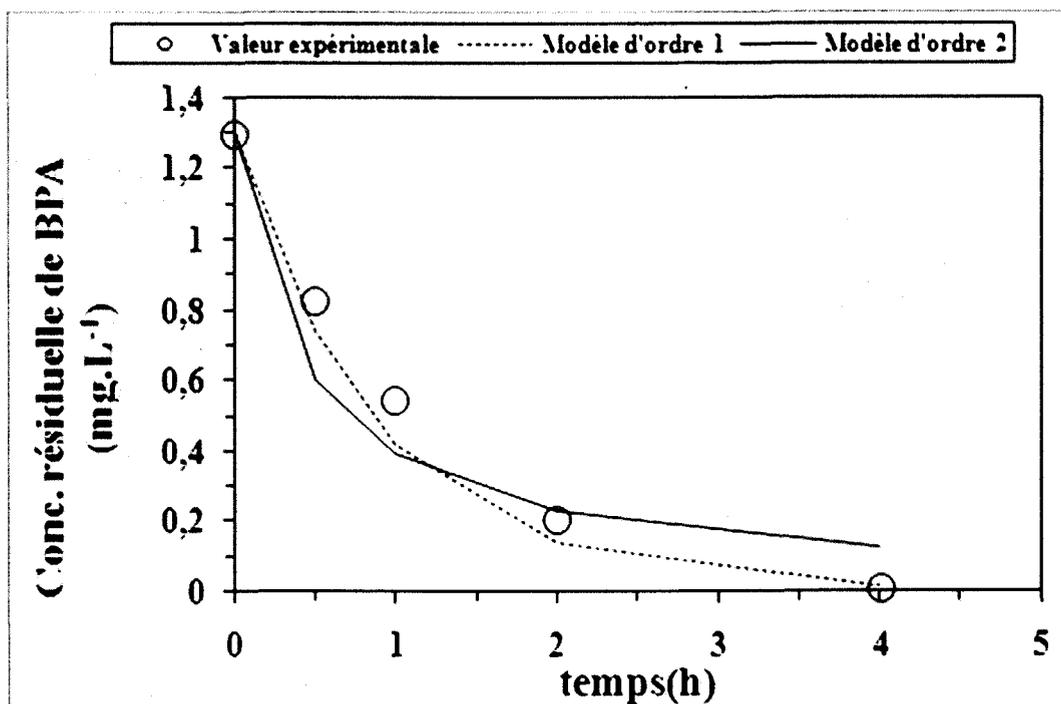


Figure 4.9 Comparaison de différents modèles cinétiques (ordre 1 et ordre 2) de biodégradation du BPA

4.2.2 Effet de la concentration initiale de BPA sur la biodégradation du BPA

Les performances de biodégradation ont été évaluées pour différentes concentrations initiales de BPA (1 et 5 mg.L⁻¹). La concentration initiale de DCO était fixée à 400 mgO₂.L⁻¹. La Figure 4.10 présente l'évolution des concentrations résiduelles de BPA dans la liqueur mixte issue du BRM (à 10 g MES.L⁻¹). Au bout de 2 h de temps de contact, un taux de dégradation d'environ 30% est observé pour une concentration initiale de BPA de 5 mg.L⁻¹, alors que le taux de dégradation observé pour une concentration initiale de BPA de 1 mg.L⁻¹ est nettement supérieur et atteint environ 90 %. À 5 mg.L⁻¹, la biodégradation du BPA est presque totale après un temps de contact d'environ 12 h. En comparaison, 4 h sont nécessaires pour la biodégradation totale de 1 mg.L⁻¹ de BPA. Dans les deux cas de concentration (1 et 5 mg.L⁻¹), la cinétique de biodégradation est bien décrite par le modèle cinétique d'ordre 1, toutefois la constante cinétique pour 5 mg.L⁻¹ de BPA est plus faible ($k_1 = 0,4436 \text{ h}^{-1}$), comparé à la valeur obtenue à 1 mg.L⁻¹ de BPA ($k_1 = 1,134 \text{ h}^{-1}$). Ces résultats sont en accord avec la littérature concernant les propriétés inhibitrices du BPA.

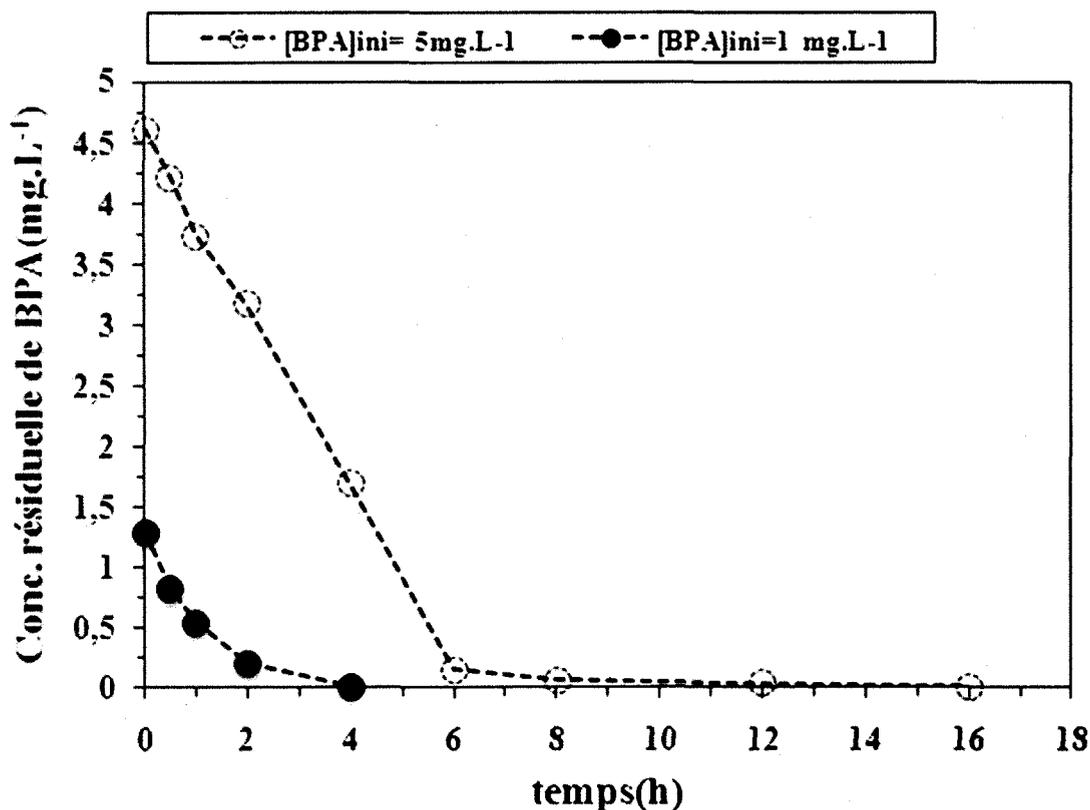


Figure 4.10 Évolution de la concentration résiduelle de BPA dans la liqueur de boue (à 10 g.MES L⁻¹) en présence de concentrations initiales de BPA de 1 mg.L⁻¹ et 5 mg.L⁻¹, DCO initiale: 400 mg L⁻¹.

4.2.3 Effet de la concentration initiale de substrat biogénique sur la biodégradation du BPA

Afin d'évaluer l'effet du substrat biogénique (glucose) sur le taux de biodégradation du BPA, des essais ont été réalisés en mode batch, en imposant différentes concentrations initiales de DCO sur une masse donnée de biomasse. La DCO était en majorité attribuable à la présence de glucose. La Figure 4.11 présente les évolutions des concentrations résiduelles de BPA dans la liqueur mixte de boue en présence de 1 mg.L⁻¹ de BPA et de différentes concentrations initiales de DCO (400 mgO₂.L⁻¹ et 2 000 mgO₂.L⁻¹). On observe sur la Figure 4.11 que les performances de dégradation du BPA sont très similaires dans les deux cas, avec toutefois un léger décalage. L'élimination du BPA est quasi totale au bout de 4 h lorsque la DCO initiale est de 400 mgO₂.L⁻¹. En présence d'une DCO initiale de 2 000 mgO₂.L⁻¹, une période de 6 h est requise pour observer une dégradation quasi totale du BPA. Un taux de dégradation supérieur à 98% est atteint au bout de 4 h. On en déduit que pour les concentrations de DCO étudiées (400 et 2 000 mgO₂.L⁻¹, soit 0,04 et 0,20 gO₂.g⁻¹ MVES), la DCO initiale n'a pas d'influence significative sur les performances et la cinétique de dégradation du BPA dans les boues du BRM. Il faut dire

que la DCO (présente sous forme de glucose) est rapidement biodégradée et la biomasse n'a plus d'autre choix que de dégrader les polluants plus difficilement biodégradables, tels que le BPA.

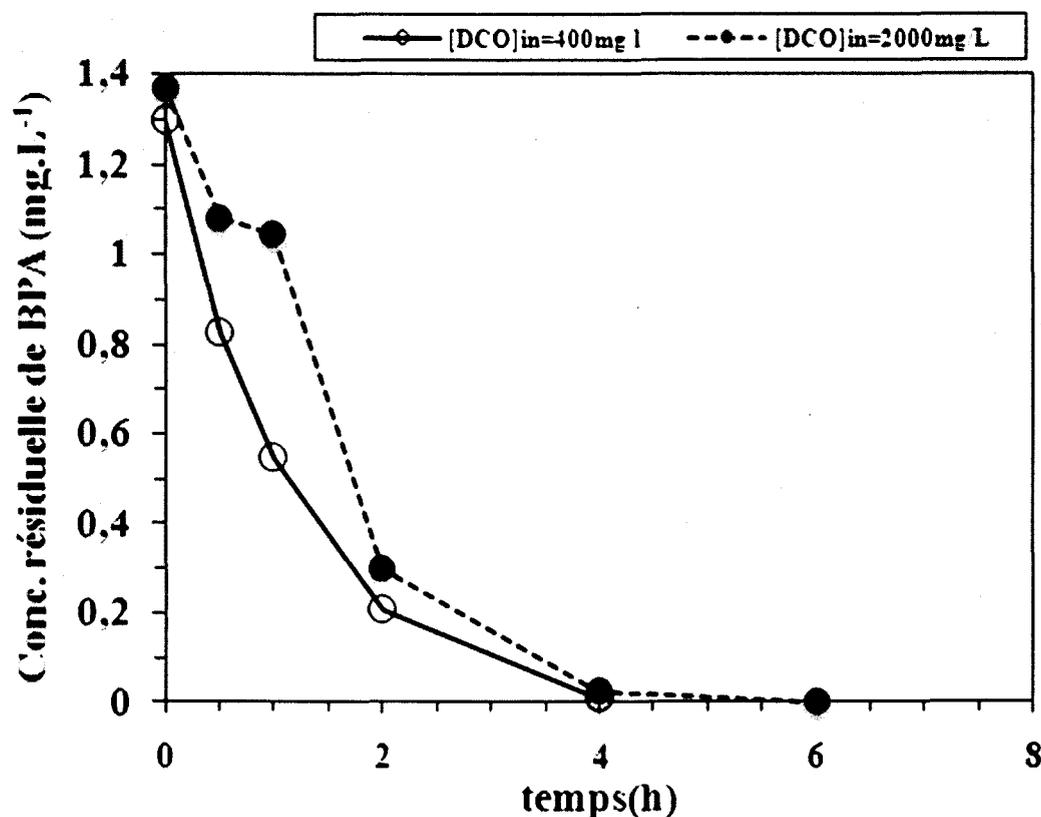


Figure 4.11 Évolution de la concentration de BPA dans la liqueur de boues issue du BRM, après ajout 1 mg BPA L⁻¹ et différentes DCO (400 et 2 000 mg.L⁻¹)

4.2.4 Cinétique de croissance de la biomasse en présence du BPA

Des essais ont été effectués pour mettre en évidence l'effet de la concentration de BPA sur la croissance de la biomasse issue du BRM. Des essais de cinétique de croissance bactérienne ont été effectués en mode batch. Le taux de croissance de la biomasse est décrit par l'équation 40:

Équation 40.

Dans cette équation, μ (h⁻¹) représente le taux de croissance de la biomasse, k_d (h⁻¹) est le taux de respiration endogène et X (g.L⁻¹) est la concentration de biomasse. Le taux de respiration endogène de la biomasse du BRM a été déterminé en absence de substrat exogène et résulte de la consommation des résidus cellulaires autochtones pour la formation de biomasse (concept

de mort génération), de la consommation d'énergie de maintenance et de la respiration des protozoaires (Delgado, 2009). Le taux de respiration endogène de la biomasse a été déterminé grâce au suivi des concentrations initiales et finales de la biomasse (MVES) au cours des tests. Le taux de respiration endogène a été calculé à partir l'équation 41 ci-dessous:

Équation 41.
$$k_d = -\frac{\ln\left(\frac{X_2}{X_1}\right)}{t_2 - t_1}$$

Dans l'équation ci-dessus, k_d (h^{-1}) représente le taux de respiration endogène, X_1 ($g.L^{-1}$) et X_2 ($g.L^{-1}$) sont respectivement, les concentrations initiales et finales. Le taux de respiration endogène k_d était de $0,124 \text{ jr}^{-1}$. Ce taux est relativement faible compte tenu du temps de rétention des boues relativement élevé (140 jours).

La cinétique de croissance de la biomasse a été étudiée pour différentes concentrations initiales de BPA (0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30; 35 mg.L^{-1}) et le taux de croissance de la biomasse (μ) pour chaque concentration initiale a été déterminé. Le taux de croissance μ est mesuré pendant la phase de croissance exponentielle de la biomasse, selon l'équation 42 ci-dessous:

Équation 42
$$\frac{dX}{dt} = \mu X$$

Le modèle mathématique d'Haldane a été utilisé pour déterminer le taux de croissance bactérienne. Le modèle d'Haldane est un modèle cinétique qui prend en compte l'effet inhibiteur du polluant sur le métabolisme bactérien. Selon le modèle d'Haldane, le taux de croissance spécifique (μ) augmente avec la concentration du substrat (relation du type Monod). Il atteint un pic, puis diminue en fonction de l'effet inhibiteur du substrat. Le modèle d'Haldane est décrit par l'équation 43:

Équation 43.
$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_2 + S + \left(\frac{S^2}{K_i}\right)}$$

Dans cette équation, μ_{\max} (h^{-1}) est le taux de croissance spécifique maximum, S ($mg.L^{-1}$) représente la concentration du substrat, le coefficient K_s ($mg.L^{-1}$) est la demi-saturation ou la constante d'affinité du substrat pour lequel μ est égal à la moitié de μ_{\max} . K_i est le coefficient d'inhibition du substrat ($mg.L^{-1}$). L'effet d'un composé toxique sur la croissance bactérienne est quantifié en termes de K_i . Il faut noter que lorsque K_i est très grand, l'équation d'Haldane se simplifie pour devenir l'équation de Monod. Ce qui implique que la biomasse est moins sensible à l'inhibition du substrat. Les paramètres de l'équation d'Haldane sont résumés au Tableau 4.7. Le coefficient de corrélation obtenu est $R^2 = 0,85$. Selon Joglekar et May (1987), R^2 devrait être

supérieur ou égale à 0,80 pour une bonne description d'un modèle. Le coefficient R^2 indique que le modèle d'Haldane décrit à 85% la croissance bactérienne en présence du BPA. La valeur du coefficient d'inhibition $K_i = 11,996 \text{ mg.L}^{-1}$, indiquant que l'effet d'inhibition du BPA sur la croissance bactérienne est observé à des concentrations avoisinant $11,996 \text{ mg.L}^{-1}$.

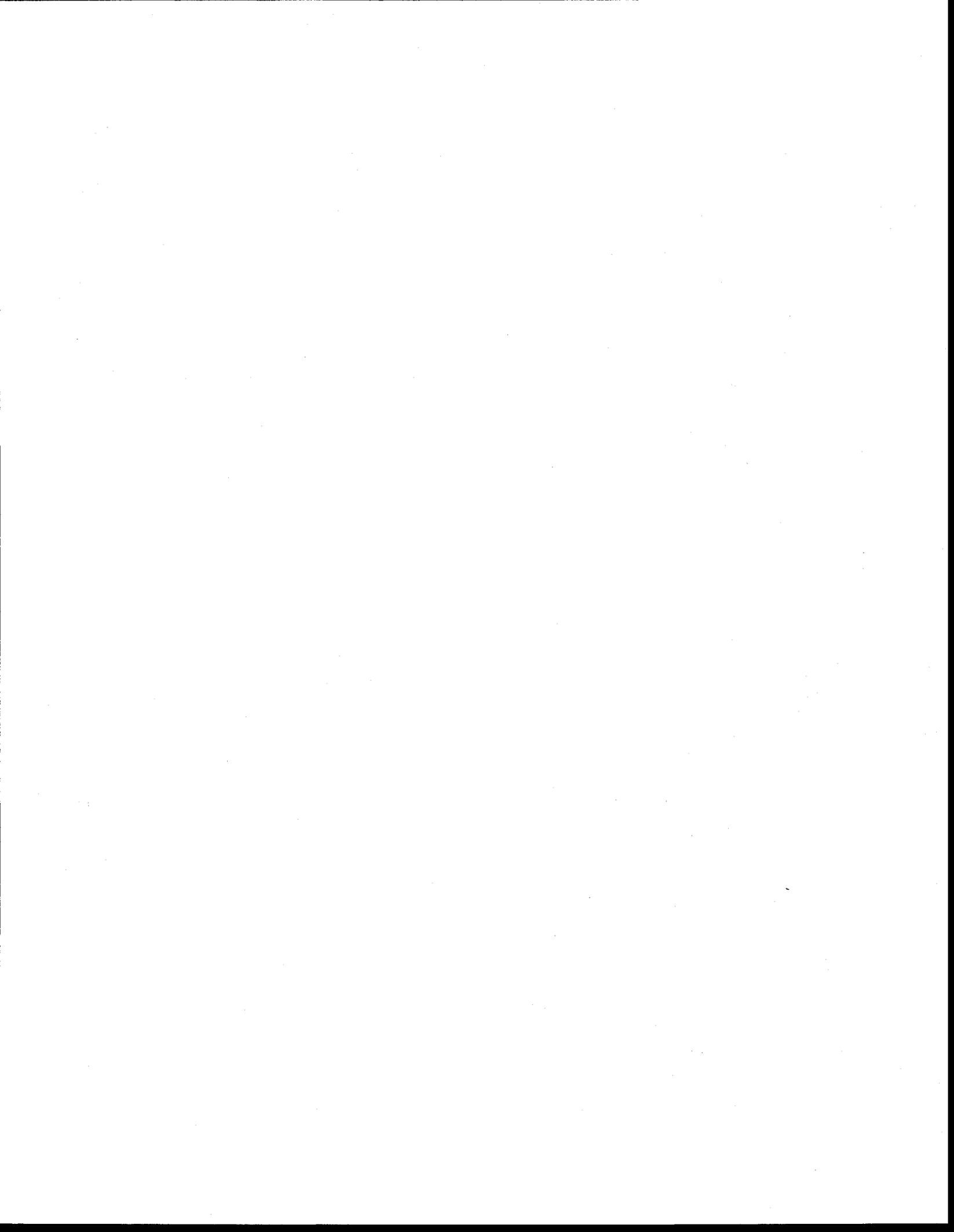
Tableau 4.7 Paramètres de croissance de la biomasse selon le modèle d'Haldane

Equations	Paramètres	Valeurs	R^2
$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_2 + S + \left(\frac{S^2}{K_i}\right)}$	$\mu_{\max} (\text{h}^{-1})$	0,113	0,85
	$K_s (\text{mg.L}^{-1})$	$5,77 \times 10^{-8}$	
	$K_i (\text{mg.L}^{-1})$	11,996	

4.3 Conclusion

L'étude d'adsorption est un moyen utile pour comprendre le devenir du BPA dans un système à boue activée, tel que le BRM. Les résultats de l'étude démontrent que l'adsorption du BPA sur la boue du BRM n'est pas un processus négligeable et serait une étape préalable au processus de biodégradation. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich décrivent bien l'adsorption du BPA dans l'intervalle de concentrations étudiées (0,45 à 18,2 mg BPA.L⁻¹). L'application de l'isotherme de Langmuir a permis de déterminer une constante K_L (0,370 L.g⁻¹) et une capacité maximale d'adsorption du BPA sur la boue du BRM ($q_m = 0,833 \text{ mg.g}^{-1}$). La cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle d'Elovich. Selon le modèle cinétique d'Elovich, une faible quantité de BPA ($q_0 = 0,0013 \text{ mg.g}^{-1}$) est adsorbée instantanément lorsque le BPA est mis en contact avec la boue. La constante cinétique est de $0,194 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Les tests thermodynamiques indiquent que la variation d'énergie libre diminue avec la température, ce qui indique que l'adsorption du BPA est favorable aux faibles températures. La valeur négative de $\Delta_{\text{ad}}H_0$ ($-82,121 \text{ kJ.mol}^{-1}$) indique que l'adsorption du BPA sur les boues du BRM est un processus exothermique dû à de faibles interactions de type Van Der Waals ou électrostatique. L'adsorption du BPA sur les boues du BRM est donc un processus de type physique. Ce qui favorise la biodisponibilité du BPA. La quantité de BPA adsorbée sur la boue est à posteriori biodégradée. La biodégradation du BPA est quasi-totale avec un taux supérieur à 98 %. La cinétique de biodégradation du BPA est décrite à 97,6% par le modèle cinétique d'ordre 1 avec

une constante cinétique $k_1 = 1,134 \text{ h}^{-1}$. La valeur de k_1 est largement supérieure aux valeurs rapportées dans la littérature concernant les boues de BAC. La cinétique de biodégradation du BPA diminue lorsque la concentration initiale de BPA passe de 1 mg.L^{-1} à 5 mg.L^{-1} . La concentration initiale de substrat biogénique n'a pas d'influence considérable sur la cinétique de dégradation du BPA dans les boues du BRM. Le taux de croissance maximale de la biomasse était de $\mu_{\text{max}} = 0,113 \text{ h}^{-1}$. Le taux de respiration endogène quant à lui était de $0,124 \text{ jr}^{-1}$. La biodégradation serait l'étape limitante du processus d'élimination du BPA dans le BRM.



5 ÉTUDE DU COLMATAGE MEMBRANAIRE DANS LE BRM ALIMENTÉ PAR UN EFFLUENT SYNTHÉTIQUE CONTAMINÉ AU BPA

Les performances des membranes sont souvent limitées par des phénomènes de colmatage qui réduisent la perméabilité des modules et la rentabilité du système. Le colmatage peut être de nature et de composition différente. Il dépend des caractéristiques de la membrane (taille des pores, porosité, configuration et montage), de la solution (concentration MES, viscosité, taille des floccs, indice filamenteux, etc.) et des conditions de fonctionnement (débit de filtration, fréquence de retrolavage, charge massique, etc.). Ainsi, selon que l'on considère trois échelles d'observation du colmatage (macro, micro et nano) ou seulement un colmatage réversible et irréversible, différentes méthodes de mesure du colmatage d'une membrane peuvent être proposées. Le but de cette étude est de déterminer les bonnes conditions de filtration qui conduiront à une bonne maîtrise du colmatage. Nous nous sommes intéressés donc à la détermination des conditions de filtration subcritique, à la distinction du colmatage par sa réversibilité et à la quantification du colmatage par son fractionnement suivant trois échelles d'observation : le macro-colmatage (accumulation de MES sur la membrane), le micro-colmatage (développement du biofilm sur la membrane) et le nano-colmatage (adsorption de molécules).

5.1 Détermination du régime subcritique de filtration

Le régime subcritique de filtration est un régime au cours duquel le flux de filtration est maintenu inférieur au flux critique de la membrane. Le flux critique est défini comme le flux de filtration en dessous duquel le colmatage membranaire s'établit de façon lente. Le flux critique correspond au maintien d'un pseudo équilibre entre les forces liées à la filtration qui attirent les particules sur la membrane et les forces de rétrotransport qui, elles, ont tendance à les éloigner. Le flux critique est lié à la nature de la membrane, mais également au type de suspensions à filtrer. Le premier objectif de cette étude a été de déterminer le flux critique de la membrane d'ultrafiltration. La détermination du flux critique s'est faite par la méthode de « *flux step* ». C'est une méthode qui consiste à imposer à la membrane des paliers successifs de flux pendant une même durée (15 min) et à suivre l'évolution de la pression transmembranaire. Aucune période de relaxation ou de retrolavage n'a été imposée à la membrane au cours des essais. Deux séries d'essais ont été effectuées : la première série a consisté à filtrer de l'eau déminéralisée,

tandis que la deuxième série d'essais a consisté à filtrer la liqueur mixte de boue dans le BRM. Chacune des séries a été faite en triplicata. La Figure 5.1 présente la moyenne des résultats expérimentaux de l'évolution de la PTM. Les tests de filtration en eau déminéralisée (viscosité = 1,2 Pa.s) indiquent une variation de la PTM entre 0,0 et 8,0 kPa, pour des débits de filtration allant de 7 à 24 mL.min⁻¹ (soient des flux de perméat allant de 8.94 à 30.64 L.m⁻².h⁻¹). Comme l'indique la figure 5.1, la pression transmembranaire évolue de façon linéaire avec le flux de filtration en eau déminéralisée. Par contre, les tests de filtration de la liqueur mixte de boue (MES = 7,26 g.L⁻¹, MVES = 6,44 g.L⁻¹ et viscosité = 15,45 Pa.s) indiquent une évolution de la PTM en 2 phases : une première phase linéaire et parallèle à la courbe d'évolution de la PTM enregistrée lors de la filtration en eau déminéralisée (flux = 15 - 23 L.m⁻².h⁻¹) et une seconde phase linéaire, mais de pente plus élevée, correspondant aux flux de filtration supérieurs à 26 L.m⁻².h⁻¹ (soit supérieur à 20 mL.min⁻¹). Le changement de pente de la courbe d'évolution de la PTM correspond au passage du régime de filtration subcritique au régime surcritique. Le flux critique se situe donc dans l'intervalle de changement de pente de la courbe de PTM. Le flux critique est compris entre 23 et 26 L.m⁻².h⁻¹, soit 18-20 mL.min⁻¹, pour une surface membranaire totale de 0,047 m².

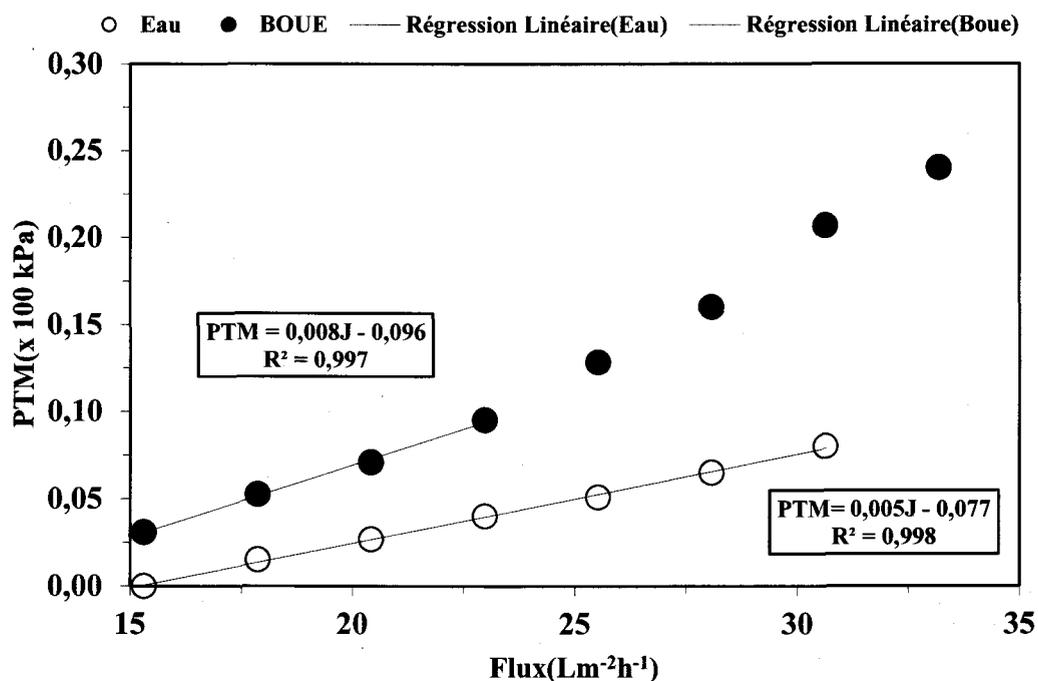


Figure 5.1 Détermination du flux critique

5.2 Réversibilité du colmatage en régime subcritique

Une fois le flux critique déterminé, la dynamique du colmatage à long terme a été suivie afin de mettre en évidence la réversibilité du colmatage en conditions subcritiques. Une description générale du dynamisme du colmatage à long terme est présentée à l'annexe G. Le colmatage réversible ne nécessite que des opérations physiques pour son élimination, tandis que le colmatage irréversible nécessite l'utilisation de réactifs chimiques pour régénérer la perméabilité de la membrane. Dans cette étude, le flux de filtration a été fixé à $22,98 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (soit 18 mL.min^{-1} et un TRH de 5,5 h) similaire au flux imposé lors des travaux précédents. La concentration de boue dans le BRM était de 10 g MES.L^{-1} et la composition de l'eau usée synthétique était de 1000 mg.L^{-1} de DCO et 1 mg.L^{-1} de BPA. Le suivi de la perméabilité membranaire au cours de la filtration a été effectué pendant une période d'environ 150 heures. La perméabilité membranaire est indirectement évaluée par les valeurs de la PTM. Comme l'indique la Figure 5.2, on distingue trois phases d'évolution de la PTM au cours de la filtration.

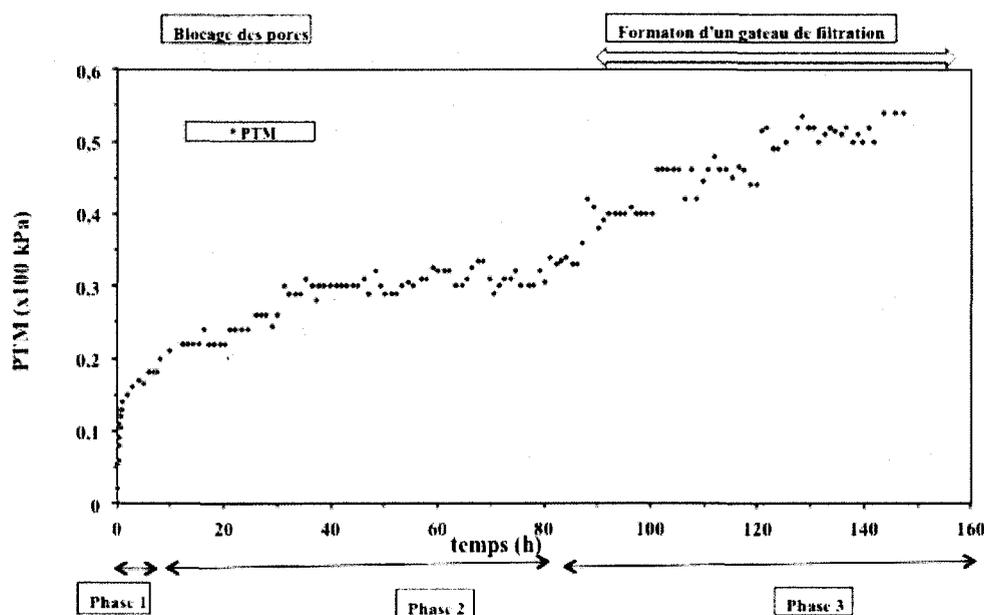


Figure 5.2 Détermination de la réversibilité du colmatage

Phase 1 : Cette phase démarre dès les premiers instants de filtration et dure au maximum 3 h. Elle est caractérisée par une évolution rapide de la PTM (de 0,0 à 8,0 kPa). Cette évolution rapide de la PTM est principalement liée aux interactions instantanées entre les composés solubles et/ou colloïdaux, occasionnant un blocage partiel des pores. Le blocage des pores et l'adsorption sur ou au sein des pores entraînent une rapide diminution du rayon des pores ou de leur nombre conduisant à une diminution conséquente de la perméabilité de la membrane. Les propriétés initiales de la surface membranaire sont modifiées.

Phase 2 : Cette phase (allant de la 3^{ème} heure à la 80^{ème} heure de filtration) est caractérisée par une progression accentuée de la PTM dans les premières heures (entre la 20^{ème} et la 30^{ème} heure de filtration), puis une progression plus lente lorsque la PTM atteint un palier autour de 30,0 kPa, entre la 50^{ème} heure et 80^{ème} heure de filtration. Au cours de cette phase, l'évolution de la PTM est liée à l'accumulation continue de bio-polymères et à la structuration progressive d'un biofilm à la surface de la membrane. Mais étant donné que ces phénomènes sont lents, l'augmentation apparente de la PTM est atténuée dans le temps. Le colmatage s'installe donc de façon plus lente et progressive. Ce colmatage apparaît partiellement contrôlable par des opérations physiques (de relaxation et/ou de retro-lavages), ce qui permet d'obtenir un état plus ou moins stationnaire où la PTM évolue peu au cours du temps. Le colmatage est donc principalement de type réversible.

Phase 3 : La troisième phase correspond à l'aboutissement du colmatage irréversible (allant de la 80^{ème} heure à la 150^{ème} heure de filtration). Cette phase dure en moyenne 70 h pendant lesquelles la PTM passe de 30,0 kPa à 54,0 kPa. La pente de la courbe d'évolution de la PTM est beaucoup plus élevée. Cette phase est caractérisée par une accumulation progressive des composés, augmentant progressivement l'épaisseur et la résistance du gâteau de filtration à la surface de la membrane. Cette accumulation occasionne une perte irréversible de perméabilité. Les opérations de retro-lavages effectués sont alors insuffisantes pour limiter ou contrôler de manière efficace l'augmentation de la PTM. Lorsque la PTM a atteint 54 kPa, la membrane a été nettoyée chimiquement.

Les tests du dynamisme du colmatage ont révélé que pour un flux de filtration de 22,98 L.m⁻².h⁻¹ (soit 18 mL.min⁻¹ et un TRH de 5,5 h), l'opération de filtration dure environ 150 h avant le nettoyage chimique de la membrane. Ce temps de filtration peut être amélioré si des débits de filtration plus faibles sont imposés.

5.3 Mésures des résistances hydrauliques

Le colmatage est un phénomène complexe qui est influencé par plusieurs facteurs. Il peut être décrit en suivant l'évolution de la PTM ou en déterminant la résistance de colmatage. Il existe plusieurs modèles mathématiques de quantification du colmatage. Dans cette étude, l'approche utilisée pour quantifier le colmatage est le modèle de résistance en série. Le modèle de résistance en série intègre les caractéristiques de la boue au colmatage de la membrane. Ce modèle fractionne la résistante totale (R_t) de colmatage en quatre résistances: la résistance liée à l'accumulation de MES sur la membrane (R_s , macro-colmatage), la résistance liée au développement d'un biofilm sur la membrane (R_b , micro-colmatage), la résistance liée à l'adsorption des particules sur la membrane (R_a , nano-colmatage) et la résistance hydraulique initiale de la membrane (R_m). Le modèle de résistance en série semble être communément utilisé pour modéliser l'évolution du colmatage lors des opérations de filtration dans le BRM. Il repose sur une loi d'additivité des résistances hydrauliques ($R_t = R_m + R_s + R_b + R_a$). La détermination des résistances hydrauliques s'est faite selon la méthode de « *flux step* ». La méthode de « *flux step* » a été décrite plus haut. La première série d'essais est effectuée sur une membrane non colmatée. Le but est de déterminer la résistance hydraulique intrinsèque de la membrane (R_m). Par la suite, des séries d'essais de filtration en eau déminéralisée ont été menées sur une membrane colmatée. Les résultats sont présentés à la Figure 5.3.

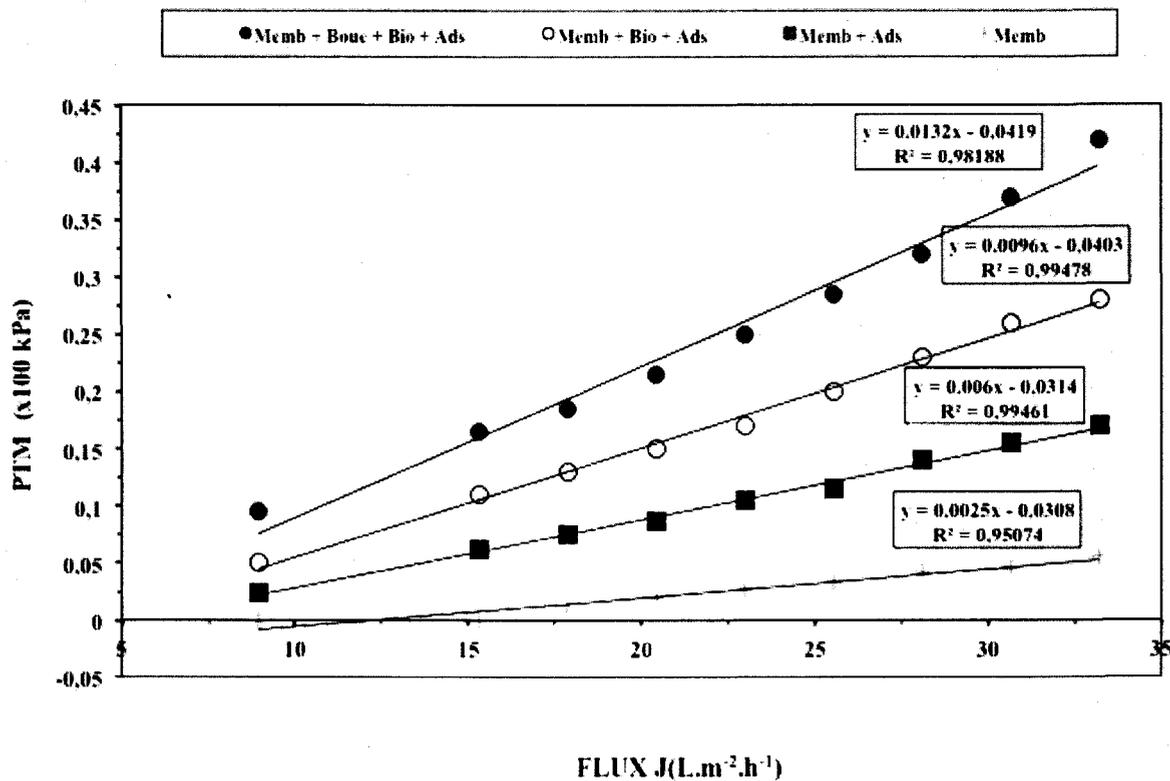


Figure 5.3 Détermination des résistances hydrauliques

La PTM dans les différents cas de filtration, évolue de façon linéaire avec le flux. Les résistances hydrauliques équivalentes sont calculées à partir de la détermination des pentes des courbes d'évolution de la PTM (Loi de Darcy). La résistance hydraulique la plus élevée est obtenue lors des premiers essais, c'est à dire lorsque la membrane vient d'être totalement colmatée. Une fois cette résistance connue, la membrane est essuyée afin d'éliminer tout dépôt de boue, et un test de filtration à l'eau est effectué. La résistance hydraulique obtenue est la résistance totale de la membrane sans la fraction liée aux MES de la boue. Par la suite, la membrane est rincée à grande eau. Par de simples soustractions, les résistances des différentes fractions du colmatage sont isolées. Ces résistances sont résumées dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1 Résistances de colmatage

Type	Valeur (m ⁻¹)	Contribution (%)
Rt - Rm	3,06 x 10 ⁹	100
Rs	1,08 x 10 ⁹	35,29
Rb	1,08 x 10 ⁹	35,29
Ra	9,00 x 10 ⁸	29,41

Les résistances hydrauliques majoritaires sont celles du biofilm (R_b) et du macro-dépôt (R_s). Ces deux résistances sont quasi similaires. On peut supposer que l'importance de ces deux résistances provient des caractéristiques rhéologiques de la liqueur mixte. Ainsi, lors de la phase de colmatage de la membrane, la concentration élevée en MES (10 g.L⁻¹) pourrait expliquer la résistance du macro-dépôt. De plus, le faible état de floculation de la suspension pourrait augmenter la résistance hydraulique du gâteau de filtration en lui conférant une densité plus importante qu'un gâteau aéré formé à partir de floccs volumineux. Le rapport MVES/MES proches de 0,8 - 0,9 reflète une forte organicité de la boue. Les rendements épuratoires du système pour la fraction carbonée étant proches de 98% sont des signes d'une forte activité biologique. Cette intensité de l'activité biologique est le signe d'une bonne viabilité de la boue et peut expliquer pourquoi la résistance du biofilm est aussi élevée que celle du gâteau de filtration. En revanche, la résistance du nano-colmatage (R_a) s'avère plus faible et du même ordre de grandeur que la résistance propre (R_m) à la membrane (9.00 10⁸ m⁻¹). La contribution du colmatage irréversible est minoritaire. Le processus de colmatage peut donc être contrôlé par des opérations de retro-lavage.

5.4 Conclusion

Le flux critique du BRM a été déterminé selon la méthode de palier de flux de perméat positifs et croissants. Le flux critique est compris entre 23 et 26 L.m⁻².h⁻¹ pour une surface membranaire totale de 0,047 m². L'étude de la réversibilité du colmatage a indiqué que le colmatage évolue suivant trois phases. Une première phase de physisorption rapide (3h) qui induit un blocage irréversible des pores de la membrane et une diminution de la surface filtrante. La seconde phase est caractérisée par une progression plus faible de la PTM (de la 3^{ème} heure à la 80^{ème} heure de filtration). La troisième phase est l'aboutissement du colmatage irréversible. Cette

phase démarre à partir de la 80^{ème} heure et se termine à la 120^{ème} heure de filtration. Une opération de filtration peut donc durer 150 h avant d'effectuer un nettoyage chimique de la membrane. Les tests de quantification du colmatage ont indiqué que les résistances hydrauliques majoritaires de colmatage sont celles du biofilm et du macro-dépôt. La résistance de nano-colmatage s'avère plus faible et du même ordre de grandeur que la résistance propre la membrane. Le processus de colmatage peut donc être contrôlé par des opérations de retro-lavage.

6 CONCLUSION GENERALE

Ces dernières années, une attention croissante est portée sur la présence dans l'environnement de micropolluants communément appelés perturbateurs endocriniens. Ces micropolluants sont des polluants susceptibles d'avoir des effets néfastes sur l'environnement même à de faibles concentrations. Le BPA est un exemple typique de PE fréquemment détecté dans les eaux usées. A l'instar de plusieurs PE, le BPA échappe à l'épuration classique des eaux usées. Cette étude a permis de développer et d'évaluer les performances épuratoires d'un bioréacteur à membrane (BRM) immergé pour le traitement des eaux contaminées par le bisphénol-A (BPA) et autres polluants organiques et inorganiques. Une unité de BRM comprenant un module membranaire d'ultrafiltration à fibres creuses a initialement été inoculée par un échantillon de boue activée issue d'une station d'épuration des eaux usées municipales. Dans un premier temps, les expériences ont été menées sur un effluent synthétique afin d'évaluer les performances du BRM dans des conditions « maîtrisées », puis une application sur un effluent réel a été réalisée. À partir d'une biomasse acclimatée, les performances à long terme ont été suivies et l'influence du BPA sur l'activité de la biomasse épuratrice du BRM et d'un réacteur à BAC a été évaluée.

Plus spécifiquement, cette étude a fait ressortir les points suivants :

- Le suivi à long terme du BRM indique que le BPA et la DCO sont éliminés de façon très importante (abattement $\geq 98\%$). Les concentrations résiduelles de BPA enregistrées dans la liqueur mixte étaient très faibles (0,004 à 0,017 à mg.L^{-1}) et proches des concentrations détectées à la sortie du BRM.
- $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (soit $21,6 \text{ g BPA.m}^{-3}.\text{jr}^{-1}$) est le seuil de concentration de BPA, à partir duquel des effets néfastes sont observés sur la biomasse du BRM. Il s'agit principalement de la diminution du taux d'abattement de la DCO, de la diminution de la concentration de biomasse, de l'apparition de mousse dans le réacteur. Toutefois, ces effets néfastes du BPA dans le BRM sont « amortis » ou réduits grâce à la forte concentration de biomasse, comparativement aux effets observés dans le BAC opéré dans les mêmes conditions.
- L'influence des conditions opératoires, tel que le temps de rétention hydraulique (TRH) a été évaluée. La diminution du TRH de 5,5 à 3 h n'a pas d'influence significative sur les performances d'abattement de la DCO dans le BRM. Les performances d'abattement de l'azote ammoniacal étaient élevées (Taux d'abattement $> 99\%$ de N-NH_4), alors que 60% de phosphore (P-PO_4) étaient éliminés simultanément.

- Après l'étude sur l'effluent synthétique, le BRM a été testé pour le traitement d'eau usée municipale contenant le bisphénol-A. L'abattement de la DCO a atteint 98% et plus. Les performances d'abattement de $N-NH_4$ étaient également élevées et similaires à celles observées lors du traitement de l'effluent synthétique (taux d'abattement > 99%). Le taux d'abattement du bisphénol-A était supérieur ou égal à 98 %, avec des concentrations résiduelles de BPA très faibles à la sortie du BRM (concentrations en dessous de la limite de détection de la méthode d'analyse).
- L'adsorption du BPA sur la boue du BRM est non négligeable. Elle est de type physique et bien décrite par les isothermes de Langmuir et de Freundlich dans l'intervalle de concentrations étudiées (0,45 - 18,2 mg BPA.L⁻¹). L'adsorption du BPA suit une cinétique d'Elovich et la constante cinétique est de 0,194 g.mg⁻¹.min⁻¹.
- La biodégradation du BPA dans les boues du BRM est quasi-totale, avec un taux supérieur à 98%. La cinétique de biodégradation du BPA est décrite à 97,6% par le modèle cinétique d'ordre 1, avec une constante cinétique $k_1 = 1,134 \text{ h}^{-1}$. La cinétique de biodégradation du BPA diminue lorsque la concentration initiale de BPA passe de 1 mg.L⁻¹ à 5 mg.L⁻¹. La cinétique de croissance de la biomasse en présence du BPA est décrite par le modèle mathématique d'Haldane. Le taux de croissance maximale $\mu_{\max} = 0,113 \text{ h}^{-1}$ et le taux de respiration endogène $k_d = 0,124 \text{ jr}^{-1}$.
- L'étude des conditions subcritiques de fonctionnement du BRM a permis de déterminer le flux critique de la membrane se situant entre 23 et 26 L.m⁻².h⁻¹ pour une surface filtrante totale de 0,047 m².
- Le colmatage membranaire peut être fractionné selon trois échelles : le macro-colmatage (accumulation de MES sur la membrane notée R_S), le micro-colmatage (développement de biofilm sur la membrane noté R_B) et le nano-colmatage (adsorption de molécules notée R_A). Le colmatage est majoritairement lié à la formation de biofilm et au macro-dépôt sur la membrane. Le nano-colmatage s'avère plus faible, indiquant que la majeure partie du colmatage est contrôlable par rétro-lavage.

7 CONTRIBUTION SCIENTIFIQUE

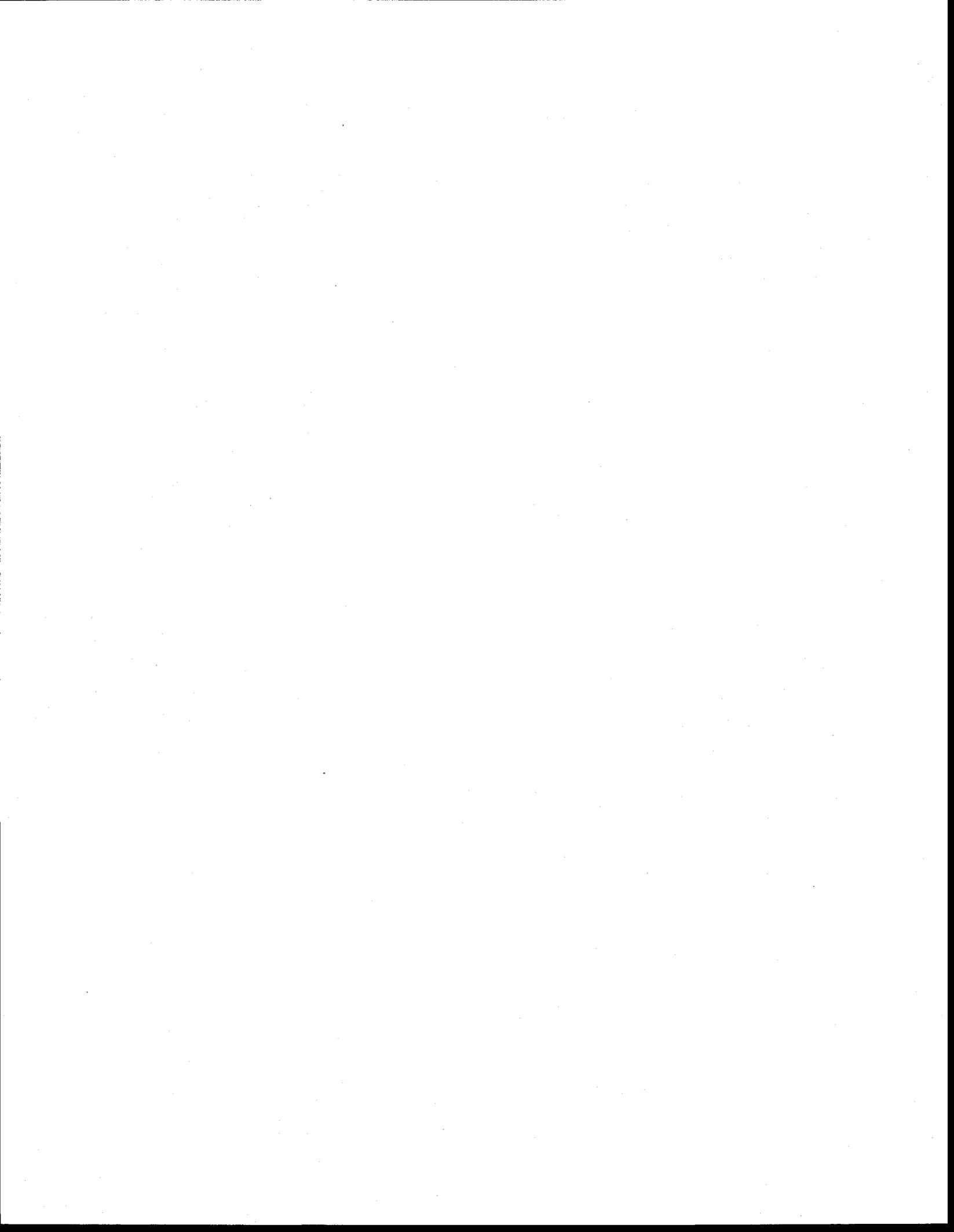
Cette étude démontre que des charges organiques élevées de BPA peuvent être appliquées au BRM, en comparaison à un système de boue activée classique (BAC) alimenté par un effluent synthétique de composition similaire. Les charges organiques et volumiques maximales supportées par le BRM ($21,6 \text{ gBPA.m}^{-3}.\text{jr}^{-1}$ ou $1,52 \text{ gBPA.kg}^{-1}\text{MVES.jr}^{-1}$) sont nettement supérieures à celles du BAC ($2,5 \text{ gBPA.m}^{-3}.\text{jr}^{-1}$ ou $0,29 \text{ gBPA.kg}^{-1}\text{MVES.jr}^{-1}$). Il a été mesuré un seuil de concentration de BPA à partir duquel, des effets observables sont mesurés sur les performances du BRM, tel que l'abattement de la DCO. Cette étude permet de démontrer l'importance des phénomènes d'adsorption et de biodégradation dans l'élimination du BPA. L'étude cinétique complète de ces deux mécanismes inhérents à l'élimination du BPA dans un BRM a été effectuée. Les résultats indiquent que l'adsorption du BPA sur la boue est de type physique, ce qui favorise sa biodisponibilité. La quantification du colmatage membranaire, démontre que le colmatage est majoritairement lié à la formation de biofilm et de macro-dépôt sur la membrane. Le colmatage est donc majoritairement contrôlable par rétrolavage et aération.



8 RECOMMANDATIONS

Cette thèse apporte de nouvelles connaissances utiles à l'application du BRM dans le traitement des eaux contaminées par un micropolluant organique persistant tel que le Bisphénol-A. Toutefois, il est possible d'envisager les perspectives suivantes pour la suite des travaux :

- Modifier l'unité expérimentale de sorte à l'équiper d'un système d'acquisition de données de débit et de pression automatisé. Par la suite, il serait pertinent de réaliser de nouvelles mesures du flux critique, de la réversibilité et des résistances hydrauliques. Il serait aussi intéressant de réaliser des mesures de granulométrie afin de mieux comprendre et interpréter les valeurs des résistances hydrauliques du nanocolmatage et de les confronter avec plus de pertinences avec les valeurs de la littérature. Des caractéristiques du biofilm seraient à définir comme sa porosité, sa composition en biopolymères. Les conditions opératoires du système (mélange, agitation et anomalies (zones mortes), débit d'aération, détermination du temps de séjour et âge interne (réponse à un échelon ou impulsion), temps de rétention hydraulique etc.) peuvent faire l'objet d'une étude des caractéristiques hydrodynamiques du réacteur pour mieux apprécier les influences sur l'évolution du colmatage.
- Développer et évaluer les performances épuratoires du bioréacteur à membrane (BRM) de type immergé pour le traitement des eaux contaminées par d'autres types de micropolluants issus de familles chimiques différentes. Il serait également intéressant d'étudier l'élimination simultanée de plusieurs micropolluants.
- Réaliser une étude de pilotage préindustriel pour évaluer les performances du BRM sur des volumes plus importants d'eaux usées résiduares de type municipal ou industriel. Cette étude pilote devrait permettre de définir le dimensionnement de l'unité de BRM et de pouvoir évaluer avec plus d'exactitude les coûts d'opération. Cette étude permettrait de valider les résultats obtenus à l'échelle de laboratoire lors du traitement d'effluents réels de type municipal. L'étude de pilotage préindustriel pourrait s'avérer utile pour étudier le colmatage du module en conditions industrielles.
- Réaliser une étude technico-économique afin d'évaluer l'applicabilité du BRM à l'échelle réelle.



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Andreozzi R., R. Cesaro, R. Marotta et F. Pirozzi. 2006. Evaluation of biodegradation kinetic constants for aromatic compounds by means of aerobic batch experiments. *Chemosphere* 62(9), 1431-1436.
- Atkins P.W., J. de Paula. 2010. *Physical Chemistry, 9th ed.*, W. H. Freeman and Co, New York, ISBN 9781429218122, 972 p.
- Auriol M., Y. Filali-Meknassi, R.D. Tyagi, C.D. Adams et R.Y. Surampalli. 2006. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process. Biochem.* 41, 525-539.
- Baek S.H. et K.R. Pagilla. 2008. Simultaneous nitrification and denitrification of municipal wastewater in aerobic membrane bioreactors. *Water Environ. Res.* 80(2), 109-117.
- Baronti C., R. Curini, G. D'ascenzo, A. Di Corcia, A. Gentili et R. Samperi. 2000. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in receiving river. *Water. Environ. Sci. Technol.* 34, 5059 -5066.
- Barrios-Martinez A., E. Barbot, B. Marrot, P. Moulin et N. Roche. 2006. Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by BRM. *J. Membr. Sci.* 28(1), 288-296.
- Battistoni P., F. Fatone, D. Bolzonella et P. Pavan. 2006. Full scale application of coupled alternate cycles-membrane bioreactor (AC-BRM) process for wastewater reclamation and reuse. *Water Pract. Technol.* 1(4), doi10.2166/wpt.2006.0077.
- Bekbolet M., O. Yenigun et I. Yucel. 1999. Sorption studies of 2,4-D on selected soils. *Water Air Soil Pollut.* 111, 75-88.
- Berland J.M. et C. Juery. 2002. *Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau.* Document technique, FNDAE, no.14, Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales, Direction de l'espace rural et de la forêt, France, 71 p.
- Bhattacharya A.K., C. Venkobachar. 1984. Removal of cadmium (II) by low cost adsorption, *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 110, 110-122.
- Birima A.H., M.J. Megat Mohd Noor, A.S. Muyibi et A. Idris. 2005. Simultaneous organic and nitrogen removal using anoxic-aerobic membrane bioreactor. *Int. J. Eng. Technol.* 2(2), 36-42.
- Bouchard C., P. Kouadio, D. Ellis, M. Rahmi et R.E. Lebrun. 2000. Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable. *Vecteur Environnement* 33(4), 28-38.
- Bouhabila E.H., R. Ben Aïm et H. Buisson. 1998. Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to wastewater treatment). *Desalination* 118, 315-322.
- Bouhabila E.H., R. Ben Aïm, H. Buisson. 1998. Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to wastewater treatment). *Desalination* 118, 315-322
- Boyd, G.R., H. Reemtsma, D.A. Grimm et S. Mitra. 2003. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* 311(1-3), 135-149.

- Brindle K. et T. Stephenson. 1996. The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewaters. *Biotechnol. Bioeng.* 49, 601-610.
- Buisson H., T. Lebeau, C. Lelievre et L. Hermans. 1998. Les membranes: Point sur les évolutions d'un outil incontournable en production d'eau potable. *L'eau, l'industrie, les nuisances* 210, 42-47.
- Carballa M., F. Omil et J.M. Lema. 2005. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Res.* 9(17), 4790-4796.
- Cardot C. 1999. *Les traitements de l'eau: Procédés physico-chimiques et biologiques. Cours et problèmes résolus.* Technosup, Paris, France, 256 p.
- CEAEQ. 2003. *Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents: méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315- DCO 1.0.* Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, QC, Canada, 14 p.
- CEAEQ. 2008. *Détermination des solides en suspension totaux et volatils dans l'eau: méthode gravimétrique, MA. 104-S.S. 1.1.* Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada, 10 p.
- Chang H.S., K.H. Chooa, B. Leeb et S.J. Choia. 2009. Review: The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. *J. Hazard. Mater.* 172, 1-12.
- Chang I.S. et S.N. Kim. 2005. Wastewater treatment using membrane filtration effect of biosolids concentration on cake resistance. *Process Biochem.* 40, 1307-1314.
- Chang I.S., C.H. Lee et K.H. Ahn. 1999. Membrane filtration characteristics in membrane coupled activated: The effect of floc structure on membrane fouling. *Sep. Sci. Technol.* 34, 15-30.
- Chee-Sanford J.C., R.I. Arminov, I.J. Krapac, N. Garrigues-Jeanjean et R.I. Mackie. 2001. Occurrence and diversity of tetracycline resistance genes in lagoon and groundwater underlying two swine production facilities. *Appl. Environ. Microbiol.* 67(4), 1494-1502.
- Chen J., X. Huang et D. Lee. 2008. BPA removal by a membrane bioreactor. *Process Biochem.* 43, 451- 456.
- Chin Y.P, P.L. Miller, L. Zeng, K. Cawley et L.K. Weavers. 2004. Photosensitized degradation of bisphenol A by dissolved organic matter. *Environ Sci Technol.* 38, 5888-5894.
- Choi H., D.D. Dionysios, D.B. Oerther et G.A. Sorial. 2005. Influence of cross flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension. *J. Membr. Sci.* 248, 189-199.
- Choi H., D.D. Dionysios, D.B. Oerther et G.A. Sorial. 2005. Influence of cross flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension. *J. Membr. Sci.* 248, 189-199.
- Choo K.H. et C.H. Lee. 1996. Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor. *Water Res.* 30(8), 1771-1780.
- Christiansen L.B., M. Winter-Nielson et C. Helweg. 2002. *Feminisation of fish: The effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature.* Danish Environmental Protection Agency, Environmental Project (729), 184 p.

- Cicek N., H. Winnen, M.T. Suidan, B.E. Wrenn, V. Urbain et J. Manem. 1998. Effectiveness of the membrane bioreactor in the degradation of high molecular weight compounds. *Water Res.* 32(5), 1553-1563.
- Cirja M., P. Ivashechkin, A. Shaffer et P.F.X. Corvini. 2008. Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (BRM). *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 7, 61-78.
- Clara M., B. Strenn, E. Saracevic et N. Kreuzinger. 2004b. Adsorption of bisphenol-A 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol to sewage sludge. *Chemosphere* 56, 843-851.
- Clara M., B. Strenn, M. Ausserleitner et N. Kreuzinger. 2004a. Comparison of the behaviour of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. *Water Sci. Technol.* 50(5), 29-36.
- Clara M., B. Strenn, O. Gans, E. Martinez, N. Kreuzinger et H. Kroiss. 2005a. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plant. *Water Res.* 39, 4797-4807.
- Clara M., N. Kreuzinger, B. Strenn, O. Gans et H. Kroiss. 2005b. The solids retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plant to remove micropollutants. *Water Res.* 39, 97-106.
- Comeau Y. 2006. *Traitement tertiaire (polissage) du lisier de porc par un BRMs (BRM) immergées*. Rapport no. 703035, École Polytechnique de Montréal, Montréal, QC, Canada, 142 p.
- Cote P., H. Buisson, C. Pound et G. Arakaki. 1997. Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater. *Desalination* 113(2-3), 189-196.
- Cousins, I.T., C.A. Staples, G.M. Klecka et D. Mackay. 2002. A multimedia assessment of the environmental fate of bisphenol A. *Human and Ecological Risk Assessment (HERA)* 8, 1107-1136.
- Defrance L. et M.Y. Jaffrin. 1999. Reversibility of fouling formed in activated sludge filtration. *J. Membr. Sci.* 157, 73-84.
- Defrance L., M.Y. Jaffrin, B. Gupta, P. Paullier et V. Geaugey. 2000. Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling. *Bioresource Technol.* 73, 105-112.
- Delgado L.F. 2009. *Bioréacteur à membrane externe pour le traitement d'effluents contenant des médicaments anticancéreux: élimination et influence du cyclophosphamide et de ses principaux métabolites sur le procédé*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 284 p.
- Delgado S., F. Diaz, R. Villarroel, L. Vera, R. Diaz et S. Elmaleh. 2000. Nitrification in a hollow-fiber membrane bioreactor. *Desalination* 146, 445-449.
- Desbro C., E. Routledge, C. Brighty, J.P. Sumpter et M. Waldock. 1998. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent, chemical fractionation and in vitro biological screening. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1549-1558.
- Dhaouadi H. et B. Marrot. 2008. Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: Process feasibility and performances. *Chem. Eng. J.* 145, 225-231.

- Dionisi D., C. Levantesi, M. Majone, L. Bornoroni et M. De Sanctis. 2007. Effect of micropollutants (organic xenobiotics and heavy metals) on the activated sludge process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 6762-6769.
- 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.
- Esplugas S., D.M. Bila, L.G.T. Krause et M. Dezotti. 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J. Hazard. Mater.* 149, 631-642.
- Eurombra. 2006. *Membrane bioreactor technology (MBR) with an EU perspective for advanced municipal wastewater treatment strategies for the 21st century. D16 – Cost analysis, literature data (incl. pilot plant trials conducted by partners)*. Project no. 018480, European Commission, 50 p.
- Fabig W. 1988. *Determination of the acute bacterial toxicity of bisphenol A*. Dow Europe SA study report. Fraunhofer-institute for environmental Chemistry and ecotoxicology, Horgen, Suisse.
- Fane A.G., C.J.D. Fell et M.T. Nor. 1980. Ultrafiltration/activated sludge system-development of a predicted model. Dans: *Ultrafiltration membranes and applications*. Cooper A.R. (Éditeur), Plenum Press, New York, NY, États-Unis, pp. 631-648.
- Gander M., B. Jefferson et S. Judd. 2000. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations. *Sep. Purif. Technol.* 18, 119-130.
- Gao S., J. Cui et Z. Wei. 2009. Study on the fluoride adsorption of various apatite materials in aqueous solution. *J. Fluorine Chem.* 130, 1035-1041.
- Garcia M.T., E. Campos, M. Dalmau, I. Ribosa et J. Sanchez-Leal. 2002. Structure activity relationships for association of linear alkylbenzene sulfonates with activated sludge. *Chemosphere* 49(3), 279-286.
- Gerecke A.C., M. Scharer, H.P. Singer, S.R. Muller, R.P. Schwarzenbach, M. Sagesser, U. Ochsenbein et G. Popow. 2002. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: Pesticide load through wastewater treatment plants-current situation and reduction potential. *Chemosphere* 48, 307-315.
- Giger W., A.C. Alder, E.M. Golet, H.P.E. Kohler, C.S. Mcardell, E. Molnar, H. Siegrist et M.J.F. Suter. 2003. Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges and surface waters. *Chimia* 59(9), 485-491.
- Gogate P.R. et A.B. Pandit. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* 8, 501-551.
- Grasmick A., C. Cabassud, M. Spérandio et C. Wisniewski. 2009. *Les bioréacteurs à membrane appliqués au traitement des eaux usées*. Les techniques de l'ingénieur, Ref. W 4140.
- Heberer T. 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131(1-2), 5-17.
- Henze M., P.L. Grady, W. Gujer, G.V.R. Marais et T. Matsuo. 1987. *Activated sludge model no 1*. IAWPRC Scientific and Technical Reports (1), Londres, Royaume-Uni.
- Henze M., W. Gujer, M. Mino et C. Van Looschrecht. 2000. *Activated sludge models*. IWA Publishing, Londres, Royaume-Uni.

- Heran M., C. Wisniewski, J. Orantes et A. Grasmick. 2008. Measurement of kinetic parameters in submerged aerobic membrane bioreactor fed on acetate and operated without biomass discharge. *Biochem. Eng. J.* 38, 70-77.
- Herbert D. 1958. Some principles of continuous culture. Dans: *Recent Progress in Microbiology*. 7th International Congress on Microbiology, Tunevall G. (Éditeur), Almquist & Wiksell, Stockholm, Suède, pp. 381-396.
- Ho Y.S. et G. McKay. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451-465.
- Holakoo L., G. Nakhla, A.S. Bassi et E.K. Yanful. 2007. Long term performance of BRM for biological nitrogen removal from synthetic municipal wastewater. *Chemosphere* 66, 849-857.
- Howard P.H. 1989. *Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. Volume I. Large production and priority pollutants*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, États-Unis.
- Hu J.Y., X. Chen, G. Tao et K. Kekred. 2007. Fate of endocrine disrupting compounds in membrane bioreactor systems. *Environ. Sci. Technol.* 41(11), 4097-4102.
- Huang C.H. et D.L. Sedlak. 2001. Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 133-139.
- Ikehata K et M.G. El-Din. 2006. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.* 5, 81-135.
- Ilani T., E. Schulz et B. Chefetz. 2005. Interactions of organic compounds with wastewater dissolved organic matter: role of hydrophobic fractions. *Environ. Qual.* 34(2), 552-562.
- Jawad H.A.R. 2008. *Performance of water recycling technology*. Ph.D. Thesis, University of Wollongong, No. 43434677, New South Wales, Australie.
- Jianlong W., Q. Yi, N. Horan et E. Stentiford. 2000. Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technol.* 75, 157-161.
- Joglekar A.M. et A.T. May. 1987. Product excellence through design of experiments. *Cereal Foods World* 32, 857-868.
- Judd S. 2008. The status of membrane bioreactor technology. *Trends Biotechnol.* 26(2), 109-116.
- Kaam R.V., D. Anne-Archard, M. Alliet, S. Lopez et C. Albasi. 2006. Aeration mode, shear stress and sludge rheology in a submerged membrane bioreactor: some keys of energy saving. *Desalination* 199, 482-484.
- Khan S.J., T. Wintgens, P. Sherman P., J. Zaricky et A.I. Schafer. 2004. Removal of hormones and pharmaceuticals in the advanced water recycling demonstration plant in Queensland, Australia. *Water Sci. Technol.* 50(5), 15-22.
- Kim J.Y., K. Ryu, E.J. Kim, W.S. Choe, G.C. Cha et I.K. Yoo. 2007. Degradation of bisphenol A and nonylphenol by nitrifying activated sludge. *Proc. Biochem.* 42, 1470-1477.
- Korner W., U. Bolz, W. Submuth, G. Hiller, W. Shuller, V. Hanf et H. Hagenmaier. 2000. Input/outputbalance of estrogenic active compounds in major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere* 20, 1131-1143.

- Kurian R., G. Nakhla et A. Bassi. 2006. Biodegradation kinetics of high strength oily pet food wastewater in a membrane-coupled bioreactor (MBR). *Chemosphere* 65, 1204-1211.
- Lagergren S. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kung Sven. Vetén. Hand.* 24, 1-39.
- Langmuir I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361-1403.
- LaPara T.M., C.G. Klatt et R. Chen. 2006. Adaptations in bacterial catabolic enzyme activity and community structure in membrane-coupled bioreactors fed simple synthetic wastewater. *J. Biotechnol.* 121, 368-380.
- LaPara T.M., C.G. Klatt et C. Ruoyu. 2006. Adaptations in bacterial catabolic enzyme activity and community structure in membrane-coupled bioreactors fed simple synthetic wastewater. *J. Biotechnol.* 121, 368-380.
- Larsson D.G.J., C. De Pedro, N. Paxeus. 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *J. Hazard. Mater.* 148, 751-755.
- Le-Clech P., B. Jefferson, I.S. Chang et S. Judd. 2003. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. *J. Membrane Sci.* 227, 81- 93.
- Le-Clech P., B. Jefferson, I.S. Chang, S. Judd. 2003. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. *J. Membrane Sci.* 227, 81-93.
- Le-Clech P., V. Chen et A.G. Fane Tony. 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment (review). *Journ. Membr. Sci.* 28, 17-53.
- Lebague L., M. Heran, A. Grasmick. 2009. Membrane air flow rates and HF sludging phenomenon in SMBR. *Desalination* 236(1-3), 135-142.
- Lee H.B. et T.E. Peart. 2000. Bisphenol A contamination in Canadian municipal and industrial wastewater and sludge samples. *Water Qual. Res. J. Can.* 35(2), 283-298.
- Lee J., B.C. Lee, J.S. Ra, J. Cho, I.S. Kim, N.I. Chang, H.K. Kim et S.D. Kim. 2008. Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes. *Chemosphere* 71, 1582-1592.
- Lee W., S. Kang et H. Shin. 2003. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors. *J. Membr. Sci.* 216(1-2), 217-227.
- Lee Y., J. Cho, Y. Seo, J.W. Lee et K.H. Ahn. 2002. Modelling of submerged membrane bioreactor process for wastewater treatment. *Desalination* 146, 451- 457.
- Lesage N., M. Spérandio et C. Cabassud. 2005. Performances of a hybrid adsorption/submerged membrane biological process for toxic waste removal. *Water Sci. Technol.* 51(6-7), 173-180.
- Lesjean B. et E.H. Huisjes. 2008. Survey of the European BRM market: trends and perspectives. *Desalination* 231, 71-81.
- Li X., F. Gao, Z. Hua, G. Du et J. Chen. 2005. Treatment of synthetic wastewater by a novel MBR with granular sludge developed for controlling membrane fouling. *Sep. Purif. Technol.* 46, 19-25.
- Li X.Y. et X.M. Wang. 2006. Modelling of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Journ. Membr. Sci.* 278, 151-161.

- Liang S., L. Song, T. Tao, K.A. Kekre et H. Seah. 2006. A modeling study of fouling development in membrane bioreactors for wastewater treatment. *Water Environ. Res.* 78(8), 853-863.
- Lindberg R.H., U. Olofsson, P. Randahl, M. Johansson, M. Tyaklind et B.A.V. Andersson. 2006. Behaviour of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical and activated sludge treatment of sewage and digestion of sludge. *Environ. Sci. Technol.* 40(3), 1042-1048.
- Lindholst C, K.L. Pedersen, S.N. Pedersen. 2000. Estrogenic response of BPA in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat Toxicol.* 48, 87-94.
- Lister A.L., G.J. Van Der Kraak. 2001. Endocrine disruption: why is it so complicated? *Water Quality Res. J. Can.* 36, 175-190.
- Liu R., X. Huang, Y.F. Sun et Y. Qian. 2003. Hydrodynamic effect on sludge accumulation over membrane surfaces in a submerged membrane bioreactor. *Proc. Biochem.* 39(2), 157-163.
- Liu Z. H, Y. Kanjo et S. Mizutani. 2009. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment-physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Sci. Total Environ.* 40, 731-748.
- Lobos J., M. Heran et A. Grasmick. 2009. Optimization of the operations conditions in membrane bioreactors through the use of ASM3 model simulations. *Desalination and Water Treatment* 9, 126-130.
- Lobos J.H., T.K Leib et T.M. Su. 1992. Biodegradation of Bisphenol A others bisphenols by a Gram-Negative Aerobic Bacteria. *Appl. and Environ Microbiol.* 58(6), 1823-1831.
- Low M.J.D. 1960. Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chem. Rev.* 60 (3), 267-312.
- Low M.J.D. 1960. Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chem. Rev.* 60(3), 267-312.
- Lyko S., T. Wintgens et T. Melin. 2005. Estrogenic trace contaminants in wastewater - Possibilities of membrane bioreactor technology. *Desalination* 178, 95-105.
- Lyman W.J. 1990. Handbook of chemical property estimation methods: Environmental behavior of organic compounds. *American Chemical Society*, Washington, DC, États-Unis, 1.1-1.54.
- Lyman, W.J., W. Reehl et D. Rosenblatt. 1982. Handbook of Chemical Property Estimation Methods. New York (NY): McGraw-Hill, 7-4.
- M. Petrovic et D. Barcel. 2000. Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.* 72(19), 4560-4567.
- Marrot B., A. Barrios-Martinez, P. Moulin et N. Roche. 2004. Industrial wastewater treatment in a membrane bioreactor: A review. *Environ. Prog.* 23(1), 59-68.
- Marrot B., A. Barrios-Martinez, P. Moulin et N. Roche. 2006. Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor. *Biochem. Eng. J.* 174-183.
- Matosic M., M. Vukovic, M. Curlin et I. Mijatovic. 2008. Fouling of hollow fiber submerged membrane during a long-term filtration activated sludge. *Desalination* 219, 57-65.

- McBrien M.A., E. Kolovanov et V. Tashltssky. 2004. Application of structure - based pKa prediction to reverse phase chromatographic method development. *Advanced chemistry development*, http://www.acdlabs.com/download/publ/2004/cpsa04_pka.pdf.
- Meesters R.J.W. et H.F. Schroder. 2002. Simultaneous determination of 4-nonylphenol and bisphenol A in sewage sludge. *Anal. Chem.* 74(14), 3566–3574.
- Melin T., B. Jefferson, D. Bixio, C. Thoeye, W. De Wilde, J. De Koning, J. Van Der Graaf et T. Wintgens. 2006. Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination* 187, 271-282.
- Meng F., H. Zhang, Y. Li, X. Zhang et F. Yang. 2005. Application of fractal permeation model to investigate membrane fouling in membrane bioreactor. *Journ. Membr. Sci.* 262, 107-116.
- Metcalf et Eddy Inc. 2003. *Wastewater Engineering*. McGraw Hill, New York, NY, États-Unis.
- Metcalf C.D., T.L. Metcalfe, Y. Kiparissis, B.G. Koenig, C. Khan, R.J. Hughed, T.R. Croley, R.E. March. et T. Potter. 2001. Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by *in vivo* assays with japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 297-308.
- Moulin C. 1990. Potabilisation d'une eau de surface par filtration tangentielle sur membrane minérale: étude de traitements physico-chimiques associés. *Thèse de doctorat*, Université Montpellier, Montpellier, France, 180 p.
- Nagano A., E. Arikawa Et H. Kobayashi. 1992. The treatment of liquor wastewater containing high strength suspended solids by membrane bioreactor system. *Water Sci. Technol.* 26, 887-895.
- Ng A.N.L. et A.S. Kim. 2007. A mini-review of modeling studies on membrane bioreactor (MBR) treatment for municipal wastewaters. *Desalination* 212, 261-281.
- O'Grady D. 2007. Biodegradation of 17 α -ethinylestradiol in Wastewater. Department of Chemical Engineering McGill University, Montreal. A thesis submitted to McGill University in partial fulfillment of the requirements of the degree of Master of Engineering (Thesis Option), 67 p.
- Ognier S., C. Wisniewski et A. Grasmick. 2004. Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept. *Journ. Membr. Sci.* 229, 171-177.
- Orantes J., C. Wisniewski, M. Heran et A. Grasmick. 2006. The influence of operating conditions on permeability changes in a submerged membrane bioreactor. *Sepac. Purif. Technol.* 52, 60-66.
- Parco V., M. Wentzel, G. Ekama. 2006. Kinetics of nitrogen removal in a BRM nutrient removal activated sludge system. *Desalination* 199, 89-91.
- Parsons S. 2004. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 356 p.
- Pellegrin M.L., C. Wisniewski, A. Grasmick, A. Tazi-Pain et H. Buisson. 2002. Sequenced aeration in a membrane bioreactor: specific nitrogen removal rates. *Can. J. Chem. Eng.* 80, 386-392.
- Peng Z., F.Wu et N. Deng. 2006. Photodegradation of bisphenol A in simulated lake water containing algae, humic acid and ferric ions. *Environ Pollut.* 144(3), 840-846.

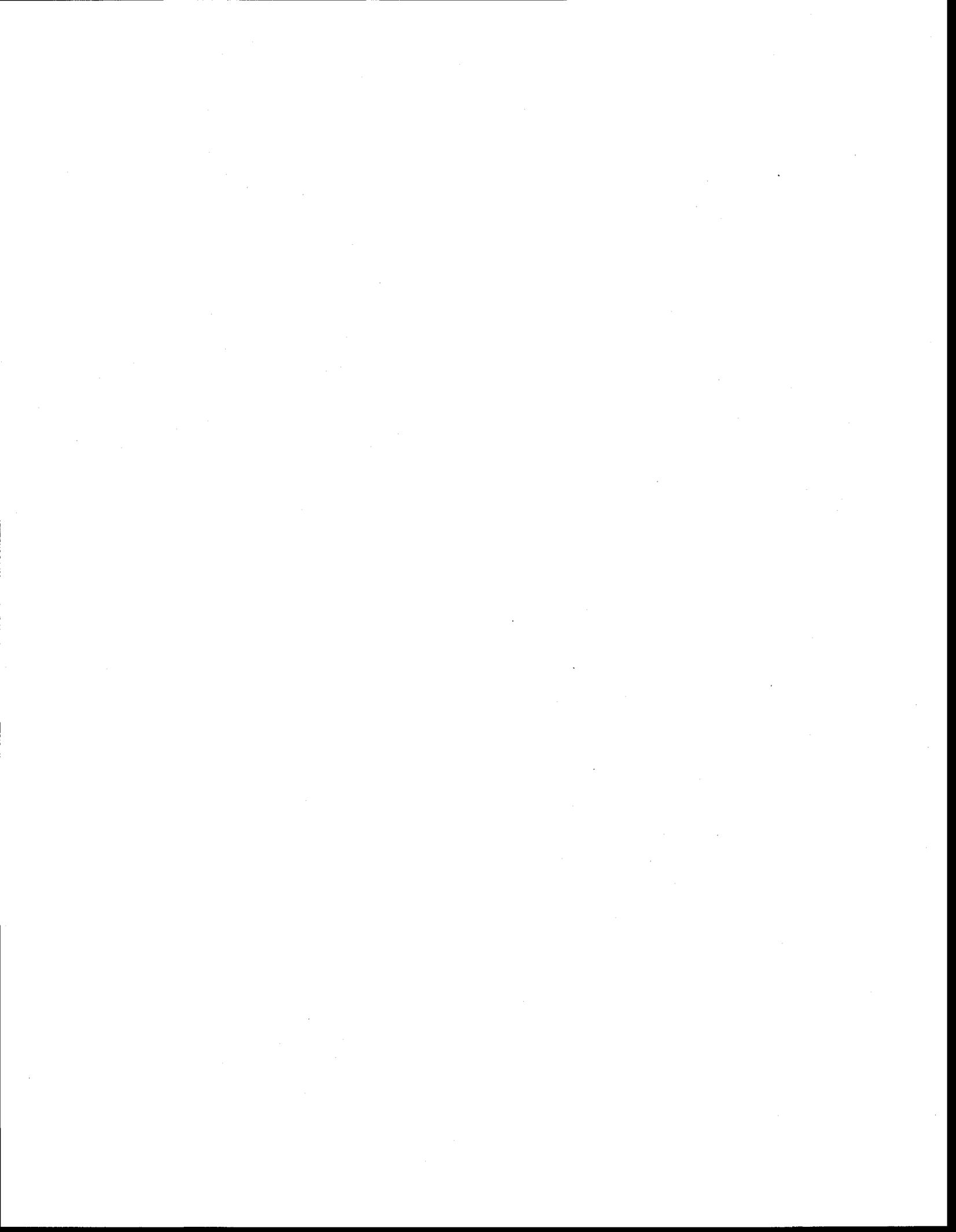
- Pirt S.J. 1965. The maintenance energy of bacteria in growing cultures. *Proc. Royal. Soc. London* 163(B), 224-231.
- Pochanna K., J. Keller et P. Lant. 1999. Model development for simultaneous nitrification and denitrification. *Water Sci. Technol.*39, 235-243.
- Pouet M.F., F. Persin et M. Rumeau. 1992. Intensive treatment by electrocoagulation-flottation-tangential flow microfiltration areas of high seaonal population. *Water Sci. Technol.* 25(12), 247-253.
- Racz L.A. et R.K. Goel. 2010. Fate and removal of estrogens in municipal wastewater. *J. Environ. Monit.*12, 58-70.
- Ramirez J.A. et R.H. Davis. 1998. Application of cross-flow microfiltration with rapid backpulsing to wastewater treatment. *J. Hazard Mater.* B(36), 179-197.
- Reemtsma T., B. Zywicki, M. Stueber, A. Kloepfer et M. Ekel. 2002. Removal of sulphur-organic polar micropollutants in a membrane bioreactor treating industrial wastewater. *Environ. Sci. Technol.*36(5), 1102-1106.
- Rudel, R.A., S.J. Melly, P.W. Geno, G. Sun et J.G. Brody. 1998. Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on Cape Cod, Massachusetts. *Environ Sci Technol.*32, 861-869.
- Shen G., G. Yu, Z.X. Cai et Z.L. Zhang. 2005. Development of an analytical method to determine phenolic endocrine disrupting chemicals in sewage and sludge by GUMS. *Chin. Sci. Bull.*50(23), 2681-2687.
- Shokoohi R., M. H. Saghi, H. R. Ghafari et M. Hadi. 2009. Biosorption of iron from aqueous solution by dried biomass of activated sludge. *iran. j. environ. health. sci. eng.*6(2), 107-114.
- Shokoohi R., M.H. Saghi, H.R. Ghafari et M. Hadi. 2009. Biosorption of iron from aqueous solution by dried biomass of activated sludge. *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.*6(2), 107-114.
- Snyder S.A., D.L. Villeneuve, E.M. Snyder et J.P. Giesy. 2001. Identification and quantification of estrogen receptor agonists in wastewater effluents. *Environ. Sci. Technol.*35, 3620-3625.
- Snyder S.A., P. Westerhoff, Y. Yoon et D. Sedlak. 2003. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry. *Environ. Eng. Sci.* 20, 449-469.
- Sohoni P, C.R. Tyler, K. Hurd, J. Caunter, M. Hetheridge, T. Williams, C. Woods, M. Evans, R. Toy et M. Garcas. 2001. Reproductive effects of longterm exposure to BPA in the rathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ. Sci. Technol.*35, 2917-2925.
- Sorensen H.B. et E.S. Jorgensen. 1993. The removal of nitrogen compounds from wastewater. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Pays-Bas, 119 p.
- Spengler P., W. Korner, J.W. Metzger. 2001. Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern Germany. 1. Chemical analysis. *Environ. Toxicol. Chem.*20, 2133-2141.
- Spivack J., T.K. Leib, et J.H. Lobos.1994. Novel Pathway for Bacterial Metabolism of Bisphenol A. *J. Biol. Chem.*269(1), 7323-7329.

- Staples C.A., Dorn P.B., Klecka G.M., O'Block S.T. et Harris L.R. 1998. A review of the environmental fate, effects, and exposures of BPA. *Chemosphere* 36(10), 2149- 2173.
- Staples C.A., P. B. Dom, G. M. Klecka, S. T. O'Block et L. R. Harris. 1998. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere* 36 (10), 2149-2173.
- Stone C.M. et R.J. Watkinson.1983. Diphenylol Propane: An Assessment of Ready Biodegradability. Report SBGR.83.425. Kent, UK: Sittingbourne Research Centre.
- Tao G., K. Kekre, Z. Wei, T.C. Lee, B. Viswanath et H. Seah. 2005. Membrane bioreactors for water reclamation. *Water Sci. Technol.*51, 431-440.
- Tardieu E., A. Grasmick, V. Geauguey et J. Manem. 1999. Influence of hydrodynamics on fouling velocity in a recirculated MBR for wastewater treatment. *Journ. Membr. Sci.*156, 131-140.
- Ternes T.A. 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32(11), 3245-3260.
- Tixier C., H.P. Singer, S. Ollers et S.R. Muller. 2003. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environ. Sci. Technol.*37, 1061-1068.
- Van Bentem A.G.N., C.P. Petri, P.F.T. Schyns et H. F. Van Der Roest. 2007. Membrane bioreactors. Operation and results of an MBR wastewater treatment plant. STOWA report, IWA (Éditeur), London, UK, 108 p.
- Vera L., R. Villaroel-Lopez, S. Delgado et S. Elmaleh. 1997. Cross-flow microfiltration of biologically treated wastewater. *Desalination* 114(1), 65-75.
- Vera L., R. Villarroel, S. Delgado et S. Elmaleh. 2000. Enhancing microfiltration through an inorganic tubular membrane by gaz sparging. *Journ. Membr. Sci.*165, 47-57.
- Wintgens T., J. Rosen, T. Melin, C. Brepols, K. Drensla et N. Engelhardt. 2003. Modelling of a membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment. *Journ. Membr. Sci.*216, 55-65.
- Wintgens T., M. Gallenkemper et T. Melin. 2002. Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination* 146, 387-391.
- Witzig R., W. Manz, S. Rosenberger, U. Krüger, M. Kraume, U. Szewzyk. 2002. Microbiological aspects of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal wastewater. *Water Research.*36(2), 394-402
- Xing C.H., E. Tardieu, Y. Qian et X.H. Wen. 2000. Ultrafiltration membrane bioreactor for urban wastewater reclamation. *Journ. Membr. Sci.*177, 73-82.
- Yamamoto K., M. Hiasa, T. Mahmood Et T. Matsuo. 1989. Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank. *Water Sci. Technol.*21(4-5), 43-54.
- Yang W. et N. Cicek. 2008. Treatment of swine water by submerged membrane bioreactors with consideration of estrogenic activity removal. *Desalination* 231, 200-208.
- Yang W., N. Cicek et J. Ilg. 2006. State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America. *Journ. Membr. Sci.*270, 201-211.
- Yu Z. et W. Huang. 2005. Competitive sorption between 17-alpha-ethinyl estradiol and naphthalene/phenanthrene by sediments. *Environ. Sci. Technol.* 39(13), 4878-4885.

- Zaviska F., P. Drogui, G. Mercier, et J.-F. Blais. 2009. Procédé d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Rev. Sci. Eau* 22, 535-564.
- Zhan M., X. Yang, Q. Xian, L. Kong. 2006. Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances. *Chemosphere* 63, 378-386.
- Zhang B., K. Yamamoto, S. Ohgaki, N. Kamiko. 1997. Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated sludge processes for small-scale wastewater treatment/reclamation. *Water Sci. Technol.* 35, 37-44.
- Zhang D. et W. Verstraete. 2002. The treatment of high strength wastewater containing high concentrations of ammonium in a staged anaerobic and aerobic membrane bioreactor. *Journ. Environ. Eng. Sci.* 1, 303-310.
- Zhang S., F. Yang, Y. Liu, X. Zhang, Y. Yamada et K. Furukawa. 2006. Performance of a metallic membrane bioreactor treating simulated distillery wastewater at temperatures of 30 to 45°C. *Desalination* 194, 146-155.
- Zhao J., Y. Li, C. Zhang, Q. Zeng et Q. Zhou. 2008. Sorption and degradation of bisphenol A by aerobic activated sludge. *J. Hazard. Mat.* 155, 305-311.
- Zuehlke S., U. Duennbier, R. Lesjean et H. Buisson. 2006. Long-term comparison of trace organics removal performances between conventional and membrane activated sludge processes. *Water Environ. Res.* 78(13), 2480-2486.



ANNEXES



ANNEXE A

Coûts d'investissement, nouvelles STEP et STEP rénovées

1989 - 2008, indice de coût 2000

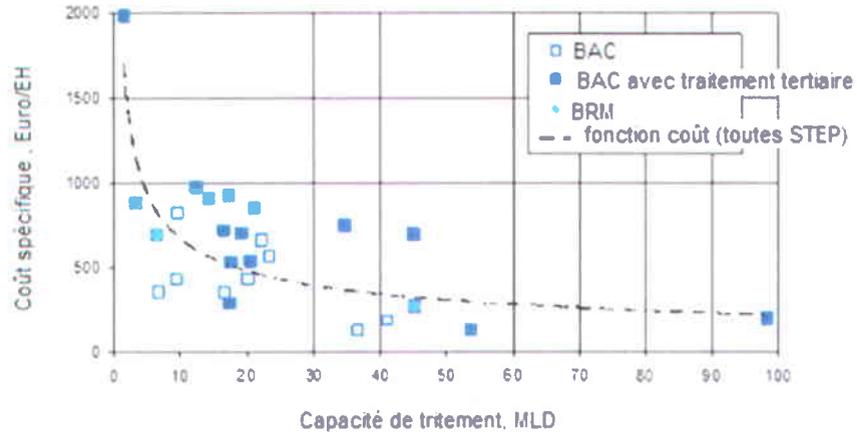


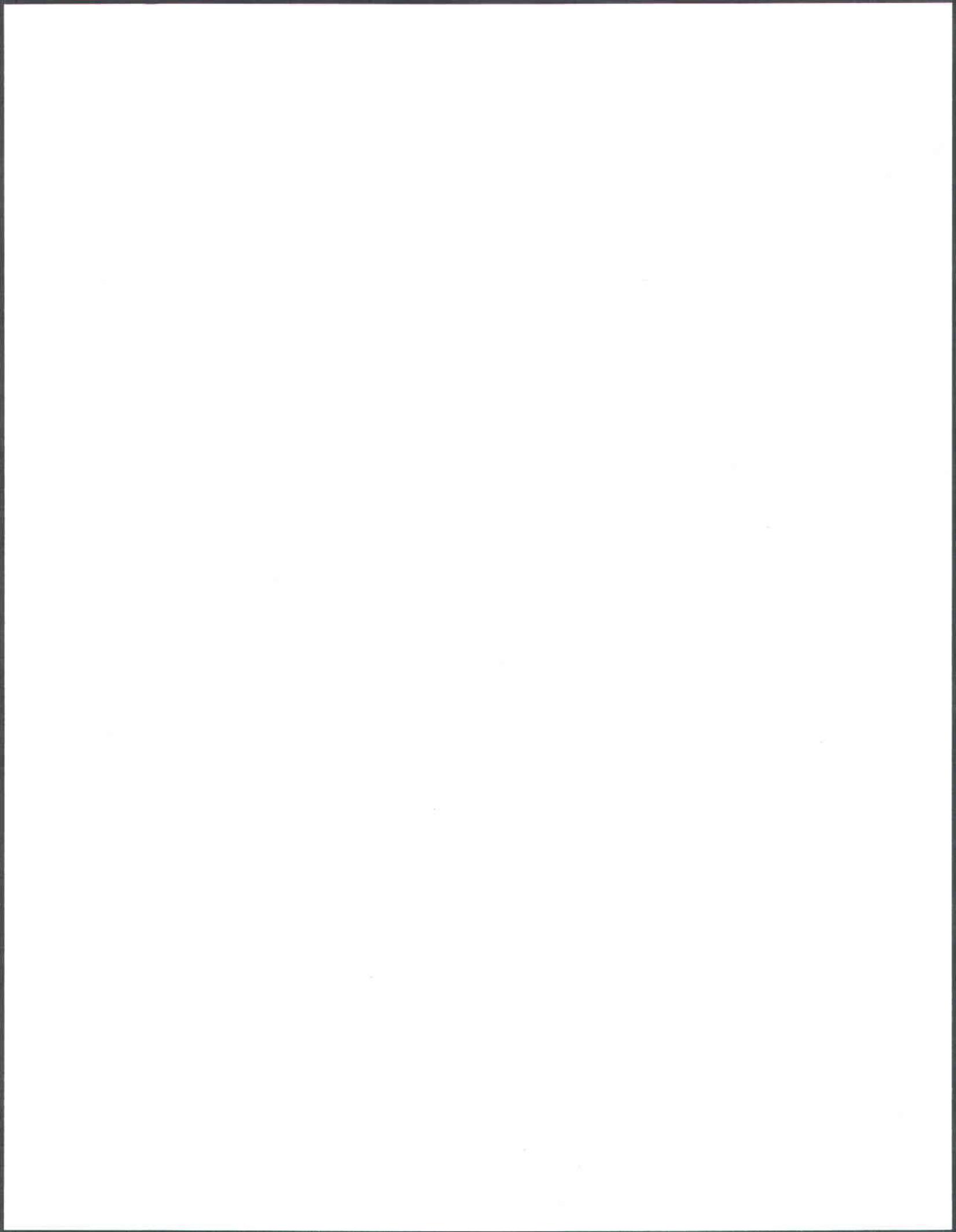
Figure A.2 Coûts d'investissement en fonction des débits d'eaux usées traitées (BRM vs BAC)

Tableau A.2 Fractionnement des coûts d'investissement BRM versus BAC

	Coûts de construction	Coûts des équipements mécaniques	Coûts des équipements électriques	Coûts des membrane
BAC	63%	28%	9%	-
MBR	46%	31%	13%	10%

Référence

Brepols C., Schäfer H. and Engelhardt N. 2009. Economic aspects of large scale membrane bioreactors. *Final MBR-Network Workshop. Salient outcomes of the European R&D projects on MBR technology.* wp-1239737672



ANNEXE B

Consommation énergétique moyenne BRM versus BAC

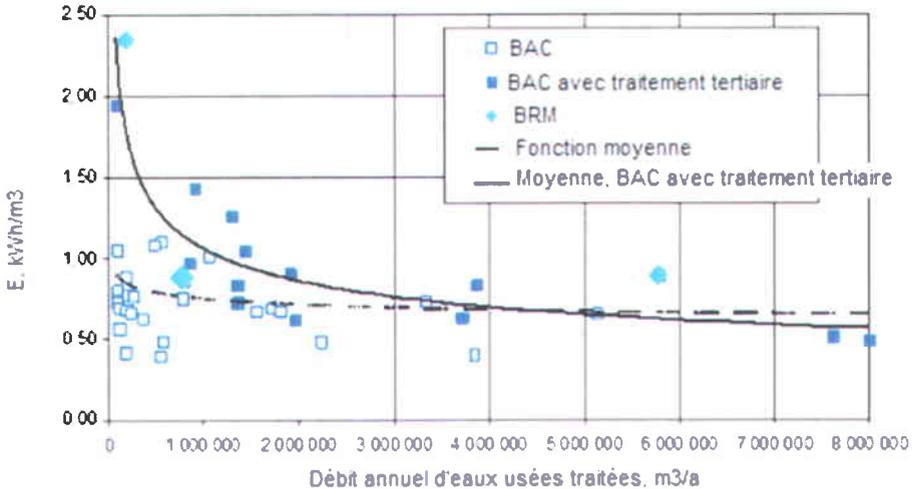
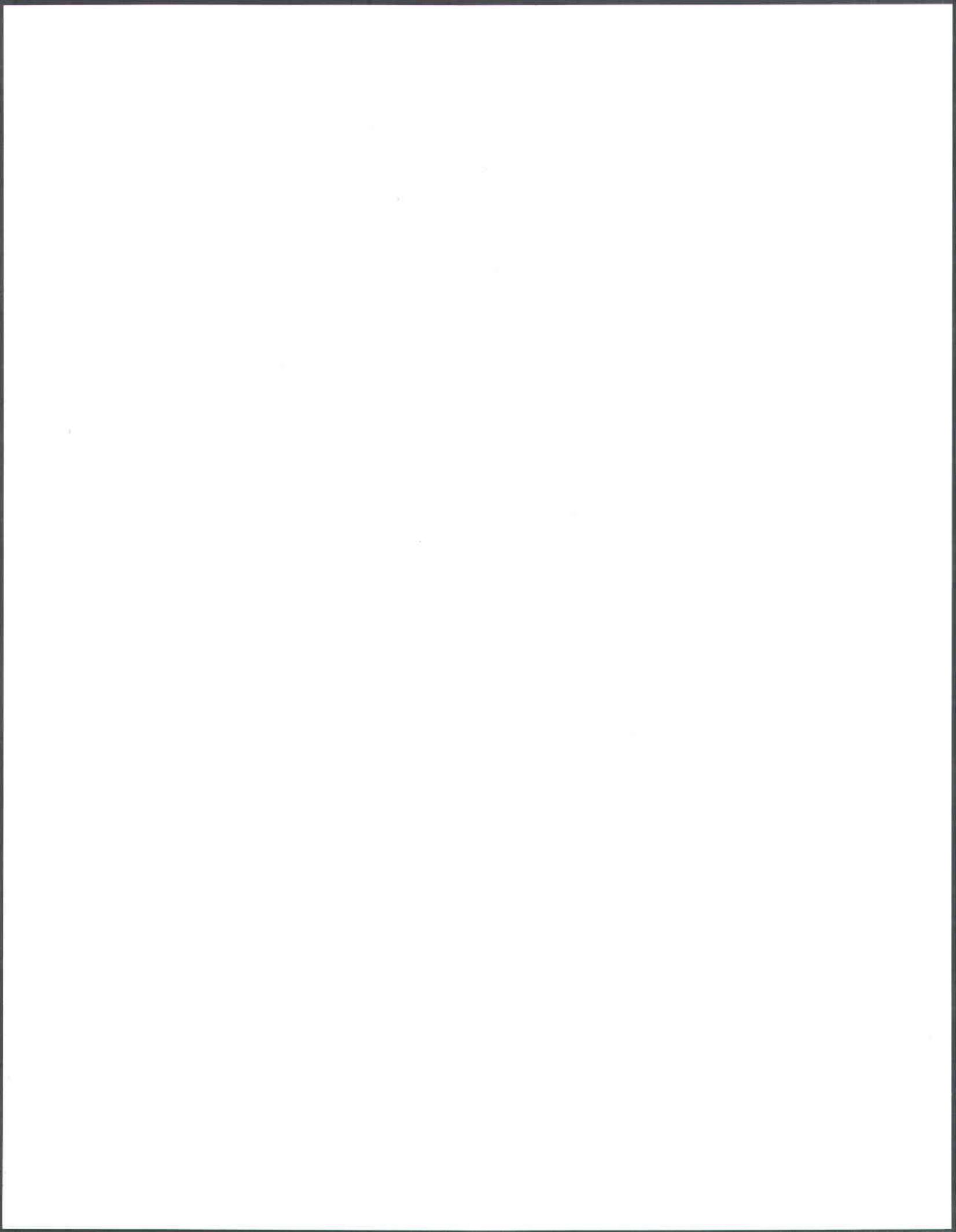


Figure A.3 Consommation énergétique en fonction du débit d'eaux usées traitées (BRM vs BAC)

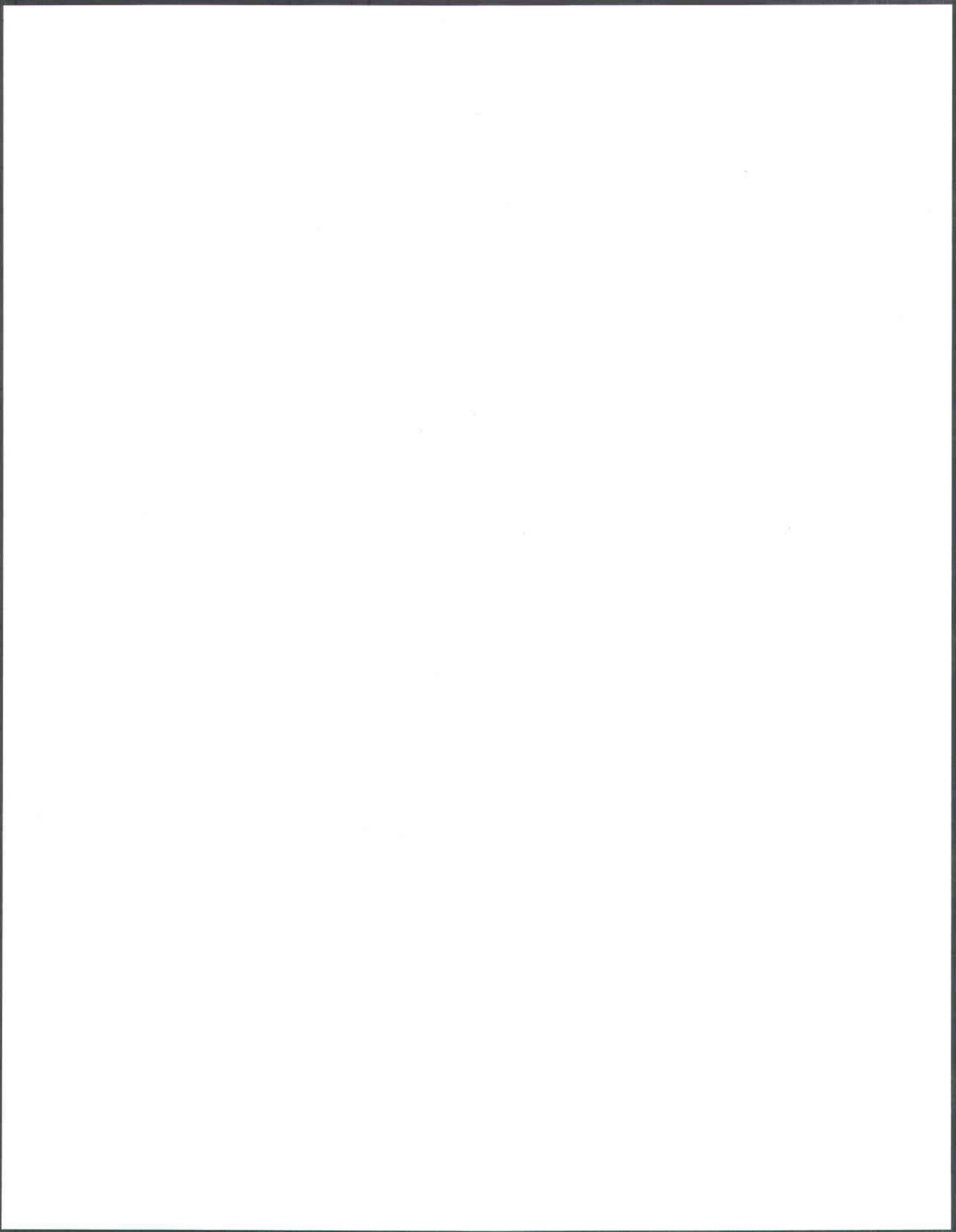


ANNEXE C

Composition de la solution minérale mère utilisée pour préparer l'effluent synthétique

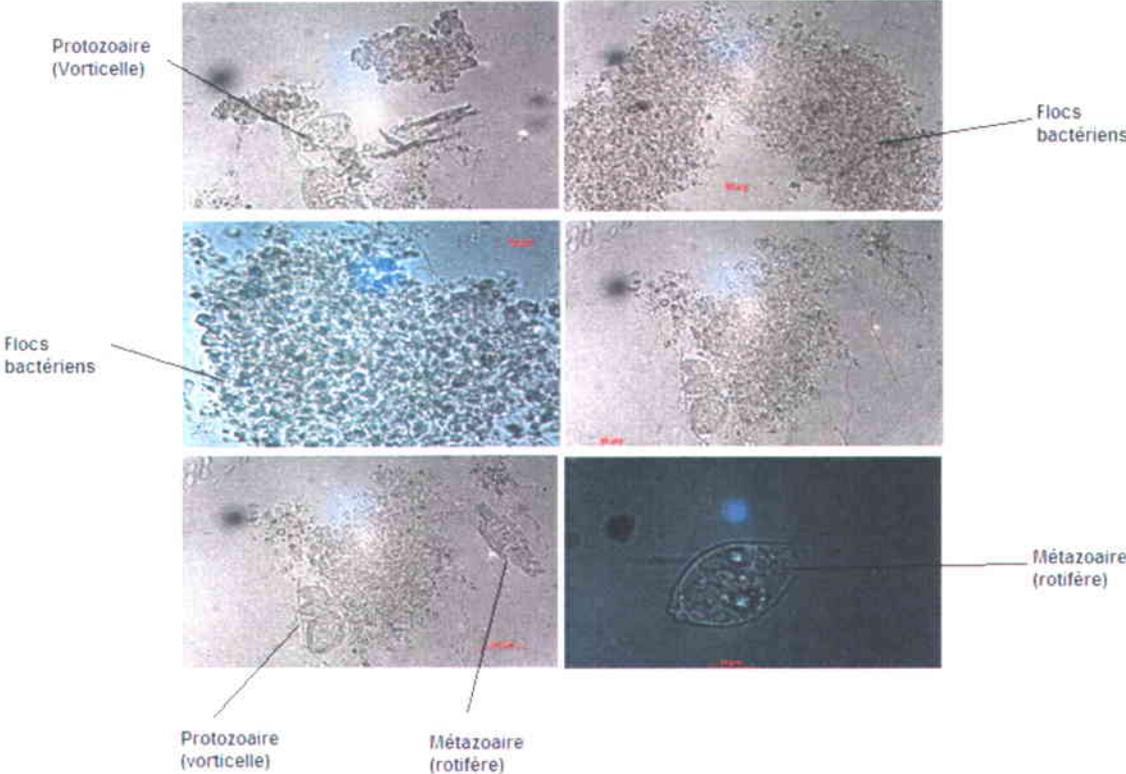
Tableau A.1 Composition de la solution minérale mère utilisée pour préparer l'effluent synthétique

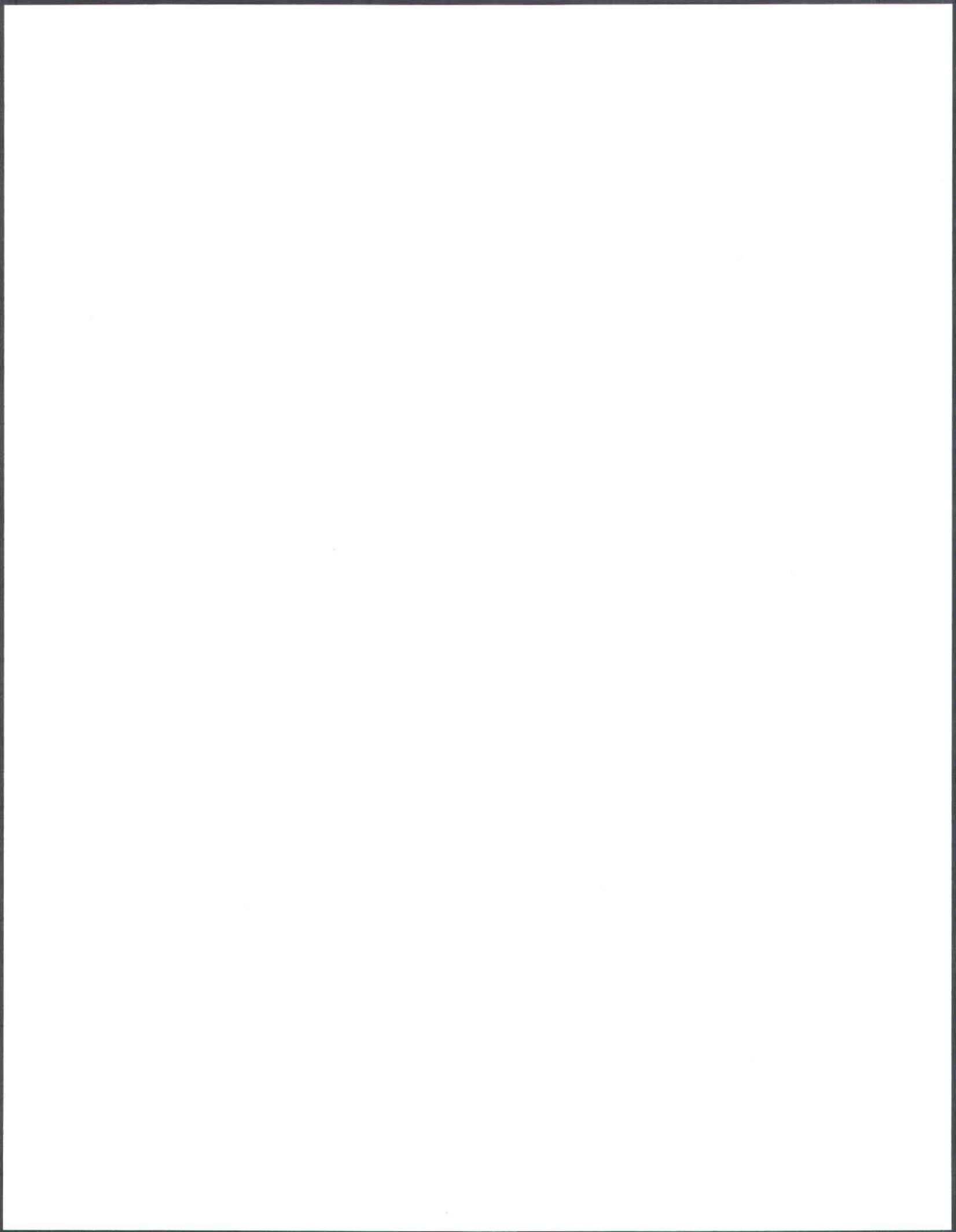
milieu mineral pour DCO 1000mg/l	Masse molaire	equi	conc de l'element cible (mg/l)	conc de sel (mg/l)	conc solution mere 20fois concentré(mg/l)	masse dans 20 l(mg)	masse dans 20l (g)
(NH ₄) ₂ SO ₄	132	0,21212121	(N)25*3	353,5714286	7071,428571	141428,5714	141,4285714
KH ₂ PO ₄	136,1	0,2277737	(P)7*3	92,19677419	1843,935484	36878,70968	36,87870968
MgSO ₄	120,4	0,20182724	(Mg)7	34,68312757	693,6625514	13873,25103	13,87325103
CaCl ₂ .2H ₂ O	147,1	0,27260367	(Ca)6	22,00997506	440,1995012	8803,990025	8,803990025
FeCl ₃	162,3	0,34380776	(Fe)4	11,6344086	232,688172	4653,763441	4,653763441
CuSO ₄	159,6	0,39786967	(Cu)0,03	0,075401575	1,508031496	30,16062992	0,03016063
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	241,9	0,19016122	(Na)0,02	0,105173913	2,103478261	42,06956522	0,042069565
MnSO ₄ .H ₂ O	169	0,32485207	(Mn)0,04	0,123132969	2,462659381	49,25318761	0,049253188
ZnCl ₂	136,4	0,47947214	(Zn)0,11	0,22941896	4,588379205	91,7675841	0,091767584
CoSO ₄ .7H ₂ O	281	0,20960854	(Co)0,1	0,477079796	9,541595925	190,8319185	0,190831919
Na ₂ CO ₃	106	0,21698113	(Na)93	428,6086957	8572,173913	171443,4783	171,4434783



ANNEXE D

Photographies de la flore microbienne du BRM





ANNEXE E

Test de détermination du taux de consommation d'oxygène

Dans le chapitre 3 nous avons évalué le taux de consommation d'oxygène (TCO) par la biomasse. Dans les procédés à boues activées, la consommation d'oxygène est associée à la fois à l'élimination du substrat et à la croissance de la biomasse. Par conséquent, le taux de consommation d'oxygène est un paramètre important pour rendre compte de la viabilité de la biomasse. La méthode de détermination du taux de consommation d'oxygène est celle proposée par Suescun *et al.* (1998) qui consiste à suivre la concentration d'oxygène dissous lorsque l'aération est arrêtée dans le bioréacteur, après une longue période d'aération.

L'évolution de la concentration d'oxygène dissous en fonction du temps dans un système parfaitement mélangé et aéré peut être exprimée par le bilan de masses suivant :

$$\frac{dOD}{dt} = K_L a (OD_s - OD) - VCO + \frac{Q}{V} (OD_i - OD) \quad (45)$$

Où :

OD (mg O₂ L⁻¹) = Concentration d'oxygène dissous dans le bioréacteur à un instant t;

OD_i (mg O₂ L⁻¹) = Concentration d'oxygène dissous dans l'effluent d'alimentation;

OD_s (mg O₂ L⁻¹) = Concentration maximale d'oxygène dissous (saturation) dans le bioréacteur;

Q (L h⁻¹) = Débit d'alimentation du bioréacteur ou de filtration;

V (L) = Volume du bioréacteur;

K_La (h⁻¹) = Coefficient volumique de transfert de masse d'oxygène dissous;

TCO (mg O₂ h⁻¹) = Taux de consommation d'oxygène.

Lors de l'aération prolongée, la concentration d'oxygène dissous augmente jusqu'à atteindre une valeur limite, et le troisième terme de droite de l'Équation A.1 (terme de transport) est négligé.

L'Équation A.1 devient alors:

$$\frac{dOD}{dt} = K_L a(OD_s - OD) - TCO \quad (46)$$

Lorsque l'aération est arrêtée, la concentration d'oxygène dissous (OD) décroît avec une pente négative constante égale à la vitesse de consommation d'oxygène (TCO) :

$$\frac{dOD}{dt} = -TCO \quad (47)$$

ANNEXE F

Résultats des tests de toxicité (Microtox et Daphnia magna)

La toxicité des effluents traités a été évaluée. Les effets probables pouvant être engendrés par le bisphéno1 A résiduel ou par les sous produits de dégradation ont été évalués. Des tests de toxicité aigüe (Microtox), c'est-à-dire une toxicité engendrant des altérations par des expositions sur un temps court, et des tests de type chronique (Daphnia magna) (= toxicité à long terme) ont été effectués. Les tests ont été effectués sur des échantillons collectés à la sortie du BRM.

❖ Rapport certifié des analyses de toxicité : microtox

Voir le lien suivant:

<http://www.ec.gc.ca/faunescience-wildlifescience/default.asp?lang=Fr&n=0BB80E7B-1>, pour la consultation des méthodes suivantes qui ont été utilisées pour la Daphnie et le Microtox.

Méthode d'essai biologique: essai de toxicité sur la bactérie luminescente SPE1/RM/24.



Certificat d'analyses

Client: **INRS-ETE**

Numéro de demande: **11-382495**

Bon de commande	Votre Projet		Chargé de Projet
NA	NA		M. Brahima Seyhi
Échantillon(s)			
No Labo.	1685153	1685177	
Votre Référence	Sortie BRM 2011-11-16	Sortie BRM 2011-11-17	
Matrice	Eau	Eau	
Prélevé par	CLIENT	CLIENT	
Lieu de prélèvement	BRM	BRM	
Prélevé le	2011-11-16	2011-11-17	
Reçu Labo	2011-11-18	2011-11-18	
Paramètre(s)			
Méthode			
Référence			
Vibrio fisheri : 1-Résultats			
QE010-03/Essai de toxicité sur Vibrio fisheri			
SPE1/RM/24			
C150-15 minutes			
Intervalle de confiance (95%)			
Unité toxique			
Correction couleur			
Code Méthode de calcul			
Résultats détaillés	NA	Voir annexe	Voir annexe
Vibrio fisheri : 2-Conditions d'essai			
QE010-03/Essai de toxicité sur Vibrio fisheri			
SPE1/RM/24			
Heure début analyse			
Analyste			
Provenance (organisme)	NA	Osprey Sc.	Osprey Sc.
No de lot (organisme)	NA	10L1004	10L1004
Expiration du lot (organisme)	NA	11/2012	11/2012
Lot diluant	NA	11B1053	11B1053
Expiration diluant	NA	02/2014	02/2014
Salinité ajustée (NaCl)	%	> ou = 2	> ou = 2
Modification(s) à la méthode	NA	Aucune	Aucune
Vibrio fisheri : 3-Caractéristiques			
QE010-03/Essai de toxicité sur Vibrio fisheri			
SPE1/RM/24			
Type d'échantillonnage	NA	Non disponible	Non disponible
Température	°C	15.2	14.7
Conductivité	µS/cm	1215	1153
pH	NA	7.1	6.9
Oxygène dissous initial	mg O2/L	8.9	8.4
Couleur	NA	Transparent	Transparent
Termes et conditions: http://www.exova.ca/modalites		Certificat d'analyse no. 382670 - Version 1 - Page 2 de 3	

Ce certificat ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire. La version officielle de ce certificat est protégée contre toutes modifications. Les échantillons mentionnés plus haut seront conservés pendant 30 jours à partir de la date d'émission du Certificat, à l'exception des paramètres microbiologiques ou selon les instructions écrites du client.



Exova
1818, Rte de L'Aéroport
Québec
Québec
Canada
G2G 2P8

Sans frais: +1 866-365-2310
T: +1 (418) 871-8722
F: +1 (418) 871-9556
C: ventes@exova.com
W: www.exova.com



Annexe: Résultats détaillés

No séquence:	350727	Cliant	INRS-ETE
No Laboratoire	1685153	Bon de commande	NA
No Demande	382495	Votre projet	NA
No COA	352670	Chargé projet	M. Brahima Seyhi
No méthode	QE010-03 (Vibrio fischeri)	Version (méthode)	1.1

concentration de l'échantillon (%v/v)	luminescence (Y)				% d'inhibition *
	I 0min.	I 5min.	I 15min.	I 30min.	I 15min.
Témoïn	101	90	90	92	
1.56	119	114	110	119	-3.7
3.13	116	102	104	105	-0.6
6.25	98	94	100	99	-14.5
12.5	116	113	110	112	-6.4
25	123	116	110	113	-0.4
50	90	88	92	91	-14.7

Essai de référence (mg/L lauryl sulfate de sodium)

Date: 2011-11-01

CI50-15 minutes: 0.74

Int. Conf. 95%: 0.56-0.97

Limites de contrôle

Moyenne: 0.61

Limite inférieure (-2S): 0.27

Limite supérieure (+2S): 0.96

Remarques: Le "-" signifie une amplification. *: Aucune interférence de la couleur.

Page: 1/1

Ce certificat ne doit pas être reproduit, en son entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire. Les échantillons mentionnés plus haut seront conservés pendant 30 jours à partir de la date d'émission du Certificat, à l'exception des paramètres microbiologiques ou selon les instructions écrites du client.

Exova
1818, Rte de L'Aéroport
Québec
Québec
Canada
G2G 2P8

Sans frais: +1 866-365-2310
T: +1 (418) 871-8722
F: +1 (418) 871-9556
C: ventes@exova.com
W: www.exova.com



Annexe: Résultats détaillés

No séquence:	<u>350728</u>	Cient	<u>INRS-ETE</u>
No Laboratoire	<u>1685177</u>	Bon de commande	<u>NA</u>
No Demande	<u>382495</u>	Votre projet	<u>NA</u>
No COA	<u>382670</u>	Chargé projet	<u>M. Brahima Seythi</u>
No méthode	<u>QE010-03 (Vibro fischer)</u>	Version (méthode)	<u>1.1</u>

concentration de l'échantillon (%v/v)	luminescence (Y)				% d'inhibition *
	I 0min.	I 5min.	I 15min.	I 30min.	I 15min.
Témoin	127	118	110	114	
1.56	120	110	102	106	1.9
3.13	104	106	105	106	-16.6
6.25	124	112	110	112	-2.4
12.5	98	102	105	107	-23.7
25	113	108	107	97	-9.3
50	120	115	117	119	-12.6

Essai de référence (mg/L lauryl sulfate de sodium)

Date: 2011-11-01

CI50-15 minutes: 0.74

Int. Conf. 95%: 0.56-0.97

Limites de contrôle

Moyenne: 0.61

Limite inférieure (-2S): 0.27

Limite supérieure (+2S): 0.96

Remarques: Le "-" signifie une amplification. *: Aucune interférence de la couleur.

Page: 1/1

Ce certificat ne doit pas être reproduit, en son entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire. Les échantillons mentionnés plus haut seront conservés pendant 30 jours à partir de la date d'émission du Certificat, à l'exception des paramètres microbiologiques ou selon les instructions écrites du client.

❖ **Rapport certifié des analyse de toxicité : daphnia magna**

Voir le lien suivant:

<http://www.ec.gc.ca/faunescience-wildlifescience/default.asp?lang=Fr&n=0BB80E7B-1>, pour la consultation des méthodes suivantes qui ont été utilisées pour la daphnie et le microtox.

Méthode d'essai biologique : méthode de référence pour la détermination de la létalité aiguë d'effluents chez 'Daphnia magna' SPE1/RM/14

Exova
1618 Rte de L'Aéroport
Québec
Québec (QUÉBEC)
Canada
G2G 2P8

Sans frais +1 866-365-2310
T +1 (418) 671-6722
F +1 (418) 871-9556
C info@exova.com
W www.exova.com



INRS-ETE
490, RUE DE LA COURONNE
QUÉBEC (QUÉBEC)
G1K 9A9

Votre référence : Sortie BRM

Résultats préliminaires - essai CL₅₀-48h *Daphnia magna*

Date d'échantillonnage	# laboratoire	CL ₅₀ -48h (I.C. 95%) (% v/v)	U.T.
2011-11-16, NA	382238-1683973	10.9 (8.9-13.3)	9.2

Compte rendu des mortalités

Concentration (% v/v)	Nombre soumis	Nombre d'organismes morts
0	10	0
6.25	10	0
12.5	10	7
25	10	10
50	10	10
100	10	10

Conclusion : Létal

Votre référence : Sortie BRM

Résultats préliminaires - essai CL₅₀-48h *Daphnia magna*

Date d'échantillonnage	# laboratoire	CL ₅₀ -48h (I.C. 95%) (% v/v)	U.T.
2011-11-17, NA	382238-1683974	82.0 (66.8-101)	1.2

Compte rendu des mortalités

Concentration (% v/v)	Nombre soumis	Nombre d'organismes morts
0	10	0
6.25	10	0
12.5	10	0
25	10	0
50	10	0
100	10	7

Conclusion : Létal

AVIS DE CONFIDENTIALITÉ

L'INFORMATION APPARAISSANT DANS CE MESSAGE TÉLÉCOPIÉ EST DE NATURE PRIVILÉGIÉE ET CONFIDENTIELLE DESTINÉE À L'USAGE EXCLUSIF DE LA PERSONNE IDENTIFIÉE CI-DESSUS. SI CE MESSAGE VOUS EST TRANSMIS PAR ERREUR ET QUE VOUS N'ÊTES PAS LE DESTINATAIRE, SOYEZ AVISÉ QUE TOUT USAGE, COPIE OU DISTRIBUTION DE CE MESSAGE EST STRICTEMENT INTERDIT. VOUS ÊTES DONC PRIÉ DE NOUS AVISER IMMÉDIATEMENT DE CETTE ERREUR EN COMPOSANT LE NUMÉRO DE TÉLÉPHONE CI-HAUT MENTIONNÉ.



Exova
1818, Rte de l'Aéroport
Québec
Québec
Canada
G2G 2P8

Sans frais: +1 866-365-2310
T: +1 (418) 871-8722
F: +1 (418) 871-9556
C: ventes@exova.com
W: www.exova.com



Certificat d'analyse - Certificate of Analysis

CONDITIONS D'ANALYSE

Description de l'échantillon:	Sortie BRM, 2011/11/16, NA
Lieu et méthode d'échantillonnage:	BRM, NA
Nom de l'échantillonneur:	Client
Dates d'analyse:	0hrs: 2011/11/18, 15:00 48hrs: 2011/11/20, 15:00
Nom de l'analyste:	J. Bergeron / J. Cloutier / J. Guillot
Notre numéro de projet:	382238-1683973
Organismes:	<i>Daphnia magna</i> (<24 heures) <1% de mortalité des génitrices 7 jours avant l'essai
Dureté de l'eau d'élevage:	168 mg/L
Densité de chargement:	10 daphnies/conc., 30 mL/daphnie, volume des solutions d'essai: 300 mL
Photopériode:	16h / 8h
Eau de dilution:	Eau municipale dechlorée, dureté ajustée
Préparation de l'échantillon:	Non aéré, dureté non ajustée, pH non ajusté
Protocole d'essai:	Envir. Canada, SPE1/RM/14, 2000, aucune modification de la méthode

concentration de l'échantillon (%v/v)	nombre de daphnies	immobilité 48 heures	immobilité (%)	mortalité 48 heures	mortalité (%)	température (degré C)		pH		oxygène dissous (mg/L)		conductivité (µmhos/cm)
						0hrs	48hrs	0hrs	48hrs	0hrs	48hrs	
témoin	10	0	0	0	0	18.9	18.9	7.6	7.6	8.5	9.1	461
6.25	10	0	0	0	0	18.8	18.8	7.7	7.6	8.8	8.0	507
12.5	10	9	90	7	70	18.7	18.6	7.6	7.6	8.9	7.8	538
25	10	10	100	10	100	18.6	18.5	7.5	7.6	8.6	9.0	622
50	10	10	100	10	100	18.4	18.4	7.4	7.6	8.9	8.9	806
100	10	10	100	10	100	18.5	18.4	7.4	7.5	8.7	8.7	1171

REMARQUES:

Echantillon gelé: non
oui

Nombre moyen par couvée (néonates):
Age à la première couvée (jours):
Nombre de daphnies témoins stressés:

19
8
0

L'essai référence: CL₅₀ = 0.317 (0.298 - 0.337) mg/L de Cr (Bichromate de Potassium); date de l'essai: REFD1389 (2011/11/18)
Limites de contrôle et moyenne (min, max et moyenne): 0.209, 0.410 et 0.310

Termes et conditions: <http://www.exova.ca/modalites>

Ce certificat ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire.
Les échantillons mentionnés plus haut seront conservés pendant 30 jours à partir de la date d'émission du certificat,
à l'exception des paramètres microbiologiques ou selon les instructions écrites du client

Exova
1818, Rte de L'Aéroport
Québec
Canada
G2G 2P8

Sans frais: +1 866-365-2310
T: +1 (418) 871-8722
F: +1 (418) 871-9556
C: ventes@exova.com
W: www.exova.com



Certificat d'analyse - Certificate of Analysis

CONDITIONS D'ANALYSE

Description de l'échantillon:	Sortie BRM, 2011/11/17, NA
Lieu et méthode d'échantillonnage:	BRM, NA
Nom de l'échantillonneur:	Client
Dates d'analyse:	0hrs: 2011/11/18, 15:00 48hrs: 2011/11/20, 15:00
Nom de l'analyste:	J. Bergeron / J. Cloutier / J. Guillot
Notre numéro de projet:	382238-1683974
Organismes:	<i>Daphnia magna</i> (<24 heures) <1% de mortalité des génitrices 7 jours avant l'essai
Dureté de l'eau d'élevage:	168 mg/L
Densité de chargement:	10 daphnies/conc., 30 mL/daphnie, volume des solutions d'essai: 300 mL
Photopériode:	16h / 8h
Eau de dilution:	Eau municipale dechlorée, dureté ajustée
Préparation de l'échantillon:	Non aéré, dureté non ajustée, pH non ajusté
Protocole d'essai:	Envir. Canada, SPE1/RM/14, 2000, aucune modification de la méthode

concentration de l'échantillon (%v/v)	nombre de daphnies	immobilité 48 heures	immobilité (%)	mortalité 48 heures	mortalité (%)	température (degré C)		pH		oxygène dissous (mg/L)		conductivité (µmhos/cm)
						0hrs	48hrs	0hrs	48hrs	0hrs	48hrs	
témoin	10	0	0	0	0	18.7	18.8	7.4	7.5	8.5	8.7	462
6.25	10	0	0	0	0	18.8	18.8	7.4	7.6	8.6	8.5	499
12.5	10	0	0	0	0	18.7	18.7	7.5	7.6	8.8	8.7	543
25	10	0	0	0	0	18.6	18.7	7.5	7.6	8.5	9.0	605
50	10	0	0	0	0	18.4	18.5	7.4	7.5	8.8	8.7	764
100	10	7	70	7	70	18.5	18.5	7.3	7.1	8.9	8.9	1108

REMARQUES:

Échantillon gelé: non
oui

Nombre moyen par couvée (néonates):	19
Age à la première couvée (jours):	8
Nombre de daphnies témoins stressés:	0

L'essai référence: CL50 = 0.317 (0.298 - 0.337) mg/L de Cr (Bichromate de Potassium); date de l'essai: REFD1389 (2011/11/18)
Limites de contrôle et moyenne (min, max et moyenne): 0.209, 0.410 et 0.310

Termes et conditions: <http://www.exova.ca/modalites>

Ce certificat ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire.

Les échantillons mentionnés plus haut seront conservés pendant 30 jours à partir de la date d'émission du certificat, à l'exception des paramètres microbiologiques ou selon les instructions écrites du client

Exova
1818, Rte de L'Aéroport
Québec
Canada
G2G 2P8

Sans frais: +1 866-365-2310
T: +1 (418) 871-8722
F: +1 (418) 871-9556
C: ventes@exova.com
W: www.exova.com



Certificat d'analyse - Certificate of Analysis

INRS-ETE

Projet: 382238-1683973-1683974

CARACTERISTIQUES DES ÉCHANTILLONS - avant le début des essais avec truites

IDENTIFICATION	température (°C)	conductivité (µmhos/cm)	pH	oxygène dissous (mg/L)
----------------	---------------------	----------------------------	----	---------------------------

NA NA NA NA NA

CARACTERISTIQUES DES ÉCHANTILLONS - avant le début des essais avec daphnies

IDENTIFICATION	température (°C)	conductivité (µmhos/cm)	pH	oxygène dissous (mg/L)	dureté originale (mg/L)	dureté ajustée (mg/L)
----------------	---------------------	----------------------------	----	---------------------------	-------------------------------	-----------------------------

Sortie BRM, 2011/11/16, NA Apparence de l'échantillon: Incolore, limpide	18.1	1179	7.4	8.8	60	NA
Sortie BRM, 2011/11/17, NA Apparence de l'échantillon: Incolore, limpide	18.2	1113	7.2	8.9	60	NA

Termes et conditions: <http://www.exova.ca/modalites>

Ce certificat ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire.

Les échantillons mentionnés plus haut seront conservés pendant 30 jours à partir de la date d'émission du certificat, à l'exception des paramètres microbiologiques ou selon les instructions écrites du client.



ANNEXE G

Dynamique du colmatage à long terme en régime sub-critique

❖ Généralités

La dynamique de colmatage à long terme met en évidence la réversibilité du colmatage sur une surface membranaire sous des conditions sub-critiques. Ce régime opératoire induit un colmatage lent et fait apparaître une brusque montée de la PTM ou « TMP jump » (Ognier *et al.*, 2004; Fane, 2007). Au-delà de ce point caractéristique le colmatage membranaire est irréversible et nécessitera des lavages chimiques pour être éliminé. L'intérêt de cette mesure est que l'on peut en déduire des paramètres de rentabilité du système à travers la définition des concepts de flux soutenable et de temps critique. Le flux soutenable est un flux qui permet d'opérer la membrane pendant un temps, jugé économiquement rentable, avant d'atteindre le « TMP jump ». Le temps critique est le temps pendant lequel le BRM a pu être opéré avant que la brusque montée de PTM n'arrive.

❖ Description du phénomène

Le mécanisme du colmatage à long terme peut être divisé en 3 étapes (Figure A.1). Nous en expliquerons les phénomènes succinctement :

1^{ère} étape : la perméabilité d'une surface membranaire étant proportionnelle au nombre de pores, mais aussi à leur rayon ; la PTM évolue rapidement dès les premiers instants de la filtration. Les interactions instantanées entre les composés solubles et/ou colloïdaux occasionnent un blocage partiel ou complet de pores. Le blocage des pores et l'adsorption sur ou au sein des pores entraînent une rapide diminution du rayon des pores ou de leur nombre entraînant une diminution conséquente de la perméabilité de la membrane. Les propriétés initiales de la surface membranaire sont alors modifiées entraînant une augmentation de sélectivité.

2^{ème} étape : l'accumulation continue de biopolymères et la structuration progressive d'un biofilm à la surface de la membrane étant des phénomènes lents, l'augmentation apparente de la PTM est atténuée dans le temps. De plus, ce colmatage apparaît partiellement contrôlable par des opérations de relaxation et des rétrolavages ce qui permet d'obtenir un état plus ou moins stationnaire où la PTM évolue peu au cours du temps.

3^{ème} étape : L'accumulation progressive de composés sur et dans la membrane augmente progressivement l'épaisseur et ainsi la résistance de la couche de gâteau de filtration à la surface de la membrane.

L'augmentation de la compressibilité des matières accumulées sous forme plus ou moins gélifiée accentue la résistance du gâteau de filtration et occasionne cette brusque perte de perméabilité.

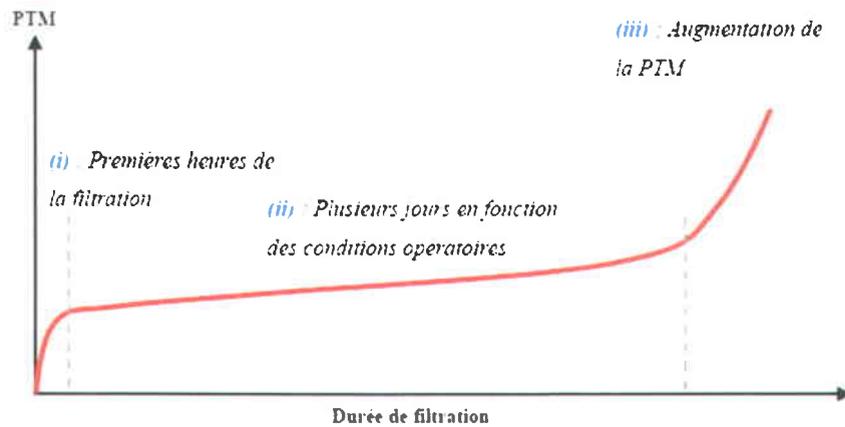


Figure A.1 Courbe théorique de l'évolution de la PTM en fonction du temps de filtration pour des conditions sub-critiques

Références Bibliographiques

- Ognier S., C. Wisniewski et A. Grasmick. 2004. Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept. *Journal of Membrane Science* 229, 171-177.
- Fane A.G. 2007. Sustainability and membrane processing of wastewater for reuse. *Desalination* 202, 53-58.

ANNEXE H

État actuel des connaissances des procédés de bioréacteur à membrane pour le traitement et la réutilisation des eaux usées industrielles et urbaines

State-of-the-art on the membrane bioreactor processes for urban and industrial wastewaters treatment and reuse

Brahima Seyhi¹, Patrick Drogui*¹, Géraldo Buelna², Jean-François Blais¹ et Marc Heran³

¹ Institut national de la recherche scientifique (INRS-ETE), Université du Québec, 490, rue de la Couronne, Québec, Québec, Canada, G1K 9A9

² Centre de Recherche Industrielle du Québec (CRIQ), 333, rue Franquet, Sainte-Foy, Qc, Canada, G1P 4C7

³ École Polytechnique Universitaire de Montpellier (EPUM), Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

*Auteur correspondant

(Tél: (418) 654-3119, Fax: (418) 654-2600, Courriel: patrick.drogui@ete.inrs.ca)

Titre court: Traitement et réutilisation des eaux usées par bioréacteur à membrane

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ΔP	Perte de charge
μ	Viscosité dynamique de la liqueur mixte
A	Surface membranaire
AE	Activité œstrogénique
a_{max}	Limite surfacique maximale d'un pore
APEO	Alkylphénol-polyéthoxylate
A_t	Surface totale des pores
BA	Boue activée
BHA	Bactérie hétérotrophe aérobie
BPA	Bisphénol A
BRM	Bioréacteur à membrane
BRMe T	Bioréacteur à membrane à boucle externe avec membranes tubulaires
BRMi FC	Bioréacteur à membrane immergée avec membranes en fibres creuses
BRMi P	Bioréacteur à membrane immergée avec membranes planes
CAPEX	Capital expenditures ou dépenses d'investissement
C_d	Coefficient de la force de levée d'une particule de boue de diamètre d_p
CF	Coliformes fécaux
COD	Carbone organique dissous
COT	Carbone organique total
CT	Coliformes totaux
DBO	Demande biochimique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
d_p	Diamètre des pores de la membrane
D_s	Dimension de la surface du pore selon la théorie fractale
E1	Estrone
E1-3G	Estrone-3-glucuronide
E1-3S	Estrone-3-sulfate
E2	17 β -œstradiol

E2-3S	Œstradiol-3-sulfate
E2-G	Œstradiol-17β-glucuronide
EE2	17α-éthynylestradiol
EH	Équivalent-habitant
EUD	Eau usée domestique
EUI	Eau usée industrielle
EUM	Eau usée municipale
EUS	Eau usée synthétique
F/M	Rapport « <i>Food/Microorganism</i> » ou charge organique
FAA	Formylalaminoantipyrine
g	Facteur de forme
G	Facteur géométrique
I	Intensité de cisaillement
J	Flux de perméat
k	Taux de croissance du colmatage
k _m	Coefficient qui reflète les effets de filtration
L ₀	Constante caractérisant la longueur de pore
logK _{ow}	Coefficient de partition octanol/eau
MBR	Membrane bioreactor
M _{CD}	Masse de boue de la couche dynamique de colmatage
MES	Matières en suspension
MF	Microfiltration
MVES	Matières volatiles en suspension
N _T	Azote total
NTK	Azote total Kjeldahl
OPEX	Operational expenditures ou dépenses de fonctionnement, d'exploitation
P _a	Pression de l'alimentation
P _c	Pression du concentrât
PE	Perturbateurs endocriniens

P_{hydro}	Pression hydrostatique
PMS	Produits microbiens solubles
P_p	Pression du perméat
P_{pomp}	Pression de succion
P_T	Phosphore total
PTM	Pression transmembranaire
PTFE	polytétrafluoroéthylène
PP	polypropylène
PES	polyéthersulfone
PS	polysulfone
PAN	polyacrylonitrilique
Q	Débit à travers la membrane
R_C	Résistance de colmatage
R_{CD}	Résistance de formation de couche dynamique
R_G	Résistance du gâteau
R_{irr}	Résistance irréversible
R_m	Résistance de la membrane
R_{rev}	Résistance réversible
R_T	Résistance totale de la membrane
S	Concentration de substrat
S_C	Seuil de coupure de la membrane
SPE	Substances polymériques extracellulaires
STEP	Station d'épuration des eaux usées
T	Température
t_f	Temps de filtration
TRH	Temps de rétention hydraulique
TRS	Temps de rétention de solides
UF	Ultrafiltration
V_p	Volume de perméat

v_T	Vitesse d'écoulement transversale
X_b	Concentration de biomasse ou de MES dans le bioréacteur
Y_b	Coefficient de compression de la boue
α	Résistance spécifique
β	Coefficient du taux d'érosion de la biomasse dynamique
Δp_{ax}	Chute de pression du flux de perméat
θ	Âge des boues

Résumé

Les effluents issus des stations d'épuration des eaux usées industrielles et municipales contiennent des quantités non négligeables de polluants organiques, inorganiques et microbiens qui sont rejetés dans l'environnement par voie directe, ou en suivant la filière de réutilisation (irrigation ou arrosage, etc.). Ces eaux résiduaire constituent l'une des principales sources de contamination des eaux de surface et souterraines (augmentation de la DCO, coloration et eutrophisation des cours d'eaux, etc.). Dans l'optique de palier le déficit croissant des ressources en eau destinées à la consommation humaine, ces eaux résiduaire sont de plus en plus soumises à des traitements poussés en vue d'une réutilisation. Cette réutilisation doit toujours être réalisée dans l'objectif de fournir une eau présentant, en continu, une qualité spécifique liée à l'usage attendu (eau de production, eau de lavage, eau de refroidissement, eau d'irrigation ou d'arrosage, etc.). Les procédés conventionnels peuvent s'avérer non adaptés, notamment par leur manque de fiabilité dans la qualité des eaux traitées et le risque encouru de contamination microbiologique. Pour faire face à cette importante problématique, les techniques membranaires, notamment les bioréacteurs à membrane (BRM), peuvent constituer une avenue potentielle de traitement et de réutilisation de ces effluents. L'intérêt de ces procédés réside dans leur aspect non polluant, leur facilité d'automatisation et leur capacité à éliminer simultanément les différents polluants en une seule étape de traitement. Ces technologies offrent la possibilité de clarifier et de désinfecter simultanément les eaux sans risque de formation de composés organo-halogénés. Dans cet article, les BRM sont situés par rapport aux techniques conventionnelles de traitement biologique d'effluents. Par la suite, un accent particulier est mis sur la présentation des connaissances actuelles concernant les principes de base des BRM, les critères d'application et les conditions d'opération qui influencent les performances de ces technologies. Les développements récents portant sur la modélisation mathématique de fonctionnement et de colmatage de ces modules sont également présentés. Finalement, les applications industrielles et les coûts d'implantation et d'opération de ces technologies sont brièvement discutés.

Mots-clés

Bioréacteur à membrane, biotraitement, membrane immergée, colmatage, polluant organique réfractaire, désinfection, polluant inorganique, eau usée.

ABSTRACT

Effluents from urban and industrial wastewater treatment plants contain organic (COD, BOD, total suspended solids, endocrine disrupting compounds, e.g.), inorganic (phosphorus, ammoniacal nitrogen, nitrites and nitrates, metals, e.g.) and microbial pollutants (bacteria, virus, parasites, e.g.), which are either directly rejected into the environment or reused for agricultural purposes. These wastewaters are often responsible for pollution of surface and groundwater (increasing the COD, colourization and eutrophication of water, e.g.). In view of finding solutions for water shortage, wastewaters are more and more subjected to tertiary treatment for water reuse. The treated-wastewater reuse must be carried to supply water having a specific quality and adapted to be reused as washing water, cooling water, process water, irrigation water or sprinkling water, among others. The conventional processes can be inappropriate, notably from their inefficacy to obtain good quality of treated-water and the associated risk to microbial contamination. An alternate method can be the application of membrane bioreactor (MBR) for wastewater treatment and reuse. MBR are characterized by ease of operation, ease of automation, negligible equipments for adding chemicals and their capacity to remove simultaneously organic, inorganic and microbial pollutants in the same reactor. This technology offers the possibility to simultaneously clarify and disinfect wastewaters without any risk to form organochlorinated compounds. In this paper, MBR have been compared to conventional biological treatments. Then, a particular focus is given to the actual knowledge of MBR, criteria of application and operating conditions which greatly influence the performance of these technologies. Recent developments on the modelling of the operating process and membrane fouling have been also presented. Finally, industrial applications, operating and implementation costs have been briefly discussed.

KEY WORDS

Membrane bioreactor, biotreatment, immersed membrane, fouling, refractory organic pollutant, disinfection, inorganic pollutant, wastewater

INTRODUCTION

Les eaux usées industrielles (EUI), municipales (EUM) et domestiques (EUD) contiennent des quantités non négligeables de polluants organiques, inorganiques et microbiens. Ces eaux résiduaires constituent l'une des principales sources de contamination des eaux de surface et souterraine. Des stratégies de traitement efficaces devront être adoptées par les industries, les scientifiques et gestionnaires pour atteindre de manière optimale les normes de rejets qui évoluent vers une sévérité croissante aussi bien en ce qui concerne les concentrations en polluants que les débits. Par exemple, pour les rejets en milieu naturel des EUD, il a ainsi été défini des zones dites normales, pour lesquelles le traitement est principalement axé sur l'élimination des fractions particulaires et des pollutions carbonées, et des zones dites sensibles, pour lesquelles une élimination complémentaire des fractions azotées, phosphatées et microbiennes est nécessaire. Pour les EUD, les procédés dits conventionnels, qu'ils soient intensifs (boues activées, lits bactériens, biofiltres aérobies, par exemple), extensifs (lagunage, système d'infiltration, notamment) ou combinés, peuvent répondre aux exigences de rejet en présentant chacun des performances plus ou moins fiables du fait de leur sensibilité à des variations brusques de charges à traiter (cas des systèmes à cultures libres), de l'état de floculation des populations épuratives (cas des boues activées) ou de défauts de maîtrise de la répartition de la biomasse et des écoulements au sein de garnissages poreux (systèmes à cultures fixées dans des lits à ruissellement, voire biofiltres). Pour les EUI, des règlements précisent également les conditions de rejet en milieu naturel ou dans le réseau d'égout municipal, mais on observe un intérêt croissant pour des systèmes permettant une réutilisation partielle ou totale des eaux traitées. Cette réutilisation des eaux traitées est intéressante pour plusieurs raisons : *i*) elle permet de palier le déficit croissant des eaux destinées à la consommation humaine ; *ii*) elle permet de préserver les milieux naturels en minimisant les besoins en eau, quel qu'en soit l'usage, et les rejets ; et *iii*) elle peut également se justifier économiquement par rapport au traitement d'une eau de surface ou souterraine de qualité dégradée qui oblige à faire appel à des systèmes de traitement de plus en plus complexes.

Pour faire face à cette importante problématique, les techniques membranaires, notamment les BRM, peuvent constituer une avenue potentielle de traitement et de réutilisation de ces effluents.

L'intérêt de ces procédés réside dans leur aspect non polluant, leur facilité d'automatisation et leur capacité à éliminer simultanément les polluants de type organique, inorganique et microbien en une seule étape de traitement. Ces technologies offrent la possibilité de clarifier et de désinfecter simultanément les eaux sans risque de formation de composés organo-halogénés.

1. MISE EN CONTEXTE DE L'UTILISATION DU BIORÉACTEUR À MEMBRANE

Les EUM et EUI contiennent une panoplie de polluants de type polluants organiques (DCO, DBO₅, MES, perturbateurs endocriniens, etc.), inorganiques (phosphore, azote ammoniacal, nitrites et nitrates, métaux, etc.) et microbiens (bactéries, virus, parasites, etc.) qui échappent à l'épuration classique des eaux usées. Il existe plusieurs systèmes d'épuration des eaux usées, (les procédés biologiques, chimiques, électrochimiques, physiques, etc.) et leur choix nécessite la prise en considération de plusieurs facteurs, tels que la composition des eaux usées, la sensibilité du milieu récepteur, les normes de rejets et les objectifs de réutilisation des eaux traitées, etc. Les procédés d'épuration par voie biologique (boues activées, lits bactériens, biofiltres, lagunage, etc.) sont souvent utilisés dans le traitement des EUD, EUM et EUI. En effet, ces procédés où les bactéries sont les principaux acteurs de la dégradation des polluants sont relativement peu coûteux et aisés à mettre en place. Parmi ces procédés biologiques, le système de traitement par boues activées (BA) est le plus utilisé. Il constitue l'un des traitements les plus adéquats pour traiter, à grande échelle, des effluents chargés de composés biodégradables.

L'unité de BA se compose généralement d'un bassin d'aération où s'effectuent les processus de transfert et de métabolisation et d'un clarificateur où s'effectue la séparation des solides (biomasses) et de l'eau épurée. Cette étape de séparation a deux rôles essentiels: *i)* minimiser la teneur en MES dans l'eau traitée, et *ii)* retenir la biomasse épuratoire pour la renvoyer vers le bioréacteur pour y maintenir une concentration en biomasse adaptée à l'épuration attendue. La fiabilité de cette étape est donc déterminante pour la qualité de l'eau traitée, mais aussi pour la maîtrise des processus biologiques en empêchant le « lessivage » du réacteur biologique (diminution progressive de la concentration en biomasse et donc de l'activité dans le réacteur, due à une vitesse de croissance des espèces épuratives inférieure au flux spécifique d'extraction du bioréacteur). Il est ainsi primordial de maîtriser la bonne décantabilité des boues ce qui, malheureusement, peut échapper ponctuellement aux opérateurs du fait de la variabilité de la composition de l'intrant ou de l'apparition de conditions de réaction non optimales

(introduction accidentelle de toxiques, baisse de température, teneur en oxygène dissous insuffisante, écart de pH, concentration en biomasse excessive, etc.) entraînant une défloculation ou l'apparition de floccs à faible décantabilité (foisonnement des boues). Il n'est donc pas rare d'observer sur de tels systèmes des dysfonctionnements préjudiciables pour l'environnement ou pour un objectif de réutilisation.

Pour y remédier, l'étape de décantation devra être améliorée en utilisant une barrière infranchissable par les espèces épuratoires. Le choix de cette barrière c'est ainsi porté sur l'utilisation de membranes poreuses (MF ou UF). Cette association d'un système biologique et de l'étape de séparation sur membranes poreuses a donné naissance au procédé appelé « bioréacteur à membranes (BRM) ».

2. PRÉSENTATION DU BRM

Le BRM est une technologie hybride qui couple un système biologique et une étape de séparation sur membrane poreuse. Cette technologie est une amélioration du système biologique à boues activées, vieille de près de 100 ans, qui se caractérise par le remplacement du traditionnel décanteur secondaire par une unité de filtration membranaire (XING *et al.*, 2000), dont la sélectivité remarquable représente une barrière infranchissable par les espèces épuratoires, quelque soit leur état de floculation. Le processus de métabolisation avec ses deux aspects, anabolisme et catabolisme observés dans un système de boues activées sont similaires à ceux mis jeu dans un BRM. La technologie de BRM a été introduite pour la première fois dans les années 1960, mais l'intérêt grandissant de son application au traitement des eaux usées est réellement apparu quelques années plus tard. Les premières installations commercialisées ont vu le jour dans les années 1970 et 1980 pour des marchés atypiques (effluents de croisière navale, lixiviats de décharge et effluents industriels très concentrés) (STEPHENSON *et al.* 2000). Puis, en Europe, par exemple, c'est dans les années 1990 que les premiers systèmes de BRM ont été mis en opération pour le traitement des EUM (LE-CLECH *et al.*, 2006; LESJEAN et HUISJES, 2008; MELIN *et al.*, 2006). Le développement a fait apparaître deux types de configurations: le BRM à boucle externe et le BRM immergé (**Figure 1a et 1b**).

2.1. Bioréacteurs à membrane à boucle externe

Le BRM à boucle externe (**Figure 1a**) constitue la première génération (LESJEAN et HUISJES, 2008). Il se caractérise par un module membranaire en positionnement externe par rapport au

bioréacteur de type boues activées. Le contenu (liqueur mixte) de ce dernier est injecté sur la membrane et 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 plus adapté aux eaux usées caractérisées par des températures relativement élevées (ex. 40°C), des concentrations élevées (ex. 10 500 mg DCO L⁻¹) et des pH élevés (YANG *et al.*, 2006). Il est peu compatible au traitement de débits d'eaux importants et peu concentrés comme le sont les EUM. Le BRM à boucle externe a été longtemps appliqué aux petites entités telles les eaux usées de navires, les lixiviats de décharge ou les effluents industriels (YANG *et al.*, 2006). Dans cette configuration, le maintien de la perméabilité membranaire à un niveau économiquement rentable est obtenu en pratiquant une filtration dite tangentielle, imposant une circulation de la suspension dans le module membranaire à grandes vitesses (0.5 à 4 m s⁻¹) éventuellement combinée à une circulation gazeuse (VERA *et al.*, 2000). La littérature fait également mention de l'application BRM à boucle externe pour le traitement des eaux souterraines en vue de la production d'eau potable (LESJAN et HUISJES, 2008). Cependant, la demande énergétique élevée fait en sorte qu'on n'observe aucune croissance significative du marché des BRM à boucle externe, comparativement à celui des BRM immergés (LESJAN et HUISJES, 2008).

2.2. Bioréacteurs à membrane immergée

Dans l'optique de diminuer les coûts de fonctionnement dus à cette circulation intense de la suspension dans les modules externes, une seconde génération a été développée au début des années 1990. Cette nouvelle configuration repose sur l'immersion des membranes ou des modules (en général des membranes planes ou en fibres creuses) directement dans les boues activées (**Figure 1b**). La filtration (pseudo-frontale) est accomplie par l'application d'une pression négative du côté du perméat et par injection d'air directement sous et à l'intérieur du module membranaire afin de maintenir les particules en suspension et nettoyer la surface externe de la membrane. Cette configuration présente des avantages sur le plan technico-économique où l'injection d'air est moins coûteuse qu'une circulation de la suspension sous condition turbulente pour les membranes à boucle externe. Le **Tableau 1** répertorie une liste non exhaustive de quelques problèmes observés par les opérateurs lors du fonctionnement des BRM à grande échelle (BRM à boucle externe versus BRM immergée). L'apparition des BRM immergés a ouvert le marché municipal du traitement des eaux par des techniques membranaires (LESJEAN ET HUISJES, 2008). En effet, le BRM immergé est largement utilisé pour traiter les EUD et EUM (XANG *et al.*, 2006). En 2005, en Europe, les membranes

immergées représentaient 97% des surfaces membranaires totales installées et plus de 99% des surfaces membranaires totales annuelles au cours de 2003-2005 (LESJAN et HUISJES, 2008). Les faibles flux sous lesquels opère le BRM immergé (15 à 50 L h⁻¹ m⁻² comparativement à 50 à 120 L h⁻¹ m⁻² pour les membranes à boucle externe), implique la nécessité d'avoir une surface membranaire élevée et donc l'utilisation simultanée de plusieurs membranes (GANDER *et al.*, 2000; MARROT *et al.*, 2004). Les membranes immergées nécessitent donc un capital d'installation plus élevé, mais elles apportent une réduction significative des coûts d'exploitation comparée au BRM à boucle externe. Cependant, tandis que le bioréacteur requiert un bon transfert d'oxygène (nécessité de fines bulles d'oxygène), la membrane requiert des bulles de dimension plus grande afin de maintenir une bonne perméabilité et de réduire son colmatage. Pour des raisons de maintenance, les membranes sont, pour la plupart des fabricants, maintenant immergées dans un bassin dédié à la filtration. Ce qui oblige des recirculations importantes (300-400% du débit perméat) afin de limiter l'augmentation de concentration dans le bassin membrane. La présence du bassin de filtration augmente les coûts d'investissement (construction du bassin de filtration) et de fonctionnement (pompe de recirculation, aération supplémentaire de la membrane dans le bassin de filtration) et pourrait remettre en cause l'un des facteurs clés en faveur du choix du BRM à l'échelle municipale. Le BRM immergé avec un bassin de filtration (configuration de type "outside") est préférée surtout pour les sites avec des pics de charges élevés et des exigences plus strictes en matière de rejets des nutriments (BREPOLS *et al.*, 2005; LESJEAN *et al.*, 2008). Mulder a indiqué qu'un effluent de concentration en azote < 2.2 mg L⁻¹ N (norme de rejet en Hollande) peut être atteint à la sortie d'une STEP équipé d'un BRM immergé en configuration "outside", compte tenue du fait que la dénitrification peut y être bien contrôlée. Le BRM immergé en configuration de type "outside" fournit également des conditions opératoires plus flexibles et permet une indépendante optimisation des processus biologique et membranaire. Une étude comparative récente effectuée en Europe sur deux STEP a indiqué de très faibles différences entre les deux configurations de BRM à membrane immergée (configurations de type "inside" et "outside"), en terme de consommation énergétique (VAN BENTEM *et al.*, 2007). Dans la configuration de type "inside", la membrane est directement immergée dans la suspension à traiter. En effet, VAN BENTEM *et al.* (2007) ont rapporté que les STEP de Nordkanal en Allemagne (BRM immergé en configuration "inside") et de Varsseveld en Hollande (BRM immergé en configuration "outside") avaient des consommations énergétiques sensiblement identiques. La consommation énergétique de la STEP de Nordkanal était de 0.80 kWh/m³, tandis que celle de Varsseveld était de 0.88 kWh/m³ (VAN BENTEM *et al.*, 2007). Cependant, TAO *et al.* (2005) ont observé un

ratio air/perméat plus élevé pour des BRM pilotes immergés opérés en configuration "outside" comparativement au BRM immergé fonctionnant en configuration "inside" (**Tableau 2**). Ces auteurs ont également observé une réduction de 8 % des coûts énergétiques dans la configuration "inside".

2.3. Structure et composition des membranes

Dans l'optique de retenir totalement des espèces épuratoires et divers types de polluants (microbien, organique et inorganique) présents dans le réacteur ou dans l'eau à traiter, le seuil de coupure des membranes est souvent choisi dans le domaine de la microfiltration (diamètre moyen du diamètre des pores 0.05 à 0.4 μm) ou dans le domaine de l'ultrafiltration (10 à 50 nm) pour assurer notamment la rétention des virus (GRASMICK et al., 2009). Ces membranes peuvent être de type organique ou inorganique. Les membranes organiques sont en général en matériau polymérique hydrophobe (polytétrafluoroéthylène (PTFE), polypropylène (PP), etc.) ou hydrophile (polyéthersulfone (PES), polysulfone (PS), polyacrylonitrilique (PAN), etc.) (CARDOT, 1999; BERLAND et JUERY, 2002). Ces membranes sont souvent constituées de fibres creuses qui sont de minces tubes poreux. Les fibres poreuses sont soit regroupées dans un cylindre, le tout constituant un module tubulaire, soit regroupées en faisceau (module en fibres creuses). Dans le module tubulaire, l'eau à traiter entre à un bout des tubes et l'excès d'eau polluée sort à l'autre bout, tandis que l'eau filtrée est récupérée sur les cotés. La partie active de la membrane se trouve à l'intérieur de ces tubes, et l'eau à traiter circule à l'intérieur. On distingue deux types de configurations possibles des modules en fibres creuses (BOUCHARD *et al.*, 2000; BUISSON *et al.*, 1998). Dans un premier cas, l'eau circule à l'intérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'extérieur des fibres (Configuration Int-Ext). Dans le deuxième cas, l'eau circule à l'extérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'intérieur des fibres (configuration Ext-Int). Les membranes organiques peuvent également être empilées en mille-feuilles séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation de l'eau (modules plans), soit être enroulées sur elles même autour d'un tube poreux (modules spiralés) (BERLAND et JUERY, 2002).

Les membranes inorganiques sont préparées à partir de polymère inorganique (alumine, zircone, oxyde de titane, carbone, acier) et sont constituées tout comme les membranes organiques d'une fine couche active efficace, supportée par une paroi plus épaisse permettant de donner à l'ensemble une plus grande résistance à la pression. Ces membranes minérales sont des blocs macroporeux, souvent cylindriques percés de canaux autour desquels se situe

la partie active de la membrane (MOULIN, 1990). L'eau circule dans les tubes et une partie traverse la couche active puis diffuse dans la partie poreuse et ressort à la périphérie du bloc. Parmi ces membranes (organiques ou inorganiques), on distingue des membranes à structure *symétrique*, *asymétrique* et *composite* (Figure 2a, 2b et 2c) (CARDOT, 1999; BERLAND et JUERY, 2002). Les membranes à structure asymétriques sont constituées d'une fine pellicule appelée "peau" déposée sur un support poreux plus grossier de même nature chimique et dont le rôle est d'assurer à l'ensemble de bonnes propriétés mécaniques. Les membranes à structure *composites* se différencient des précédents par le fait qu'elles sont obtenues en déposant la "peau" sélective sur un support préexistant de nature chimique différente. Les membranes à structure symétrique possèdent une distribution régulière et uniforme des pores sur toute leur épaisseur (utilisées seulement en microfiltration).

2.4. Mise en œuvre et paramètres opératoires

La mise en œuvre d'un BRM nécessite la prise en compte d'un certain nombre de facteurs qui gouvernent chaque opération de base, notamment le dimensionnement du BRM, les conditions hydrodynamiques de fonctionnement, la structure de la membrane, la configuration du module membranaire, le coût de la membrane, etc. Le temps de rétention hydraulique (TRH) va déterminer le temps dont on dispose pour dégrader les composés solubles et donc le volume du bioréacteur. Le temps de rétention solide (TRS, ou âge de boues : θ) correspond au temps requis pour dégrader les composés particuliers et permettre le renouvellement/lyse de la biomasse épuratoire. Il influencera donc directement la teneur en MES dans le bassin. Ensuite, pour un bon fonctionnement biologique, il faudra s'assurer de ne pas être en oxygène limitant. Outre les facteurs précités, le choix des caractéristiques du système de filtration doit aussi intégrer la nature spécifique des suspensions présentes dans le bioréacteur à membrane et, notamment, leur concentration importante en biomasse cellulaire (8 à 25 g L⁻¹) mais aussi leur caractère évolutif en fonction des contraintes hydrodynamiques et biologiques imposées. Une parfaite connaissance des relations entre les paramètres opératoires et paramètres biologiques (temps de rétention hydraulique, âge des boues, pression transmembranaire, flux critique, rendement, activité de la biomasse, concentration de biomasse, etc.), ainsi que les paramètres physiques (filtration, durabilité, colmatage des membranes, rétro-lavage, etc.) est nécessaire pour optimiser le design et le fonctionnement du BRM. La mise en œuvre des processus biologiques impliqués dans la biodégradation des composés récalcitrants nécessite une acclimatation de la biomasse cellulaire à la dégradation de la pollution. Un des enjeux majeurs

de la mise en œuvre industrielle d'un BRM est de maintenir en cours d'opération, la perméabilité membranaire à des valeurs économiquement acceptables et donc de minimiser le colmatage. En général, les paramètres suivis en cours d'opération sont la pression transmembranaire (PTM), la vitesse d'écoulement du flux d'eau (v_T), les concentrations de MES dans l'eau à traiter et dans le bioréacteur, le temps de rétention hydraulique (TRH), la concentration d'oxygène dissous, la consommation spécifique d'oxygène, etc.

2.4.1. Pression transmembranaire (PTM)

La pression transmembranaire est la pression de filtration membranaire, s'exerçant de part et d'autre de la membrane. Dans le BRM à boucle externe, la PTM est obtenue par l'équation (1) (CARDOT, 1999):

$$PTM = \frac{P_a + P_c}{2} - P_p \quad (1)$$

Dans cette équation, « P_a , P_a » est la pression d'alimentation, « P_p , P_a » est la pression du perméat, et « P_c , P_a » est la pression du concentrât. Les opérations de filtration peuvent être conduites en imposant soit un gradient de pression, soit un flux de perméation. Le BRM doit être toujours opéré en dessous d'une certaine PTM appelée pression critique. La valeur de la pression critique dépend de la nature chimique de la membrane et elle est souvent donnée par le fournisseur.

La plupart des installations fonctionnent à débit constant et une pompe d'aspiration est utilisée pour les membranes immergées, même si des pressions transmembranaires de quelques dixièmes de bars sont déjà assurées par les hauteurs d'eau présente dans les bassins, ou par le niveau de rejet du perméat. Le flux est un paramètre décisif dans l'évolution de la PTM. Même si la filtration est effectuée en dessous des conditions critiques, un changement de la PTM est observé. Selon ORANTES et *al.* (2006), dans un BRM opéré à un flux $J < 5 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2}$ avec une membrane de type polysulfone (diamètre de pore = $0,1 \mu\text{m}$), la perméabilité évolue suivant deux paliers (**Tableau 3**): *i*) entre 0 et 500 h environs, la perméabilité change très lentement; et *ii*) au delà de 550 h de filtration, une diminution brusque de la perméabilité apparaît, caractérisée par une augmentation de la PTM, qui nécessite une régénération de la membrane.

2.4.2. Temps de rétention hydraulique (TRH), Temps de rétention de solides (TRS ou Âge des boues (θ)) et MES

Le TRH et le TRS (l'âge des boues, θ) sont des paramètres importants dans les processus biologiques. La présence de la membrane permet au BRM de fonctionner à des fortes concentrations de biomasse et des âges des boues élevés, indépendamment du TRH. Le TRS varie généralement entre 25 et 80 jrs et la concentration de biomasse est comprise entre 8 et 25 g L⁻¹ (CIRJA *et al.*, 2008). Comparativement au procédé conventionnel de boues activées, la possibilité de travailler avec de fortes concentrations en biomasse et des θ élevés va présenter des atouts particuliers pour intensifier les performances de traitement. Pour une même charge volumique à traiter, à vitesse spécifique d'épuration équivalente, les vitesses apparentes de réaction sont intensifiées et la taille du volume réactionnel est d'autant plus réduite que la concentration en biomasse est augmentée (GRASMICK *et al.*, 2009; XING *et al.*, 2000). Les θ élevés imposés au système, favorisent le développement de communautés nitrifiantes, mais également de communautés bactériennes susceptibles d'assurer la dégradation de certains composés considérés comme difficilement biodégradables dans des conditions de travail conventionnelles (CLARA *et al.*, 2005a,b; GRASMICK *et al.*, 2009). Cependant, des TRS importants ont tendance à accumuler de la matière inerte dans le bioréacteur au détriment des conditions d'agitation et mélange, et des efficacités de transfert d'oxygène (LOBOS *et al.*, 2009).

Quant au TRH, il a une influence mitigée sur l'élimination des micropolluants dans le BRM. En effet certaines études notent que le TRH n'a pas d'influence particulière sur l'élimination des composés hydrophobes, à cause de la capacité de ces derniers à se maintenir dans le bioréacteur, par adsorption sur la biomasse. Par contre le TRH a une influence sur les composés moyennement hydrophobes et hydrophiles. CHEN *et al.* (2008) ont observé des concentrations constantes de BPA à la sortie d'un BRM, malgré la variation du TRH (8 h à 3,9 h). HU *et al.* (2007) ont observé un faible taux d'abattement de l'activité œstrogénique, lorsque le TRH est de 6 h, des taux d'abattement plus élevés et croissants lorsque le TRH est supérieur à 6 h. La concentration élevée de biomasse dans le BRM (8 à 25 g L⁻¹) améliore l'élimination des polluants par biodégradation et adsorption sur la biomasse (CIRJA *et al.*, 2008).

2.4.3. pH et température

Le pH dans le BRM a une influence sur certaines propriétés physico-chimiques des polluants. Une étude a montré que les pH élevés (pH > 10) ou faibles (pH < 4) induisent une baisse de l'hydrophobicité de certains composés, tels que le norfloxacin, alors que ce dernier est très hydrophobe à des pH près de 7 (MCBRIEN *et al.*, 2004). Le pH (ou pKa) agit sur l'état protonique des composés (hydrophile, hydrophobe). LYKO *et al.* (2006) ont rapporté que le BPA est adsorbé à 30% à pH = 5, mais il y a désorption à un pH plus élevé. Le pH dans le bioréacteur est un paramètre à contrôler. La température influence quant à elle la solubilité des polluants et certaines de leurs propriétés physico-chimiques telles que l'hydrophobicité, la solubilité. CARBALLA *et al.* (2005) ont observé une très bonne performance en termes d'élimination du dichlorofénaque, naproxène et ibuprofène à 25°C. Cependant, à 12°C les performances observées sont faibles. CLARA *et al.* (2005b) ont rapporté que le BRM élimine le benzafibrate à 90% en été (20°C), mais ils notent un faible taux d'élimination à 12°C. Ces mêmes auteurs ont par ailleurs démontré que l'âge critique des boues pour l'élimination du bisphénol A (BPA) est une fonction de la température (équation 2) (CLARA *et al.*, 2005b).

$$\theta_T = \theta_{Topér} * 1,072^{(T-10)} \quad (2)$$

2.4.4. Hydrophobicité et structure chimique des polluants

Le devenir des polluants dans le BRM est influencé par des facteurs, tels que les propriétés chimiques et physico-chimiques des polluants (ex. hydrophobicité et structure chimique, etc.). Un composé hydrophile difficilement biodégradable peut se retrouver à la sortie du BRM (en un temps TRH) sans avoir été dégradé. En revanche, un composé hydrophobe difficilement biodégradable peut s'adsorber sur la biomasse et être maintenu dans le bioréacteur (GARCIA *et al.*, 2002; GIGER *et al.*, 2003; ILANI *et al.*, 2005; LINDBERG *et al.*, 2006; YU et HUANG, 2005). Le temps de contact de ce dernier dans le bioréacteur sera alors égal au TRS, ce qui augmentera et facilitera sa biodégradation. Il est important de noter que l'hydrophobicité d'un composé est exprimé par la valeur de son coefficient de partage octanol/eau «K_{ow}» (JAWAD, 2008). Ce coefficient « K_{ow} » se définit comme étant le ratio de la concentration du composé dans le solvant organique (octanol) sur sa concentration dans la phase aqueuse (eau) (LYMAN, 1990). La valeur logarithmique du coefficient de partage (Log K_{ow}) est inférieure à 2.5 pour un composé qui ne s'adsorbe pas ou s'adsorbe difficilement sur la biomasse. Lorsque le composé

est moyennement hydrophobe, la valeur logarithmique de son coefficient de partage est comprise entre 2.5 et 4.0. En revanche lorsque, le composé est caractérisé par un fort potentiel d'adsorption sur la biomasse, la valeur logarithmique du coefficient de partage est supérieure à 4.0 (composé très hydrophobe) (LYMAN, 1990).

La structure chimique d'un polluant pourrait influencer son élimination au cours d'un processus biologique. En effet, plus la structure chimique du polluant est complexe, moins il est biodégradable. Il est rapporté que l'augmentation des noyaux aromatiques ou des groupements toxiques (SO_2O^-) fait décroître la dégradation dans une classe de micropolluants (ANDREOZZI *et al.*, 2006; CIRJA *et al.*, 2008; REEMTSMA *et al.*, 2002). En effet, REEMTSMA *et al.* (2002) ont observé que le naphthalène monosulfonate est complètement éliminé dans le BRM, tandis que le naphthalène disulphonate est éliminé à 40%, dans les conditions identiques d'opération. Ces auteurs ont également rapporté que la présence du groupement éthynyle dans 17 β -éthinyloestradiol lui procure une aptitude de biodégradation différente et plus faible que celle observée sur le 17 α -œstradiol, malgré leurs structures de base identiques (**Figure 3**).

3. COLMATAGE MEMBRANAIRE ET MODÉLISATION

Dans le passé, le facteur limitant le développement de la technologie de BRM était le coût des membranes (MARROT *et al.*, 2004). Mais depuis quelques années, les coûts ont été réduits grâce aux progrès effectués dans le domaine de la fabrication des membranes. Des progrès ont permis également d'augmenter la durée de vie des membranes, de diminuer les coûts de remplacement de ces dernières, de réduire la consommation énergétique par rapport au flux de perméat obtenu, et de diminuer les coûts de fonctionnement par les possibilités de réutilisation des eaux traitées. De nos jours, le principal facteur limitant l'application à long terme des BRM est devenu le colmatage des membranes. C'est un phénomène complexe. Il peut être décrit comme étant une diminution continue du flux de perméat (à pression constante) ou une augmentation de la PTM, causée par l'accumulation ou l'adhésion et/ou l'adsorption de particules solubles ou colloïdales (organiques, inorganiques et cellules microbiennes) ou en suspension à la surface de la membrane et sur les pores de la membrane (CHOO et LEE, 1996). Il est possible de quantifier le colmatage en fonction de sa réversibilité : le colmatage réversible (de nature physique) et le colmatage irréversible (de nature plutôt chimique). Plusieurs facteurs peuvent contribuer au colmatage des membranes et la nature de ce colmatage varie d'un auteur à un autre alors qu'il est plutôt le reflet des conditions opératoires et de la configuration membranaire utilisée. En effet, en fractionnant le colmatage suivant trois

échelles d'observation : Le macro-colmatage (accumulation de MES sur la membrane), le micro-colmatage (développement de biofilm sur la membrane) et le nano-colmatage (adsorption de molécules), on classera des auteurs qui observent plutôt :

- iv) du macro-colmatage et qui soulignent l'importance de la boue activée et son rôle dans le colmatage (LI et al., 2005) et qui considère les MES comme la principale cause du colmatage des membranes (BRINDLE et STEPHENSON, 1996; YAMAMOTO et al., 1989). L'intérêt de ce gâteau, en tant que couche dynamique sélective, peut améliorer la capacité de rétention de la membrane (OGNIER et al., 2004; TARDIEU et al., 1999), mais deviendra vite limitant en fonction du flux de perméat (>10 LMH).**
- v) du micro-colmatage et qui soulignent l'importance des produits microbiens solubles (PMS) générés durant les réactions biologiques et des substances polymériques extracellulaires (SPE) (DEFRANCE et al., 2000; LEE et al., 2003).**
- vi) du nano-colmatage et qui remarquent une contribution significative des composés dissous. Selon FANE et al. (1980), les substances dissoutes contribueraient jusqu'à 60% au colmatage.**

Ce colmatage membranaire doit être maîtrisé et contrôlé afin de maintenir des conditions de perméabilité nécessaires à la longévité de la membrane, et à la productivité du système. Des conditions opératoires et un design adaptés permettent en effet de minimiser le macro-colmatage (LEBEGUE et al. 2009). La maîtrise de ce colmatage conduit entre autres à la réduction des coûts liés aux opérations de nettoyage de la membrane.

3.1. Paramètres influençant le colmatage membranaire

Plusieurs études ont tenté d'élucider les mécanismes et facteurs qui influencent et gouvernent le colmatage membranaire. Même si le colmatage est le résultat de phénomènes complexes, il est considérablement influencé par les conditions opératoires, hydrodynamiques, le type et la configuration de la membrane, les caractéristiques des boues (MES, état physiologique de la biomasse, viscosité, etc.) (CHOI et al., 2005; CICEK et al., 1998; KAAM et al., 2006).

3.1.1. Composition de la liqueur mixte

Les caractéristiques de la biomasse présentes dans le bioréacteur ont une influence significative sur le colmatage de la membrane. Il a été rapporté que le colmatage s'amplifie dès que l'état de floculation de la biomasse dans le bioréacteur est faible (KAAM *et al.*, 2006). LI *et al.* (2005) ont pu réduire le macro-colmatage en développant dans le bioréacteur des boues granuleuses. Le flux de perméat obtenu dans ces conditions est deux fois plus élevé que celui observé dans un BRM classique fonctionnant dans les mêmes conditions de travail. CICEK *et al.* (1998) ont observé que lorsque les concentrations de MES sont comprises entre 8 et 15 g L⁻¹, le flux de perméat est plus élevé et décroît plus lentement et graduellement, comparativement à lorsque les concentrations de MES sont comprises entre 2 et 8 g L⁻¹.

3.1.2. Vitesse d'écoulement transversale et flux transmembranaire

La vitesse d'écoulement transversale ou le flux transmembranaire (v_T) a une influence sur le colmatage et la nature du colmatage de la membrane. CHOI *et al.* (2005) ont rapporté que lorsque le BRM à boucle externe opère à faibles vitesses d'écoulement transversales, c'est à dire entre 1 et 2 m s⁻¹ pour une membrane de UF et entre 1 et 3 m s⁻¹ pour une membrane de MF, le colmatage qui s'installe est réversible. Par contre, pour des vitesses ≥ 3 m s⁻¹, le colmatage devient irréversible. Un flux stable peut être maintenu pendant une longue période de filtration, lorsque le BRM opère à PTM raisonnablement ajustée. De nombreuses études indiquent que le flux à travers la membrane ou le flux transversal et la PTM doivent être maintenus inférieurs à des valeurs critiques respectives (notion de flux critique). Ces valeurs critiques doivent être déterminées pour chaque type d'effluent, de membrane et de configuration du module membranaire (CICEK *et al.*, 1998; DEFRANCE et JAFFRIN, 1999).

3.2. Maitrise du colmatage

Quelques méthodes préventives ou l'utilisation de conditions opératoires appropriées limitent ou réduisent le dépôt de particules à l'intérieur des pores ou sur la couche active de la membrane.

3.2.1. Prétraitement de l'affluent

Suivant sa composition, la suspension peut être prétraitée afin de diminuer son pouvoir colmatant. Quelques opérations telles que la pré-filtration, la dilution, la décantation,

l'homogénéisation, etc., agissent sur des paramètres physiques. Il est à noter également l'avantage de prétraitement type grille perforée par rapport au micro-tamis où la rétention des fibres (ex. cheveux, etc.) est plus faible. D'autres techniques modifient les paramètres chimiques (modification du pH, modification de la force ionique de la solution par ajout de sels ou ajout de réactifs de coagulation, ou de floculation, ou encore ajout de complexant, etc. (MOULIN, 1990; POUET *et al.*, 1992). Par exemple, le conditionnement préalable d'une suspension par voie physicochimique (apport de coagulant) permet de favoriser la structuration des floccs et améliorer la filtrabilité de la suspension. L'utilisation de charbon actif en poudre permet de fixer les molécules solubles ou les colloïdes à l'origine du colmatage irréversible (LESAGE *et al.*, 2005).

3.2.2. Vitesse d'écoulement transversale et aération du bioréacteur

La perméabilité est principalement gouvernée par la vitesse d'écoulement transversale du flux dans le BRM à boucle externe et par l'aération dans le BRM immergé. Dans ce dernier, l'injection d'air sous et à l'intérieur de la membrane permet d'atténuer la formation de gâteau sur la surface extérieure de la membrane (MATOSIC *et al.*, 2008; PELLEGRIN *et al.*, 2002). L'aération produit l'oxygène nécessaire à l'activité biologique et crée une turbulence autour de la membrane, qui entraîne les grosses particules et détache le gâteau qui se forme sous l'effet de la succion requise pour la filtration (METCALF & EDDY INC., 2003). Cependant, l'aération pourrait avoir des impacts négatifs sur les performances du bioréacteur. En effet, KAAM *et al.* (2006) ont observé que le mode d'aération a une influence sur la physiologie de la biomasse. Selon ces auteurs, l'aération en alternance permettrait de limiter le colmatage.

3.2.3. Nettoyage des membranes

Le nettoyage des membranes élimine le colmatage et prolonge ainsi leur durée de vie. Il existe plusieurs techniques de nettoyage des membranes. Les plus utilisées sont le rétro-lavage et le lavage chimique. Le rétro-lavage se fait à l'eau ou à l'air. Plus les pores de la membrane sont larges, moins le rétro-lavage est efficace. Plusieurs paramètres influencent l'efficacité du rétro-lavage, notamment le débit de rétro-lavage (en général ce débit est 2 à 3 fois supérieur au débit de filtration), la fréquence et la durée du rétro-lavage. La littérature révèle que plus le rétro-lavage est de courte durée, plus il permet de rétablir un meilleur flux (BARRIOS-MARTINEZ *et al.*, 2006; RAMIREZ et DAVIS, 1998). Comme seules les membranes types fibres creuses

pouvaient être rétro-lavées (arrachement des joints de colle et gonflement des membranes planes pendant le retro-lavage), des fabricants travaillent actuellement sur la fabrication de membranes planes rétro-lavables.

Le nettoyage chimique peut être fait avec différents types de produits chimiques. On utilise principalement des solutions acides pour éliminer les dépôts inorganiques, des solutions basiques et agents tensioactifs pour éliminer les matières organiques et des désinfectants pour prévenir la croissance de microorganismes dans le système membranaire (BOUCHARD *et al.*, 2000). Le choix des produits chimiques se fait en fonction de la nature du matériau membranaire, afin de respecter les limites de pH et de température ainsi que la tolérance au chlore, aux autres désinfectants et acides. Dans les conditions normales, les solutions généralement utilisées pour le nettoyage chimique sont l'hypochlorite de sodium (NaOCl) pour détacher les matières organiques et l'acide citrique ($C_6H_8O_7$) pour les inorganiques (CHANG et KIM, 2005; CHANG *et al.*, 1999; LE-CLECH *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2003). Il est fréquent que les fabricants de membranes proposent des protocoles spécifiques pour le nettoyage chimique. Ces nettoyages sont, pour la plupart, opérationnels sans vider le bioréacteur, où les solutions de nettoyage sont envoyées pendant un rétro-lavage et présentes peu d'impact sur le procédé biologique. Les notices d'emploi du module membranaire renferment des recommandations précises quant aux produits à utiliser pour nettoyer et désinfecter les membranes sans les détériorer. Il est aussi important de procéder à des désinfections périodiques du système (circuits/compartiments d'alimentation et de perméat), et de construire un précieux historique des membranes depuis le début de leur utilisation (base de données). Cet historique pourrait servir à ajuster les conditions opératoires et à prédire la durée de vie des membranes.

3.3. Modélisation du colmatage

Il existe plusieurs modèles mathématiques de description du colmatage, notamment le modèle hydrodynamique, le modèle fractale, le modèle de résistance par section et les modèles de résistances en série.

3.3.1. Modèle hydrodynamique

Le modèle hydrodynamique proposé par LIU *et al.* (2003) (cité par NG et KIM, 2007) décrit le colmatage en fonction des paramètres hydrodynamiques du BRM (vitesse d'écoulement transversale ou flux à travers la membrane, flux de perméat, intensité d'aération, concentration

des MES, etc.). Dans ce modèle, le taux de croissance du colmatage (k , $m h^{-1}$) est décrit par l'équation (3):

$$k = f_2 v_T^c J^d X_b^e \quad (3)$$

Dans l'expression ci-dessus, « f_2 », « c », « d », « e » sont des constantes, « v_T , $m s^{-1}$ » est la vitesse d'écoulement transversale ou flux, « J , $L m^{-2} h^{-1}$ » est le flux de perméat et « X_b , $g L^{-1}$ » est la concentration de MES dans le bioréacteur. Les valeurs des constantes « f_2 », « c », « d » et « e » sont déterminées par la méthode des moindres carrés, et sont les suivantes $f_2 = 8.933 \times 10^7$, $c = -3.047$, $d = 0.376$, et $e = 9.532$. L'équation (3) caractérise de façon quantitative le colmatage de la membrane.

3.3.2. Modèle fractale

MENG *et al.* (2005) ont développé un modèle pour évaluer la perméabilité du gâteau à la surface de la membrane dans un BRM immergé. La microstructure désordonnée et complexe du gâteau y est décrite par la théorie fractale. Le taux de croissance du colmatage (k , $m h^{-1}$) est défini par l'équation (4):

$$k = \frac{\mu^* L_0^* Q}{PTM^* A_t} = \frac{G}{g^2} C_0 \frac{1}{A_t} \frac{2 - D_s}{3 - D_s} a_{\max}^{3 - D_s} \quad (4)$$

Dans l'expression ci-dessus, « μ , $mPa s^{-1}$ » est la viscosité dynamique de la liqueur mixte, « L_0 » est une constante caractérisant la longueur de pore, « Q , $L s^{-1}$ » est le débit à travers la membrane, « PTM , Pa » est la pression transmembranaire, « A_t » est la surface totale des pores (m^2), « G » est le facteur géométrique du flux à travers un pore (i.e. $\pi/128$ pour les pores circulaires), « g » est le facteur de forme, « C_0 » est une constante, « D_s » est la dimension de la surface du pore selon la théorie fractale, « a_{\max} » est la limite surfacique maximale d'un pore. Le modèle n'indique pas l'influence des paramètres et conditions opératoires sur la résistance du gâteau.

3.3.3. Modèle de résistance par section

LI et WANG (2006) ont utilisé une approche de résistance par section pour décrire le colmatage dans un BRM. Dans le modèle proposé, la surface de la membrane est divisée en plus petites surfaces identiques. Chaque petite surface a une résistance intrinsèque, une résistance de colmatage des pores, une résistance d'accumulation de gâteau et une résistance de formation de couche dynamique. Les dynamismes d'attachement et de détachement de la biomasse à la surface membranaire sont pris en compte, et la résistance totale (R_T) est la somme de toutes les résistances : résistances intrinsèques (R_m), résistances de colmatage des pores (R_c), résistances d'accumulation du gâteau (R_{AG}) et résistances de formation de couche dynamique (R_{CD}) (équation 5):

$$R_T = R_m + R_c + R_{AG} + R_{CD} \quad (5)$$

La masse de boue sur la couche dynamique de colmatage (M_{CD}) est exprimée par l'équation (6):

$$\frac{dM_{CD}}{dt} = \frac{24 * X_b * J^2}{24 * J + C_d * d_p * I} - \beta * \frac{(1 - \alpha) * I * M_{CD}^2}{Y_b * V_p * t_f + M_{CD}} \quad (6)$$

Le premier terme de cette expression décrit le taux d'attachement de la biomasse et le deuxième terme est le taux de détachement de la biomasse. « X_b » est la concentration de biomasse ($g L^{-1}$), « J , $L m^2 s^{-1}$ » est le flux du perméat, « C_d » est le coefficient de la force de levée d'une particule de boue de diamètre « d_p , m », « β » est le coefficient du taux d'érosion de la biomasse dynamique, « I » est l'intensité de cisaillement sur la surface de la membrane, « V_p , m^3 » est le volume de perméat au cours d'un cycle de filtration, « Y_b » est le coefficient de compression de la boue, « t_f , sec » est le temps de filtration. M_{CD} s'exprime en (g). Le modèle de résistance par section intègre les effets de variation des forces de cisaillement sur la formation de gâteau et à l'avantage de prendre en compte les cycles de nettoyage. Il caractérise le colmatage en tout temps. Cependant, les limites de ce modèle résident dans le fait que les paramètres biologiques sont considérés comme constants.

3.3.4. Modèles de résistance en série

Les modèles de résistance en série sont des modèles qui intègrent les effets de la biomasse aux processus de colmatage de la membrane. Les modèles de résistance en série prennent en compte, en plus des MES, les effets des matières solubles dans le processus de colmatage. Dans ces modèles, le colmatage réversible est attribué aux MES, tandis que les matières solubles sont responsables du colmatage irréversible. Le flux du perméat est décrit selon l'équation de Darcy donnée à l'équation (7):

$$J = \frac{PTM}{\mu * R_T} \quad (7)$$

Dans cette expression, « $J, m\ s^{-1}$ » représente le flux du perméat, « PTM, Pa » est la pression transmembranaire, « $\mu, Pa.s$ » est la viscosité de la liqueur mixte et « R_T, m^{-1} » est la résistance totale de la membrane. L'outil le plus simple et le plus employé sur le plan pratique pour représenter l'évolution du colmatage en cours d'opération, est le modèle de résistances en séries (GRASMICK *et al.*, 2009), modèle selon lequel la résistance totale de la membrane (R_T) peut être définie comme suit :

$$R_T = R_m + R_{rev} + R_{irr} \quad (8)$$

Dans cette expression, « R_m » représente la résistance hydraulique initiale de la membrane, « R_{rev} » est la résistance réversible et « R_{irr} » la résistance irréversible. Certains auteurs ont adopté une description plus simplifiée (CHOI *et al.*, 2005; LIANG *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2006).

D'autres ont établi des modèles qui intègrent l'influence des PMS. C'est dans cet ordre que LEE *et al.* (2002) ont proposé l'expression suivante pour la résistante totale (équation 10):

$$R_T = R_m + m * \alpha \quad (9)$$

Dans cette expression, « R_m » est la résistance propre de la membrane, « α » est la résistance spécifique et « m, g » un facteur est estimé par l'équation (10):

$$m = k_m * V_p * \frac{X_b}{A} \quad (10)$$

Avec « k_m » le coefficient qui reflète les effets de filtration (k_m est compris entre 0 et 1, et est égale à 1 pour la filtration frontale, « V_p, m^3 » le volume de perméat, « $X_b, g L^{-1}$ » la concentration de MES et « A, m^2 » la surface active de la membrane. WINTGENS *et al.* (2003) ont proposé un autre modèle qui associe l'activité biologique au colmatage. Mais ce modèle ne quantifie pas les substances. Le flux de perméat est décrit en fonction de la PTM selon l'équation (11):

$$J = \frac{\Delta PTM}{\mu * (R_m + R_g + R_c)} \quad (11)$$

Dans cette expression, « R_m » est la résistance hydraulique initiale de la membrane, « R_g » est la résistance du gâteau, « R_c » est la résistance de colmatage et « $\mu, mPa s^{-1}$ » est la viscosité de la liqueur mixte. « $\Delta PTM, Pa$ » est la différence de pression transmembranaire effective et elle est obtenue à partir de l'équation (12):

$$\Delta PTM = p_{hydro} + p_{pomp} - \Delta p_{ax} \quad (12)$$

Dans cette équation, « p_{hydro}, Pa » est la pression hydrostatique, « p_{pomp}, Pa » est la pression de succion, « $\Delta p_{ax}, Pa$ » est la chute de pression du flux de perméat. Il faut retenir que la complexité du colmatage limite sa description mathématique. Les différents modèles établis à ce jour, ne font pas une description complète et intégrale de l'évolution du colmatage en cours d'opération.

3.4. Spécificité et performance du BRM

Le BRM présente de nombreux avantages. Ce sont notamment les performances intéressantes en termes d'élimination de polluants biodégradables et de polluants considérés comme difficilement biodégradables dans les conditions de travail conventionnelles. La sélectivité remarquable de la membrane a pour avantages (BRINDLE et STEPHENSON, 1996; GRASMICK *et al.*, 2009; NAGANO *et al.*, 1992; WING *et al.*, 2000): **1)** une grande qualité de l'eau traitée en terme de particules (absence totale de MES et de matière colloïdale); **2)** une désinfection poussée dont l'intensité dépend du seuil de coupure et de la distribution des diamètres des pores des membranes; **3)** une rétention totale des espèces biologiques, même peu floculées, qui peut favoriser le développement d'espèces et d'activités spécifiques au sein du réacteur; **4)** une rétention par la membrane des MES non décantables dont le temps de séjour dans le système devient égal au temps de rétention de la phase solide (θ), facilitant ainsi leur assimilation et ; **5)** le maintien dans le réacteur d'une teneur contrôlée et élevée en biomasse qui permet une intensification des processus biologiques.

La concentration en biomasse dans le BRM n'est pas limitée à une valeur critique proche de 4 à 5 g L⁻¹, valeur au-delà de laquelle la séparation par décantation gravitaire apparaît comme fortement ralentie, voire perturbée dans les systèmes conventionnels à boues activées. Le BRM est ainsi susceptible d'opérer avec des concentrations 2 à 5 fois plus élevées (entre 8 et 25 g L⁻¹). L'effluent traité est d'une excellente qualité en terme d'abattement de la turbidité, de MES, de DBO, de DCO, de désinfection et de sous-produits de désinfection. Cette eau traitée est complètement acceptable pour une réutilisation directe au niveau municipal (eau de toilette, lavage d'auto, etc.) ou une réutilisation indirecte au niveau industriel (eau de refroidissement, eau de procédé, etc.). Elle pourrait également servir d'eau d'alimentation aux unités d'osmose inverse (XING *et al.*, 2000). Le surcoût d'investissement et de fonctionnement d'un BRM, est alors compensé par la minimisation de son emprise au sol (d'un facteur 4 par rapport à un procédé boue activée conventionnelle), et le fait que la qualité d'eau produite dispense d'un traitement tertiaire type Oxydation ou infiltration/percolation.

3.4.1. Élimination des polluants de type organique

En général, les taux d'abattement de la pollution de type organique dans les eaux usées sont très intéressants. Le BRM est très robuste aux variations inopinées de charges et pourrait fonctionner à charges volumiques et organiques importantes. ZHANG et VERSTRAETE (2002)

ont observé dans un BRM, un abattement de 99% de DCO sur une eau usée de charge organique de l'ordre de 10 500 mg DCO L⁻¹. Pour une même charge volumique à traiter, le BRM permet de réduire la taille du volume réactionnel. Il permet de supprimer le décanteur secondaire, et donc d'empêcher tout « lessivage » du réacteur biologique. Il permet également de supprimer tout problème de décantabilité des boues, qui malheureusement peut échapper ponctuellement aux opérateurs du fait de variabilité de la composition de l'intrant ou de l'apparition de conditions de réaction non optimales entraînant une défloculation ou l'apparition de floccs à faible décantabilité causant un foisonnement des boues (GRASMICK *et al.*, 2009). La production de biomasse ou boues excédentaires est moins importante, lorsqu'on sait les difficultés liées à la disposition de celle-ci (GANDER *et al.*, 2000; MARROT *et al.*, 2004).

Plusieurs études rapportent des taux d'abattement de DCO allant jusqu'à de 99%, dépendamment du type d'eau traitée, du type de composés organiques, type de membrane et des conditions de traitement imposées (PTM, θ , etc.) (Tableau 4). Par exemple, CICEK *et al.* (1998) en appliquant la technique de BRM (membrane céramique, seuil de coupure de 300 kDa) à un effluent synthétique contenant de la caséine ont obtenu une élimination quasi-totale de la DCO (99% d'abattement) et du COD (99.5% d'abattement) en imposant un TRH de 6 h, un θ de 30 jours, une PTM de 50 kPa et une concentration de MES comprise entre 8 et 15 g L⁻¹. Par comparaison, l'application du procédé BRM mettant en jeu une membrane à fibre creuse (membrane organique, diamètre des pores de 0,04 μ m) a permis d'obtenir un taux d'élimination de la DCO de 69 à 83% d'un effluent de lisier de porc (susceptible de contenir plusieurs molécules organiques complexes) en imposant un TRH de 6 h, un TRS de 60 jours, et une concentration de MES se situant entre 2.8 et 4.1 g L⁻¹ (YANG et CICEK, 2008). Le lisier de porc issu des porcheries contient très souvent des antibiotiques (tétracycline, chlorotétracycline, etc.), lesquels sont couramment administrés aux animaux pour leur protection et leur croissance accélérée (CHEE-SANFORD *et al.*, 2001). Ces composés sont difficilement biodégradables.

3.4.2. Élimination des polluants de type inorganique

D'autre part, les BRM peuvent être employés pour éliminer l'azote (N-NH₄ et N-NTK) et le phosphore (P-PO₄ et P_T) (Tableau 5). Il est possible alors d'utiliser le débit de recirculation du bassin membrane (300-400%) pour renvoyer en tête les nitrates produits pendant la phase aérobie. Des taux d'élimination de N-NH₄ et P_T allant jusqu'à 99% et 97% peuvent être respectivement obtenus, dépendamment des conditions opératoires et du type d'effluent traité. BARRIOS-MARTINEZ *et al.* (2006) en appliquant un procédé de BRM (membrane de type

inorganique) à une solution synthétique obtiennent une élimination de 93% de N-NH₄ et un enlèvement de 90% de P-PO₄ en appliquant un TRH de 5 h, un TRS de 7 jours et une concentration de MES de 10 g L⁻¹. PELLEGRIN *et al.* (2002) ont pour leur part étudié la possibilité d'éliminer l'azote ammoniacal et l'azote total des eaux usées de type municipal en utilisant un BRM (membrane à fibres creuses, seuil de coupure 200 kDa) fonctionnant avec un TRH de 6 h, un TRS de 25 jours et une concentration en MES de 11 g L⁻¹. Ils obtiennent un abattement de 95% de N-NH₄ et 80% de N-NTK. Les taux d'abattement de N-NH₄ enregistrés par BARRIOS-MARTINEZ *et al.* (2006) et PELLEGRIN *et al.* (2002) sont quasiment identiques. Cependant, l'application du BRM sur des EUM requiert un θ plus élevé (25 jours) compte tenu de la complexité de l'effluent comparativement à l'effluent synthétique (θ de 7 jours) employé par BARRIOS-MARTINEZ *et al.* (2006).

Dans un BRM conventionnel, la dénitrification est due à la présence de zones anoxies causée par les fortes concentrations de biomasse. En effet, à faible concentration d'oxygène dissous, les limites de diffusion peuvent créer, dans le bassin aérobie, des zones anoxies entre les floccs biologiques favorisant ainsi la dénitrification (POCHANNA *et al.*, 1999). Mais, les processus de nitrification et dénitrification simultanés nécessitent la prise en compte de certaines conditions de fonctionnement et de configuration du BRM. En effet, HOLAKOO *et al.* (2007) ont observé dans une étude de faisabilité de la nitrification et dénitrification simultanée dans le BRM aéré en continue, que le taux d'abattement de l'azote total n'est pas élevé (32-45%), malgré le taux élevé d'abattement de la matière organique (95%). Il en ressort que le type d'aération peut avoir un effet significatif sur la croissance et le développement des bactéries responsables de la nitrification et la dénitrification. La concentration d'oxygène dissous nécessaire pour une oxydation du carbone et une nitrification simultanée, doit être supérieure ou égal à 2 mgO₂ L⁻¹ (SORENSEN et JORGENSEN, 1993). L'aération par intermittence peut permettre d'atteindre cette concentration. L'élimination de l'azote peut également être améliorée avec la création d'une zone anoxie séparée de la zone aérobie (COTE *et al.*, 1997). Ce type de configuration du BRM (configuration anoxie-aérobie) a permis à BAEK et PAGILLA (2008) d'obtenir des taux d'abattement de N-NH₄ et de N_T de 97% et 89%, respectivement. BIRIMA *et al.* (2005) ont noté pour cette même configuration, des valeurs comparables (98,2-99,9% d'élimination de N-NH₄). En général, les performances du BRM en termes d'élimination biologique du phosphore sont faibles. VERA *et al.* (1997) ont observé un taux d'abattement de 45% de phosphore, par voie biologique. Une étude réalisée par BATTISTONI *et al.* (2006) rapportent une élimination de 67% de phosphore.

Mais, CICEK *et al.* (1998) ont mesuré un taux d'abattement de 96,6% de phosphore. Le BRM aussi est une barrière totale pour les MES ($\geq 99,9\%$), turbidité ($\geq 90\%$) et agents pathogènes (100%) (BARRIOS-MARTINEZ *et al.*, 2006; CICEK *et al.*, 1998; VERA *et al.*, 1997) (**Tableau 6**).

3.4.3. Élimination des polluants de type microbien

L'efficacité désinfectante des BRM a été évaluée. L'application du BRM permet une élimination efficace des indicateurs de pathogènes (coliformes totaux et fécaux), de virus et des bactéries hétérotrophes aérobies (BHA) (Tableau 7). Comeau (2006) en appliquant le BRM (membrane à fibres creuses, diamètre des pores 0,04 μm) à un effluent de lisier de porc ont obtenu une élimination totale des coliformes fécaux (100% d'abattement) en imposant un TRH de 9 h. Une éradication totale de virus MS-2 (bactériophage) et de BHA a été enregistrée par CICEK *et al.* (1998) lors du traitement d'un EUS à l'aide d'un BRM (membrane céramique, seuil de coupure 300 kDa) fonctionnant avec un TRH de 6 h. L'efficacité désinfectante des BRM est en grande partie liée à la taille des pores. La taille des pores n'étant jamais uniforme, il faut choisir une membrane avec un écart suffisant par rapport aux plus petits microorganismes que l'on veut retenir. Cependant, le micro-colmatage réduit le seuil de coupure des membranes et certaines membranes, avec un seuil de coupure de 0,4 μm présente un abattement bactériologique total.

3.4.4. Élimination des perturbateurs endocriniens (PE)

Les perturbateurs endocriniens (PE) sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine (ESPLUGAS *et al.*, 2007; GERECKE *et al.*, 2002; TIXIER *et al.*, 2003). Ils échappent pour la plupart au traitement classique des eaux usées. Les techniques de séparation telles que l'adsorption sur charbon actif et la filtration membranaire peu vent être efficacement utilisées pour éliminer les PE (CHANG *et al.* 2009). En général, le charbon actif élimine les PE non polaires, spécialement ceux dont les valeur de Log K_{ow} sont supérieures à 2 (RACS *et* GOEL, 2010, SNYDER *et al.*, 2003), K_{ow} représentant le coefficient de partage octanol/eau. Il est important de souligner que, l'hydrophobicité d'un composé est exprimée par la valeur de son coefficient de partage qui se définit comme étant le rapport entre la concentration de ce composé dans le solvant organique (octanol) et celle mesurée dans la phase aqueuse. Il est d'autant plus hydrophobe que la valeur logarithmique du coefficient de partage (Log K_{ow}) est important (LYMAN, 1990). Les techniques de filtration membranaires telles que la nanofiltration et osmose inverse peuvent permettre d'atteindre 10 à

95% d'élimination des PE, dépendamment du type PE (CHANG *et al.*, 2009). Les performances de ces techniques membranaires sont tributaires des propriétés physicochimiques des PE, de leur taille moléculaire, leur solubilité dans l'eau et leurs propriétés électrostatiques (LIU *et al.*, 2009). Les procédés d'oxydation avancée (ex. H_2O_2/Fe^{2+} , H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV , O_3/UV , etc.) peuvent être également utilisés pour éliminer les PE (ZAVISKA *et al.*, 2009; GOGATE et PANDIT, 2004; PARSONS, 2004; IKEHATA et EL-DIN, 2006). Les performances de ces techniques sont généralement proportionnelles à la dose d'oxydant employée. Les études portant sur l'élimination des PE dans le BRM sont peu nombreuses (**Tableau 8**). Elles portent pour la plupart sur des composés phénoliques (ex. nonylphénol, BPA), des hormones et dérivés hormonaux (17 β -éthinyloestradiol, œstradiol), quelques composés pharmaceutiques, etc. WINTGENS *et al.* (2002) ont rapporté dans une étude d'évaluation du potentiel du BRM dans le traitement des eaux usées contenant des nonylphénols, que ces derniers sont réduits de 87%. Une étude réalisée à l'échelle pilote par HU *et al.* (2007) indique que le bioréacteur membranaire 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% (CHEN *et al.*, 2008; CLARA *et al.*, 2005a,b; LEE *et al.*, 2008; LYKO *et al.*, 2008).

LEE *et al.* (2008) indiquent que pendant que les nonylphénols et l'œstradiol et le 17 β -éthinyloestradiol sont éliminés à 55%, 64%, $\geq 71\%$, respectivement, le BPA et le genistein le sont à 93% et plus. Une étude effectuée à grande échelle par CLARA *et al.* (2005a) a confirmé ces résultats pour le BPA ($\geq 93\%$) et le 17 β -éthinyloestradiol (60-79%). Les produits pharmaceutiques et produits dérivés (médicaments, métabolites des médicaments, produits cosmétiques, compléments alimentaires et métabolites dérivés) ont également été mis en évidence, notamment le régulateur de lipides (benzafibrate), l'analgésique (ibuprofène), les composés polycycliques (galaxolide et tonalide), l'antiépileptique (Carbamazepine), pour ne citer que ceux-là (CLARA *et al.*, 2004, 2005a). Les résultats de cette étude ont montré que benzafibrate et ibuprofène ont des taux d'élimination élevés ($\geq 95\%$). Ensuite, suivent les composés polycycliques (tonalide et galaxolide) qui sont éliminés à près de 80%. Le carbamazepine n'est pas éliminé. Une étude à long terme effectuée par ZUEHLKE *et al.* (2006) a confirmé les résultats obtenus par CLARA *et al.* (2004, 2005a), en particulier pour le composé carbamazepine. Aussi, cette même étude rapporte que les composés tels que phenazone, propyphenazone et FAA sont partiellement éliminés dans le BRM (70%).

Les principales limites de la technologie seraient le dimensionnement, les exigences opératoires, les besoins accrus de maintenance, les coûts de fonctionnement. Les outils et

modèles utilisés pour dimensionner les procédés à boues activées restent globalement applicables aux bioréacteurs à membranes (HENZE *et al.*, 1987, 2000; HERBERT, 1958; METCALF & EDDY INC., 2003; PIRT, 1965). Cependant, le fait de travailler avec des θ et des concentrations en biomasse plus élevés oblige à réévaluer certains paramètres cinétiques pour intégrer : *i*) une accessibilité plus facile du substrat aux sites actifs due à une réduction des limitations au transfert induite par la présence d'organismes peu floкулés, *ii*) une hydrolyse intensifiée des macromolécules (retenues par la membrane) et dont le temps de séjour est identique à celui de la fraction particulaire, *iii*) une composition de la biomasse spécifique (GRASMICK *et al.*, 2009).

Il paraît ainsi plus difficile de trouver un jeu de paramètres permettant de décrire la très large gamme de conditions opératoires offertes par les BRM. Aussi, les coûts d'investissement (coûts des membranes) et le colmatage ont longtemps limité l'application à grande échelle des BRM. Les progrès remarquables effectués au niveau de la technologie de fabrication des membranes font que les coûts d'investissement sont maintenant plus faibles. Toutefois, les coûts de fonctionnement restent encore élevés à cause du nettoyage fréquent et le remplacement des membranes, de l'aération très intensive appliquée pour le contrôle du colmatage, et de la consommation énergétique liée aux pompes de succion. Le BRM reste également limité par la capacité de filtration des membranes. En effet, les débits d'eaux usées traitées par jour ne peuvent pas excéder les débits de filtration des membranes.

3.5. Application à la réutilisation des eaux usées traitées

Les BRM existent sous diverses formes dans les installations de traitement des eaux usées. Les performances sont en général très élevées et les eaux traitées sont de très bonne qualité respectant les normes en vigueur en matière de réutilisation des eaux usées dans plusieurs pays du monde (États-Unis, Canada, France, etc.). Les effluents de BRM pourraient donc être réutilisés ou recyclés dépendamment des usages spécifiques visés. Il existe déjà dans le monde plusieurs cas de réutilisation des effluents de BRM aussi bien pour l'agriculture, l'irrigation des espaces verts, les eaux de toilettes, etc. La société Novidon (Veurne, Belgique) qui traite de l'amidon, utilise la technologie de BRM depuis 2003 pour le traitement de ces eaux usées. Ces eaux traitées (perméat) sont utilisées à $\pm 50\%$ pour différentes applications dans la production (eau de rinçage, eau de lavage, etc.). Depuis 2008, le Pennant Hills Golf Club australien (Beecroft, New South Wales, Australie) réutilise à 98% les EUM pour l'irrigation des parcours de golf et des espaces verts. Ces EUM réutilisées sont des effluents d'un BRM

immergé à boucle externe (ZeeWeed, Zenon). Elles respectent les normes australiennes en matière de réutilisation des eaux usées. Le Vancouver Convention & Exhibition Centre (Vancouver, Canada) réutilise 100% des eaux usées produites dans son édifice (lesquelles sont traitées dans un BRM), pour l'irrigation des espaces verts. Depuis 1993, un projet de réutilisation des effluents de la STEP municipale de Santa Cruz (Tenerife Island) pour l'irrigation des plantations de bananes et de tomates a été entrepris afin de rendre économiquement compétitives les cultures de cette région et ceux de l'Amérique du Sud. L'intégration d'un système de BRM à la station de boues activées existante a permis d'obtenir des eaux qui respectent les garanties de santé acceptable par le marché international (VERA *et al.*, 1998). La réutilisation des effluents de BRM peut aussi requérir des étapes supplémentaires de traitement afin d'avoir une qualité respectant les usages spécifiques. Dans ces cas, le BRM s'avère alors un bon prétraitement avant une étape d'osmose inverse. La Réutilisation au niveau de l'industrie agroalimentaire reste encore un sujet tabou du fait des impératifs sanitaires de production.

4. APPLICATIONS À GRANDE ÉCHELLE DU BRM

Le **Tableau 9** présente quelques d'installations de BRM à travers le monde. Les BRM peuvent constituer le cœur du traitement, ou encore, servir d'étape d'affinage. La commercialisation du BRM immergé a accéléré la pénétration et l'extension des BRM sur le marché du traitement des eaux. En 2005, le BRM immergé représentait plus de 97% des installations utilisant les biotraitements membranaires en Europe. Le marché des BRM est en pleine croissance. Il avait une valeur de 217 millions de dollars US en 2005, avec une croissance annuelle de plus de 10%, plus rapide que les autres procédés avancés de traitement des eaux et autres types de systèmes membranaires (Judd, 2008; Lesjean et HUISJES, 2008). Dans le monde, on dénombre plus de 2 200 systèmes de BRM destinés au traitement des eaux. Actuellement, le plus grand BRM est installé à la station d'épuration des EUM de Nordkanal à Kaarst en Allemagne (débit max. 48 000 m³ jr-1) (Lesjean et HuiSjes, 2008; Melin *et al.*, 2006). En Amérique du Nord, il existait déjà plus de 15 stations d'épuration des eaux usées utilisant la technologie de BRM, avec des débits journaliers allant jusqu'à 9 500 m³ jr-1 (Yang *et al.*, 2006). En Europe, il existait environ 100 stations de traitement des eaux d'une capacité supérieure 500 EH (équivalent-habitants), utilisant la technologie de BRM pour le traitement des EUM, et 300 autres pour le traitement des EUI, d'une capacité supérieure à 20 m³ jr-1. En Europe, le débit moyen journalier traité est de 13 000 m³ jr-1 pour les STEP municipales utilisant des

BRM, et de 2 500 m³ jr⁻¹ pour les STEP industrielles. En Asie, en particulier au Japon et en Corée du Sud, les BRM sont majoritairement utilisés pour des applications à petite échelle (traitement de EUD). Le BRM devient de plus en plus abordable sur le plan économique, grâce à la diminution continue du coût de fabrication des membranes et des normes de rejets qui évoluent vers une sévérité croissante aussi bien en ce qui concerne les concentrations en polluants que les débits. Il est estimé que le marché actuel doublera tous les sept ans. Il atteindra une valeur de 360 millions de dollars US en 2010.

4.1. Systèmes commerciaux

Plusieurs systèmes de BRM sont commercialisés dans le monde (**Tableau 10**). La pénétration et l'extension des bioréacteurs à membrane sur le marché du traitement des eaux sont en majorité dues à la commercialisation du BRM immergé. Les systèmes commercialisés sont entre autres :

- Le système **Clereflo MBR** (Conder Products, Royaume-Uni), pouvant être utilisé pour le traitement des eaux usées d'une municipalité ou collectivité de 5 000 EH,
- Le système **PURON[®] Submerged Hollow Fiber Membrane Filtration**, Koch membrane systems
- Les systèmes **ZeeMOD** et **Zeeweed** commercialisés par la compagnie Zenon-GE et pouvant traiter des débits allant jusqu'à 7 500 m³ jr⁻¹ pour le premier et 48 000 m³ jr⁻¹ pour le second.
- Les systèmes **EFLO MBR** (EFLO International Ltd, Royaume-Uni), qui sont des BRM immergés à membranes planes en polyethersulfone de diamètre de pore 0,2 µm. Ces systèmes peuvent être installés dans ou sur le sol, ou peuvent être mobiles pour des utilisations temporaires. Ils permettent de traiter des débits allant de 120 à 1200 m³ jr⁻¹ selon les modèles.
- Les systèmes **BIO-CEL** (Microdyn nadir, Wiesbaden, Allemagne), BRM immergés à membranes planes (PES, 0.04 µm)
- Les systèmes **AirLiftTM Membrane BioReactor (MBR)** à boucle externe et **Crossflow** sont des BRM à membranes tubulaires, fonctionnant à débits élevés. Le système **AirLiftTM Membrane BioReactor (MBR)** est destiné au traitement des EUM, tandis que le système **Crossflow** est destiné au traitement des EUI et des lixiviats de décharge.

- Le système *Membrane-Biology Municipal Wastewater* de STULZ PLANAQUA (Allemagne) est un BRM immergé d'une capacité de 700 EH et un débit maximal de $290 \text{ m}^3 \text{ jr}^{-1}$. Il est destiné au traitement des EUM.

Le système *MembrexTM* (TECHNOLOGIES PREMIER TECH et HUBER TECHNOLOGY) est un BRM à membrane immergé équipé de membranes planes.

Le marché des BRM est dominé par les fournisseurs de membranes suivants:

- membranes planes : Kubota, A3, Toray, Martin systems, Microdyn Nadir, Huber.
- membranes fibres creuses : KMS-Puron, Zenon-GE, Mitsubishi, Memcor, Asahi et US Filter.
- membranes fibres creuses sous pression : Rhodia-Orelis, Norit X, Wehrle environmental.

En Amérique du nord, il y a 4 principaux fabricants de BRM. Ce sont Zenon Environmental Inc. (Canada), USFilter (USA), Kubota (Japan) et Mitsubishi-Rayon (Japan). En Europe, les grands groupes présentent des systèmes clefs en main : Le Biosep. (Veolia/Membrane Puron), l'Aqua-RM et le Compact-RM de STEREAU et le procédé Ultrafor de Degremont (membrane Zenon ou Toray).

4.2. Domaine de fonctionnement

La plage de fonctionnement des BRM (âge de boues et teneur en MES) s'est rapidement restreinte suite à des problèmes d'agitation et mélange et de transfert de matière (oxygène). En effet, même si le BRM permet de dissocier TRH et TRS, un âge de boues élevé reste synonyme de teneur en MES élevées. Et, de simples bilans matières montrent que des TRS importants concentrent la matière inerte (non utile pour la bioréaction) dans le réacteur (LOBOS *et al*, 2009). Ces composés s'accumulent suivant le facteur de concentration (TRS/TRH) et leurs concentrations initiales. La simulation numérique (**Figure 4**) montre, que pour une charge donnée, la teneur en MES évolue presque linéairement avec le temps de rétention de solide. Cependant, la puissance d'aération, pour respecter la quantité d'air nécessaire à l'activité biologique augmente de 132 % quand on passe de 4 g.L^{-1} à 12 g.L^{-1} . Cette surconsommation énergétique a ainsi contraint les exploitants de BRM à revoir leurs objectif pour finalement

adopter des TRS compris entre 20 et 30 jours et donc des teneurs en MES de l'ordre de 6 à 8 g.L⁻¹.

4.3. Coûts d'installation et d'exploitation

Les coûts de production, installation et exploitation d'une filière de traitement basée sur la technologie de BRM sont plus élevés comparativement aux autres systèmes de traitement conventionnel (ex. système de boues activées) du fait, entre autres, de l'injection d'air (air-membrane) pour pérenniser l'étape de filtration. À l'heure actuelle, la production et l'installation d'une filière d'assainissement décentralisée, basée sur la technologie de BRM, se situe entre 3000 € et 97000 € dépendamment de la population desservie (6 à 200 personnes) (Tableau 11). Ces coûts dépendent de la taille du système et principalement des coûts des différents équipements mis en œuvre (pompes d'alimentation, modules membranaires, pompes de soutirage du perméat, surpresseurs d'air pour aération des membranes). Les frais annuels d'exploitation sont à eux liés à la consommation énergétique et la maintenance. Ils s'élèvent en moyenne à 1080 €. Ils sont identiques à ceux d'un système traditionnel d'assainissement décentralisé. Le **Tableau 12** présente les coûts annuels liés à l'exploitation de différentes tailles de BRM. On remarque que les BRM immergés (utilisant des membranes en fibres creuses et membranes planes) reviennent moins chers en termes de coûts d'exploitation que les BRM à boucle externe (utilisant des membranes tubulaires). Cependant, les BRM à boucle externe sont caractérisés par leur simplicité d'exploitation et des coûts de production et d'installation plus faibles.

5. CONCLUSION

Le BRM est une technologie révolutionnaire dans le domaine du traitement des eaux. Il se caractérise par des performances intéressantes en termes d'élimination de polluants biodégradables et de polluants considérés comme difficilement biodégradables par les procédés usuels de traitement des eaux usées. Les eaux traitées par le BRM ont une excellente qualité en termes de MES et de désinfection. La technologie de BRM est relativement plus coûteuse que les systèmes traditionnels de boues activées mais des efforts énormes ont été effectués (réduction significative du coût des membranes et des coûts d'exploitation) afin d'assurer son développement industriel et commercial. La plage de fonctionnement des BRM (âge de boues et teneur en MES) s'est rapidement restreinte suite à des problèmes d'agitation et mélange et de transfert de matière (oxygène). La surconsommation énergétique lors de l'opération des BRM a ainsi contraint les exploitants de BRM à revoir leurs objectifs pour finalement adopter des TRS compris entre 20 et 30 jours et donc des teneurs en MES de l'ordre de 6 à 8 g.L⁻¹. Toutefois, à ce jour, la technologie est principalement compétitive pour le traitement des EUI où les effluents sont très chargés. Pour les EUM, la demande énergétique élevée de 30 à 50% (par comparaison au système conventionnel de boues activées) peut s'avérer être un frein à l'utilisation de cette technologie. Ce frein se retrouve réduit devant la compacité d'une installation de BRM (réduction de l'emprise au sol d'un facteur 4) et les performances du procédé (comparable à un traitement tertiaire). De plus, de nombreuses équipes de recherche travaillent pour développer et optimiser la technologie de BRM, afin de la rendre plus compétitive et adaptée aux applications municipales.

6. RÉFÉRENCES

- ANDREOZZI R., R. CESARO, R. MAROTTA et F. PIROZZI (2006). Evaluation of biodegradation kinetic constants for aromatic compounds by means of aerobic batch experiments. *Chemosphere*, 62(9), 1431-1436.
- BAEK S.H. et K.R. PAGILLA (2008). Simultaneous nitrification and denitrification of municipal wastewater in aerobic membrane bioreactors. *Water Environ. Res.*, 80(2), 109-117.
- BARRIOS-MARTINEZ A., E. BARBOT, B. MARROT, P. MOULIN et N. ROCHE (2006). Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by BRM. *J. Membr. Sci.*, 28(1), 288-296.
- BATTISTONI P., F. FATONE, D. BOLZONELLA et P. PAVAN (2006). Full scale application of coupled alternate cycles-membrane bioreactor (AC-BRM) process for wastewater reclamation and reuse. *Water Pract. Technol.*, 1(4), doi10.2166/wpt.2006.0077.
- BERLAND J.M. et C. JUERY (2002). *Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau*. Document technique, FNDAE, no.°14, Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales, Direction de l'espace rural et de la forêt, France, 71 pages.
- BIRIMA A.H., M.J. MEGAT MOHD NOOR, A.S. MUYIBI et A. IDRIS (2005). Simultaneous organic and nitrogen removal using anoxic-aerobic membrane bioreactor. *Int. J. Eng. Technol.*, 2(2), 36-42.
- BREPOLS C., H. SCHÄFER ET N. ENGELHARDT (2005). Hinweise zur verfahrenstechnischen Integration getauchter Membranfilter in kommunalen Membranbelebungsanlagen, KA - Abwasser, Abfall, 52(1), 45-50.
- BOUCHARD C., P. KOUADIO, D. ELLIS, M. RAHMI et R.E. LEBRUN (2000). Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable. *Vecteur Environnement*, 33(4), 28-38.
- BRINDLE K. et T. STEPHENSON (1996). The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewaters. *Biotechnol. Bioeng.*, 49, 601-610.
- BUISSON H., T. LEBEAU, C. LELIEVRE et L. HRREMANS (1998). Les membranes : Point sur les évolutions d'un outil incontournable en production d'eau potable. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 42-47.

- CARBALLA M., F. OMIL et J.M. LEMA (2005). Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Res.*, 39(17), 4790-4796.
- CARDOT C. (1999). *Les traitements de l'eau: Procédés physico-chimiques et biologiques. Cours et problèmes résolus*. Technosup, Paris, France, 256 pages.
- CHANG H.-S., K.-H. CHOOA, LEEB B. et S.-J. CHOIA (2009). Review: The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1-12.
- CHANG I.S. et S.N. KIM (2005). Wastewater treatment using membrane filtration effect of biosolids concentration on cake resistance. *Process Biochem.*, 40, 1307-1314.
- CHANG I.S., C.H. LEE et K.H. AHN (1999). Membrane filtration characteristics in membrane coupled activated : The effect of floc structure on membrane fouling. *Sep. Sci. Technol.*, 34, 15-30.
- CHEE-SANFORD J.C., R.I. ARMINOV, I.J. KRAPAC, N. GARRIGUES-JEANJEAN et R.I. MACKIE (2001). Occurrence and diversity of tetracycline resistance genes in lagoon and groundwater underlying two swine production facilities. *Appl. Environ. Microbiol.*, 67(4), 1494-1502.
- CHEN J., X. HUANG et D. LEE (2008). Bisphenol A removal by a membrane bioreactor. *Process Biochem.*, 43, 451- 456.
- CHO B. D. et A.G. FANE (2002). Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor. *J. Membr. Sci.*, 209 (2), 391-403.
- CHOI H., D.D. DIONYSIOS, D.B. OERTHER et G.A. SORIAL (2005). Influence of cross flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension. *J. Membr. Sci.*, 248, 189-199.
- CHOO K.H., C.H. LEE (1996). Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor. *Water Res.*, 30(8), 1771-1780.
- CICEK N., H. WINNEN, M.T. SUIDAN, B.E. WRENN, V. URBAIN et J. MANEM (1998). Effectiveness of the membrane bioreactor in the degradation of high molecular weight compounds. *Water Res.*, 32(5), 1553-1563.
- CIRJA M., P. IVASHECHKIN, A. SHAFFER et P.F.X. CORVINI (2008). Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (BRM). *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 7, 61-78.

- CLARA M., B. STRENN, M. AUSSERLEITNER et N. KREUZINGER (2004). Comparison of the behaviour of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. *Water Sci. Technol.*, 50(5), 29-36.
- CLARA M., B. STRENN, O. GANS, E. MARTINEZ, N. KREUZINGER et H. KROISS (2005a). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plant. *Water Res.*, 39, 4797-4807.
- CLARA M., N. KREUZINGER, B. STRENN, O. GANS et H. KROISS (2005b). The solids retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plant to remove micropollutants. *Water Res.*, 39, 97-106.
- COMEAU Y. (2006). *Traitement tertiaire (polissage) du lisier de porc par un bioréacteur à membranes (BRM) immergées*. Rapport no. 703035, École Polytechnique de Montréal, Montréal, QC, Canada, 142 pages.
- COTE P., H. BUISSON, C. POUND et G. ARAKAKI (1997). Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater. *Desalination*, 113(2-3), 189-196.
- DEFRANCE L. et M.Y. JAFFRIN (1999). Reversibility of fouling formed in activated sludge filtration. *J. Membr. Sci.*, 157, 73-84.
- DEFRANCE L., M.Y. JAFFRIN, B. GUPTA, P. PAULLIER et V. GEUGEY (2000). Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling. *Bioresource Technol.*, 73, 105-112.
- DELGADO S., F. DIAZ, R. VILLARROEL, L. VERA, R. DIAZ et S. ELMALEH (2002). Nitrification in a hollow-fibre membrane bioreactor. *Desalination*, 146, 445-449.
- DHAOUADI H. et B. MARROT (2008). Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: Process feasibility and performances. *Chem. Eng. J.*, 145, 225-231.
- ESPLUGAS S., D.M. BILA, L.G.T. KRAUSE et M. DEZOTTI (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J. Hazard. Mater.*, 149, 631-642.

- EUROMBRA. (2006). Membrane bioreactor technology (MBR) with an EU perspective for advanced municipal wastewater treatment strategies for the 21st century. D16 – Cost analysis, literature data (incl. pilot plant trials conducted by partners). Project no. 018480, European Commission.
- FANE A.G., C.J.D. FELL et M.T. NOR (1980). Ultrafiltration/activated sludge system - development of a predicted model. Dans: *Ultrafiltration membranes and applications*. Cooper A.R. (Éditeur), Plenum Press, New York, NY, États-Unis, pp. 631- 648.
- GANDER M., B. JEFFERSON et S. JUDD (2000). Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations. *Sep. Purif. Technol.*, 18, 119-130.
- GARCIA M.T., E. CAMPOS, M. DALMAUI, I. RIBOSA et J. SANCHEZ-LEAL (2002). Structure activity relationships for association of linear alkylbenzene sulfonates with activated sludge. *Chemosphere*, 49(3), 279-286.
- GERECKE A.C., M. SCHARER, H.P. SINGER, S.R. MULLER, R.P. SCHWARZENBACH, M. SAGESSER, U. OCHSENBEIN et G. POPOW (2002). Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: Pesticide load through wastewater treatment plants-Current situation and reduction potential. *Chemosphere*, 48, 307-315.
- GIGER W., A.C. ALDER, E.M. GOLET, H.P.E. KOHLER, C.S. McARDELL, E. MOLNAR, H. SIEGRIST et M.J.F. SUTER (2003). Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges and surface waters. *Chimia*, 59(9), 485-491.
- GRASMICK A., C. CABASSUD, M. SPÉRANDIO et C. WISNIEWSKI (2009). Les bioréacteurs à membrane appliqués au traitement des eaux usées. Les techniques de l'ingénieur, Ref. W 4140.
- GOGATE P.R. et A.B. PANDIT (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8, 501-551.
- HENZE M., P.L. GRADY, W. GUJER, G.V.R. MARAIS et T. MATSUO (1987). *Activated sludge model no 1*. IAWPRC Scientific and Technical Reports No 1, Londres, Royaume-Uni.
- HENZE M., W. GUJER, M. MINO et C. VAN LOOSCHRECHT (2000). *Activated sludge models*. IWA Publishing, Londres, Royaume-Uni.

- HERBERT D. (1958). Some principles of continuous culture. Dans: *Recent Progress in Microbiology*. 7th International Congress on Microbiology, Tunevall G. (Éditeur), Almquist & Wiksell, Stockholm, Suède, pp. 381-396.
- HOLAKOO L., G. NAKHLA, A.S. BASSI et E.K. YANFUL (2007). Long term performance of BRM for biological nitrogen removal from synthetic municipal wastewater. *Chemosphere*, 66, 849-857.
- HU J.Y, X. CHEN, G. TAO et K. KEKRED (2007). Fate of endocrine disrupting compounds in membrane bioreactor systems. *Environ. Sci. Technol.*, 41(11), 4097-4102.
- IKEHATA K et M.G. EL-DIN (2006) Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.*, 5, 81-135.
- ILANI T., E. SCHULZ et B. CHEFETZ (2005). Interactions of organic compounds with wastewater dissolved organic matter : role of hydrophobic fractions. *Environ Qual.*, 34(2), 552-562.
- JAWAD H.A.R. (2008). Performance of water recycling technology. Ph.D. Thesis, University of Wollongong, No. 43434677, New South Wales, Australie.
- JORGENSEN S.E. et B. HALLING-SORENSEN (2000). Drugs in the environment. *Chemosphere*, 40, 691-699.
- JOSS A., H. ANDERSEN, T. TERNES, P.R. RICLE et H. SIEGRIST (2004). Removal of oestrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimisation. *Environ. Sci. Technol.*, 38(11), 3047-3055.
- JUDD S. (2008). The status of membrane bioreactor technology. *Trends Biotechnol.*, 26(2), 109-116.
- KAAM R.V., D. ANNE-ARCHARD, M. ALLIET, S. LOPEZ et C. ALBASI (2006). Aeration mode, shear stress and sludge rheology in a submerged membrane bioreactor : some keys of energy saving. *Desalination*, 199, 482-484.
- LEBEGUE L., M. HERAN, A. GRASMICK (2009), Membrane air flow rates and HF sludging phenomenon in SMBR. *Desalination*, 236 (1-3), 135-142.
- LE-CLECH P., V. CHEN et A.G. FANE TONY (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment (review). *J. Membr. Sci.*, 28, 17-53.

- LEE J., B.C. LEE, J.S. RA, J. CHO, I.S. KIM, N.I. CHANG, H.K. KIM et S.D. KIM (2008). Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes. *Chemosphere*, 71, 1582-1592.
- LEE W., S. KANG et H. SHIN (2003). Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors. *J. Membr. Sci.*, 216(1-2), 217-227.
- LEE Y., J. CHO, Y. SEO, J.W. LEE et K.H. AHN (2002). Modelling of submerged membrane bioreactor process for wastewater treatment. *Desalination*, 146, 451- 457.
- LESAGE N., M. SPÉRANDIO et C. CABASSUD (2005). Performances of a hybrid adsorption/submerged membrane biological process for toxic waste removal. *Water Sci. Technol.*, 51(6-7), 173-180.
- LESJEAN B. et E.H. HUISJES (2008). Survey of the European BRM market: trends and perspectives. *Desalination*, 231, 71-81.
- LESJEAN B., V. FERRE, E. VONGHIA et H. MÖSLANG (2008). Market and design considerations of the 37 larger MBR plants in Europe, Presentation at EDS MDIW08 Conference, 20-22 October, Toulouse, France.
- LI X., F. GAO, Z. HUA, G. DU et J. CHEN (2005). Treatment of synthetic wastewater by a novel MBR with granular sludge developed for controlling membrane fouling. *Sep. Purif. Technol.*, 46, 19-25.
- LI X.Y. et H.P. CHU (2003). Membrane bioreactor for the drinking water treatment of polluted surface water supplies. *Water Res.*, 37, 4781-4791.
- LI X.Y. et X.M. WANG (2006). Modelling of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *J. Membr. Sci.*, 278, 151-161.
- LIANG S., L. SONG, T. TAO, K.A. KEKRE et H. SEAH (2006). A modeling study of fouling development in membrane bioreactors for wastewater treatment. *Water Environ. Res.*, 78(8), 853-863.
- LINDBERG R.H., U. OLOFSSON, P. RANDAHL, M. JOHANSSON, M. TYAKLIND et B.A.V. ANDERSSON (2006). Behaviour of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical and activated sludge treatment of sewage and digestion of sludge. *Environ. Sci. Technol.*, 40(3), 1042-1048.

- LIU R., X. HUANG, Y.F. SUN et Y. QIAN (2003). Hydrodynamic effect on sludge accumulation over membrane surfaces in a submerged membrane bioreactor. *Proc. Biochem.*, 39(2), 157-163.
- LIU Z. H, Y. KANJO et S. MIZUTANI (2009). Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment-physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of the total environment*, 40, 731-748.
- LOBOS J., M. HERAN et A. GRASMICK (2009), Optimization of the operations conditions in membrane bioreactors through the use of ASM3 model simulations. *Desalination and Water Treatment* 9, 126-130.
- LYKO S., T. WINTGENS et T. MELIN (2005). Estrogenic trace contaminants in wastewater - Possibilities of membrane bioreactor technology. *Desalination*, 178, 95-105.
- LYMAN W.J. (1990). *Handbook of chemical property estimation methods: Environmental behavior of organic compounds*. American Chemical Society, Washington, DC, États-Unis, pp. 1.1-1.54.
- MARROT B., A. BARRIOS-MARTINEZ, P. MOULIN et N. ROCHE 2004. Industrial wastewater treatment in a membrane bioreactor: A review. *Environ. Prog.*, 23(1), 59-68.
- MATOSIC M., M. VUKOVIC, M. CURLIN et I. MIJATOVIC (2008). Fouling of hollow fiber submerged membrane during a long-term filtration activated sludge. *Desalination*, 219, 57-65.
- MCBRIEN M.A., E. KOLOVANOV et V. TASHLTSSKY (2004). *Application of structure - based pKa prediction to reverse phase chromatographic method development*. Advanced chemistry development, http://www.acdlabs.com/download/publ/2004/cpsa04_pka.pdf.
- MELIN T., B. JEFFERSON, D. BIXIO, C. THOEYE, W. DE WILDE, J. DE KONING, J. VAN DER GRAAF et T. WINTGENS (2006). Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 187, 271-282.
- MENG F., H. ZHANG, Y. LI, X. ZHANG et F. YANG (2005). Application of fractal permeation model to investigate membrane fouling in membrane bioreactor. *J. Membr. Sci.*, 262, 107-116.
- METCALF & EDDY INC. (2003). *Wastewater Engineering*. McGraw Hill, New York, NY, États-Unis.

- MOULIN C. (1990). *Potabilisation d'une eau de surface par filtration tangentielle sur membrane minérale : étude de traitements physico-chimiques associés*. Thèse de doctorat, Université Montpellier, Montpellier, France, 180 pages.
- NAGANO A., E. ARIKAWA et H. KOBAYASHI (1992). The treatment of liquor wastewater containing high strength suspended solids by membrane bioreactor system. *Water Sci. Technol.*, 26, 887-895.
- NG A.N.L. et A.S. KIM (2007). A mini-review of modeling studies on membrane bioreactor (MBR) treatment for municipal wastewaters. *Desalination*, 212, 261-281.
- OGNIER S., C. WISNIEWSKI et A. GRASMICK (2004). Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept. *J. Membr. Sci.*, 229, 171-177
- ORANTES J., C. WISNIEWSKI, M. HERAN et A. GRASMICK (2006). The influence of operating conditions on permeability changes in a submerged membrane bioreactor. *Separation and Purification Technology*, 52, 60-66.
- PARSONS S. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 356 p.
- PELLEGRIN M.L., C. WISNIEWSKI, A. GRASMICK, A. TAZI-PAIN et H. BUISSON (2002). Sequenced aeration in a membrane bioreactor: specific nitrogen removal rates. *Can. J. Chem. Eng.*, 80, 386-392.
- PIRT S.J. (1965). The maintenance energy of bacteria in growing cultures. *Proc. Royal. Soc. London*, 163(B), 224-231.
- POCHANNA K., J. KELLER et P. LANT (1999). Model development for simultaneous nitrification and denitrification. *Water Sci. Technol.*, 39, 235-243.
- POUET M.F., F. PERSIN et M. RUMEAU (1992). Intensive treatment by electrocoagulation-flottation-tangential flow microfiltration areas of high seanoal population. *Water Sci. Technol.*, 25(12), 247-253.
- RACZ L. A. et R. K. GOEL (2010). Fate and removal of estrogens in municipal wastewater. *J. Environ. Monit.*, 12, 58-70.
- RAMIREZ J.A. et R.H. DAVIS (1998). Application of cross-flow microfiltration with rapid backpulsing to wastewater treatment. *J. Hazard Mater.*, B(36), 179-197.

- REEMTSMA T., B. ZYWICKI, M. STUEBER, A. KLOEPFER et M. EKEL (2002). Removal of sulphur-organic polar micropollutants in a membrane bioreactor treating industrial wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 36(5), 1102-1106.
- SNYDER S. A., P. WESTERHOFF, Y. YOON et D. SEDLAK (2003). Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water : implications for the water industry. *Environ. Eng. Sci.*, 20, 449-469.
- SORENSEN H.B. et E.S. JORGENSEN (1993). The removal of nitrogen compounds from wastewater. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Pays-Bas, 119 pages.
- TAO G., K. KEKRE, Z. WEI, T. C. LEE, B. VISWANATH et H. SEAH (2005). Membrane bioreactors for water reclamation, *Wat. Sci. Technol.*, 51 (6-7), 431-440.
- TARDIEU E., A. GRASMICK, V. GEAUGEY et J. MANEM (1999). Influence of hydrodynamics on fouling velocity in a recirculated MBR for wastewater treatment. *J. Membr. Sci.*, 156, 131-140.
- TIXIER C., H.P. SINGER, S. OLLERS et S.R. MULLER (2003). Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1061-1068.
- VAN BENTEM A.G.N., C. P. PETRI, P. F. T. SCHYNS et H. F. VAN DER ROEST (2007). Membrane bioreactors. Operation and results of an MBR wastewater treatment plant. STOWA report, IWA Publishing, London, UK.
- VERA L., R. VILLARROEL-LOPEZ, S. DELGADO et S. ELMALEH (1997). Cross-flow microfiltration of biologically treated wastewater. *Desalination*, 114(1), 65-75.
- VERA L., R. VILLARROEL, S. DELGADO et S. ELMALEH (2000). Enhancing microfiltration through an inorganic tubular membrane by gaz sparging. *J. Membr. Sci.*, 165, 47-57.
- WINTGENS T., J. ROSEN, T. MELIN, C. BREPOLS, K. DRENSLA et N. ENGELHARDT (2003). Modelling of a membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment. *J. Membr. Sci.*, 216, 55-65.
- WINTGENS T., M. GALLENKEMPER et T. MELIN (2002). Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination*, 146, 387-391
- XING C.H., E. TARDIEU, Y. QIAN et X.H. WEN (2000). Ultrafiltration membrane bioreactor for urban wastewater reclamation. *J. Membr. Sci.*, 177, 73-82.

- YAMAMOTO K., M. HIASA, T. MAHMOOD et T. MATSUO (1989). Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank. *Water Sci. Technol.*, 21(4-5), 43- 54.
- YANG W. et N. CICEK (2008). Treatment of swine water by submerged membrane bioreactors with consideration of estrogenic activity removal. *Desalination*, 231, 200-208.
- YANG W., N. CICEK et J. ILG (2006). State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America. *J. Membr. Sci.*, 270, 201-211.
- YU Z. et W. HUANG (2005). Competitive sorption between 17-alpha-ethinyl estradiol and naphthalene/phenanthrene by sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 39(13), 4878-4885.
- YU K., X. WEN, Q. BU et H. XIA (2003). Critical flux enhancements with air sparging in axial hollow fibers cross-flow microfiltration of biological treated wastewater. *J. Membr. Sci.*, 224, 69-79.
- ZAVISKA F., P. DROGUI, G. MERCIER, et J.F. BLAIS (2009) Procédé d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluant réfractaires. *Revue des Sciences de L'Eau*, 22(4), 535-564.
- ZHANG D. et W. VERSTRAETE (2002). The treatment of high strength wastewater containing high concentrations of ammonium in a staged anaerobic and aerobic membrane bioreactor. *J. Environ. Eng. Sci.*, 1, 303-310.
- ZHANG S., F. YANG, Y. LIU, X. ZHANG, Y. YAMADA et K. FURUKAWA (2006). Performance of a metallic membrane bioreactor treating simulated distillery wastewater at temperatures of 30 to 45°C. *Desalination*, 194, 146-155.
- ZUEHLKE S., U. DUENNBIER, R. LESJEAN et H. BUISSON (2006). Long-term comparison of trace organics Removal performances between conventional and membrane activated sludge processes. *Water Environ. Res.*, 78(13), 2480-2486.

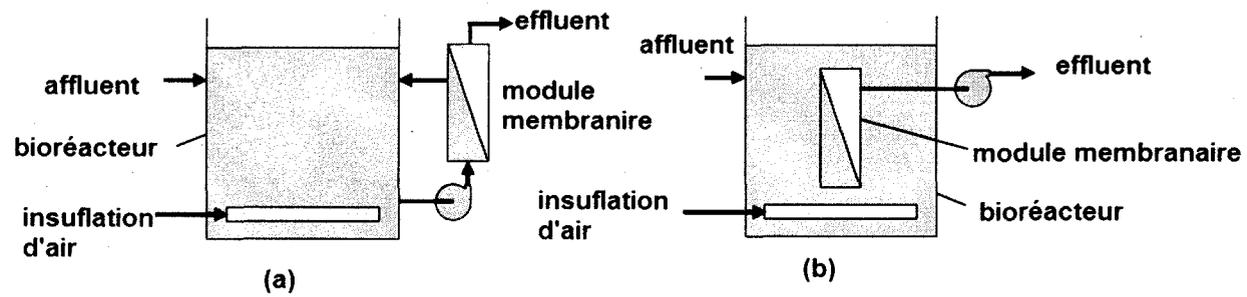
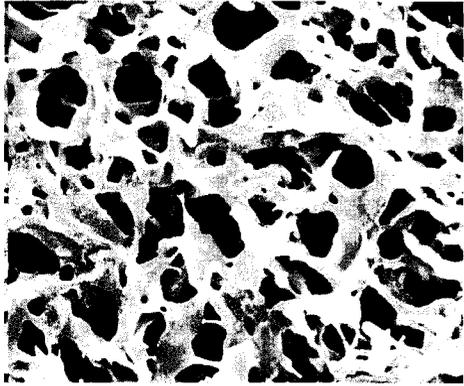
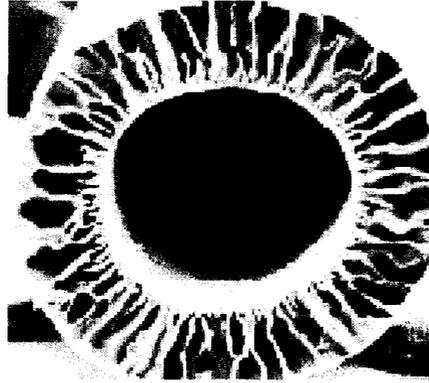


Figure 1. Configurations des BRM: a) BRM à boucle externe, b) BRM immergé (adapté de NG et KIM, 2007)

Figure 1. BRM configurations: a) external loop BRM, b) immersed BRM (adapted from NG and KIM, 2007)



(a)



(b)



(c)

Figure 2. Structures de membranes: a) structure symétrique, b) structure asymétrique, c) structure composite

Figure 2. Structures of membranes: a) symmetrical structure, b) asymmetrical structure, c) composite structure

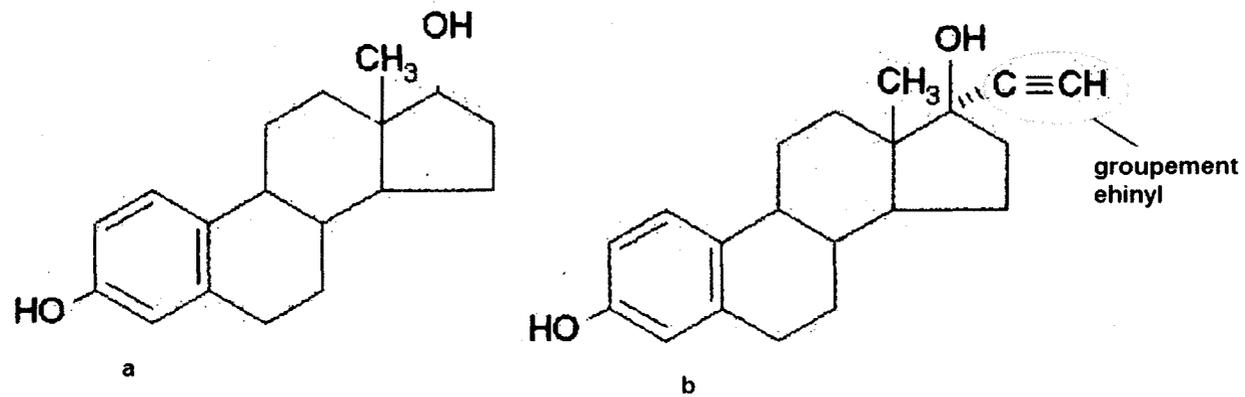


Figure 3. Structures chimiques de deux composés estrogéniques: a) 17β-estradiol (E2), b) 17α-éthynylestradiol (EE2)

Figure 3. Chemical structures of two estrogenic compounds: a) 17β-estradiol (E2) estradiol, b) 17α-éthynylestradiol (EE2)

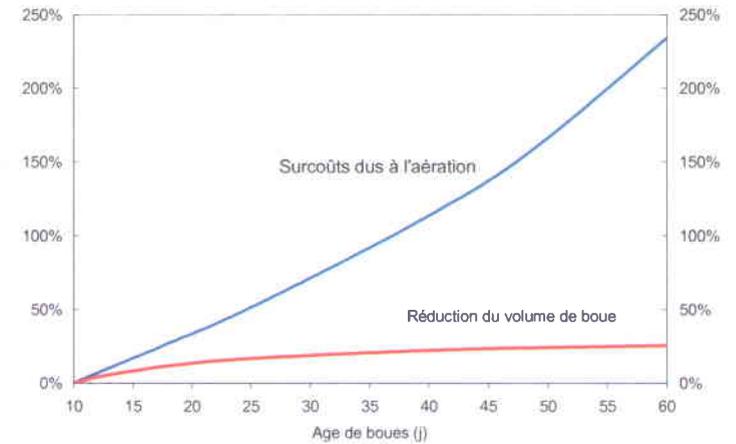
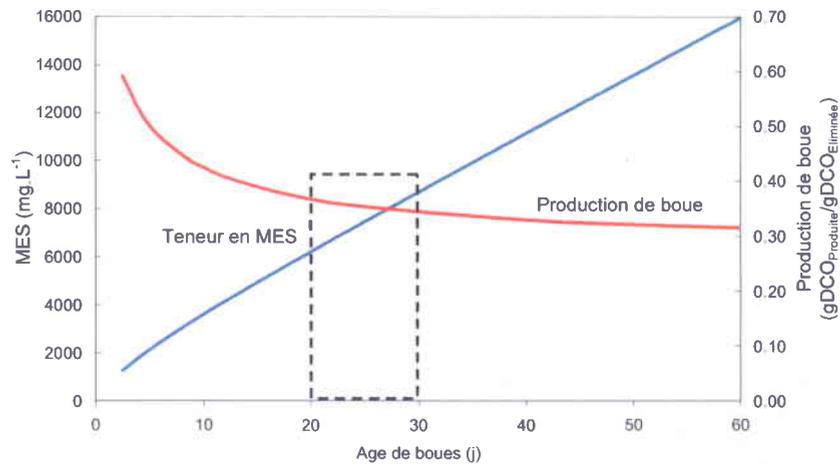


Figure 4. Influence des paramètres opératoires sur la conduite d'un Bioréacteur à membrane (LOBOS *et al*, 2009)

Figure 4. Economic point of view of operating parameters

Tableau 1. Problèmes technologiques communs des BRM (YANG *et al.*, 2006)

Table 1. Common technology problems of MBR (YANG *et al.*, 2006)

BRM	Problèmes
BRM immergé et BRM à boucle externe	Apparition de mousse dans le bioréacteur Colmatage des membranes Faible transfert d'oxygène Impacts des solides en suspension issus des effluents bruts
BRM à boucle externe	Impact de la température du BRM sur ses performances Impact de l'air entraîné sur le fonctionnement de la pompe de succion
BRM immergé	Nettoyage membranaire très rigoureux Colmatage de la membrane pendant le backpulsing du perméat Faible perméabilité membranaire contrairement à la perméabilité espérée Colmatage de la membrane par recouvrement (build-up) d'huiles et graisses dans le bioréacteur

Tableau 2 Comparaison des consommations énergétiques (kWh m⁻³) de trois BRM pilotes opérés en parallèle sous différentes conditions (TAO et al., 2005)

Table 2. Comparison of energy consumption (kWh m⁻³) for three MBR pilots operated in parallel under 3 different conditions (Tao et al., 2005)

	Flux d'air (m ³ m ⁻² h ⁻¹)	Consommation d'énergie (kWh m ⁻³)
BRM A (Outside)	1,2	1,0
BRM B (Inside)	1,0	0,8
BRM C (Outside)	1,3	1,1

Tableau 3. Évolution de la pression transmembranaire au cours de chaque étape de filtration

Table 3. Evolution of transmembrane pressure for each filtration steps

Conditions opératoires	Etape 1		Etape 2		Références
	durée(h)	kPa. h ⁻¹	durée (h)	kPa. h ⁻¹	
Membrane capillaire en polysulfone, dp=0,1 µm, charge volumique = 0.4-0.8 kg DCO m ⁻³ jr ⁻¹ , J = 2.3 – 4.6 L h ⁻¹ m ⁻²	800	0,0002	108	0,27	ORANTES et al., 2006
Membrane tubulaire en alumine, dp= 0,06 µm, Charge volumique = 3 kg DCO m ⁻³ d ⁻¹ , J = 10 L h ⁻¹ m ⁻² .	550	0,036	30	1,08	OGNIER et al., 2004
Membrane à fibres creuses en polyfluorure de vinylidène, dp = 0,22 µm, charge volumique = 0.24 kg DCOm ⁻³ jr ⁻¹ , J = 23.4 L h ⁻¹ m ⁻²	300	0,015	12	2,88	YU et al., 2003
Membrane plate en polyfluorure de vinylidène, dp= 0,22 µm, charge volumique= 6.5 (4–12) kg COD m ⁻³ jr ⁻¹ , J = 30 L h ⁻¹ m ⁻²	360	0,05	65	0,25	CHO et Fane, 2002

Tableau 4. Polluants organiques dégradés par les BRM

Table 4. Organic pollutants degraded by MBR

Matrices	Types de molécules	Conditions opératoires	Enlèvement (%)	Références
EUS	Caséine	Céramique; A=0,08 m ² ; S _C =300 kDa; v _T =3 m s ⁻¹ ; PTM=50 kPa; TRH=6 h; θ =30 jrs; MES=8-15 g L ⁻¹ ; pH=7,4 -7,6	99% DCO; 99,5% COD	CICEK <i>et al.</i> (1998)
EUS	Phénol	Membrane inorganique; A=0,0226 m ² ; v _T =5 m s ⁻¹ ; PTM=85-110 kPa; TRH=5 h; θ =7 jrs; MES=10 g L ⁻¹ ; F/M=1,12 kg DCO kg ⁻¹ MES jr ⁻¹	98,6% DCO; 100% phénol	BARRIOS-MARTINEZ <i>et al.</i> (2006)
EUM	ND	Membrane à fibres creuses; ZeeWeed 500d ; d _p =0,04 µm; θ (printemps)=20,7 jrs ; θ (été)=14,1 jrs ; MES=10,7±1,2 g L ⁻¹	≥94% DCO	BATTISTONI <i>et al.</i> (2006)
EUM	ND	Membrane à fibres creuses; A=0,93 m ² ; d _p =0,03 µm; MVES=0,7 g L ⁻¹	76% DCO	DELGADO <i>et al.</i> (2002)
EUM	ND	Membrane à fibres creuses polymériques; S _C =200 kDa; TRH=6 h; θ =25 jrs; MVES=11 g L ⁻¹	97% DCO	PELLEGRIN <i>et al.</i> (2002)
EUM	ND	Membrane UF supportée inorganique; d _p =0,14 µm; PTM=100 kPa; v _T =3 m s ⁻¹	60% DCO	VERA <i>et al.</i> (1997)
Lisier de porc	ND	Membrane à fibres creuses supportée non ionique et hydrophile; d _p =0,04 µm; A=0,047 m ²	59% DCO	COMEAU (2006)
lisier de porc	ND	Membrane à fibres creuses; TRH =6 h; θ = 60 jrs; MES=2,83-4,07 g L ⁻¹ ; pH=7,3-7,6; A=0,047m ² ; d _p =0,04 µm; MVES=2,83-4,07 g L ⁻¹ ; F/M= 0,18 kg DCO kg ⁻¹ MES jr ⁻¹	69-83% DCO; 94,7% AE	YANG et CICEK (2008)
Eau de surface	ND	Membrane à fibres creuses en polyéthylène; d _p =0,4 µm; A=0,2 m ² ; TRH=1 h; θ =60 jrs; MES=1,9 g L ⁻¹	60% COT; 20% carbone et THM; 60% absorbance (UV 254 nm)	LI <i>et al.</i> (2003)
Eau usée d'huilerie (olive)	Phénol	Membrane inorganique supportée; d _p =0,14 µm; MES=12 g L ⁻¹ ; MVES=10,8 g L ⁻¹	37-81% DCO; >92% phénol	DHAOUADI et MARROT (2008)

Tableau 5. Polluants inorganiques éliminés par les BRM

Table 5. Inorganic pollutants removed by MBR

Matrices	Conditions opératoires	Enlèvement (%)	Références
Lisier de porc	Membrane à fibres creuses; TRH =8 h; $\theta = 60$ jrs; MES =2,83-4,07 g L ⁻¹ , pH=7,3-7,6	99,9% N-NH ₄ avec contrôle du pH par Na ₂ CO ₃	YANG <i>et al.</i> (2008)
EUS	Membrane inorganique; A=0,0226 m ² ; $v_T = 5$ m s ⁻¹ ; PTM=85-110 kPa; TRH=5 h; $\theta = 7$ jrs; MES=10 g L ⁻¹	93,3% N-NH ₄ ; 89-90% P-PO ₄	BARRIOS-MARTINEZ <i>et al.</i> (2006)
EUM	Membrane UF inorganique supportée; $d_p = 0,14$ μ m; PTM=100 kPa; $v_T = 3$ m s ⁻¹	45% P _T	VERA <i>et al.</i> (1997)
EUS	Céramique; A=0,08 m ² ; S _c = 300 kDa; $v_T = 3$ m s ⁻¹ ; PTM=50 kPa; TRH=6 h; $\theta = 30$ jrs; MES=8-15 g L ⁻¹ ; pH=7,4-7,6	$\geq 99,5\%$ NTK; $\geq 99\%$ N-NH ₄ ; 96,6% P _T	CICEK <i>et al.</i> (1998)
EUM	Membrane à fibres creuses polymérique; S _c =200 kDa; TRH=6 h; $\theta = 25$ jrs; MVES=11 g L ⁻¹ ; MES=11 g L ⁻¹ ; rapport F/M=0,08 kg DCO kg ⁻¹ MES jr ⁻¹	80% NTK; 95% N-NH ₄	PELLEGRIN <i>et al.</i> (2002)
EUM	Zenon ZeeWeed500d; Membrane à fibres creuses immergée ; $d_p = 0,04$ μ m; θ (printemps)=20,7 jrs; θ (été)=14,1 jrs ; MES=10,7 \pm 1,2 g L ⁻¹	67% P _T	BATTISTONI <i>et al.</i> (2006)

Tableau 6. Élimination de solides par les BRM

Table 6. Solids removal by MBR

Matrices	Conditions opératoires	Enlèvement (%)	Références
EUM	Membrane UF inorganique supportée; $d_p=0,14 \mu\text{m}$; $\text{PTM}=100 \text{ kPa}$; $v_T=3 \text{ m s}^{-1}$	100% MES; 92% turbidité	VERA <i>et al.</i> (1997)
Eau de surface	Membrane à fibres creuses en polyéthylène; $d_p=0,4 \mu\text{m}$; $A=0,2 \text{ m}^2$; $\text{TRH}=1 \text{ h}$; $\theta=60 \text{ jrs}$; $\text{MES}=1,9 \text{ g L}^{-1}$	98% turbidité	LI <i>et al.</i> (2003)
EUS	Céramique; $A=0,08 \text{ m}^2$; $S_c=300 \text{ kDa}$; $v_T=3 \text{ m s}^{-1}$; $\text{PTM}=50 \text{ kPa}$; $\text{TRH}=6 \text{ h}$; $\theta=30 \text{ jrs}$; $\text{MES}=8-15 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}=7,4-7,6$	99,9% MES; 99% turbidité	CICEK <i>et al.</i> (1998)
EUS	Membrane inorganique supportée; $A=0,0226 \text{ m}^2$; $\text{PTM}=85-100 \text{ kPa}$; $\text{TRH}=5 \text{ h}$; $\theta=7 \text{ jrs}$	100% MES; turbidité < 5 NTU	BARRIOS- MARTINEZ <i>et al.</i> (2006)
Lisier de porc	Membrane à fibres creuses supportée non- ionique hydrophile; $d_p=0,04 \mu\text{m}$; $A=0,047 \text{ m}^2$; $\text{TRH}=9 \text{ h}$	100% MES; 100% turbidité	COMEAU (2006)

Tableau 7. Polluants microbiens éliminés par les BRM

Table 7. Microbial pollutants removed by MBR

Matrices	Conditions opératoires	Enlèvement (%)	Références
EUM	Membrane UF inorganique supportée; $d_p=0,14 \mu\text{m}$; PTM=100 kPa; $v_T=3 \text{ m s}^{-1}$	100% CT	VERA <i>et al.</i> (1997)
Eau de surface	Membrane à fibre creuse en polyéthylène; $d_p =0,4 \mu\text{m}$; $A=0,2 \text{ m}^2$; TRH=1 h; $\theta =60 \text{ jrs}$; MES=1,9 g L ⁻¹	4 à 5 unités log CT	LI <i>et al.</i> (2003)
EUS	Céramique; $A=0,08 \text{ m}^2$; $S_c=300 \text{ kDa}$; $v_T=3 \text{ m s}^{-1}$; PTM=50 kPa; TRH=6 h; $\theta =30 \text{ jrs}$; MES=8-15 g L ⁻¹ ; pH=7,4-7,6	100% virus MS-2 (bactériophage); 100% BHA	CICEK <i>et al.</i> (1998)
EUS	Membrane inorganique supportée; $A=0,0226 \text{ m}^2$; PTM=85-100 kPa; TRH=5 h; $\theta =7 \text{ jrs}$	100% microorganismes	BARRIOS-MARTINEZ <i>et al.</i> (2006)
Lisier de porc	Membrane à fibres creuses supportée non-ionique hydrophile; $d_p=0,04 \mu\text{m}$; $A=0,047 \text{ m}^2$; TRH=9 h	100% CF	COMEAU (2006)

CF : Coliformes fécaux

CT : Coliformes totaux

BHA : Bactérie hétérotrophe aérobie

Tableau 8. Micropolluants organiques réfractaires dégradés par les BRM

Table 8. Refractory organic micropolluants degraded by MBR

Matrices	Micropolluants	Enlèvement (%)	Références
EUS	Phénol	100	BARRIOS-MARTINEZ <i>et al.</i> (2006)
EUS	Bisphénol A	≥93,7	CHEN <i>et al.</i> (2008)
Lixiviat de décharge	Bisphénol A	97	LYKO <i>et al.</i> (2005)
Lisier de porc	Composés estrogéniques	94,7	YANG et CICEK (2008)
Eau de surface	THM	75	LI <i>et al.</i> (2003)
EUM	E1	80-91	HU <i>et al.</i> (2007)
EUM	E2	63	HU <i>et al.</i> (2007)
EUM	E1-3G	62-85	HU <i>et al.</i> (2007)
EUM	E2-G	55-80	HU <i>et al.</i> (2007)
EUM	E1-3S	10-48	HU <i>et al.</i> (2007)
EUM	E2-3S	80-100	HU <i>et al.</i> (2007)
EUM	BPA	70-94	HU <i>et al.</i> (2007)
EUM	EE2	60-79	CLARA <i>et al.</i> (2004)
EUM	Benzafibrate, ibuprofène	≥95	CLARA <i>et al.</i> (2004)
EUM	Carbamazepine	0	CLARA <i>et al.</i> (2004)
EUM	Bisphénol A	≥95	CLARA <i>et al.</i> (2005a)
Lixiviat de décharge	Nonylphénol	87	WINTGENS <i>et al.</i> (2002)
EUM	Nonylphénol	60	LEE <i>et al.</i> (2008)
EUM	Genistein	97	LEE <i>et al.</i> (2008)
EUM	EE2	71	LEE <i>et al.</i> (2008)
EUM	E1	64	LEE <i>et al.</i> (2008)
EUM	Bisphénol A	93	LEE <i>et al.</i> (2008)
EUM	EE2	80-95	ZUEHLKE <i>et al.</i> (2006)
EUM	Phenazone	70	ZUEHLKE <i>et al.</i> (2006)
EUM	Propyphenazone	65	ZUEHLKE <i>et al.</i> (2006)
EUM	Carbamazepine	0	ZUEHLKE <i>et al.</i> (2006)

Tableau 9 Exemples d'application à grande échelle des BRM dans le monde

Table 9. BRM installations for wastewater treatment in the world

Localisation	Matrices	Caractéristiques	Capacité (m ³ /jr)	Date de mise en service	Références
Kraarst, Allemagne	Eau usée municipale	Zenon, membrane en fibre creuse	48000	2003	LESJEAN et HUISJES (2008)
Traverse City, États-Unis	Eau usée municipale	Zenon, membrane en fibre creuse	26900	2004	YANG <i>et al.</i> (2006)
Johns Creek, États-Unis	Eau usée municipale	Zenon, membrane en fibre creuse, p=0,04 µm, a=31,6 m ²	40000		MELIN <i>et al.</i> (2006)
Guilvinec, France	Eau usée municipale	Kubota, membrane en feuille plate, polyéthylène, pore=0,4 µm	2600	2004	MELIN <i>et al.</i> (2006)
Varsseveld, NL, États-Unis	Eau usée municipale	Zenon, membrane en fibre creuse	5000	2004	MELIN <i>et al.</i> (2006)
Brescia, Italie	Eau usée municipale	Zenon, membrane en fibre creuse	42000	2002	MELIN <i>et al.</i> (2006)
Park Place, GA, États-Unis	Eau usée municipale	US Filter, HF, PVDF, pore=0,1 µm	1000	2003	YANG <i>et al.</i> (2006)
Vaujany, France	Eau de captage et eau de surface	Membrane en polypropylène, pore=0,2 µm	4500	2000	BERLAND <i>et al.</i> (2002)
Porlock, UK	Eau de vidange	Kubota, polymérique, support en fibre, pore=0,4 µm	1900	1998	GANDER <i>et al.</i> (2000)

Tableau 10 Liste non exhaustive des principaux fournisseurs de BRM (TAO et al., 2005; ORANTES et al., 2006)

Table 10. BRM suppliers in the world (TAO et al., 2005; ORANTES et al., 2006).

Membranes plaques	Fibres Creuses	Boucle externe
- A3	- Asahi Kasei	Multitube/multichannel
- Brightwater	- Ecologix	- Berghof
- Huber	- GE Zenon	- Norit X-Flow
- KOREd	- Koch Membrane System	- Orelis
- Kubota	(Puron)	Fibre creuse
- Martin	- Memcor	- Ultraflo
- Microdyn-Nadir	- Mitsubishi Rayon	Disque céramique
- SINAP	- Polymem	- KERAFOL
- Toray	- Porous Fibers S.L	- Grundfos
- Vina Filter	- Siemens	
- Weise	- Sumitomo	
	- Tianjin Motimo	
	- Zena	

Tableau 11 Coûts d'installation et consommation énergétique des BRM dans une filière d'assainissement décentralisé (adapté d'EUROMBRA, 2006)

Table 11. Equipment costs and power requirement of BRM for a decentralized wastewater treatment plant (adapted from EUROMBRA, 2006)

Capacité (EH)	Type de système	Coûts énergétiques (Euros)	Coûts d'installation (Euros)
6	BRMi P	139	4918
	BRMi FC	143	4431
	BRMe T	493	3870
20	BRMi FP	463	11429
	BRMi FC	477	8088
50	BRMi FP	1737	27070
	BRMi FC	1788	18947
	BRMe T	6168	16811
100	BRMi FP	3475	50904
	BRMi FC	3578	34307
	BRMe T	12337	29854
200	BRMi FP	6951	97559
	BRMi FC	7161	65625
	BRMe T	24675	57332

BRMi FC : BRM immergé avec membranes à fibres creuses

BRMi P : BRM immergé avec membranes planes

BRMe T : BRM à membrane à boucle externe avec membranes tubulaires

Tableau 12. Coûts annuels par équivalent-habitant (EH) pour trois types de modules membranaires dans une filière d'assainissement décentralisé (adapté d'EUROMBRA, 2006)

Table 12. Annual cost per person-equivalent for three membrane systems in a decentralized wastewater treatment plant (adapted from EUROMBRA, 2006)

Type de membrane	Capacité (EH)	Coûts (Euros EH ⁻¹ an ⁻¹)	CAPEX (Euros EH ⁻¹)	OPEX (Euros EH ⁻¹ an ⁻¹)
Feuilles Plates	6	265	819	205
	20	135	571	93
	49	100	485	65
	50	138	541	97
	200	112	488	75
Fibres creuses	6	271	738	206
	20	131	404	94
	49	93	302	65
	50	132	379	98
	200	107	328	76
Tubulaires	6	304	645	246
	20	170	347	134
	49	131	241	105
	50	193	304	158
	200	167	257	136

CAPEX : Capital expenditure ou dépenses d'investissement

OPEX : Operational expenditure ou dépenses de fonctionnement, d'exploitation



ANNEXE I

Removal of bisphenol-A from spiked synthetic effluents using an immersed membrane activated sludge process

BRAHIMA SEYHI ^A, PATRICK DROGUI ^{B,*}, GERARDO BUELNA ^C, JEAN FRANÇOIS BLAIS ^D

^A GRADUATE STUDENT, INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (INRS-EAU TERRE ET ENVIRONNEMENT), UNIVERSITÉ DU QUÉBEC, 490 RUE DE LA COURONNE, QUÉBEC, QC, CANADA, G1K 9A9, PHONE : (418) 654-2530, FAX : (418) 654-2600, EMAIL: BRAHIMA.SEYHI@ETE.INRS.CA

^B PROFESSOR, INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (INRS-EAU TERRE ET ENVIRONNEMENT), UNIVERSITÉ DU QUÉBEC, 490 RUE DE LA COURONNE, QUÉBEC, QC, CANADA, G1K 9A9, PHONE : (418) 654-3119, FAX : (418) 654-2600, EMAIL: PATRICK.DROGUI@ETE.INRS.CA

^C PROJECT MANAGER, PH.D., ING., CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC, 333 RUE FRANQUET, QUÉBEC, QC, CANADA, G1P 4C7, PHONE: (418) 659-1550, FAX : (418) 652-2251, EMAIL: GERARDO.BUELNA@CRIQ.QC.CA

^D PROFESSOR, INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (INRS-EAU TERRE ET ENVIRONNEMENT), UNIVERSITÉ DU QUÉBEC, 490 RUE DE LA COURONNE, QUÉBEC, QC, CANADA, G1K 9A9, PHONE : (418) 654-2541, FAX : (418) 654-2600, EMAIL: BLAISJF@ETE.INRS.CA

*** CORRESPONDING AUTHOR**

Separation Purification Technology (<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.029>)

December, 2011

Abstract: With the recent emergence of estrogenic contaminants as reclaimed wastewater quality issue, our study has investigated the removal of bisphenol-A (BPA) using a submerged membrane bioreactor (SMBR). Experiments were performed at initial BPA concentrations ranging from 1.0 to 15 mg/L. The performance of the SMBR in terms of COD removal remained constant and reached 99% for organic loading rates ranging from 0.3 to 1.0 kg COD/kg VSS/d, whereas 66 to 99% of COD removal was recorded while using conventional activated sludge system (continuous stirred tank reactor). The limit of the toxicity (21.6 g BPA/m³/d) determined for the bioreactor membrane system was higher than that recorded for the conventional activated sludge (2.5 g BPA /m³/d). BPA was effectively removed (abatement \geq 98% was reached). BPA removal in the membrane bioreactor (MBR) was mainly due to adsorption and biodegradation/transformation processes. Residual BPA concentrations recorded in the mixed liquor of the SMBR remained low (0.017 to 0.004 mg/L), when the raw wastewater contained a concentration of 1.0 mg BPA/L. This indicates that BPA was not accumulated in the SMBR, but it was oxidized by bacteria. Likewise, the SMBR was found to be effective in removing ammonia-nitrogen (> 99% of N-NH₄ removed), whereas 61 % of phosphate (P-PO₄) could be simultaneously removed.

Keywords: Membrane bioreactor, synthetic effluent, bisphenol-A, estrogenic contaminants.

Nomenclature

BPA	bisphenol-A
CASR	conventional activated sludge reactor
COD	chemical oxygen demand
DCM	dichloromethane
DO	dissolved oxygen
DOC	dissolved organic carbon
EDC	endocrine-disrupting compounds
HRT	hydraulic retention time
K_{La}	volumetric mass-transfer coefficient
LC-MS	liquid chromatography mass spectrometer
MeOH	methanol
OUR	oxygen uptake rate
MBR	membrane bioreactor
SCOD	soluble chemical oxygen demand
SE	synthetic effluent
SMBR	submerged membrane bioreactor
SOUR	specific oxygen uptake rate
SPE	solid phase extraction
SRT	solid retention time
TSS	total suspended solids
μ	Specific biomass growth rate
VSS	volatile suspended solids
WWTP	wastewater treatment plant

Introduction

In recent years, the occurrence of toxic organic compounds called endocrine-disrupting compounds (EDCs) in wastewater and their fate during wastewater treatment plant is becoming an important environmental and health issues. EDCs are exogenous substances or mixtures that alter the normal function of endocrine system and, consequently, cause adverse effects in intact organism, or its progeny or population [1-2]. Globally, a very low proportion of EDCs participates in the total dissolved organic carbon (DOC < 1%) of contaminated water, but their presence in water has to be taken into account owing to their potential toxicity for humans (brain cancer, affection of immune and reproductive systems) and aquatic species (feminization, toxicity to fish and invertebrates, *etc.*) [3-6]. Bisphenol-A (BPA) is a typical endocrine disrupting compound, used in the production of polymers such as epoxy, phenolic resins and polycarbonates, as a precursor of flame-retardants or as coreactant in thermal papers, and in its original form is discharged from chemical reaction processes and after thermal depolymerization [7-8]. BPA is frequently found in wastewater, sewage sludge, water, and sediments. BPA concentrations detected in the wastewater treatment plant effluent are in the range of 0.16-0.36 µg/L [9]. In municipal sewage sludge, BPA concentrations are found within the range of 0.033-36.7 µg/g TS in Canada [10], 30-330 µg/g TS in Germany [11], 28.3 µg/g TS in China [12], indicating that BPA is not completely degraded during wastewater treatment. According to our knowledge, the maximum concentration of BPA detected was 17.2 mg/L in waste landfill leachates [13]. Recent works demonstrated that the low concentrations of BPA (even below 1 µg/L) in aquatic ecosystems had adverse effects [14-15]. Different strategies, including biological treatment or advanced oxidation processes (O_3/H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , H_2O_2/Fe^{2+} , electro-oxidation process, *etc.*) have been reported to be able to remove EDCs, including BPA, from wastewater [16-18]. The biodegradability of BPA has been measured by several authors [19-21]. Indeed, Spivack [20] and Lobos [19] identified major and minor pathways of biological degradation of BPA. The major pathway produced two primary metabolites, 4-hydroxyacetophenone and 4-hydroxybenzoic acid. These compounds could be either completely oxidized to CO_2 and water or could be incorporated into bacterial cells. The minor pathway also produced two primary metabolites 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-1-propanol followed by conversion to 2,3-bis(4-hydroxyPhenyl)-1,2-propanediol. Lobos *et al.* [19] estimated that 60 % of the amount of carbon transformed into CO_2 , whereas 20 % was required for bacterial cell growth and 20 % went to

miscellaneous soluble organic compounds. Kim *et al.* [16] demonstrated that degradation of BPA during activated sludge process is closely related to ammonium oxidation, and they proposed the use of nitrifying activity for removal of BPA in activated sludge process. The removal efficiency of BPA may vary markedly for different WWTPs applying the activated sludge process [22]. A large portion of the EDCs are removed by adsorption [23], and their sorption onto the sludge causes further concerns for sludge management [24].

Advanced oxidation processes have good oxidation of EDCs, but the high chemical consumption and relatively higher treatment cost constitute major barriers in the field application. The wastewater treatment plants (WWTPs) are significant point sources of pollution of surface waters.

Membrane treatments can be used as alternative methods to efficiently remove this type of refractory pollutant from wastewaters. In particular, the immersed membrane activated sludge process is capable of treating raw water with a high biomass concentration and long residence time [25]. This coupling of membrane with activated sludge offers the possibility for high pollutant removal and low sludge production. Some studies indicated that membrane bioreactors (MBR) can be effectively used to remove EDCs such as nonylphenol and BPA [26-29], but the limit of the toxicity and the fate of these compounds in the treatment process were not clearly demonstrated. The objective of this work was, therefore, to evaluate the performance of a hollow-fibre submerged membrane bioreactor to remove BPA from a synthetic municipal wastewater at laboratory scale. Using an acclimated biomass, the long term removal performances of BPA was investigated and influence of this exogenous substrate (BPA) on biomass activity in the MBR system and in a conventional activated sludge reactor system (CASR) was compared. Toxicity limits of BPA on biomass in both MBR and CASR were also evaluated.

Material and methods

Experimental units

A submerged membrane bioreactor system (SMBR) and a conventional activated sludge reactor (CASR) were operated at the laboratory scale. A diagram of the experiment unit of the SMBR system is presented in Figure 1a. This unit was comprised of ZeedWeed® (ZW-1) hollow-fibre membranes of 0.04 µm rated pore diameter and 0.047 m² total filtering surface area, assembled vertically. The membrane unit was provided by Zenon Environmental Inc. (Oakville, ON, Canada). ZW-1 membrane, whose module contains 80 fibres of 20 cm length, was either

operated in closed loop or in continuous mode of operation, through a stirred 6 L tank of 19.1 cm water high. The operating volume of the SMBR was kept constant with an opening located on the tank. Filtration was achieved by drawing water through the membrane under a slight vacuum generated by a peristaltic pump (11) and measured by a manometer (10) located just after the membrane on the aspiration line. Air was supplied through an extended aeration tube located inside the membrane module and also used to attach it vertically. The filtration of the effluent was carried out intermittently (5 min of filtration followed by 30 s pause) but air was continuously injected in the SMBR system. An oxygen probe (5) was connected to an oxymeter and installed in the bioreactor tank to measure dissolved oxygen concentration, which was maintained above 2.0 mg/L. The air flow-rate was measured using a flow-meter (17). pH and temperature were also measured during the experiments by using pH (8) and temperature (9) probes installed in the bioreactor. The bioreactor was operated at room temperature ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) and pH was maintained around 7.0 ± 1.0 . Mixing was achieved by a variable speed mixer (7) operated at approximately 600 rpm and using three-blade axial impellers (stainless steel SS-316L) with 7 cm in diameter. The CASR (Figure 1b) was a 6 L cylindrical Plexiglas tank of 19.1 cm water high. Air was supplied through an extended aeration tube located on the bottom of the reactor. Dissolved oxygen concentration was maintained above 2.0 mg/L. The bioreactor was operated at room temperature ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) and pH was maintained around 7.0 ± 1.0 . Mixing was achieved by a variable speed mixer (7) operated at approximately 600 rpm and using three-blade axial impellers (stainless steel SS-316L) with 7 cm in diameter. CASR was operated in batch mode, and solid/liquid separation was achieved in the same reactor, by settlement after stopping aeration and mixing.

Chemicals

All the organic solvents used included methanol (MeOH), dichloromethane (DCM), were of analytical grade. Silica-based bonded C18 (Sep-Pak, 6 mL, 500 mg) cartridges were supplied by Waters Ltd (Mississauga, ON, Canada). BPA, glucose, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KH_2PO_4 , and the deuterated [2H16] bisphenol A (BPA-d16), used as internal standard, were purchased from Sigma-Aldrich Canada Ltd (Oakville, ON, Canada).

All chemicals were of the highest purity commercially available. Stock solutions of BPA were prepared in MeOH at 2,000 mg/L and kept at 4°C . The stock solutions were used to regularly prepare working standard solutions for calibration and spiking experiments. Milli-Q water was prepared in the laboratory using a Milli-Q/Milli-RO Millipore System.

Experimental set-up and operation

The MBR system was seeded by activated sludge collected from urban wastewater treatment plant of Victoriaville (QC, Canada). Initial volatile suspended solids (VSS) in the bioreactor was around 1.5 g/L, and has been increased to 14 g/L by membrane filtration, under aeration and feeding the membrane bioreactor with synthetic effluent (SE) daily prepared. The SE composition was carried out according to the literature [30]. The composition of mineral medium was as follows: MgSO_4 (34.7 mg/L), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (22.1 mg/L), FeCl_3 (11.6 mg/L), CuSO_4 (0.07 mg/L), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.10 mg/L), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.12 mg/L), ZnCl_2 (0.23 mg/L), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.48 mg/L), Na_2CO_3 (428.6 mg/L). In order to prevent any deficiency, a nutrient ratio of 100:5:1 has been used for COD: N: P. COD, nitrogen and phosphorus sources were provided by adding glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and KH_2PO_4 respectively, in the mineral medium. A ratio C:N:P of 100:10:5 was imposed compared to 100:5:1 most often imposed in such processes. Nitrogen and phosphorus concentrations were increased in the feed solution in order to not be deficient in such nutrients essential for bacterial activity. To have the desired concentration of sludge (around 14 g VSS/L), the SMBR was operated for a period of 74 days (*1st stage*) by using a synthetic effluent containing glucose used as organic substrate. COD in the SE increased from 400 mg COD/L to 2,000 mg COD/L in order to increase biomass growth in the SMBR. COD of the synthetic effluent was in soluble form. During the first stage of the tests, the SMBR was successively operated in closed loop and in continuous mode of operation. The hydraulic retention time (HRT) of 6 h was initially imposed to be in the range of HRTs imposed in the conventional activated sludge treatment (4-8 h). With the exception of samples occasionally collected from the MBR for analysis, the sludge was not withdrawn from the SMBR. The organic loading rates were ranged between 0.3 and 2.1 kg COD/kg VSS.d. Once the biomass was developed, BPA has been added (1 mg/L), while the total COD was maintained at around 1,000 mg/L by the addition of glucose (*2nd stage*). Thus, the biomass was acclimatized in oxidizing BPA during a period of 100 days (i.e., from 74th day to 174th day of treatment period) until total removal was observed in the SMBR. It has already been demonstrated the importance of the acclimation phase for supporting the micro-organisms which possess the enzymatic material necessary to degrade toxic compound and revealing a new population which is adapted to this toxic compound and which is able to consume it as a substrate [31-32].

The CASR system was also seeded by activated sludge collected from urban wastewater treatment plant of Victoriaville (QC, Canada). Initial volatile suspended solids (VSS) in the bioreactor were around 1.5 g/L, and CASR was feeded with SE daily prepared. The SE composition is described above. SRT in CASR was fixed at 25 days. Feeding, sludge wasting, effluent discharge, were performed by peristaltic pump (Masterflex L/S 7523-00). Results

obtained with the SMBR have been compared with a CASR. It is worth noting that, during the both successive stages (biomass development and biomass acclimation), the performance of the SMBR was evaluated by the measurement of COD. Samples were withdrawn twice by week, at the inlet (raw effluent) and outlet (filtrate) of the experiment unit for analysis. The third successive stage of the tests (3rd stage) consisted to maintain the concentration of BPA at a certain level (around 1 mg/L) in the SE and evaluate the performance of the system by analyzing residual BPA concentrations at the inlet, outlet and in the mixed liquor.

Respirometry test in the MBR

Respirometry measurements were carried out periodically in the MBR to determine Oxygen Uptake Rate (*OUR*) in order to evaluate bacterial activity. The method used was the on-off dissolved oxygen (*DO*) control method with simultaneous Oxygen Uptake Rate estimation proposed by Suescun *et al.* [33]. The dynamic behavior of the *DO* concentration as a function of time (*t*) in a completely mixed aerated reactor can be expressed by the mass balance (Equation 1):

$$\frac{dDO}{dt} = K_L a (DO_s - DO) - OUR + \frac{Q}{V} (DO_i - DO) \quad (1)$$

Where,

DO (mg O₂/L) = concentration of *DO* in the reactor;

DO_i (mg O₂/L) = concentration of *DO* in the influent;

DO_s (mg O₂/L) = maximum concentration (saturation) of *DO*;

Q (L/h) = influent and effluent flow rate;

V (L) = volume of the reactor;

K_La (h⁻¹) = volumetric mass-transfer coefficient for *DO*;

OUR (mg O₂/h) = oxygen uptake rate.

When the air was injected, the *DO* concentration increases until a *DO_{Max}* limit was reached. In these conditions the third term of Eq. (1) can be neglected and the following equation (Equation 2) can be written:

$$\frac{dDO}{dt} = K_L a (DO_s - DO) - OUR \quad (2)$$

When the air injection was turned off, *DO* concentration decreases with a negative constant slope and the following equation (Equation 3) can be written:

$$\frac{dDO}{dt} = -OUR \quad (3)$$

Specific oxygen uptake rate (*SOUR*) can be deducted as follows:

$$SOUR = \frac{OUR}{VSS} \quad (4)$$

Where,

VSS (g/L) = volatile suspended solids.

Analytical

Operating parameters

The pH and temperature were determined using a pH meter (pH meter/Ion meter Acumet excel XL2, model S/N XL 94005507, Fisher Scientific Ltd, Nepean, ON, Canada), equipped with double-junction Cole-Palmer (Montreal, QC, Canada) electrode with Ag/AgCl reference cell for pH measurement, and a thermometer for temperature measurement. Dissolved oxygen (DO) was measured using a polarographic probe connected to a dissolved oxygen controller microprocessor (OD 7685, B&C Electronics Srl, Carnate, MI, Italy).

Organic, inorganic and solid measurements

During the experimental work, samples collected for different analysis. The measurements of organic elements (COD, VSS), and inorganic elements (N-NH₄, P-PO₄) were carried out to evaluate the performance of the process. All parameters were determined in conformity with standards methods. COD was measured by colorimetric method in presence of potassium dichromate and the absorbance was measured at 600 nm using a UV spectrometer (Cary 50, Varian Canada Inc., Mississauga, ON, Canada) according to the method (MA. 315-DCO 1.0) proposed by CEAEQ [34]. The sludge mixed liquor was centrifuged at 8,000 rpm at 4°C for 20 min, and the supernatant was filtrated with a 1.2 µm glass filter to analyze soluble COD (SCOD). Cooled centrifugation allowed improving solid-liquid separation. SCOD was used to evaluate supernatant quality and performance of biological activity. Sludge suspended solids (TSS) measurement was conducted by centrifugation of 100 mL of sample from sludge liquor at 8,000 rpm for 20 min at 4°C, and the pellet was kept for drying at 105°C for 24 h. Subsequently, VSS

was measured at 550°C for 30 min. TSS and VSS were determined in conformity with standard method (MA. 104 – S.S. 1.1) proposed by CEAEQ [35].

Ammonia nitrogen (NH₃-N) and phosphorus (PO₄-P) were analyzed simultaneously according to the analytical method proposed LACHAT Instrument (QuikChem® Method 10-107-06-2-B and QuikChem® Method 10-115-01-1-B).

Extraction and analysis of bisphenol A

BPA was analysed in samples collected in influent, effluent and sludge liquor in pre-cleaned glass bottles wrapped in aluminum foil and frozen at 4°C. Frozen sludge samples were freeze-dried. After lyophilization, the sludge was homogenized and stored frozen, in glass amber bottles. The analytical procedure was a modified protocol based on the Petrovic's research work [36]. Target compounds were extracted from sludge with a solvent mixture of MeOH/DCM (7:3, v/v). A mass of 0.5 g of lyophilized and homogenized sludge sample was ultrasonicated for 30 min with 20 mL of solvent mixture in an ultrasonic bath at 40°C [36]. The extract was separated by centrifugation (as described above), and the step was repeated three times. The extracts were pooled and concentrated (to an approximate volume of 2 mL) using a rotary vacuum evaporator at 30°C, and redissolved in 100 mL of milli-Q water. Solid phase extraction (SPE) method was used for cleanup and preconcentration of extracts. 6 mL cartridges packed with 500 mg of C-18 sorbent were used (Waters). Cartridges were conditioned by passing 13 mL of MeOH and 13 mL of milli-Q water by gravity. Extracts (100 mL) were loaded by gravity. After loading, cartridges were washed with 7 mL milli-Q water, then allowed to dry for 5 min using the Visiprep SPE manifold connected to vacuum system, and after kept under nitrogen stream for 15 min. Trapped compounds were desorbed using a MeOH/DCM ratio of 9:1 (v/v). Elution was performed in 10 mL. First by adding 5 mL volume of solvent mixture for 5 min of waiting period to increase the contact time mixture between the solvent and the adsorbed compounds and followed by addition of 5 mL of solvent mixture. The extracts were evaporated at 40°C with a gentle stream of nitrogen, and then dried extracts reconstituted with MeOH to a final volume of 2 mL. Finally, 1 mL was injected into the liquid chromatography mass spectrometer (LC-MS/MS) (TS Quantum Access, Thermo Scientific, Nepean, ON, Canada) for analysis.

Liquid samples (20 mL of each inlet and outlet) were directly cleanup and pre-concentrated according to SPE method as described above and also analyse in LC-MS/MS. Analyses in LC were done using a reversed-phase hypersil Gold column (100 x 2.1 mm x 3 µm). An isocratic flow of 0.2 mL/min of a water/MeOH eluent (5:95, v/v) was used at room temperature for elution. Detection was carried out in a MS-MS system using an electrospray (ESI) interface in negative

ionization (NI) mode. The recoveries (percent of standard added to sample recovered during extraction and cleanup) and reproducibility (relative standard deviation for triplicate analysis) of the methods were determined by a spiking experiment. Liquid and sludge spiked with known BPA concentrations were analyzed applying the methods described above, together with blank samples (no spiked liquid and sludge sample). The extraction recoveries of the BPA were 91.5% for liquid samples and 75% for sludge samples. Detection limit (DL) in the liquid and sludge samples was 0.0005 mg/L.

Results and discussion

Characterization of the SMBR and acclimatization of the biomass

The initial experiment was conducted to develop biomass in MBR system for a start-up period of 74 days in order to reach a biomass concentration of 14 g VSS/L. The system was fed with synthetic medium containing glucose as biodegradable organic substrate and the initial biomass concentration was 1.5 g VSS/L. The biomass concentration was remained relatively constant for the first 15 days, after biomass was increased gradually for the next 25 days (Figure 2). The biomass in the MBR reached the stationary phase from 40th day to 53th day. From the 53th day, the biomass concentration was increased and reached a plateau (around 14 g VSS/L) from 64th day to 75th day. After that, the biomass was acclimatized to BPA. A concentration of 1.0 mg BPA/L has been added in SWW and the COD was maintained around 1,000 mg/L for additional period of 100 days. The biomass concentration remained relatively constant (around 14 g VSS/L) for the first 18 days of acclimation. After that, biomass was increased up to 19 g VSS/L. In both cases, start-up and acclimatization periods, the change in biomass concentrations (in terms of VSS and TSS evolution) was quite similar. Initially, the VSS/TSS ratio recorded was 0.5. The VSS/TSS ratio increased and then stabilized around 0.8-0.9, irrespective of the variation of biomass concentration and long solid retention time (SRT). These results indicate that, a very low sludge mineralization occurred in the SMBR. Likewise, the constant value of the ratio VSS/TSS indicates that the amount of active biomass and inorganic matters maintained a dynamic balance [37]. These results were similar to those recorded by Heran *et al.* [38] while treating a synthetic effluent by using a membrane bioreactor unit.

The specific growth rate of the biomass (μ) was determined in the MBR system using the following equation (Equation 5):

$$\mu = \frac{1}{VSS} \frac{dVSS}{dt} \quad (5)$$

After integration and rearrangement, the Equation 6 can be obtained:

$$\ln VSS = \ln VSS_0 + \mu t \quad (6)$$

VSS_0 represents the initial biomass concentration. The specific biomass growth rate (μ) can be determined by plotting $\ln(VSS)$ against time (t) (Figure 3). At the start of the experiments (start-up period), the specific biomass growth rate (μ) was 4.6 d^{-1} . This value was lower than those reported in the literature (13.1 d^{-1} and 7.5 d^{-1}), while acetate and propionate were respectively subjected to degradation [30]. These values are 1.6 and 2.8 times higher than that measured in the present study. This difference can be probably due to the fact that the Kurian's experiments [30] were carried out at a temperature of 40°C , which can contribute to accelerate bacteria activity compared to a temperature of $22 \pm 2^\circ\text{C}$ imposed in the present study.

In activated sludge process, oxygen consumption by biomass is often associated to the substrate removal and biomass growth. Thus, biomass respiratory activity measurements by the oxygen uptake rate (OUR) were carried out during both start-up (without BPA) and acclimatization periods (with BPA) in order to evaluate active biomass and also observed eventual alterations of bacterial activity in the MBR system.

Specific OUR ($SOUR$) in the absence of BPA was measured on the 64th day and the value was $2.00 \text{ mg O}_2/\text{g VSS}\cdot\text{h}$ (14.0 g VSS/L of biomass concentration) (Figure 4). By comparison, $1.4 \text{ mg O}_2/\text{g VSS}\cdot\text{h}$ (11.3 g VSS/L of biomass concentration) of $SOUR$ was measured on 277th day in the presence of BPA (Figure 4). The $SOUR$ values recorded (in the presence and absence of BPA) did not reveal any significant change in the microbial respiratory activity, even if the SRT increased. These values of $SOUR$ were in the range of those recorded by Kurian [30] while treating easily biodegradable substrates (such as acetate and propionate). Although, the bacteria growth rate was relatively low, the microbial community in this study had better activity at $22 \pm 2^\circ\text{C}$ compared to some data mentioned in the literature.

COD evolution in SMBR

A COD concentration of 400 mg/L was initially maintained in SE during the first 6 days required for biomass development in SMBR by using glucose as substrate. Then, gradually the initial COD concentration was increased to $1,000 \text{ mg COD/L}$ from the 7th day to 17th day and it was increased to $2,000 \text{ mg COD/L}$ from the 18th day to 64th day. After that, the initial COD

concentration was maintained constant around 1,000 mg COD/L throughout the tests. During the start-up period, COD removal up to 99% could be reached. A suitable effluent quality was achieved with residual COD concentration lower than 30 mg/L (Figure 5). On 75th day, the SE was spiked with BPA (1 mg/L) in order to acclimatize microbial community to BPA degradation in the MBR system. The average COD removal rate (very high COD removal of 99%) was remained similar to the good-quality effluent obtained during SMBR operation without BPA addition.

Influence of the BPA concentration on COD removal

The effect of BPA concentration on COD removal was investigated. The influence of BPA concentration on COD removal was investigated since toxicity of BPA on microbial populations has been reported in the literature [44-45]. COD was first chosen as the principal parameter to define effluent treatment as analysis of BPA was laborious. The initial concentration of BPA (1.0 to 15 mg/L) was gradually increased in SE, while the COD was maintained around 1,000 mg/L. An average value of COD removal of 99% was observed even if BPA concentrations in raw effluent were maintained between 1.0 - 5.0 mg/L (Figure 5 and Table 1). To compare the efficiency of SMBR system, a CASR was fed with the same SE. For BPA concentration higher than 5.0 mg/L, the performance of both reactors in terms of COD removal decreased, and BPA became toxic for the bacterial activity and high residual concentration of COD (COD > 30 mg/L) was measured in the treated effluent. However, SMBR was more effective than CASR. The limit of the toxicity (21.6 g BPA/m³.d or 1.52 g BPA/kg VSS.d) determined for the bioreactor membrane system was higher than that recorded for the conventional activated sludge (2.5 g BPA/m³.d or 0.29 g BPA/kg VSS.d) (see Table 1). High biomass concentration and high SRT observed in the SMBR (no sludge was withdrawn) involve the development of specific biomass and intensification of biological activity. That could explain high BPA toxicity limit reached in the SMBR compared to the conventional activated sludge reactor.

Influence of HRT on COD removal

Influence of HRT on COD removal is shown in Table 2. The COD and BPA concentrations in the synthetic effluent were kept constant, respectively 1,000 mg COD/L and 1 mg BPA/L, and HRT was gradually reduced from 6.0 to 3.0 h. The COD concentrations in the treated water remained low and nearly constant. These results demonstrated that in the experimental region of HRT tested (6.0 to 3.0 h), this parameter did not influence the COD removal in wastewater containing BPA, because of high biomass concentration in the SMBR.

Performance of the SMBR on BPA removal from SE

Once the limit of the toxicity was determined, BPA concentration was maintained constant around 1.0 mg/L in SW, while the concentration of COD was maintained around 1,000 mg O₂/L. Performance of the SMBR on BPA removal from SE was investigated from the 176th day for a period of time of 156 days (until the 331th day). Figure 6 shows the changes in BPA concentration as a function of treatment time. An average yield of BPA removal of 99% was measured at the outlet of the SMBR and residual concentrations of BPA in treated-effluent varied from 0.0023 to 0.0126 mg/L. As suggested by Clara *et al.* [39], different tests can be carried out to understand the mechanism behind BPA removal in the SMBR.

Firstly, adsorption experiments were carried out in Erlenmeyer shake flasks containing either activated sludge or inactivated sludge in the presence of BPA in order to distinguish physicochemical sorption and biosorption. The sludge used was withdrawn from the SMBR. The inactivation of sludge was carried out by subjecting sludge to a sterilization by adding 1.0 mL HgSO₄ (20 g/L) to 200 mL of sludge. The Erlenmeyer shake flasks were filled with the same amount of sludge (3.0 g of activated sludge diluted to 200 mL with milliQ-water). The concentration of total suspended solid (sludge) in the flasks was 15 g TSS/L (similar to that observed in the SMBR system). The changes in residual BPA concentrations in the liquid phase during the tests are presented in Table 3. The BPA concentration decreased rapidly over the first 2 h of the treatment using either activated or inactivated sludge (around 79-80% of BPA removal). After 2 h of period of treatment, the BPA removal increased slightly and reached 96 % (after 24 h) while using activated sludge. By comparison, in inactivated sludge, BPA removal decreased slightly and remained quite stable around 76 - 78% after 24 h of period of treatment. In fact, the increase of BPA removal (from 80 to 96%) in activated sludge after 2 h of treatment can be attributed to biodegradation process (bio-sorption) compared to that recorded using inactivated sludge (physicochemical sorption).

Secondly, additional investigations were performed by measuring residual BPA concentration in the mixed liquor of the SMBR. The results were compared to those measured at the inlet and outlet of SMBR (Table 4). Initial concentration of BPA in raw water varied from 0.629 mg/L to 1.163 mg/L compared to the values ranging between 0.002 and 0.010 mg/L recorded at the outlet of SMBR (in the filtrate). Residual BPA concentrations recorded in the mixed liquor remained low (0.004 to 0.017 mg/L), indicating that almost all the fraction of adsorbed BPA onto sludge was degraded and only a little amount was accumulated onto sludge. It can be interesting in this part of this study to statistically analyze the results recorded during membrane filtration tests operated in continue mode operation. In Table 4, it can be seen that the residual

BPA concentration measured in the sludge liquor had a mean value of 0.011 mg/L with a relatively high standard deviation of 0.006, which means that it cannot be considered as constant with 54 % accuracy in the range of BPA concentration initially imposed in the feed solution (0.629 to 1.163 mg/L with an average value of 0.908 ± 0.268 mg/L). By comparison, the residual BPA concentration recorded at the outlet of SMBR had a mean value of 0.006 mg/L with also a relatively high standard deviation of 0.004 which means that it cannot be considered as constant with 67 % accuracy. In all cases, at least 99 % of rate of BPA removal was recorded either in the mixed liquor or at the outlet of SMBR.

Thirdly, additional experiments were carried out to verify if BPA adsorbed or not on the membrane surface during filtration. For that, all sludge was withdrawn from the SMBR and the membrane was now fed with distilled water in which around 1.0 mg/L of BPA was added. Air was injected in water during these experiments. Residual BPA concentration was measured in function of time. From Table 5, it can be seen that, 10 % to 20 % of initial concentration of BPA was removed during membrane filtration without sludge. This situation could be attributed to the fact that, a fraction of BPA was adsorbed on membrane surface or can be attributed to the losses of BPA owing to aeration of water [40].

Performance of the MBR on TSS, NH₄-N and PO₄-P removal from SWW

It can be interesting to simultaneously evaluate the performance of MBR in removing inorganic pollutants (NH₄-N and PO₄-P) while BPA was removed from SE. Initial nitrogen concentrations (NH₄-N) in the SE were ranged from 17.3 to 69.4 mg/L. After treatment, the residual nitrogen concentrations remained inferior to 0.1 mg/L (99% of NH₄-N removal). This high nitrogen removal rate could be attributed by deeply nitrification in the SMBR and nitrogen conversion to biomass. The complete retention of the biomass in SMBR due to use of membrane, aided microorganisms development with long generation times such as the autotrophic nitrifier population [37]. Similar NH₄-N removal was reported in literature. Barrios-Martinez *et al.* [32] observed 93% of NH₄-N removal from synthetic effluent, using MBR operating at SRT of 7 d, HRT of 5 h, and TSS of 10 g/L. Pellegrin *et al.* [41] observed 95% removal of NH₄-N from SE using MBR equipped with hollow fibre ultrafiltration membrane operating at HRT, SRT, TSS of 6 h, 25 d and 11 g TSS/L, respectively. Initial phosphate concentrations (PO₄-P) in the SE were ranged from 16 to 24.6 mg/L and, after the treatment, residual phosphate concentrations were observed between 5.5 and 9.1 mg/L with an average yield of PO₄-P removal of 60%. As expected, MBR was only operated in aerobic conditions and in these conditions; phosphate accumulating organisms (PAO) cannot grew well. Thus, low level of phosphate removal was

obtained in this system. Many authors also observed similar results with a weak rate of biological removal of phosphorus in MBR, ranging from 45 to 70% [42-43]. On the other hand, TSS was not detected in the treated-effluent (filtrate) (data not shown), regardless of the changes in TSS concentrations in the mixed liquor. SMBR was total barrier for TSS, since TSS removal rate was more than 99.9% and turbidity was remained constant (lower than 1 NTU). The membrane used in this study was ZeeWeed (ZW-1) hollow-fibre membranes having 0.04 μm rated pore diameter. By comparison, Whatman 934-AH membrane (1.5 μm pore diameter) under vacuum filtration was used to measure TSS. Such a membrane ZW-1 was a barrier of total suspended solids. So, TSS was completely removed by ZW-1 membrane. The permeate was very clear and the turbidity was almost nil.

Conclusion

This study demonstrates the performances of a hollow-fiber submerged membrane bioreactor for BPA removal. BPA was effectively removed (abatement $\geq 98\%$) from a synthetic effluent containing initial concentration of COD varied in the range 400 – 2,000 mg/L (using glucose as initial substrate). However, from a certain level of BPA concentration around 5.0 mg/L (21.6 g BPA/m³.d), it became toxic for the bacterial activity. Residual BPA concentrations recorded in the mixed liquor was remained low (0.017 to 0.004 mg/L), indicating that BPA was not accumulated in the SMBR, but it was oxidized by bacteria. However, an additional study should be carried out to critically demonstrate the effect of hydraulic retention time (HRT) on bacterial activity. Hydraulic retention times of 1 h and 2 h should be studied.

Acknowledgments

Sincere thanks are due to NSERC (National Science and Engineering and Research Council of Canada) and CRIQ (Industrial Research Center of Quebec) for their financial support.

References

- [1] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, and M. Dezotti, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007), pp. 631-642.
- [2] A.L. Lister, and G.J. Van Der Kraak, Endocrine disruption: why is it so complicated?, *Water Qual. Res. J. Can.* 36 (2001), pp. 175-190.

- [3] M. Auriol, Y. Filali-Meknassi, R.D. Tyagi, C.D. Adams, and R.Y. Surampalli, Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge, *Proc. Biochem.* 41 (2006), pp. 525-539.
- [4] C. Baronti, R. Curini, G. D'ascenzo, A. Di Corcia, A. Gentili, and R. Samperi, Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in receiving river, *Water. Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), pp. 5059-5066.
- [5] C. Desbro, E. Routledge, C. Brighty, J.P. Sumpter, and M. Waldock, Identification of estrogenic chemicals in STW effluent, Chemical fractionation and in vitro biological screening, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), pp. 1549-1558.
- [6] C.H. Huang, and D.L. Sedlak, Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry, *Environ. Toxicol. Chem.* 20 (2001), pp. 133-139.
- [7] A.V. Krishnan, P. Stathis, S.F. Permuth, L. Tokes, and D. Feldman, Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving, *Endocrinology* 132 (1993), pp. 2279-2286.
- [8] J. Roland, W. Meesters, and H.F. Schroder, Simultaneous determination of 4-nonylphenol and bisphenol A in sewage sludge, *Anal. Chem.* 74(14) (2002), pp. 3566-3574.
- [9] W. Korner, U. Bolz, W. Submuth, G. Hiller, W. Shuller, V. Hanf, H. Hagenmaier, Input/output balance of estrogenic active compounds in major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere* 20 (2000), pp. 1131-1143.
- [10] H.B. Lee, and T.E. Peart, Bisphenol A contamination in Canadian municipal and industrial wastewater and sludge samples, *Water Qual. Res. J. Can.* 35(2) (2000), pp. 283-298.
- [11] R.J.W. Meesters, and H.F. Schroder, Simultaneous determination of 4-nonylphenol and bisphenol A in sewage sludge, *Anal. Chem.* 74(14) (2002), pp. 3566-3574.
- [12] G. Shen, G. Yu, Z.X. Cai, and Z.L. Zhang, Development of an analytical method to determine phenolic endocrine disrupting chemicals in sewage and sludge by GUMS, *Chin. Sci. Bull.* 50(23) (2005), pp. 2681-2687.

- [13] T. Yamamoto, A. Yasuhara, H. Shiraishi, and O. Nakasugi, Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates, *Chemosphere* 42(4) (2001), pp. 415-418.
- [14] M. Gehring, L. Tennhardt, D. Vogel, D. Weltin, B. and Bilitewski, Sources of bisphenol A in wastewater and sewage sludge. In: *Proceedings of the 2002 AWWA Endocrine Disruptors & the Water Industry Symposium*, Cincinnati, Ohio, USA, April 18-20, 2002.
- [15] J. Oehlmann, U. Schulte-Oehlmann, M. Tillmann, and B. Markert, Effects of endocrine disruptors on prosobranch snails (Mollusca: Gastropoda) in the laboratory. Part I: Bisphenol A and octylphenol as xenoestrogens, *Ecotoxicol.* 9 (2000), pp. 383-397.
- [16] H. Kuramitz, Y. Nakata, M. Kawasaki, and S. Tanaka, Electrochemical oxidation of Bisphenol A. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode, *Chemosphere* 45 (2001), pp. 37-43.
- [17] J. Y. Kim, K. Ryu, E. J. Kim, W. S. Choe, G. C. Cha, and I.-K. Yoo, Degradation of bisphenol A and nonylphenol by nitrifying activated sludge, *Proc. Biochem.* 42 (2007), pp. 1470-1477.
- [18] K. Lin, W. Liu, and J. Gan, Oxidative removal of bisphenol A by manganese dioxide: Efficacy, products, and pathways, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009), pp. 3860-3864.
- [19] J.H. Lobos, T.K Leib, and T.M. Su, Biodegradation of Bisphenol A others bisphenols by a Gram-Negative Aerobic Bacteria, *Appl. and Environ Microbiol.* 58(6) (1992), pp.1823-1831.
- [20] J. Spivack, T.K. Leib, and J.H. Lobos, Novel Pathway for Bacterial Metabolism of Bisphenol A, *J. Biol. Chem.* 269(1) (1994), pp. 7323-7329.
- [21] C. A. Staples, P. B. Dom, G. M. Klecka, S. T. O'Blook, and L. R. Harris, A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A, *Chemosphere*, 36 (10) (1998), pp. 2149-2173.
- [22] J. Zhao, Y. Li, C. Zhang, Q. Zeng, and Q. Zhou, Sorption and degradation of bisphenol A by aerobic activated sludge, *J. Hazard. Mat.*, 155 (2008), pp. 305-311.
- [23] S. K. Marttinen, R. H. Kettunen, and J. A. Rintala, Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates, *Sci. Total Environ.* 301 (2003), pp. 1-12.

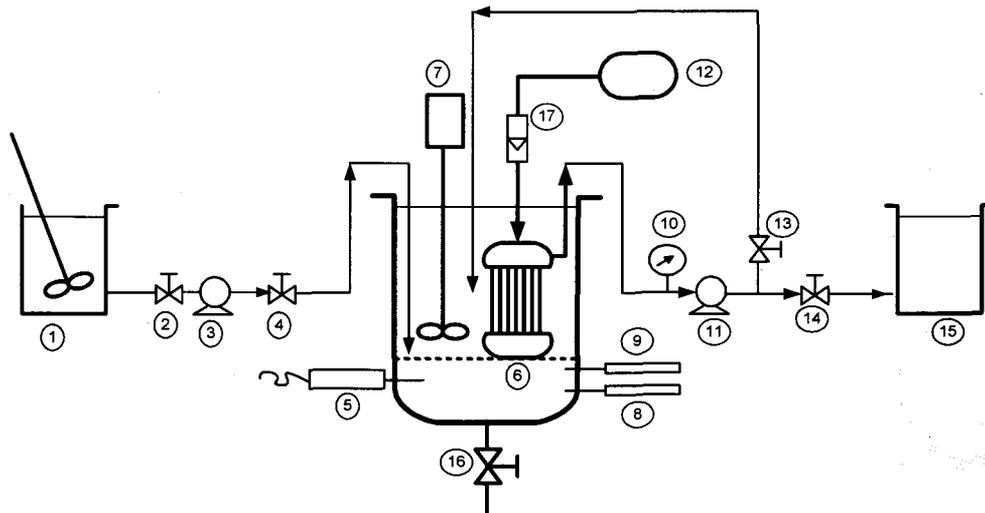
- [24] V. Belgiorno, L. Rizzo, D. Fatta, R. C. Della, G. Lofrano, A. Nikolaou, Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse, *Desalination* 215 (2007), pp. 166-176.
- [25] S. Delgado, F. Diaz, L. Villarroel, R. Diaz, and S. Elmaleh, Nitrification in a hollow-fiber membrane bioreactor, *Desalination* 146 (2002), pp. 445-449.
- [26] T. Wintgens, M. Gallenkemper, and T. Melin, Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactors and nanofiltration technology, *Desalination* 146 (1-3) (2002), pp. 387-391.
- [27] T. Wintgens, M. Gallenkemper, and T. Melin, Occurrence and removal of endocrine disrupter in landfill leachate treatment plants, *Water Sci. Technol.* 48(3) (2003), pp. 127-134
- [28] M. Clara, B. Strenn, M. Ausserleitner, and N. Kreuzinger, Comparison of the behaviour of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant, *Water Sci. Technol.* 50(5) (2004) 29-36.
- [29] J. Chen, X. Huang, and D. Lee, Bisphenol A removal by a membrane bioreactor, *Process Biochem.* (43) (2008), pp. 451-456.
- [30] R. Kurian, G. Nakhla, and A. Bassi, Biodegradation kinetics of high strength oily pet food wastewater in a membrane-coupled bioreactor (MBR), *Chemosphere* 65 (2006), pp. 1204-1211.
- [31] C.H. Xing, E. Tardieu, Y. Qian, and X.H. Wen, Ultrafiltration membrane bioreactor for urban wastewater reclamation, *J. Membr. Sci.* 177 (2000), pp. 73-82.
- [32] A. Barrios-Martinez, E. Barbot, B. Marrot, P. Moulin, and N. Roche, Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by BRM, *J. Membr. Sci.* 28(1) (2006), pp. 288-296.
- [33] J. Suescun, I. Irizar, X. Ostolaza, and E. Ayesa, Dissolved oxygen control and simultaneous estimation of oxygen uptake rate in activated plant, *Water Environment Res.* 70(3) (1998) 316-322.

- [34] CEAEQ, Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents: méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315- DCO 1.0, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, QC, Canada, 2003, 14 p.
- [35] CEAEQ, Détermination des solides en suspension totaux et volatils dans l'eau: méthode gravimétrique, MA. 104 – S.S. 1.1, Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada, 2008, 10 p.
- [36] M. Petrovic, and D. Barcel, Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chem.* 72(19) (2000), pp. 4560-4567.
- [37] B. Marrot, A. Barrios-Martinez, P. Moulin, and N. Roche, Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor, *Biochem. Eng. J.* 30 (2006), pp. 174-183.
- [38] M. Heran, C. Wisniewski, J. Orantes, and A. Grasmick, Measurement of kinetic parameters in submerged aerobic membrane bioreactor fed on acetate and operated without biomass discharge, *Biochem. Eng. J.* 38 (2008), pp. 70-77.
- [39] M. Clara, B. Strenn, O. Gans, E. Martinez, N. Kreuzinger, and H. Kroiss, Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plant, *Water Res.* 39 (2005), pp. 4797-4807.
- [40] J. Chen, X. Huang, and D. Lee, Bisphenol A removal by a membrane bioreactor, *Proc. Biochem.* 43 (2008), pp. 451- 456.
- [41] M.L. Pellegrin, C. Wisniewski, A. Grasmick, A. Tazi-Pain, and H. Buisson, Sequenced aeration in a membrane bioreactor: specific nitrogen removal rates, *Can. J. Chem. Eng.* 80 (2002), pp. 386-392.
- [42] L. Vera, R. Villaroel-Lopez, S. Delgado, and S. Elmaleh, Cross-flow microfiltration of biologically treated wastewater, *Desalination* 114(1) (1997), pp. 65-75.

- [43] P. Battistoni, F. Fatone, D. Bolzonella, and P. Pavan, Full scale application of coupled alternate cycles-membrane bioreactor (AC-BRM) process for wastewater reclamation and reuse, *Water Pract. Technol.* 1(4) (2006) © IWA Publishing doi: 10.2166/WPT.2006077.
- [44] Stone, C.M. and Watkinson, R.J. Diphenylol Propane: An Assessment of Ready Biodegradability. Report SBGR.83.425 (1983). Kent, UK: Sittingbourne Research Centre.
- [45] Fabig W. Determination of the acute bacterial toxicity of bisphenol A. Dow Europe SA study report (1988). Fraunhofer-institute for environmental Chemistry and ecotoxicology, Horgen, Switzerland.

Figure list

- Fig. 1.a** Schematic of the submerged membrane bioreactor.
- Fig. 1.b** Schematic of the conventional activated sludge reactor.
- Fig. 2.** Biomass evolution in the mixed liquor of the SMBR.
- Fig. 3.** Graphical determination of specific growth rate of the biomass before adding BPA in SE.
- Fig. 4.** Biomass oxygen consumption on 64th day (VSS = 14 g/L) and 277th day (VSS = 11.3 g/L), before adding BPA in SE.
- Fig. 5.** Variation of residual COD concentration measured at the inlet (raw water) and outlet (filtrate) of SMBR during the treatment of SE and COD removal rate (HRT = 6 h).
- Fig. 6.** Variation of residual BPA concentration measured at the inlet (raw water) and outlet (filtrate) of SMBR during the treatment of SE ($[\text{COD}]_i = 1,000 \text{ mg/L}$, TRH = 6 h).



- | | |
|-------------------------|----------------------|
| ① Feed tank, raw water | ⑧ pH probe |
| ③ Peristaltic pump | ⑨ Temperature probe |
| ⑤ Oxygen probe | ⑩ Manometer |
| ⑥ Hollow-fibre membrane | ⑪ Peristaltic pump |
| ② ④ ⑬ ⑭ ⑯ Valve | ⑫ Compressed air |
| ⑦ Stirrer | ⑮ Treated water tank |
| | ⑰ Air flow-meter |

Fig. 1a

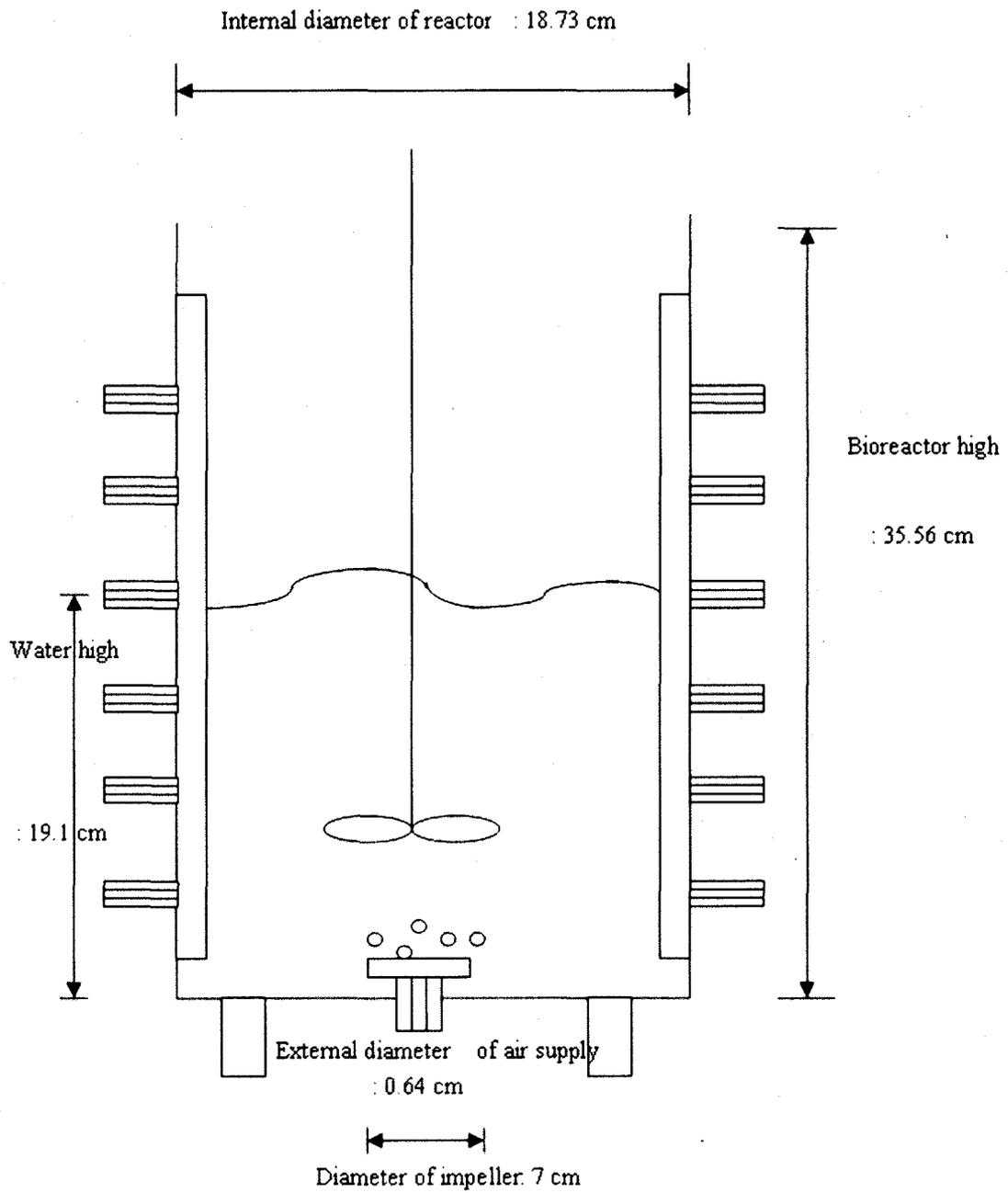


Fig.1b

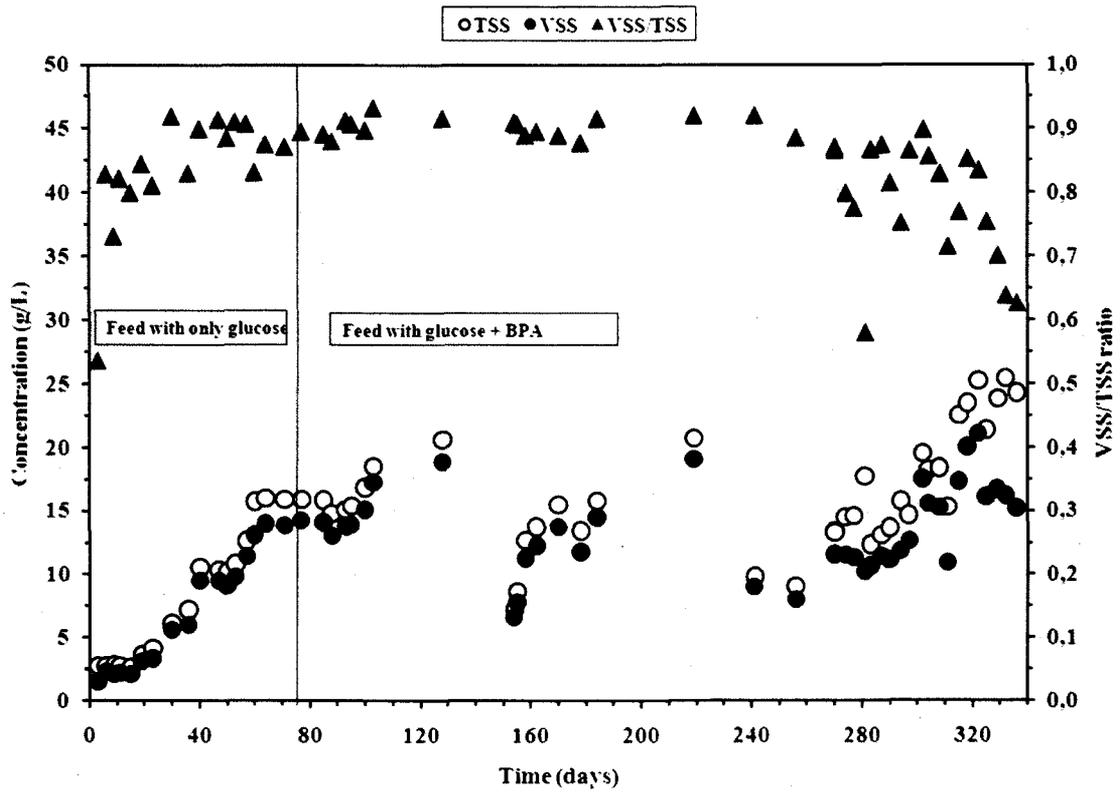


Fig. 2

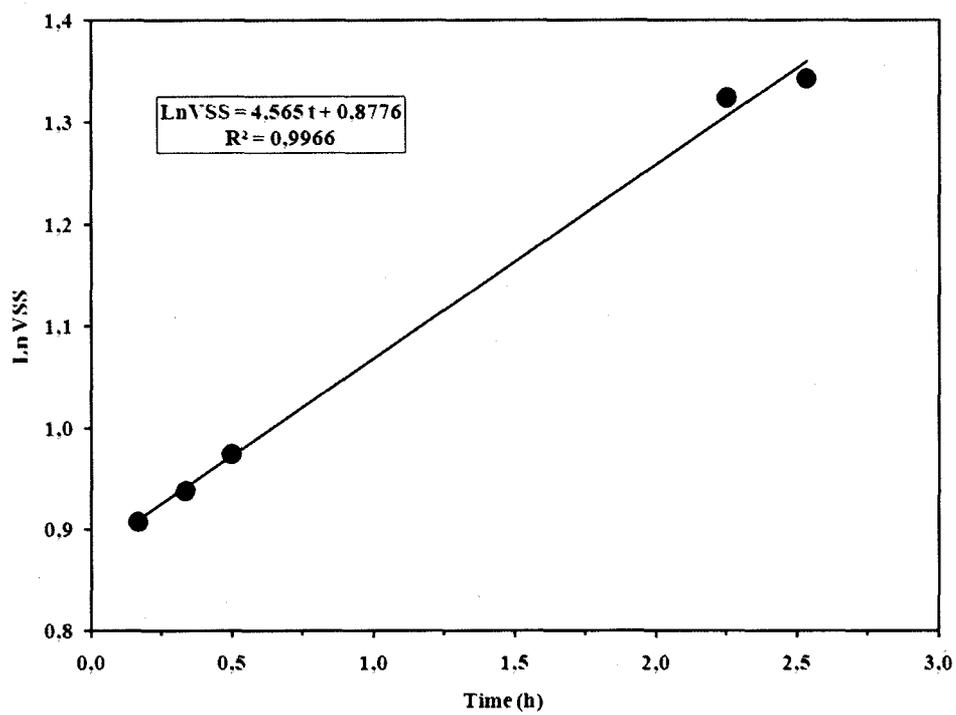


Fig. 3

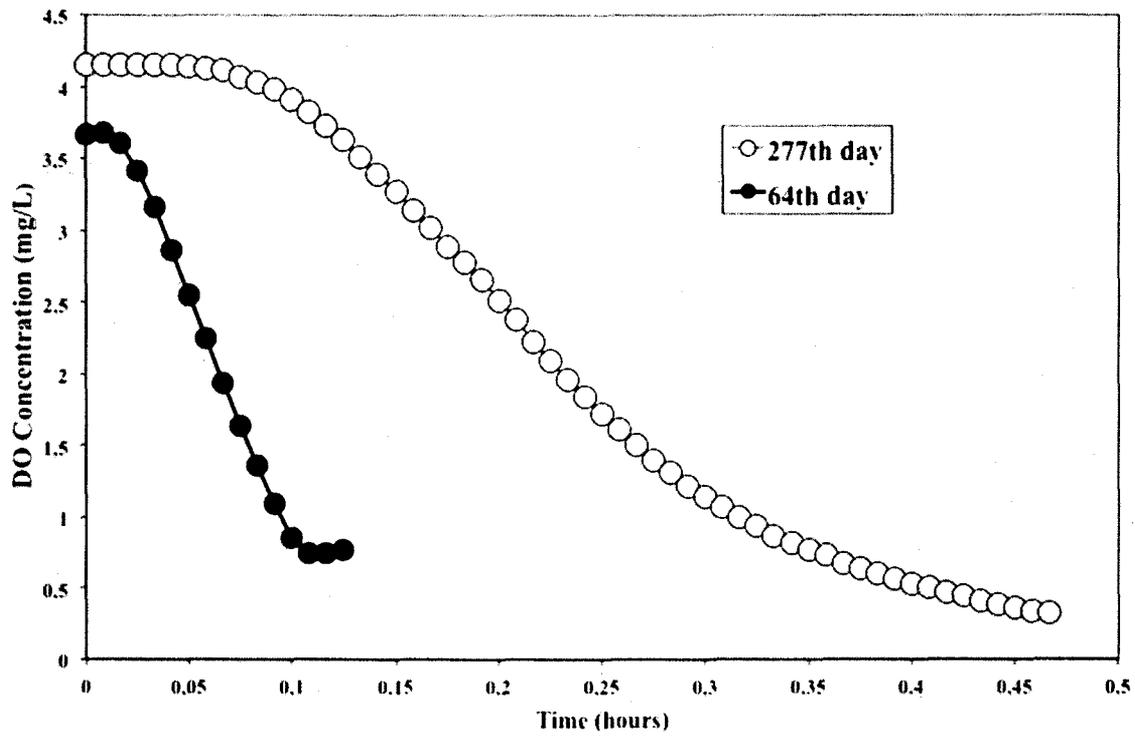


Fig. 4

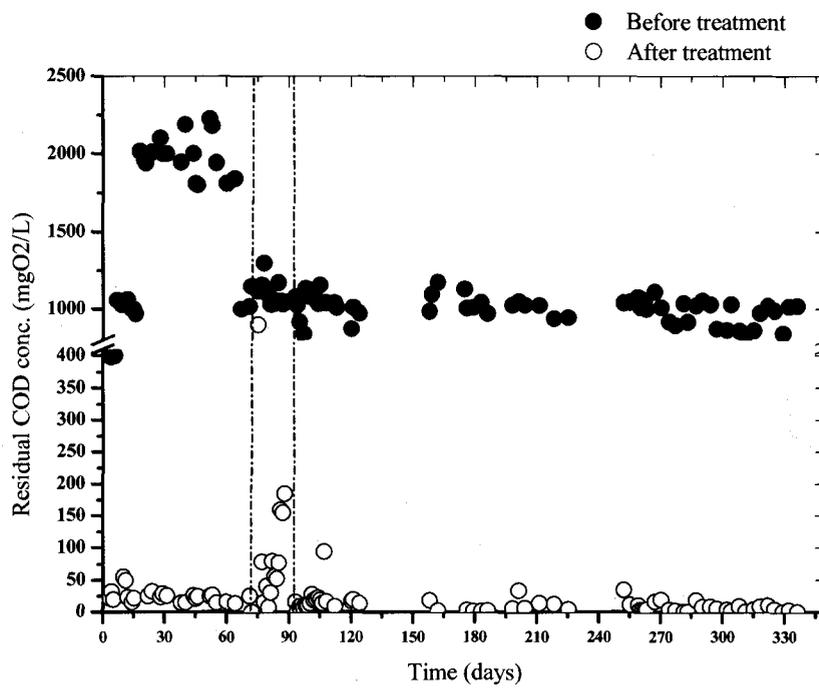


Fig. 5

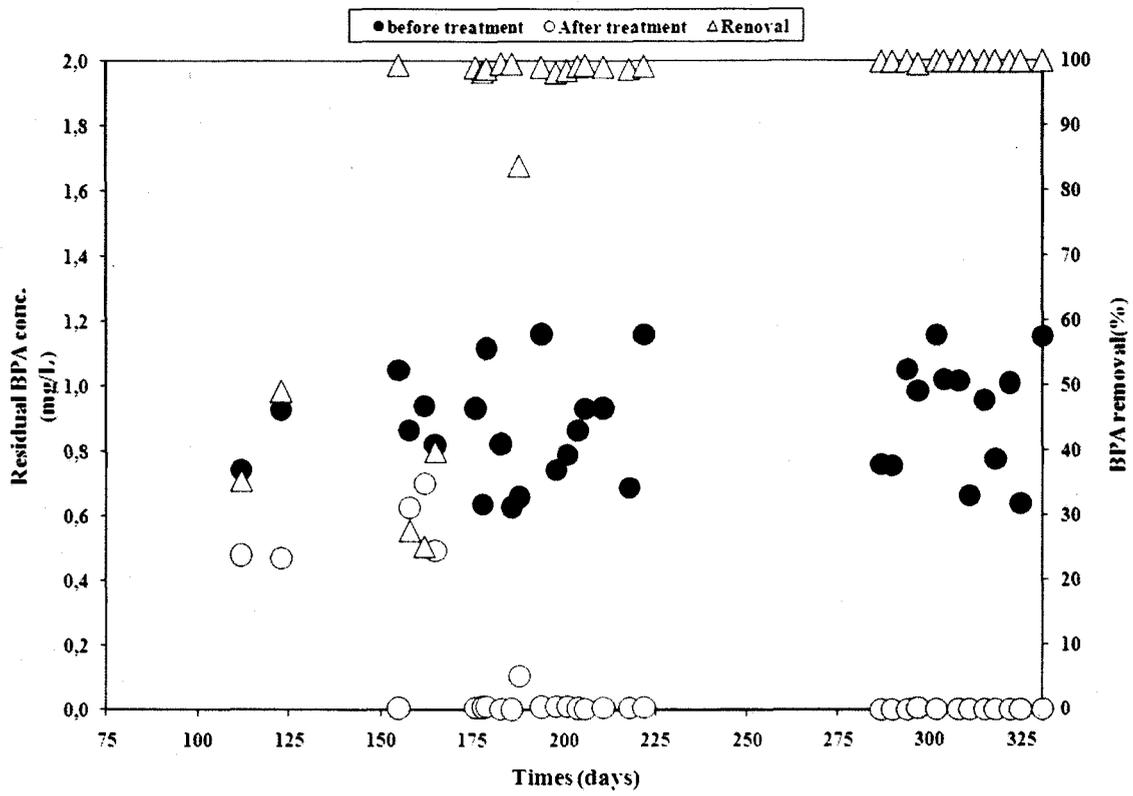


Fig. 6

Table 1

Effect of volumetric and organic loading rates on the percentage of COD removal from synthetic effluent (SE) contaminated by BPA ($[\text{COD}]_i = 1,000 \text{ mg/L}$) (period of the tests : from 74th day to 88th day)

$[\text{BPA}]_i$ (mg/L)	SMBR			CASR		
	Volumetric loading (g BPA/m ³ .d)	Organic loading (g BPA/kg VSS.d)	COD removal (%)	Volumetric loading (g BPA/m ³ .d)	Organic loading (g BPA/kg VSS.d)	COD removal (%)
0.0	0.0	0.00	99.0 ± 0.6	0.0	0.00	95.0 ± 0.4
1.0	4.32	0.30	98.8 ± 1.0	0.5	0.06	94.5 ± 0.8
5.0	21.6	1.52	99.3 ± 0.5	2.5	0.29	92.7 ± 0.6
10.0	43.2	3.04	95.9 ± 1.6	5.0	0.58	81.0 ± 0.3
15.0	63.8	4.65	88.1 ± 1.5	-	-	-

Table 2

Effect of hydraulic retention time (HRT) on the percentage of COD removal from synthetic effluent contaminated by BPA ($[\text{COD}]_i = 1,000 \pm 120 \text{ mg/L}$).

Test	Duration (d)	HRT (h)	Flux (L/m ² .h)	COD removal (%)	$[\text{COD}]_f$ (mg O ₂ /L)
1	5	5.5	23.0	99.0 ± 0.4	10 ± 4
2	5	5.0	25.5	98.4 ± 0.5	16 ± 2
3	5	4.5	28.1	98.4 ± 0.6	16 ± 4
4	5	4.0	31.9	98.0 ± 0.3	20 ± 2
5	5	3.0	42.5	97.1 ± 1.28	29 ± 10

Table 3

Residual BPA concentration in liquid phase of activated and inactivated sludge, after adding initial concentration of 5 mg BPA/L

Time (h)	<i>Activated sludge</i>		<i>Inactivated sludge</i>	
	<i>Residual BPA</i> (mg/L)	<i>Removal rate</i> (%)	Residual BPA (mg/L)	Removal rate (%)
0.0	4.739	0.00	4.739	0.00
0.25	1.578	66.7	1.433	69.8
2.0	0.944	80.1	0.975	79.4
3.0	0.888	81.3	1.072	77.4
6.0	0.500	89.4	1.111	76.5
8.0	0.440	90.7	1.049	77.9
24	0.190	96.0	1.133	76.1

Table 4

Residual concentration of BPA in the sludge liquor compared to those measured at the inlet and outlet of SMBR ([COD]_i = 1,000 mg/L, TRH = 6 h).

[BPA] in the raw effluent (mg/L)	[BPA] in the sludge liquor (mg/L)	[BPA] at the outlet (in the filtrate) (mg/L)
0.629	0.004	0.002
1.163	0.011	0.010
0.933	0.017	0.005
Residual average values and standard deviations		
0.908 ± 0.268	0.011 ± 0.006	0.006 ± 0.004

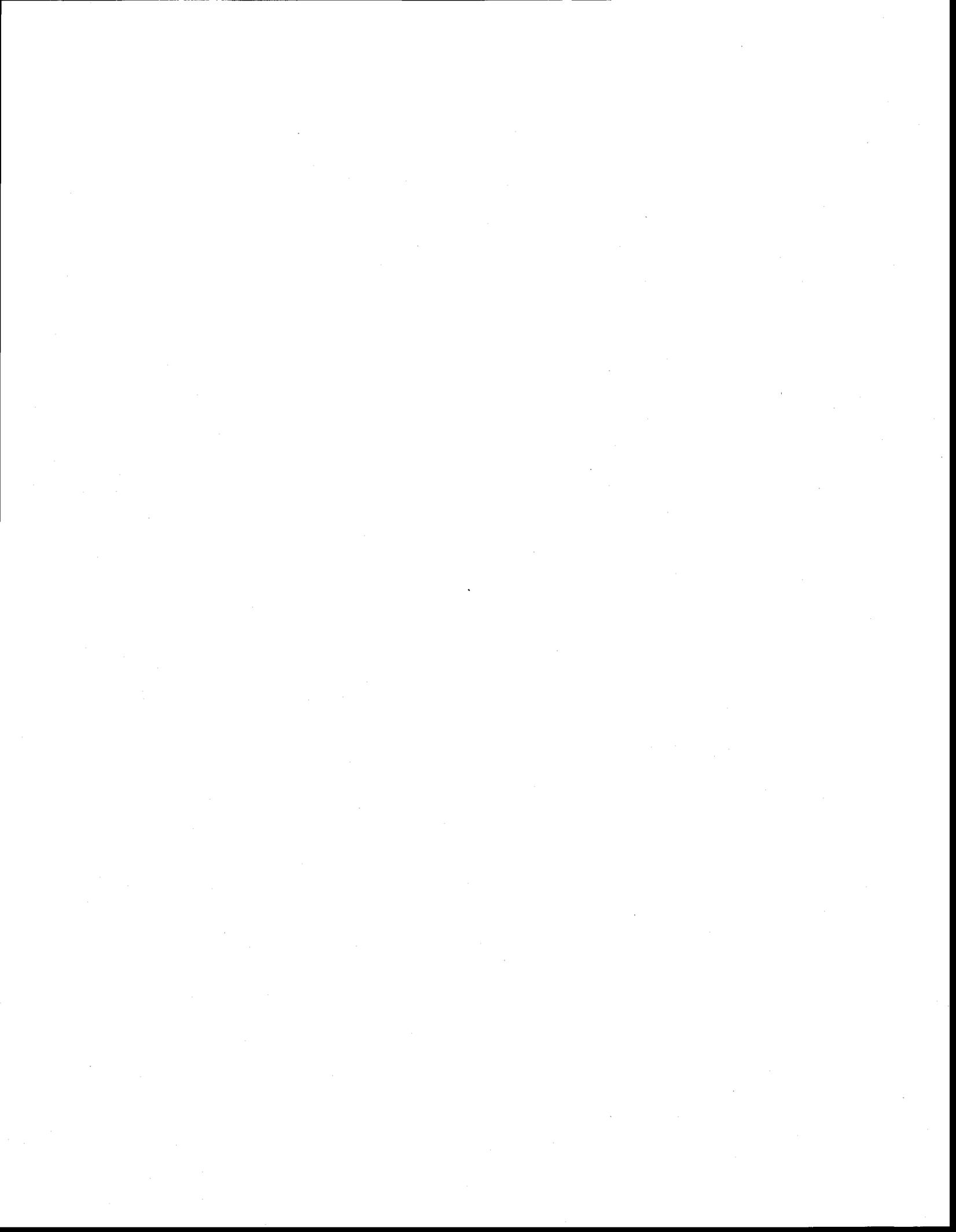
Table 5

Residual BPA concentration measured during membrane filtration without sludge inside the bioreactor

Time (h)	BPA concentration at the inlet	BPA concentration at the outlet	Removal rate (%)
	of SMBR (mg/L)	of SMBR (in the filtrate) (mg/L)	
0.0	0.835	-	-
2.0	0.806	0.705	12
3.0	0.771	0.681	12
5.0	0.868	0.709	18
<i>Residual average values</i>	0.820 ± 0.041	0.698 ± 0.015	14.0 ± 3.46

Table 6Effectiveness of SMBR in removing NH₄-N and PO₄-P from the SE contaminated by BPA ([BPA]_i = 1.0 mg/L, [COD]_i = 1,000 mg/L, TRH = 6 h).

Parameters	Effluent concentration (mg/L)		Removal (%)
	Untreated	Treated	
NH ₄ -N	39.9 ± 16.1	< 0.1	> 99
PO ₄ -P	20.8 ± 2.65	7.82 ± 1.23	61.4 ± 9.62



ANNEXE J

Modeling of sorption of bisphenol A in sludge obtained from a membrane bioreactor process

Brahima Seyhi ^a, Patrick Drogui ^{b,*}, Gerardo Buelna ^c, Jean François Blais ^d

^a Graduate student, Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone : (418) 654-2530, Fax : (418) 654-2600, email: brahima.seyhi@ete.inrs.ca

^b Professor, Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone : (418) 654-3119, Fax : (418) 654-2600, email: patrick.drogui@ete.inrs.ca

^c Project Manager, Ph.D., Ing., Centre de Recherche Industrielle du Québec, 333 rue Franquet, Québec, QC, Canada, G1P 4C7, Phone: (418) 659-1550, Fax : (418) 652-2251, email: Gerardo.Buelna@criq.qc.ca

^d Professor, Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone : (418) 654-2541, Fax : (418) 654-2600, email: blaisif@ete.inrs.ca

* Corresponding author

Chemical Engineering Journal, 172, 61-67 (2011)

August, 2011

Abstract

This work deals with the modeling of bisphenol-A (BPA) adsorption in sludge obtained from an immersed membrane activated sludge process. Batch experiments were carried out in Erlenmeyer shake flasks containing either activated sludge or inactivated sludge (200 mL of sludge at 15 g L^{-1} of suspended solids) in the presence of different BPA concentrations ($0.45 - 18.2 \text{ mg BPA L}^{-1}$) in order to distinguish physicochemical sorption and biosorption processes. Then, mathematical models were applied to describe the sorption phenomenon followed by the determination of kinetic of BPA removal. The applicability of the Langmuir isotherm for BPA removal allowed determining the adsorption rate constant ($K_L = 0.370 \text{ L g}^{-1}$) and the maximum adsorption capacity ($q_m = 0.833 \text{ mg g}^{-1}$). The Elovich kinetic model which takes into account of the instantaneous sorption described very well the process. The reaction rate constant for BPA removal was $0.194 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. The relatively low enthalpy value ($\Delta_{ad}H^0 < 200 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicated that during adsorption process, very low interactions occurred between BPA and sludge, such as Van Der Waals attraction or electrostatic strengths.

Keywords

Bisphenol A; Adsorption; Biodegradation; Modeling; Sludge; Membrane bioreactor.

Nomenclature

BPA	bisphenol-A
CASR	conventional activated sludge reactor
COD	chemical oxygen demand
DCM	dichloromethane
EDC	endocrine-disrupting compounds
LC-MS	liquid chromatography mass spectrometer
MeOH	methanol
MBR	membrane bioreactor
SMBR	submerged membrane bioreactor
SPE	solid phase extraction
SRT	solid retention time
TSS	total suspended solids

VSS	volatile suspended solids
WWTP	wastewater treatment plant

Introduction

In recent years, the occurrence of toxic organic compounds called endocrine-disrupting compounds (EDC) in wastewater and their fate during wastewater treatment plant is becoming an important environmental and health issues. EDC are exogenous substances or mixtures that alter the normal function of endocrine system and, consequently, cause adverse effects in intact organism, or its progeny or population [1-2]. Globally, a very low proportion of EDC participates in the total dissolved organic carbon ($\text{DOC} < 1\%$) of a contaminated water, but their presence in water has to be taken into account owing to their potential toxicity for humans (brain cancer, affection of immune and reproductive systems, e.g.) and aquatic species (feminization, toxicity to fish and invertebrates, e.g.) [3-6]. Bisphenol-A (BPA) is a typical endocrine disrupting compound, used in the production of polymers such as epoxy, phenolic resins and polycarbonates, as a precursor of flame-retardants or as coreactant in thermal papers, and in its original form is discharged from chemical reaction processes and after thermal depolymerization [7-8]. BPA is frequently found in wastewater, sewage sludge, water, and sediments. BPA concentrations detected in the wastewater treatment plant effluent are in the range of $0.16\text{-}0.36 \mu\text{g L}^{-1}$ [32]. In municipal sewage sludge, BPA concentrations were found within the range of $0.033\text{-}36.7 \mu\text{g g}^{-1}$ in Canada [9], $30\text{-}330 \mu\text{g g}^{-1}$ in Germany [10], $28.3 \mu\text{g g}^{-1}$ in China [11], indicating that BPA is not completely eliminated during wastewater treatment. Thus, wastewater treatment plants (WWTPs) are significant point sources of BPA. Even though endocrine low dose effects of BPA are still under discussion, recent publications demonstrated that the low concentrations of BPA (even below $1 \mu\text{g L}^{-1}$) in aquatic ecosystems had adverse effects [12-13].

Membrane treatments can be used as alternative methods to efficiently remove this type of refractory pollutant from wastewaters. Previous studies reported that adsorption onto sludge; biodegradation and transformation are major pathways for BPA removal in activated sludge process [14-16]. MBR is an activated sludge process coupled to membrane filtration. Biomass concentrations in MBR are higher than that observed in conventional activated sludge process. In addition, in MBR, membrane filtration coupled with intensive aeration through the membrane (in order to minimize membrane fouling) increases solid retention time (SRT) and decreases the floc size. The small size of the floc, high biomass concentration and intensification of hydrolyzed-

macromolecules are as much difference existing between SMBR sludge and conventional activated sludge. Thus, for the major mechanisms behind BPA removal in SMBR, the following points have to be considered: *i*) active adsorption sites of sludge due to the decrease of transfer limitation induced by the less flocculated microorganisms, *ii*) intensification of hydrolyzed-macromolecules (retained by the membrane) which increase their retention time and become equal to that of organic and inorganic particles [17] and *iii*) specific biomass composition and high biomass concentration [18]".

Our work focused on the modeling of BPA adsorption in sludge obtained from an immersed membrane activated sludge process. Batch experiments were carried out in Erlenmeyer shake flasks containing either activated sludge or inactivated sludge in the presence of different concentrations of BPA in order to distinguish physicochemical sorption and biosorption processes. Then, mathematical models were applied to describe the adsorption phenomenon followed by the determination of kinetic of BPA removal. Likewise, thermodynamic parameters, including Gibbs free energy, enthalpy and entropy were evaluated to put into evidence the predominant phenomenon (physisorption versus chemisorption) while using inactivated sludge as sorbent.

Materials and methods

Chemicals

All the organic solvents used included methanol (MeOH), dichloromethane (DCM), were analytical grade. Silica-based bonded C18 (Sep-Pak, 6 mL, 500 mg) cartridges were supplied by Waters (Canada). BPA was purchased from Sigma Aldrich (Canada). All chemicals were of the highest purity commercially available. Stock solution of bisphenol A was prepared in methanol at 2000 mg L⁻¹ and kept at 4°C. Spiking of sludge was made by diluting this BPA stock solution.

Sampling and preparation of sludge

Activated sludge was withdrawn from the SMBR unit operated at the laboratory scale. The sludge taken from the SMBR was transferred in a beaker and aerated during 12 h. The objective was to completely degrade the residual BPA concentration in the sludge. Then, analysis was carried out to determine residual BPA concentrations in water and sludge phases of the sludge samples subjected to 12 h of aeration (without any feeding). BPA concentrations in both phases (solid and liquid phases) were below the detection limits (DL = 0.0005 mg L⁻¹). It has been concluded that BPA was not present in any sludge samples before starting the adsorption experiments. Then, sludge was centrifuged at 8000 rpm at 4°C for 10 min and softly washed

with milliQ-water. The procedure was repeated three times. The inactivation of sludge was carried out by subjecting sludge to a sterilization by adding 1.0 mL HgSO_4 (20 g L^{-1}) to 200 mL of sludge.

Adsorption procedure

Adsorption experiments were carried out in Erlenmeyer shake flasks containing either activated sludge or inactivated sludge in the presence of BPA in order to distinguish pure adsorption and biosorption processes. The sludge used was withdrawn from the SMBR unit and prepared as described above. The Erlenmeyer shake flasks were filled with the same amount of sludge (3.0 g of activated sludge diluted to 200 mL with milliQ-water). The concentration of total suspended solid (sludge) in the flasks was 15 g TSS L^{-1} (similar to that observed in the SMBR system). The flasks were shaken at 150 rpm. Three types of experiments were successively carried out. The first set tests consisted in evaluating the adsorption capacity of BPA on sludge (*1st set of assays*). For that, two Erlenmeyer shake flasks containing 200 mL of activated sludge (15 g TSS L^{-1}) were respectively contaminated by 5 and 10 mg L^{-1} of BPA. The flasks were shaken at 150 rpm at $22 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7.0 \pm 0.5$ for 24 h and samples were taken in regular time intervals and the amount of BPA adsorbed was determined by measuring the residual BPA concentrations in solution. The same assay was carried out using inactivated sludge. Subsequently, isotherm adsorption experiments were carried out using different concentrations of BPA ($0.45 - 18.2 \text{ mg L}^{-1}$) spiked in a same mass of sludge (200 mL of inactivated sludge at 15 g TSS L^{-1}). The flasks were shaken at 150 rpm for 2 h and samples were taken for analysis. Temperature and pH were initially maintained at $22 \pm 2^\circ\text{C}$ and 7.0 ± 0.5 , respectively. These values (pH and temperature) were very closed to those measured in the mixed liquor of the submerged membrane bioreactor (SMBR).

According to the second set of assays, adsorption kinetic was evaluated using 200 mL of inactivated sludge at 15 g L^{-1} and 2.0 mg L^{-1} of BPA was initially used. The flasks were shaken at 150 rpm at $22 \pm 2^\circ\text{C}$ at $\text{pH} = 7.0 \pm 0.5$ and samples were taken at regular interval times (5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120 min). Several models are reported in literature, but in this study three models were used. The Lagergren model [19] (first order model), the pseudo-second-order [20] and Elovich [21] were used.

The third set of assays consisted in evaluating the thermodynamic parameters such as Gibbs free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0) and entropy (ΔS^0) changes, which parameters allowed to determine whether BPA sorption on sludge was due to physisorption or chemisorptions phenomenon or the combination of both phenomena. For that, Erlenmeyer flasks containing

200 mL of inactivated sludge at 15 g TSS L⁻¹ and 5 mg BPA L⁻¹ were used. Mixing was achieved at 150 rpm and different temperatures (22 ± 2, 30 ± 2 and 40 ± 2°C) were respectively imposed for 2 h of experiment time. All experiments have been done in triplicates in order to verify their reproducibility. The parameter estimation of the tested models was done by fitting the experimental results following by a statistical evaluation.

Calculations

The amount of adsorbed BPA at any time (t) (q_t , mg g⁻¹) and the sorption efficiency (RE ,%) were calculated according to the following equations:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{M} \quad (1)$$

$$RE(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (2)$$

C_0 and C_t (mg L⁻¹) are the initial and residual concentrations of BPA in the liquid phase, respectively; V (L) represents the volume of sludge solution, and M (g) the mass of the sludge. By analogy, the amount of BPA adsorbed on sludge at equilibrium (q_e , mg g⁻¹) and the sorption efficiency were determined according to Eq. (1) and Eq. (2) described above. The specific adsorption coefficient (K_D) can also be calculated using the Eq. (3). The coefficient K_D is the ratio between the amount of BPA adsorbed on sludge at equilibrium (q_e) and the residual (C_e) concentrations.

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (3)$$

Analytical methods

Solid measurements

The TSS concentration was measured in conformity with standard method (MA. 104 – S.S. 1.1) proposed by CEAEQ [22]. Samples were conducted by centrifugation of 100 mL of sample from sludge liquor at 8000 rpm for 20 min at 4°C, and the pellet was kept for drying at 105°C for 24 h.

Bisphenol A analysis

BPA was analyzed in liquid phase after centrifugation of sludge samples at 8000 rpm at 4°C for 10 min. Prior to analysis the samples were filtered on glass filter (1.2 µm). The analytical procedure was a modified protocol based on the research work of Petrovic and Barcel [23].

Samples (10 mL) were cleaned up and preconcentrated according to SPE method. 6-ml cartridges packed with 500 mg of C-18 sorbent were used (Waters). Cartridges were conditioned by passing 13 mL of methanol and 13 mL of milli-Q water by gravity. Extracts (100 mL) were loaded by gravity. After loading, cartridges were washed with 7 mL milli-Q water, then allowed to dry for 5 min using the Visiprep SPE manifold connected to vacuum system, and after kept under nitrogen stream for 15 min. Trapped compounds were desorbed using a methanol/dichloromethane ratio of 9:1 ($v v^{-1}$). Elution was performed in 10 mL. First by adding 5 mL volume of solvent mixture for 5 min of waiting period to increase the contact time mixture between the solvent and the adsorbed compounds and followed by addition of 5 mL of solvent mixture. The extracts were evaporated at 40°C with a gentle stream of nitrogen, and then dried extracts reconstituted with methanol to a final volume of 2 mL. Finally, 1 mL was injected into the liquid chromatography mass spectrometer (LC-MS/MS) (TS Quantum Access, Thermo Scientific, Canada) for analysis. Analyses in LC were done using a reversed-phase hypersil Gold column (100 x 2.1 mm x 3 μ m). An isocratic flow of 0.2 mL min^{-1} of a water/methanol eluent (5:95, $v v^{-1}$) was used at room temperature for elution. Detection was carried out in a MS-MS system using an electrospray (ESI) interface in negative ionization (NI) mode. The recoveries (percent of standard added to sample recovered during extraction and cleanup) and reproducibility (relative standard deviation for triplicate analysis) of the methods were determined by a spiking experiment. Liquid and sludge spiked with known BPA concentrations were analyzed applying the methods described above, together with blank samples (no spiked liquid and sludge sample).

Results and discussion

Physicochemical sorption versus biosorption

Adsorption experiments were firstly performed with activated and inactivated sludge in order to distinguish physicochemical sorption and biosorption. The changes in residual BPA concentration in the liquid phase during the treatment using initial BPA concentration of 5 mg L^{-1} and 10 mg L^{-1} are presented in Fig. 1 and Fig 2, respectively. The BPA concentration decreased rapidly over the first 2 h of the treatment (a relatively high slope) and then, decreased slightly (low slope) and remained quite stable until the end of experiment using activated sludge. By comparison, in the case of non-activated sludge, only two regions could be distinguished in the (residual BPA, time) plane: a rapid decrease followed by a steady state. The comparison of the both curves (using either initial concentration of 5.0 or 10 mg L^{-1}) shows that the first part of the graph (rapid decrease with a relatively high slope) corresponds to the physico-chemical sorption

of the pollutant on sludge, whereas the slight decrease observed in the case of activated sludge sample correspond to the bio-sorption (or biodegradation) of the pollutant. The physicochemical sorption was high over the first 30 min and an average of 69% of BPA was removed. The adsorption of the pollutant on the biomass is an important step for biodegradation process. Similar results are reported in literature [24, 25]. Chen et al. [24] obtained 30 min of equilibrium adsorption time in a submerged membrane bioreactor process (SMBR). Clara et al. [25] obtained 2 h of BPA adsorption equilibrium time in conventional activated sludge reactor. Additional investigations performed by measuring BPA concentration in the mixed liquor of the SMBR showed that initial concentrations in raw water varied from 0.62 mg L⁻¹ to 1.16 mg L⁻¹ compared to the values ranging between 0.0023 and 0.01 mg L⁻¹ recorded at the outlet of SMBR (in the filtrate). Residual BPA concentrations in the mixed liquor remained low (0.004 to 0.017 mg L⁻¹). These additional results indicate that adsorbed BPA onto sludge is degraded and only a little amount was remained in the sludge. This was in conformity with results observed with adsorption tests occurred at 5 and 10 mg L⁻¹ of BPA on both activated and inactivated sludge.

Several authors reported that BPA is biodegradable under aerobic conditions [37-39]. In particular, Spivak et al. [38] and Lobos et al. [37] identified major and minor pathways of biological degradation of BPA. They reported that the major pathway produced two primary metabolites, 4-hydroxyacetophenone and 4-hydroxybenzoic acid. The minor pathway also produced two primary metabolites 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-1-propanol followed by conversion to 2,3-bis(4-hydroxyphenyl)-1,2-propanediol. The major two primary metabolites, 4-hydroxyacetophenone and 4-hydroxybenzoic acid of BPA have been investigated in all sludge samples collected from adsorption tests. Data are summarized in Table 1. It is worth noting that 4-hydroxyacetophenone and 4-hydroxybenzoic acid were detected in samples. However their concentration rapidly decreased to be under detection limit of our analytical method. The presence of these two major metabolites indicates the biodegradation aspect of BPA in the SMBR sludge.

Adsorption isotherms

Adsorption isotherms allow presenting the variation of sorption with respect to the concentration of sorbate in the bulk solution at constant temperature. Experiments for investigation of isotherm adsorptions were only performed on inactivated sludge. Equilibrium adsorptions of BPA on the biomass using Freundlich and Langmuir models were studied (Table 2). These isotherms describe BPA uptake per unit weight of sorbent (q_e) in function of the equilibrium sorbate concentration in the bulk solution (C_e). The Freundlich isotherm is described by the Eq. (4).

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e \quad (4)$$

Where, K_F is the Freundlich isotherm constant related to the adsorption capacity, whereas n describes the adsorption intensity. The Freundlich equation is valid for heterogeneous sorption on a surface of sludge containing several sites [6]. Freundlich equation assumes that there are multiple types of sorption sites acting in parallel, each site exhibiting a different sorption free energy. For the Freundlich constant $n > 1$, the sorbates are bound with weaker and weaker free energies. By comparison, when $n < 1$, it indicates that the free energy can be enhanced and more sorbate can be adsorbed on the sorbent. When $n = 1.22$ (see Table 1), it means that BPA is bound with weaker and weaker free energy. Additional experiments, including thermodynamic tests were carried out in order to confirm these hypotheses.

The value of Freundlich coefficient $\log K_F$ recorded in this study was -0.637 , which was similar to -0.614 recorded by Clara et al. [25]. $\log K_D$ varied from 2.00 to 2.75 L kg^{-1} , which was quite similar to the values (1.89 and 2.41 L kg^{-1}) recorded by Clara et al. [25] while studying adsorption process in conventional activated sludge with experimental pH around 7.0 . $\log K_D$ determined in this study were also similar to those measured (2.00 to $2.75 \text{ L kg}^{-1} \text{ TS}$) by Chen et al. [24] and 2.56 L kg^{-1} measured by Zhao et al. [15] at low BPA concentration range ($20 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$) in conventional activated sludge, with initial pH around to 7.0 .

The experimental results were well fitted by Freundlich model and Freundlich exponent $1/n$ was 0.8189 . By comparison, Zhao et al. [15] reported that adsorption of BPA onto conventional activated sludge was well described by Freundlich isotherm and the value of $1/n$ was closed to 1.0 . Clara et al. [25] reported similar Freundlich isotherm adsorption of BPA using conventional activated sludge. They measured a Freundlich exponent $1/n$ of 0.6678 . These data show that the adsorption process can be different dependently to the experimental conditions imposed.

The Langmuir isotherm is described by Eq. (5).

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + bC_e} \quad (5)$$

In fact, Langmuir adsorption isotherm is valid for monolayer sorption on a surface containing a limited number of sites, predicting a homogenous distribution of sorption energy. The reorganization of Eq. (5), leads to the linearised form of the Langmuir isotherm (Eq. (6)):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{b}{K_L} C_e + \frac{1}{K_L} \quad (6)$$

Where K_L and b represent the langmuir constants. The constant b in the Langmuir equation is related to the net enthalpy of the sorption process. The values of K_L and b were obtained from the straight line curve: $K_L = 0.370 \text{ L g}^{-1}$ and $b = 0.444 \text{ L mg}^{-1}$. The maximum BPA concentration (q_m) capable of being adsorbed on sludge can be determined by calculating the ratio K_L/b , which value was estimated to 0.833 mg g^{-1} .

The q_m of BPA calculated according to Langmuir equation can be compared with other adsorbents reported in literature. Bautista-toledo et al. [36] studied the removal of BPA using three activated carbons. Both sorbents were commercial charcoal-based carbons from Sorbo-Norit and Merck companies, whereas the other one was prepared from almond shells. The maximum BPA concentrations capable of adsorbing on these adsorbents were estimated to 130 mg g^{-1} (for activated carbon-Norit), 263 mg g^{-1} (for activated carbon-Merck) and 189 mg g^{-1} (for almond shells). It is worth noting that, these relatively high capacities of adsorption were obtained at 25°C and pH of 6.5-7.0. By comparison, in another study conducted at 25°C and pH around 7.0, the maximum BPA concentration (q_m) capable of adsorbing on minerals adsorbents (comprised of 75.8% SiO_2 , 8.8% Al_2O_3 and 3.0% Fe_2O_3) was estimated to 0.88 mg g^{-1} for bisphenol-A removal [35]. This value was very close to that recorded in our study using inactivated sludge from SMBR.

From Langmuir isotherm, it can be possible to define a dimensionless constant (R_L) taking into account the separation factor of equilibrium parameter. This dimensionless constant allows predicting if the adsorption system is favorable or not [27-28]. R_L can be evaluated using the Eq. (7).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

When $R_L > 1$, the adsorption process is unfavorable, whereas it is favorable while the value varies in the range $0 < R_L < 1$. For R_L value very close to 0.0, the adsorption process is considered as irreversible, and it is considered as a linear process when R_L is equal to 1.0 [27-29]. The R_L value recorded (0.11) in the present study was less than 1 and higher than 0.0, indicating that, adsorption of BPA was favorable. The isotherms can be compared to those recorded by Clara et al. [25] which studied a conventional activated sludge reactor for BPA removal from wastewater (F/M ratio of $0.01 \text{ kg BOD kg TSS L}^{-1} \text{ d}^{-1}$). No significant difference was observed between adsorption process in SMBR and CASR. The small floc size ($10\text{-}100 \mu\text{m}$) [30] and specific sludge composition in MBR did not change (or increase) significantly contact capacity (specific adsorption surface) of sludge. This may indicate that adsorption process of

BPA occurred in SMBR was quite similar to that observed in CASR regardless of the characteristics of sludge. Chen et al. [24] observed similar result in a comparative study between SMBR and CASR.

The values obtained for the different equations were summarized in Table 2. Considering the correlation coefficients ($R^2 = 0.995$ for Freundlich model and $R^2 = 0.990$ for Langmuir model), it can be seen that the two models describe well the adsorption phenomenon over the entire BPA concentration range studied (Fig. 2). The high correlation coefficients indicates that only 0.5 % and 1.0 % of the total variation could not be respectively explained by the Freundlich and Langmuir models. According to Joglekar and May [34], R^2 should be at least 0.80 for a good fit of a model. The R^2 values (0.995 and 0.990) recorded in the present study for BPA removals were higher than 0.80, indicating that the regression models described very well the adsorption process over the entire BPA concentration range studied. However, Freundlich equation fitted the data better than the Langmuir equation. Besides, statistical calculations using MATLAB software have been carried out in order to obtain additional information about the fitting of the models. Calculated p-values in both cases Langmuir and Freundlich models were inferior to 0.0001 ($p < 0.0001$), indicating that the models are significant for BPA removal.

Kinetic study

Adsorption kinetic allows controlling the efficiency of the process and can be helpful to understand the mechanisms of the sorption process. To evaluate the sorption rate, the kinetic data were modeled using pseudo-first order and pseudo-second order equations. The kinetic models parameters were estimated by regression analysis method using excel software. The pseudo-first order chemical sorption is described by Eq. (8) [19,31]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Where, k_1 is the equilibrium rate constant of pseudo-first order ($L \text{ min}^{-1}$), q_e (mg g^{-1}) the amount of BPA adsorbed at equilibrium, q_t (mg g^{-1}) is the amount of BPA adsorbed at any time. This model is based on the assumption that the rate is proportional to the number of free sites. By Integrating Eq. (8) with boundary conditions $q_t = 0$ at $t = 0$ and $q_t = q_t$ at $t = t$ gives Eq. (9) as follows:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

The values of k_1 and q_e are obtained from the slope and intercept of the plot of $\ln(q_e - q_t)$ versus t , respectively. For the rate constant of pseudo-second order chemical sorption, the Eq. (10) has been also applied [20]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Where, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{g}^{-1}$) is the equilibrium rate constant of pseudo-second order, q_e (mg g^{-1}) is the amount of BPA adsorbed at equilibrium, q_t is the amount of BPA adsorbed at time t (mg g^{-1}). After integration and rearrangement using boundary conditions ($q_t = 0$ at $t = 0$ and $q_t = q_t$ at $t = t$) the Eq. (10) becomes:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

The values of k_2 and q_e are obtained from the slope and intercept of the plot of $1/q_t$ versus t , respectively.

A third model has been applied. Elovich model [21] has been applied using the following equation:

$$\frac{dq_t}{dt} = a e^{-\alpha q_t} \quad (12)$$

Where q_t is the amount of BPA adsorbed on sludge at any time t ; a and α are constants; a is related to the initial velocity of the adsorption process. After integration and rearrangement (using boundary conditions $q_t = 0$ at $t = 0$ and $q_t = q_t$ at $t = t$), the Eq. (12) becomes:

$$q_t = \frac{1}{\alpha} \ln(1 + \alpha a t) \quad (13)$$

If an amount (q_0) of adsorbate is instantaneously adsorbed, after integration the Eq.(13) becomes:

$$q_t = \frac{1}{\alpha} \ln(\alpha a t + e^{\alpha q_0}) \quad (14)$$

Values obtained for the different equation parameters were summarized in Table 3 and Fig. 3 shows the plots of the different kinetic models. The best-fitting model was selected according to regression correlation coefficient value, R^2 . Higher correlation coefficients were obtained for pseudo-second-order ($R^2 = 0.983$) and Elovich ($R^2 = 0.989$) kinetic models. However, Elovich

equation fitted the data better than the pseudo-second equation. A very small amount q_0 of BPA was instantaneously adsorbed when BPA was put in contact with sludge. The Elovich coefficient measured q_0 was 0.0013 mg g^{-1} , while the total amount of BPA adsorbed on sludge at equilibrium (q_e) was 0.1024 mg g^{-1} . This indicates that q_0 represented 1.2 % of total amount on BPA adsorbed onto sludge at equilibrium. Kinetic constant k_2 was $0.194 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$.

Determination of thermodynamic parameters

In order to calculate whether the adsorption process is spontaneous or not, thermodynamics parameters including standard Gibbs free energy of adsorption ($\Delta_{ad}G^0$), standard enthalpy of adsorption ($\Delta_{ad}H^0$) and standard entropy change of adsorption ($\Delta_{ad}S^0$) have been considered. $\Delta_{ad}G^0$ was calculated using the following Eq. (15):

$$\Delta_{ad}G^0 = -RT \ln K_D \quad (15)$$

Where R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T is the temperature ($^{\circ}\text{K}$), and K_D is the specific adsorption coefficient (equilibrium distribution coefficient). Relation between $\Delta_{ad}G^0$, $\Delta_{ad}H^0$ and $\Delta_{ad}S^0$ is expressed by Eq. (16):

$$\Delta_{ad}G^0 = \Delta_{ad}H^0 - T\Delta_{ad}S^0 \quad (16)$$

Eq. (16) can be written as:

$$\ln K_D = \frac{\Delta_{ad}S^0}{R} - \frac{\Delta_{ad}H^0}{RT} \quad (17)$$

$\Delta_{ad}H^0$, $\Delta_{ad}S^0$ were calculated from the slope and intercept, of the plot of $\ln K_D$ versus $1/T$ respectively.

The adsorption tests were conducted at different temperatures ranging from 293 K to 313 K. At each temperature, the corresponding K_D at fixed initial concentration of BPA was calculated and the corresponding Gibbs free energy change was deducted according to Eq. (15). The values of thermodynamic parameters were summarized in Table 4. Gibbs free energy change was negative at each temperature, indicating spontaneous nature of the adsorption process [33]. This result confirmed the instantaneous value of adsorbed BPA recorded above with Elovich model. Gibbs free energy change (in absolute value) decreased when temperature increased, indicating that adsorption was favorable at low temperatures, and the negative value of $\Delta_{ad}H^0$ ($-82.121 \text{ kJ mol}^{-1}$) showed that BPA adsorption onto sludge was exothermic. By comparison, an enthalpy of $-6.05 \text{ kJ mol}^{-1}$ was recorded by Zhao et al. [15]. Low Enthalpy value ($\Delta_{ad}H^0 < 200 \text{ kJ}$

mol⁻¹) indicated that during adsorption process, very low interactions between BPA and sludge occurred, such as Van Der Waals attraction or electrostatic strengths.

Conclusions

Adsorption process is a helpful method to study the fate of BPA while treating wastewater contaminated by such a pollutant using a biomass as sorbent. The results of this study demonstrated that the sorption of BPA on the biomass is an important step for biodegradation process. Langmuir and Freundlich isotherms described very well the process over the entire BPA concentration range studied (0.45 – 18.2 mg BPA L⁻¹). A low amount of BPA ($q_0 = 0.0013 \text{ mg g}^{-1}$) was instantaneously adsorbed while BPA was put in contact with sludge according to Elovich kinetic model. The reaction rate constant for BPA removal was $0.194 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. The relatively low enthalpy value ($\Delta_{ad}H^0 < 200 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicated that during adsorption process, very low interactions occurred between BPA and sludge, such as Van Der Waals attraction or electrostatic strengths. The practical wastewater containing BPA should be studied in order to make the comparison with the results recorded while using single BPA solution.

Acknowledgments

Sincere thanks are due to NSERC (National Science and Engineering and Research Council of Canada) and CRIQ (Industrial Research Center of Quebec) for their financial support.

References

- [1] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Kraus, M. Dezotti, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 631-642.
- [2] A.L. Lister, G.J. Van Der Kraak, Endocrine disruption: why is it so complicated ?, *Water Qual. Res. J. Can.* 36 (2001) 175-190.
- [3] M. Auriol, Y. Filali-Meknassi, R.D. Tyagi, C.D. Adams, R.Y. Surampalli, Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge, *Proc. Biochem.* 41 (2006) 525-539.

- [4] C. Baronti, R. Curini, G. D'ascenzo, A. Di Corcia, A. Gentili, R. Samperi, Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in receiving river, *Water. Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 5059-5066.
- [5] C. Desbro, E. Routledge, C. Brighty, J.P. Sumpter, M. Waldock, Identification of estrogenic chemicals in STW effluent, Chemical fractionation and in vitro biological screening, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1549-1558.
- [6] C.H. Huang, D.L. Sedlak, Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry, *Environ. Toxicol. Chem.* 20 (2001) 133-139.
- [7] A.V. Krishnan, P. Stathis, S.F. Permuth, L. Tokes, D. Feldman, Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving, *Endocrinology* 132 (1993) 2279-2286.
- [8] J. Roland, W. Meesters, H.F. Schroder, Simultaneous determination of 4-nonylphenol and bisphenol A in sewage sludge, *Anal. Chem.* 74(14) (2002) 3566-3574.
- [9] H.B. Lee, T.E. Peart, Bisphenol A contamination in Canadian municipal and industrial wastewater and sludge samples, *Water Qual. Res. J. Can.* 35(2) (2000) 283-298.
- [10] R.J.W. Meesters, H.F. Schroder, Simultaneous determination of 4-nonylphenol and bisphenol A in sewage sludge, *Anal. Chem.* 74(14) (2002) 3566-3574.
- [11] G. Shen, G. Yu, Z.X. Cai, Z.L. Zhang, Development of an analytical method to determine phenolic endocrine disrupting chemicals in sewage and sludge by GUMS, *Chin. Sci. Bull.* 50(23) (2005) 2681-2687.
- [12] M. Gehring, L. Tennhardt, D. Vogel, D. Weltin, B. Bilitewski, Sources of bisphenol A in wastewater and sewage sludge, in: *Proceedings of the 2002 AWWA Endocrine Disruptors & the Water Industry Symposium*, Cincinnati, Ohio, April 18-20, 2002.
- [13] J. Oehlmann, U. Schulte-Oehlmann, M. Tillmann, B. Markert, Effects of endocrine disruptors on prosobranch snails (Mollusca: Gastropoda) in the laboratory. Part I: Bisphenol A and octylphenol as xenoestrogens, *Ecotoxicol.* 9 (2000) 383-397.
- [14] A.J. Spring, D.M. Bagley, R.C. Andrews, S. Lemanik, P. Yang, Removal of endocrine disrupting compounds using a membrane bioreactor and disinfection, *J. Environ. Eng. Sci.* 6 (2007) 131-137.

- [15] J. Zhao, Y. Li, C. Zhang, Q. Zeng, Q. Zhou, Sorption and degradation of bisphenol A by aerobic activated sludge, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 305-311.
- [16] S. Zuehlke, U. Duennbier, R. Lesjean, H. Buisson, Long-term comparison of trace organics removal performances between conventional and membrane activated sludge processes, *Water Environ. Res.* 78(13) (2006) 2480-2486.
- [17] V. Parco, M. Wentzel, G. Ekama, Kinetics of nitrogen removal in a BRM nutrient removal activated sludge system, *Desalination* 199 (2006) 89-91.
- [18] A. Grasmick, C. Cabassud, M. Spérandio, C. Wisniewski, Les bioréacteurs à membrane appliqués au traitement des eaux usées, *Les techniques de l'ingénieur*, Ref. W 4140, 2009 (in French).
- [19] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Kung Sven. Vetén. Hand.* 24 (1898) 1-39.
- [20] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [21] M.J.D. Low, Kinetics of chemisorption of gases on solids, *Chem. Rev.* 60(3) (1960) 267-312.
- [22] CEAEQ, Détermination des solides en suspension totaux et volatils dans l'eau: méthode gravimétrique, MA. 104 – S.S. 1.1. Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, Canada, 10 p., 2008 (in French).
- [23] M. Petrovic, D. Barcel, Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chem.* 72(19) (2000) 4560-4567.
- [24] J. Chen, X. Huang, D. Lee, Bisphenol A removal by a membrane bioreactor, *Process Biochem.* 43 (2008) 451-456.
- [25] M. Clara, B. Strenn, E. Saracevic, N. Kreuzinger, Adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol to sewage sludge, *Chemosphere* 56 (2004) 843-851.
- [26] J.Q. Jiang, C. Cooper, S. Ouki, Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part I: preparation, characterization and phenol adsorption, *Chemosphere* 47 (2002) 711-716.

- [27] R. Shokoohi, M.H. Saghi, H.R. Ghafari, M. Hadi, Biosorption of iron from aqueous solution by dried biomass of activated sludge, Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng. 6(2) (2009) 107-114.
- [28] S. Gao, J. Cui, Z. Wei, Study on the fluoride adsorption of various apatite materials in aqueous solution, J. Fluorine Chem. 130 (2009) 1035-1041.
- [29] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361-1403.
- [30] B. Zhang, K. Yamamoto, S. Ohgaki, N. Kamiko, Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated sludge processes for small-scale wastewater treatment/reclamation, Water Sci. Technol. 35 (1997) 37-44.
- [31] A.K. Bhattacharya, C. Venkobachar, Removal of cadmium (II) by low cost adsorption, J. Environ. Eng. Div. ASCE 110 (1984) 110-122.
- [32] W. Korner, U. Bolz, W. Submuth, G. Hiller, W. Shuller, V. Hanf, H. Hagenmaier, *Input/output balance of estrogenic active compounds in major municipal sewage plant in germany*. Chemosphere 20 (2000), pp. 1131-1143.
- [33] P.W. Atkins & J. de Paula, (2010) *Physical Chemistry* (9^e édition). New York, W. H. Freeman and Co, 972 p. ISBN : 9781429218122.
- [34] A.M. Joglekar, May, A.T. Product excellence through design of experiments. Cereal Foods World 32(1987), 857-868.
- [35] W.-T. Tsai, C.-W. Lai, T.-Y. Su, Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents, Journal of Hazardous Materials B134 (2006) 169-175.
- [36] I. Bautista - toledo , M. A. Ferro-garcia, J. Rivera-utrilla, C. Moreno- castilla, F. J. Vegas Fernandez, Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry, Environ. Sci. Technol. 39 (2005), 6246-6250.
- [37] J.H. Lobos, T.K Leib, and T.M. Su, *Biodegradation of Bisphenol A others bisphenols by a Gram-Negative Aerobic Bacteria*, Appl. and Environ Microbiol. 58(6) (1992), 1823-1831.
- [38] J. Spivack, T.K. Leib, and J.H. Lobos, *Novel Pathway for Bacterial Metabolism of Bisphenol A*, J. Biol. Chem. 269(1) (1994), 7323-7329.

- [39] C. A. Staples, P. B. Dom, G. M. Klecka, S. T. O'Blook, and L. R. Harris, *A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A*, *Chemosphere*, 36 (10) (1998), 2149-2173.

Figure list

- Fig. 1. Evolution of BPA concentration in liquid phase of activated and inactivated sludge, after adding initial concentration of 5 mg BPA L⁻¹.
- Fig. 2. Equilibrium curves for the adsorption isotherms of BPA on inactivated sludge.
- Fig. 3. Comparison of the different kinetic models (pseudo-first-order and pseudo-second-order models) for BPA removal

Table list

- Table 1 Residual BPA and by-product concentrations in activated sludge taken from submerged membrane bioreactor (SMBR)
- Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm constants for the adsorption of BPA onto sludge
- Table 3 Kinetic rate constants with pseudo-first-order and pseudo-second-order models for BPA removal
- Table 4 Thermodynamic parameters of BPA adsorption onto the sludge at different temperatures

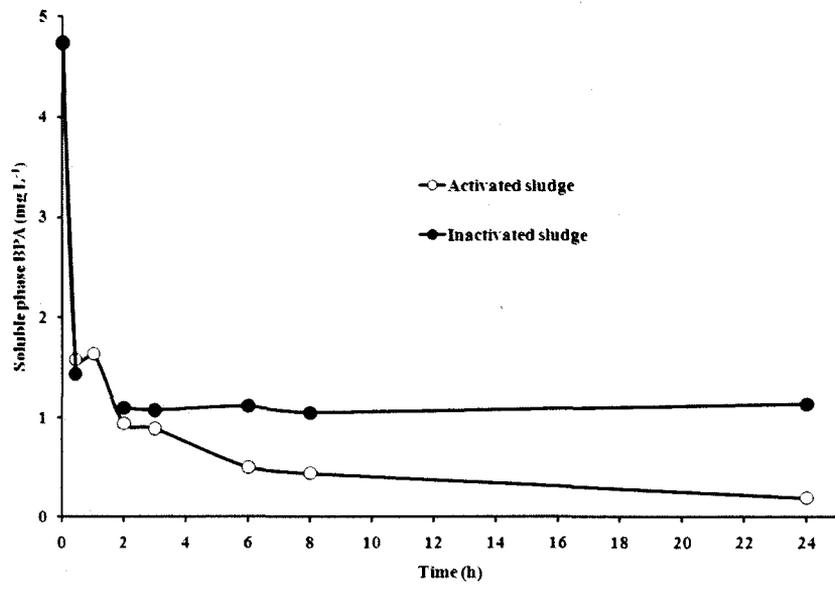


Fig. 1.

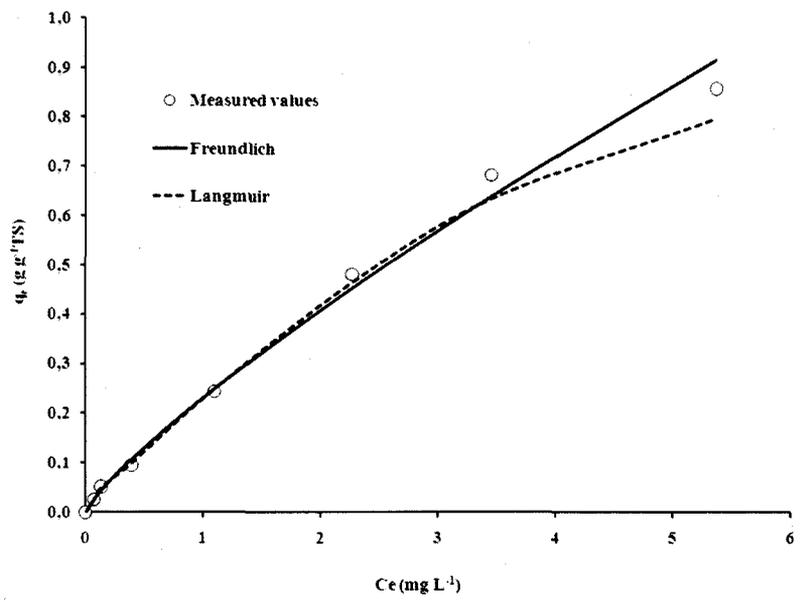


Fig.2.

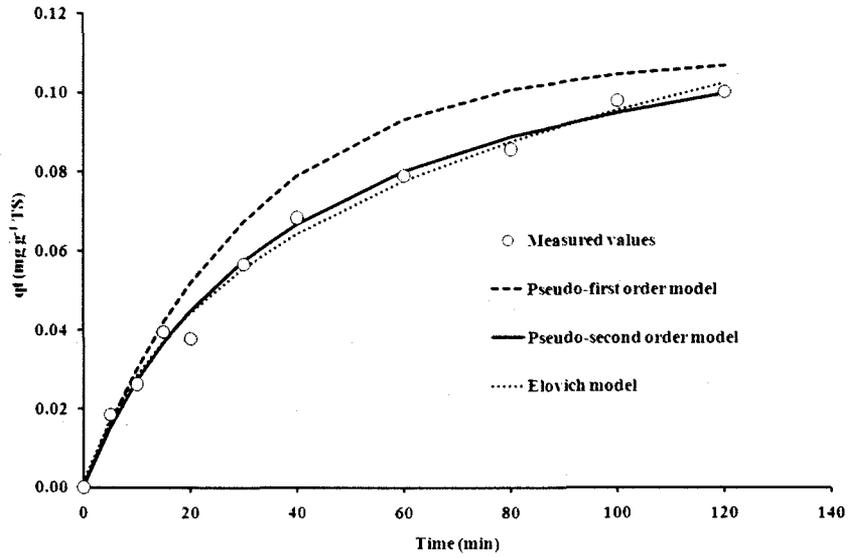


Fig. 3.

Table 2.

Isotherms	Equations	Parameters	Values	R ²	p-values
Langmuir	$q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + bC_e}$	q_m (mg g ⁻¹)	0.833	0.990	<0.0001
		b (L mg ⁻¹)	0.444		
		K_L (L g ⁻¹)	0.370		
		R_L	0.110		
Freundlich	$q_e = k_f C_e^{1/n}$	k_f (mg ^{1-1/n} g ⁻¹ . L ^{1/n})	0.231	0.995	<0.0001
		$\log k_f$	-0.637		
		n	1.22		
		$\frac{1}{n}$	0.819		

Table 3.

Order	Equations	Parameters	Values	R ²
Pseudo-first order (Lagergren, 1898)	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	q_e (mg g ⁻¹)	0.109	0.926
		k_1 (min ⁻¹)	0.032	
Pseudo-second order (Hoand McKay, 1999)	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	q_e (mg g ⁻¹)	0.132	0.983
		k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.194	
Elovich (Low, 1960)	$\frac{dq_t}{dt} = ae^{-\alpha q_t}$	α (g mg ⁻¹)	24.98	0.989
		a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0.0040	
		q_0 (mg g ⁻¹)	0.0013	

Table 4.

Temps (h)	Residual BPA concentration in activated Sludge (mg. L ⁻¹)	4-OH acetophenone concentration in activated sludge (mg. L ⁻¹)	4-OH-benzoic acid concentration in activated sludge (mg. L ⁻¹)
0.0	1.158 ± 0.303	0.0034 ± 0.002	0.0095 ± 0.006
0.5	1.339 ± 0.363	0.0016 ± 0.001	0.0042 ± 0.001
1.0	1.193 ± 0.211	0.0025 ± 0.002	0.0049 ± 0.003
2.0	0.298 ± 0.581	0.0016 ± 0.001	0.0026 ± 0.001
4.0	0.024 ± 0.011	<0.0002	0.0023 ± 0.001
6.0	<0.003	<0.0002	0.00058 ± 0.005
8.0	<0.003	<0.0002	0.00026 ± 0.000
12	<0.003	<0.0002	0.0026 ± 0.001
18	<0.003	<0.0002	0.0032 ± 0.001
24	<0.003	<0.0002	0.0046 ± 0.001
48	<0.003	<0.0002	0.0046 ± 0.001

