

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

**Devenir du Di-(2-éthylhexyl)-phtalate dans un bioréacteur membranaire et un procédé
d'électro-oxydation adaptés au traitement des lixiviats des lieux d'enfouissement sanitaire**

Par

Mehdi ZOLFAGHARI

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

Jury d'évaluation

Examinateur externe	Hubert Cabana Université de Sherbrooke
Examinateur externe	Saifur Rahaman Université de Concordia
Examinateur interne	Jean-François Blais INRS-ETE
Directeur de recherche	Patrick Drogui INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Satinder Kaur INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Gerardo Buelna CRIQ

DEDICACE

I DEDICATED THIS THESIS TO:

MY BELOVING MOMY,

ZARRIN

MY HERO DADY,

JAVAD

MY SUPPORTIVE, KIND SISTER,

SIMIN

MY GENIUS MENTOR,

BAHRAM

AND FINALLY MY PRIDFUL BROTHER,

REZA

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Électro-technologies Environnementales et Procédés Oxydatifs (LEEPO) de l'INRS-ETE. Je tiens à exprimer, en tout premier lieu, à Monsieur le Professeur Patrick Drogui, mon directeur, ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères pour son encadrement infaillible et stimulant, pour ses conseils mais également pour la confiance qu'il m'a donnée et le soutien moral qu'il m'a apporté.

Je souhaite également remercier mes deux co-directeurs de recherche, madame et monsieur les Professeurs Satinder Kaur Brar et Gerardo Buelna, pour m'avoir accompagné tout au long de ce projet, pour leurs disponibilités et leurs conseils avisés.

Je suis particulièrement reconnaissant et honoré de l'intérêt qu'ont porté à cette thèse en acceptant d'en être les rapporteurs, Messieurs Hubert Cabana de l'université de Sherbrooke, Saifur Rahaman de l'université de Concordia et Jean Francois Blais de l'INRS.

Je remercie du fond du cœur mes parents, Javad et Zarrin Zolfaghari, pour leur soutien infaillible et grâce à qui j'ai pu me rendre jusqu'ici. Merci également à mes deux frères et ma sœur Simin, Bahram et Reza, qui ont toujours été présents malgré la distance et qui ont su me supporter pendant toutes ces années d'études.

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 Linda Aubert pour leur aide et leur gentillesse.

Mes remerciements vont également à nos partenaires/collaborateurs, Messieurs Gerardo Buelna, Rino Dubé et Marc Daigle (CRIQ : Centre de Recherche Industrielle du Québec), Mélanie Desrosiers (CEAEQ : Centre d'expertise en Analyse Environnementale du Québec), Yan Gilbert (PTA : Premier Tech Aqua) dont je salue ici la coopération tout au long de ce travail.

Je remercie le Conseil de Recherche en Science Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG-Innov) pour avoir accepté de financer ces travaux.

Je remercie tous les membres du Laboratoire d'Électro-technologies Environnementales et Procédés Oxydatifs (LEEPO), mes collègues de bureau ainsi que mes amis pour l'atmosphère conviviale que j'ai connue tout au long de mon séjour.

Je voudrais aussi remercier tout mes amis et collègue de l'INRS qui m'ont apporté leur soutien et leur aide au cours de mon doctorat : Oumar Dia, Julien Mocellin, Khalid Oubennaceur, Ilies Tebbiche, Sofia Kajeiou, Assia Benkaraache, Nouha Klai, Assia Benkaraache, Tayssir Guedri, Isbath-Bona-Oure Sanni, Fatima-Ezzahra Bendourou, et Dany Roy.

Enfin, je voudrais remercier tout particulièrement mes amis proches qui ont toujours été là pour moi : *Ikbel Mouedhen, Oumar Dia, Julien Mocellin, Anne Carabin, Karama Jardak, Nouha Klai, Yassine Ouarda et Khalid Oubennaceur.*

AVANT-PROPOS

L'objectif de cette étude est d'étudier les voies d'élimination des contaminants émergents hydrophobes provenant des lixiviats des décharges par des procédés de bioréacteur à membrane et d'électro-oxydation. Cette thèse se compose de huit chapitres.

Le premier chapitre de la thèse comprend la revue de la littérature portant sur la problématique des polluants dans les eaux usées, les polluants organiques réfractaires et les différents procédés de traitement. Il traite également des objectifs, de l'approche méthodologique et présente un bilan général des résultats obtenus.

Le deuxième chapitre de la thèse porte sur la concentration du Bis (2-ethylhexyl) phthalate dans différents milieux et son élimination en utilisant différents procédés de traitement. Ce travail a fait l'objet d'un article publié dans *Journal of Environmental Pollution*, 194 281-293: Mehdi Zolfaghari, Patrick Drogui, Brahma Seyhi, Satinder Kaur Brar, Gerardo Buelna et Rino Dubé, (2014) **Occurrence, fate and effects of di (2-ethylhexyl) phthalate in wastewater treatment plants: a review.**

Le troisième chapitre a pour objet l'étude sur la performance du bioréacteur à membrane pour la dégradation des macro-polluants et du Bis(2-ethylhexyl) phthalate dans les eaux usées municipales synthétiques en mettant l'accent sur l'enrassement de la membrane et le taux de biodégradation. Les résultats de cette étude ont été publiés dans *Journal of Environmental Sciences* 37 : 37-50: Mehdi Zolfaghari, Patrick Drogui, Brahma Seyhi, Satinder Kaur Brar, Gerardo Buelna, Rino Dubé et Nouha Klai, (2015) **Investigation on removal pathways of Di 2-ethyl hexyl phthalate from synthetic municipal wastewater using a submerged membrane bioreactor.**

Le quatrième chapitre de la thèse porte sur l'effet de la biodisponibilité et le devenir des composés organiques hydrophobes et des métaux lors du traitement des lixiviats des sites d'enfouissement sanitaire par un bioréacteur à membranes. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'un article publié dans le journal *Chemosphere* 161 : 390-399: Mehdi Zolfaghari, Patrick Drogui, Satinder Kaur Brar, Gerardo Buelna et Rino Dubé, (2016) **Effect of bioavailability on the Fate of hydrophobic organic compounds and metal in treatment of landfill Leachate by membrane bioreactor.**

Le cinquième chapitre traite de la complexation de différents contaminants émergents sur les boues et les acides humiques afin de comprendre le mécanisme d'interaction ternaire. Cette étude a fait l'objet d'un article publié dans *Journal of Environmental Technology* 194, 281-293: Mehdi Zolfaghari, Patrick Drogui, Satinder Kaur Brar, Gerardo Buelna et Rino Dubé, (2016) **Insight into the adsorption mechanisms of trace organic carbon on biological treatment process.**

Le sixième chapitre traite de l'application du bioréacteur à membrane pour le traitement des lixiviats des sites d'enfouissement sanitaire réels. Cette étude a fait l'objet d'un article publié dans le *Journal of Environmental Chemistry Letters* in press, Mehdi Zolfaghari, Patrick Drogui, Satinder Kaur Brar, Gerardo Buelna et Rino Dubé, (2017) **Unwanted metals and hydrophobic contaminants in bioreactor effluents are associated with the presence of humic substances.**

Le septième chapitre porte sur l'élimination des traces de carbone organique et des contaminants résiduels en utilisant un traitement combiné de bioréacteur à membrane et électro-oxydation. Cette étude a été publiée dans le *Journal of Environmental Management* 184 (2), 318–326: Mehdi Zolfaghari, Patrick Drogui, Satinder Kaur Brar, Gerardo Buelna et Rino Dubé, (2016)

Landfill leachate treatment by sequential membrane bioreactor and electro-oxidation processes.

Le huitième et dernier chapitre de la thèse a permis de quantifier les contaminants présents dans le lixiviat d'un site d'enfouissement sanitaire. Une caractérisation des contaminants a été faite en fonction du type et de la taille des composés organiques. Par la suite, le devenir du Bis (2-ethylhexyl) phthalate et du métal a été étudié dans différents procédés. Cette étude a été soumise dans le *Waste Management Journal*: Mehdi Zolfaghari, Oumar Dia, Nouha Klai, Patrick Drogui, Satinder Kaur Brar, Gerardo Buelna et Rino Dubé, (2017) **Selection of landfill leachate treatment processes based on organic carbon characterization.**

RÉSUMÉS DES ARTICLES

L'amélioration des méthodes analytiques a permis de mettre en évidence la présence de nombreux produits chimiques dans l'eau, l'air, le sol et les sédiments. Les traces de concentration de ces produits peuvent avoir des effets perturbateurs endocriniens, cancérogènes et mutagènes sur la vie humaine et aquatique. Les eaux résiduaires (municipales, industrielles et agricoles) sont considérées comme les sources principales de perturbateurs endocriniens, mutagène et cancérogène, aussi appelés contaminants émergents. Dans l'optique de protéger l'environnement de l'arrivée de ces contaminants nocifs, les procédés de traitement des eaux résiduaires doivent s'adapter par l'intégration dans les filières de décontamination des eaux usées de procédés avancés tels que les bioréacteurs à membrane (BRM) et les procédés d'oxydation électrochimique. Les résultats d'une étude de marché réalisée dans le cadre du programme INNOV du CRSNG, montrent que le Di-(2-éthylhexyl)-phtalate (DEHP) se retrouve dans plusieurs types d'effluents issus de différents secteurs d'activités (ex. décharges industrielles et sites d'enfouissement, station d'épuration des eaux, etc.). Le DEHP est également utilisé comme indicateur de polluants émergents hautement hydrophobes. Ce composé (DEHP) fait partie des 45 substances prioritaires de la Directive-Cadre Européenne sur l'eau (DCE) et des 393 substances classées "Haute priorité" par la Loi Canadienne sur la Protection de l'Environnement (LCPE). Par ailleurs, le devenir du fluoranthène (FLU) et de la carbamazépine (CBZ) a été étudié suite à l'application des procédés membranaire et électrochimique. Ces deux composés (FLU et CBZ) ont une charge et un niveau d'hydrophobicité différents.

Dans un premier temps, des eaux usées synthétiques (de type municipal) ont été traitées par BRM avec une concentration de $400 \text{ mg DCO.L}^{-1}$, de $30 \text{ mg NH}_3.\text{L}^{-1}$ et de $150 \mu\text{g DEHP.L}^{-1}$ afin

d'évaluer ses performances pour l'élimination du DEHP. L'efficacité épuratoire du système (élimination du DEHP et de la DCO) est en grande partie attribuée à une concentration élevée de la biomasse et à la présence de substances polymériques extracellulaires (SPE). Plus de 95% de la DCO, du DEHP et de l'ammoniac ont été éliminés de l'effluent. Selon l'étude du bilan massique, environ 75% du DEHP a été biodégradé dans les boues avec un taux de $34 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}.\text{jour}^{-1}$.

En changeant la composition des eaux usées synthétiques pour simuler les lixiviats issus de lieux d'enfouissement sanitaire (LES), les performances générales du BRM ont à peine changé, même avec un rapport carbone/phosphore (rapport C/P de 220). Les ions métalliques sont également adsorbés par les SPE ou piégés dans les biosolides avec comme conséquence une diminution du colmatage de la membrane d'ultrafiltration. Les taux d'élimination élevés de l'azote ammoniacal peuvent être dus au processus physique de volatilisation plutôt qu'à la nitrification biologique. La présence de sels d'aluminium dans la composition du lixiviat peut entraîner la précipitation des ions phosphates. Dans les conditions opératoires optimales (TRH=9 h, TRS=70 j, SV= 14,9 g.L^{-1} , SV/ST= 0,63, T= 19,5 °C, pH= 7,8, OD = 2,9 mg.L^{-1} , DCO = 2190 mg.L^{-1} , DEHP = 450 $\mu\text{g.L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+ = 245 \text{ mg.L}^{-1}$, and $\text{PO}_4^{3-} = 11,9 \text{ mg.L}^{-1}$), les taux d'élimination de la DCO, du DEHP, du NH_4^+ et du PO_4^{3-} sont respectivement de 97,1, 96,7, 99,5, et 99,9%. L'accumulation de métaux précipités et adsorbés à l'intérieur de la boue a diminué considérablement le rapport SV/ST et TRS. L'introduction de 100 mg.L^{-1} d'acide humique a un effet négatif sur le taux de biodégradation du DEHP à l'intérieur de la boue, diminuant de 65 à seulement $8 \text{ } \mu\text{g.gvs}^{-1}.\text{jour}^{-1}$. Cependant, la concentration de DEHP a été doublée dans la boue en présence d'acide humique et une augmentation de 7% de l'efficacité d'élimination du DEHP a été observée.

Une étude relative à l'adsorption a été nécessaire pour mieux comprendre le comportement du DEHP, du FLU et de la CBZ dans le processus de dégradation biologique. L'interaction électrostatique entre le FLU chargé positivement et les groupes négatifs présents dans la boue (liqueur mixte) et l'acide humique a permis d'enregistrer une forte capacité de complexation du FLU et de l'acide humique. Pour le DEHP, l'interaction hydrophobe était le principal mécanisme d'adsorption. Enfin, la liaison hydrogène entre le groupe peptidique présent dans la carbamazépine et l'adsorbant a entraîné une adsorption rapide. Cependant, le nombre de liaisons était si faible que son interaction avec la matière organique était négligeable, ce qui a pour résultat une faible efficacité d'élimination des contaminants émergents hydrophiles dans les processus biologiques. La capacité d'adsorption de la boue pour les contaminants émergents hydrophobes a révélé un mécanisme différent d'adsorption. Compte tenu que l'acide humique adsorbe le DEHP et le FLU, l'adsorption de l'acide humique sur la boue est la seule voie d'élimination. Comme la capacité d'adsorption de la boue pour l'acide humique était de 70 mg.g^{-1} , en faible concentration, l'efficacité d'élimination du composé hydrophobe a été améliorée. Cependant, puisque les boues sont saturées en acide humique, la désorption des polluants est restée le seul mécanisme d'élimination (entre 5 et 20%).

Les performances épuratoires de la technologie BRM ont également été évaluées sur des échantillons réels d'eaux résiduaires issues de sites d'enfouissement sanitaire pouvant à la fois être contaminées par le Di-(2-éthylhexyl)-phtalate et le fluoranthène. Cependant, les concentrations initiales de ces composés (DEHP et FLU) enregistrées dans les échantillons réels étaient relativement faibles (58 et $0,1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivement). La concentration initiale de FLU a été ajustée à $100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ avant l'évaluation des performances épuratoires de la technologie BRM.

sur les échantillons réels. L'efficacité d'élimination de la FLU a augmenté de plus de 90%, mais l'efficacité de l'élimination du DEHP reste inférieure à 60%, pour les conditions opératoires suivantes : (TRH=18 h à 44 h; TRS=27 j à 167 j). Bien que l'activité combinée des bactéries autotrophes et hétérotrophes a abouti à une élimination complète de l'azote ammoniacal et de la DBO₅, avec un taux de charge organique de 1,7 mg DCO.L⁻¹.jour⁻¹, seulement 50% de la DCO a été éliminés de l'affluent, en raison de la forte concentration de substances humiques. L'adsorption par les boues abbat environ 57% d'acide humique de l'effluent. Cependant, la concentration d'acide fulvique est restée presque inchangée. Comme les acides fulvique et humique forment un complexe avec les métaux lourds et le DEHP, l'enlèvement de ces acides de l'effluent est nécessaire.

Le procédé d'électro-oxydation a subséquemment été utilisé pour le traitement des LES initialement traités par BRM. Le procédé d'électro-oxydation comprenant des électrodes anodiques de bore dopé en diamant (BDD) a été choisi comme la meilleure option d'oxydation des substances réfractaires des LES par des radicaux hydroxyles et des médiateurs tels que l'acide hypochloreux et l'acide peroxydisulfurique. L'optimisation du processus électrolytique a été réalisée par la méthodologie du plan d'expérience. Cette étude a permis à partir des modèles mathématiques de déterminer les conditions opératoires optimales (densité de courant de 23 mA.cm⁻², temps de traitement de 120 min). Des taux de 84, 72 et 99% ont été respectivement enregistrés pour la DCO, le carbone organique total (COT) et le DEHP.

La sélection de la combinaison des procédés pour les eaux usées complexes nécessite la caractérisation du type et de la taille du carbone organique. Les résultats ont montré que le carbone organique ayant une masse moléculaire comprise entre 10 et 500 KDa comprenait la

portion principale de COT dans l'effluent de procédés biologiques. Bien que les substances humiques puissent être éliminées par électro-oxydation, la combinaison des procédés (BRM + électrooxydation) n'a pas été efficace pour éliminer le carbone organique ayant une taille inférieure à 500 Da. La combinaison du traitement biologique et de la nanofiltration pourrait être la meilleure combinaison pour éliminer efficacement le COT. Comme 50% du DEHP et 20% en moyenne des métaux lourds ont été adsorbés sur les substances humiques, il a considérablement augmenté la mobilité des polluants dans le lixiviat des décharges de site d'enfouissement sanitaire.

RESUME OF ARTICLES

Improvement of analytical methods showed the presence of countless chemicals in water, air, soil and sediment. Even trace concentration of these chemicals can have endocrine disrupting, carcinogenic and mutagenic effects on the human and aquatic life. Wastewater and agricultural run-off considered as the main source of these contaminants, mostly called emerging pollutants. In order to eliminate them from the source, wastewater treatment processes should be modified by introduction of advanced processes such as, membrane bioreactor (MBR) and electro-chemical oxidation process (EOP). The main focus of this study was on Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), because it is one of the most detectable chemical on municipal wastewater and landfill leachate. As it leached out of plastic material, landfill leachate was the main source of DEHP with concentration up to $460 \mu\text{g.L}^{-1}$. The results of a market study carried out under the NSERC INNOV program show that DEHP is found in different industrial landfills sites, wastewater and water treatment plants. It is also one of the 45 priority substances of the European Water Framework Directive (WFD) and the 393 substances classified as "High Priority" by the Canadian Environmental Protection Act (CEPA). Therefore, it widely used as the indicator of highly hydrophobic emerging contaminates. Beside DEHP, the fate of fluoranthene and carbamazepine in the treatment processes were also investigated, as they have different charge and level of hydrophobicity. Initially, a synthetic municipal wastewater with chemical oxygen demand (COD), ammonia, and DEHP concentration of 400 mg.L^{-1} , 30 mg.L^{-1} and $150 \mu\text{g.L}^{-1}$ was treated by MBR, in order to assess its biodegradation rate of DEHP in the optimum condition. Due to high biomass concentration in the aeration basin, more than 95% of COD, DEHP, and ammonia were removed from the effluent. According to the mass balance

study, around 75% of DEHP was biodegraded inside the sludge with rate of $34 \text{ } \mu\text{g.gVS}^{-1}.\text{day}^{-1}$.

The remaining DEHP and COD concentration in the effluent were largely attributed presence of soluble microbial product (SMP).

By changing the composition of synthetic wastewater to replicate landfill leachate, the general performance MBR barely changed, even in very low phosphorous and high ammonia concentration (C/P ratio of 220). High removal rate of ammonia nitrogen was due to the physical process of volatilization and biological nitrification. The presence of aluminum salts in the leachate composition caused precipitation of the phosphate ions. Under the optimal operating conditions (hydraulic retention time (HRT) = 9 h, solid retention time (SRT) = 70 d, volatile solid (VS) = 14.9 g.L^{-1} , volatile solid/ total solid (VS/TS) = 0.63, T = $19.5 \text{ } ^\circ\text{C}$, pH = 7.8, COD = 2190 mg.L^{-1} , DEHP = $450 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, NH_4^+ = 245 mg.L^{-1} , and PO_4^{3-} = 11.9 mg.L^{-1}), the removal rates of COD, DEHP, NH_4^+ and PO_4^{3-} were 97.1, 96.7, 99.5, and 99.9%, respectively. Accumulation of precipitated and adsorbed metals inside the sludge, however, dramatically decreased VS/TS ratio and SRT. Introduction of 100 mg.L^{-1} of humic acid negatively effect on the biodegradation rate of DEHP, decreasing it from 65 to only $8 \text{ } \mu\text{g.g VS}^{-1}.\text{day}^{-1}$. Strangely, DEHP concentration was doubled in the sludge in the presence of humic acid and 7% increase in DEHP removal efficiency was observed.

Investigation on the adsorption study was required to have better understanding of the behavior of DEHP, fluoranthene and carbamazepine in the biological processes. Electrostatic interaction between positively charged fluoranthene and negatively groups presented in the sludge and humic acid caused high adsorption capacity of the sludge and humic acid. For DEHP, hydrophobic interaction was the dominate mechanism of adsorption. Finally, hydrogen bond

between peptide group presented in carbamazepine and the adsorbent resulted in rapid adsorption; yet, the number of bound was so low that its interaction with organic matter was negligible, resulting in low removal efficiency of hydrophilic emerging contaminants in biological processes. The adsorption capacity of the sludge for hydrophobic emerging contaminants revealed different mechanism of adsorption. As humic acid adsorbed DEHP and fluoranthene, complexation of humic acid on the sludge was the only removal pathways. As the adsorption capacity of sludge for humic acid was 70 mg.g^{-1} , in low concentration the removal efficiency of hydrophobic compound was enhanced. Yet, by saturation of the sludge in higher humic acid concentration, desorption of pollutants from humic acid into the sludge (between 5 to 20%) remained the only removal mechanism.

By introducing the real landfill leachate some challenges in the performance of MBR were appeared. The initial concentrations of DEHP and FLU were around 58 and $0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectively. Therefore, the initial concentration of FLU was adjusted to $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ in real landfill leachate by spiking. The effluent efficiency of FLU was increased by more than 90%, but the efficiency of DEHP removal remained below 50% for the following operating conditions: (HRT = 18 to 44 h, SRT = 27 to 167 d, organic load rate (OLR) = $1.7 \text{ mg COD.L}^{-1}.\text{day}^{-1}$). Adsorption by the sludge remove around 57% of humic acid from effluent; yet, high concentration of fulvic acid was remained almost unchanged. As this recalcitrant organic carbon adsorbed the majority of heavy metals and DEHP, their removal from the effluent of MBR was required.

Electro-oxidation equipped with Nb/BDD as the anode was selected as the best option of humic substances oxidation by hydroxyl radicals and mediators such as, hypochlorous and peroxydisulfuric acid. Optimization of the process was performed by central composite design through 26 sets of experiments. As the landfill leachate characterization was changing throughout seasons, a seasonal change was considered as one of the optimizing factor. In optimized condition (current density of 23 mA.cm^{-2} , treatment time of 120 min for the summer effluent), the removal efficiency of 84, 72 and 99% was observed for COD, total organic carbon (TOC) and DEHP, respectively. Production of organochlorine compound increased the toxicity of electro-oxidation to up to 7.7 Uta. Utilization of electro-oxidation before MBR could not only solve this problem, but also increased the bioavailability of organic carbon and DEHP by oxidizing complex humic substance into smaller compound (93% of color removal).

Selection of the combination of processes for complex wastewater requires type and size characterization of organic carbon. The results showed that organic carbon with the molecular weight between 10 to 500 KDa comprised the main portion of TOC in the effluent of biological processes. Although humic substance could be removed through electro-oxidation and electro-coagulation, those processes showed significant deficiency for removal of organic carbon with size below 500 Da. Combination of biological treatment and nanofiltration could be the best combination for maximum removal of TOC. As 50% of DEHP and average of 20% of heavy metals was adsorbed on the humic substances, it dramatically increased the mobility of pollutants in landfill leachate.

RÉSUMÉ

Cette étude porte le comportement du Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) dans des eaux de traitement de décharge grâce à l'utilisation d'un réacteur à membrane et de procédés d'électro-oxydation. Le DEHP est le plastifiant le plus utilisé au Canada, par conséquent il est présent en hautes concentrations dans les eaux usées municipales et de décharges avec des concentrations pouvant atteindre $460 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Le DEHP est un composé hydrophobe qui s'attache fortement à la matière organique dissoute. Les caractéristiques du lixiviat de décharge indiquent que près de 50% du DEHP a été adsorbé par des substances humiques dans les solutions. Les réacteurs à membranes (BRM) ont une forte efficacité d'abattement des particules organiques biodégradables qui ont une taille inférieure à 500 Da. De plus, la forte concentration de bactéries nitrifiantes et ce malgré la forte concentration en ammoniac (600 mg.L^{-1}), conduisent à une nitrification complète de l'ammoniac en solution. Dans le MBR, 67% des molécules d'acide humique avec une taille plus grande que 1 kDa ont été éliminées par adsorption (70 mg.g^{-1}). D'un autre côté, l'acide fulvique a une capacité d'adsorption plus faible avec un abattement de 30%. Globalement, le carbone organique dissous avec une taille de particule entre 1 et 100 kDa n'est pas affecté dans le MBR. Cette fraction contient environ 49% du DEHP, son élimination atteint 61% dans les conditions optimales (perte de charge organique de $1.13 \text{ g.L}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ et une rétention des boues de 70 jours). Une anode Nb/BDD et une cathode Ti ont été sélectionnées pour la réalisation du procédé d'électro-oxydation. Les conditions d'opération ont été optimisées en utilisant un plan central composite (densité de courant de 23 mA.cm^2 et un temps de traitement de 120 min). Le traitement des eaux de décharges diluées pendant l'été a permis un

abattement par électro-oxydation de 84.2% de la demande chimique en oxygène, 70.1% du carbone organique total et 99.9% des DEHP.

ABSTRACT

This study focused on the fate of Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in landfill leachate treatment using membrane bioreactor and electro-oxidation processes. DEHP is the most used plasticizer in Canada; therefore, it highly detected in municipal wastewater and landfill leachate with the concentration up to $460 \mu\text{g.L}^{-1}$. As a hydrophobic compound with log Kow of 7.5, it highly attached by the sludge and dissolved organic matter with adsorption capacity of 0.64 and 4.28 mg.g^{-1} , respectively. The characteristic of landfill leachate showed more than 50% of DEHP was adsorbed by humic substances. Membrane Bioreactor (MBR) showed very high removal efficiency for biodegradable organic carbon with the size less than 500 Da. Besides, high concentration of nitrifier bacteria led to complete nitrification, despite of high ammonia concentration (600 mg.L^{-1}). In MBR, 67% of humic acid with the size larger than 1 kDa, were removed by adsorption (70 mg.g^{-1}). Fulvic acid, on the other hand, had lower adsorption capacity, resulted in 30% of removal efficiency. Generally, the fraction of carbon with the size between 1-100 kDa remained unchanged in MBR. As that fraction contain 49% of DEHP, average DEHP removal efficiency in optimum operating condition (organic load rate of $1.13 \text{ g.L}^{-1}.\text{day}^{-1}$ and sludge retention time of 70 days) was around 61%. Nb/BDD and Ti/Pt was selected as the anode and cathode in electro-oxidation process. The operating condition was optimized using the central composite design (current density of 23 mA.cm^{-2} , and treatment time of 120 min). Treatment of the diluted landfill leachate during summer season by electro-oxidation resulted in 84.2, 70.1 and 99.9% of chemical oxygen demand, total organic carbon and DEHP removal efficiencies, respectively.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1	1
1 SYNTHÈSE	3
<i>1.1 Introduction.....</i>	<i>3</i>
<i>1.2 Revue de la littérature</i>	<i>4</i>
1.2.1 Contaminants des eaux usées.....	4
1.2.2 Technologies de traitement des eaux usées.....	12
1.2.3 Traitement des contaminants	16
1.2.4 Procédés de traitement des eaux usées ciblés	22
<i>1.3 Problématique</i>	<i>35</i>
1.3.1 Performances épuratoires des stations de traitement des eaux usées	35
1.3.2 Modélisation de l'adsorption et de la biodégradation	36
1.3.3 Nature du carbone organique dans les effluents des stations de traitement	37
<i>1.4 Hypothèses de travail</i>	<i>38</i>
1.4.1 Hypothèse 1 : Effet des conditions opératoires sur la performance du procédé de traitement	38
1.4.2 Hypothèse 2 : Nature de la matière organique sur le destin des contaminants émergents	39
1.4.3 Hypothèse 3 : Différentes performances entre le BRM et l'EO	40
<i>1.5 Objectifs de recherche.....</i>	<i>42</i>
1.5.1 Objectif 1 : Étudier le comportement des polluants émergents avec une biodisponibilité maximale ..	42
1.5.2 Objectif 2 : Effet des acides humiques sur le devenir des métaux et des contaminants émergents	42
1.5.3 Objectif 3 : Modélisation de l'adsorption et la biodisponibilité des contaminants émergents	43
1.5.4 Objectifs 4 : Performances épuratoires du BRM pour l'élimination des polluants de base (DCO, COT, NH ₄ , métaux, etc.) et de contaminants organiques émergents	43
1.5.5 Objectif 5 : Combinaison du BRM et de l'EO pour le traitement des lixiviats.....	43
1.5.6 Objectif 6 : Caractérisation du carbone organique dissout	44

<i>1.6</i>	<i>Originalité de la recherche</i>	44
<i>1.7</i>	<i>Démarche méthodologique.....</i>	45
1.7.1	Préparation de solutions synthétique	45
1.7.2	Pilote et équipements	46
1.7.3	Échantillonnage et analyses	48
1.7.4	Étude du taux de biodégradation (chapitre 3)	50
1.7.5	Effet de la biodisponibilité (chapitre 4)	50
1.7.6	Étude de l'adsorption (chapitre 5).....	51
1.7.7	Performance du BRM pour le lixiviat réel issu de site d'enfouissement (chapitre 6)	53
1.7.8	Performance de l'électro-oxydation (chapitre 7).....	53
1.7.9	Prédiction de la performance épuratoire des procédés basée sur la caractérisation des lixiviats de décharges de site d'enfouissement (chapitre 8).....	54
<i>1.8</i>	<i>Principaux résultats et discussion générale</i>	55
1.8.1	Enlèvement du DEHP (chapitre 3)	55
1.8.2	Effet de la biodisponibilité sur le devenir des composés organiques hydrophobes et des métaux (chapitre 4)	57
1.8.3	Étude d'adsorption (chapitre 5)	58
1.8.4	Performance de bioréacteur à membrane pour un lixiviat mature (chapitre 6)	59
1.8.5	Traitement combiné par bioréacteur à membrane (BRM) et électro-oxydation (chapitre 7)	61
1.8.6	Étude comparative des procédés pour le traitement des LES (chapitre 8).....	62
<i>1.9</i>	<i>Conclusions.....</i>	64
<i>1.10</i>	<i>Recommandations et travaux futurs</i>	66
<i>1.11</i>	<i>Bibliographie.....</i>	67
CHAPITRE 2		75
2 Occurrence, fate and effects of di (2-ethylhexyl) phthalate in wastewater treatment plants: a review.....		77

<i>2.1 Abstract</i>	77
<i>2.2 Keywords</i>	77
<i>2.3 Introduction</i>	78
<i>2.4 Worldwide usage of DEHP</i>	80
<i>2.5 Worldwide usage of DEHP</i>	82
2.5.1 DHEP in surface water, wastewater and landfill leachate	85
2.5.2 Soils, sediments and sewage sludge.....	88
2.5.3 Impacts of DEHP and regulations.....	89
<i>2.6 Treatment of DEHP in wastewater treatment plants</i>	96
2.6.1 Conventional wastewater treatment processes and DEHP removal.....	98
2.6.2 Advanced wastewater treatment processes and DEHP removal	106
2.6.3 Sludge treatment processes	112
<i>2.7 Quantitative and qualitative comparison of wastewater treatment processes used to remove DEHP</i>	114
<i>2.8 Trends and perspectives for treatment of wastewater contaminated by DEHP</i>	115
<i>2.9 Acknowledgment</i>	116
<i>2.10 Nomenclature</i>	117
<i>2.11 References</i>	118
CHAPITRE 3	129
3 Investigation on removal pathways of Di 2-ethyl hexyl phthalate from synthetic municipal wastewater using a submerged membrane bioreactor.....	131
<i>3.1 Abstract</i>	131
<i>3.2 Keywords</i>	132
<i>3.3 Introduction</i>	132

<i>3.4 Materials and methods</i>	135
3.4.1 Experimental unit.....	135
3.4.2 Chemicals	136
3.4.3 Synthetic wastewater	136
3.4.4 Experimental procedure.....	136
3.4.5 Sampling	138
3.4.6 Analytical methods	138
3.4.7 Toxicity test	140
<i>3.5 Results and discussion</i>	141
3.5.1 Reactor start-up.....	141
3.5.2 MBR performance	142
3.5.3 Fouling.....	159
3.5.4 Inlet and outlet toxicity	160
<i>3.6 Conclusion</i>	161
<i>3.7 Acknowledgements</i>	162
<i>3.8 Nomenclature</i>	163
<i>3.9 References</i>	164
CHAPITRE 4.....	167
4 Effect of bioavailability on the fate of hydrophobic organic compounds and metal in treatment of landfill leachate by membrane bioreactor	169
<i>4.1 Abstract</i>	169
<i>4.2 Keywords</i>	169
<i>4.3 Introduction</i>	170
<i>4.4 Materials and methods</i>	172

4.4.1	Experimental unit.....	172
4.4.2	Chemicals	173
4.4.3	Synthetic Landfill Leachate	173
4.4.4	Experimental procedure	174
4.4.5	Sampling and analysis	174
4.5	<i>Results and discussion</i>	176
4.5.1	Sludge preparation	176
4.5.2	MBR performance	180
4.5.3	Bioavailability effect on DEHP fate	188
4.6	<i>Conclusion</i>	197
4.7	<i>Acknowledgements</i>	198
4.8	<i>Nomenclature</i>	199
4.9	<i>References</i>	200
CHAPITRE 5	203
5	Insight into the adsorption mechanisms of trace organic carbon on biological treatment process	205
5.1	<i>Abstract</i>	205
5.2	<i>Keywords</i>	205
5.3	<i>Introduction</i>	206
5.4	<i>Materials and methods</i>	209
5.4.1	Chemicals	209
5.4.2	Sampling and preparation of sludge.....	209
5.4.3	Adsorption experiments	211
5.4.4	Analysis of TrOCs and humic acid.....	212
5.5	<i>Results and discussion</i>	214

5.5.1	Adsorption equilibrium time	214
5.5.2	Kinetic Study	215
5.5.3	Effect of pH on the sludge adsorption capacity	219
5.5.4	Adsorption isotherm modeling	220
5.5.5	Solid/liquid partitioning	223
5.5.6	Thermodynamic Approach	225
5.5.7	Effect of humic acid on adsorption	227
5.6	<i>Conclusion</i>	230
5.7	<i>Acknowledgements</i>	230
5.8	<i>Nomenclature</i>	231
5.9	<i>References</i>	232
CHAPITRE 6	235
6	Unwanted metals and hydrophobic contaminants in bioreactor effluents are associated with the presence of humic substances	237
6.1	<i>Abstract</i>	237
6.2	<i>Keywords</i>	237
6.3	<i>Introduction</i>	238
6.4	<i>Materials and methods</i>	239
6.4.1	Sampling	239
6.4.2	Membrane Bioreactor Pilot.....	239
6.4.3	Analytical methods	240
6.5	<i>Results and discussion</i>	241
6.5.1	Start-up and optimization.....	241
6.5.2	Fate of carbon	242

6.5.3	Fate of nitrogen and phosphorous	245
6.5.4	Fate of Metals	245
6.6	<i>Conclusion</i>	247
6.7	<i>Acknowledgements</i>	247
6.8	<i>References</i>	248
CHAPITRE 7	251
7 Landfill Leachate Treatment by Sequential Membrane Bioreactor and Electro-oxidation processes	253
7.1	<i>Abstract</i>	253
7.2	<i>Keywords</i>	253
7.3	<i>Introduction</i>	254
7.4	<i>Materials and methods</i>	256
7.4.1	Landfill leachate Sampling	256
7.4.2	Experimental pilots	256
7.4.3	MBR startup.....	257
7.4.4	EOP experimental design.....	258
7.4.5	Sampling and analysis	259
7.5	<i>Results and discussion</i>	260
7.5.1	MBR Optimization for treatment of raw landfill leachate	260
7.5.2	EOP Optimization for treatment of MBR effluent.....	263
7.5.3	EOP as a post-treatment.....	267
7.5.4	EOP as a pretreatment of MBR	269
7.6	<i>Discussion</i>	273
7.7	<i>Conclusion</i>	276
7.8	<i>Acknowledgements</i>	277

7.9 <i>Nomenclature</i>	278
7.10 <i>References</i>	279
CHAPITRE 8	281
8 Selection of Landfill Leachate Treatment Processes Based on Organic Carbon Characterization	283
8.1 <i>Abstract</i>	283
8.2 <i>Keywords</i>	284
8.3 <i>Introduction</i>	284
8.4 <i>Materials and methods</i>	286
8.4.1 Landfill Leachate	286
8.4.2 Experimental units	287
8.4.3 Sampling and analysis	288
8.4.4 Characteristics of Landfill Leachate	289
8.5 <i>Results and discussion</i>	292
8.5.1 Overall Performance of Processes	292
8.5.2 Fate of Dissolved Organic Carbon	293
8.5.3 Fate of DEHP	297
8.5.4 Fate of Metals	300
8.5.5 Processes Selection	302
8.6 <i>Conclusion</i>	303
8.7 <i>Acknowledgements</i>	303
8.8 <i>Nomenclature</i>	304
8.9 <i>References</i>	305
ANNEXES	307

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 Caractéristiques des eaux usées municipales et des lixiviats de décharge.....	6
Tableau 1-2 Solubilité et toxicité des différentes familles de contaminants émergents	9
Tableau 1-3 Caractéristiques physiques et chimiques du DEHP, du FLU et de la CBZ	11
Tableau 1-4 Sélection du procédé de traitement basé sur la caractérisation des eaux usées	14
Tableau 1-5 Différents procédés utilisés pour éliminer une contamination dans les lixiviats de décharge et les eaux usées municipales	15
Tableau 1-6 Concentrations de DEHP, FLU et CBZ dans différents médias	21
Tableau 1-7 Règlements dans les différents pays pour les lixiviats de décharge des effluents....	22
Tableau 1-8 Paramètres de fonctionnement des procédés biologiques pour le traitement des eaux usées municipales	23
Tableau 1-9 Comparaison des processus biologiques dans le traitement des eaux usées.....	24
Tableau 1-10 Conditions de fonctionnement de différentes membranes de filtration	27
Tableau 1-11 Enlèvement des DHEP dans des solutions aqueuses à l'aide de différents procédés de BRM	30
Tableau 1-12 Concentration de chaque composé dans les eaux usées et la décharge municipale et le lixiviat synthétique	45
Tableau 1-13 Caractéristiques du module membranaire ZW-1 (ZENON Environmental Inc)	

Tableau 1-14 Liste des équations d'adsorption utilisées pour modéliser les interactions entre le DEHP, la boue et l'acide humique	52
Tableau 2-1 Worldwide production and/or usage of phtalates and DEHP	81
Tableau 2-2 Worldwide DEHP level in the environment	83
Tableau 2-3 The summary of toxic effects of DEHP on living organisms	90
Tableau 2-4 Environmental regulations for DEHP	96
Tableau 2-5 Biodegradation of DEHP by isolated microorganisms	106
Tableau 2-6 DEHP degradation in sewage sludge	113
Tableau 3-1 Basic performance of membrane bioreactor during acclimation period.....	142
Tableau 3-2 Di 2-ethyl hexyl phthalate (DEHP) and COD removal efficiency and outlet total solid (TS) and volatile solid (VS) in different operating conditions.....	148
Tableau 3-3 Di 2-ethyl hexyl phthalate (DEHP) removal investigation on different wastewater treatment plants	151
Tableau 3-4 Toxicity measurements before and after treatment in optimal conditions (Operating conditions: HRT=6 hr, SRT=140 days, VS concentration= 12.11 g/L, inlet NH4+= 25.4 mg/L, inlet DEHP= 123.5 µg/L, inlet COD= 472.5 mg/L)	161
Tableau 5-1 The main chemical and physical characteristics of DEHP, FLAN and CBZ	207
Tableau 5-2 Rate constant of kinetics model for adsorption of TrOCs on sludge and humic acid	218

Tableau 5-3 Constant of isotherm adsorption model of ternary system of TrOCs, sludge and humic acid	222
Tableau 5-4 Calculation and estimation of solid/liquid partitioning factor and organic carbon distribution coefficient of DEHP and FLAN in the sludge and humic acid	224
Tableau 5-5 Values of various thermodynamic parameters for adsorption of FLAN and DEHP on sludge	226
Tableau 6-1 Operating conditions of membrane bioreactor during start-up period (average ± standard deviation). Note that organic load rate was gradually increased to develop the desirable concentration of sludge inside aeration basin. The solid retention time was later measured based on the volume of sludge withdrawal during the period for controlling membrane fouling (COD = chemical oxygen demand, TVS = total volatile solid).....	242
Tableau 6-2 Average performance of membrane bioreactor in the optimum operating condition (organic load rate=1.71±0.16 g/L/day, food/microorganism ratio= 0.26±0.07 gCOD/g sludge/day, membrane flux of $9.2\text{--}12.3 \times 10^{-5}$ m/s, 12.5 ± 1 g total solid/L and 6.2 ± 0.6 g total volatile solid/L).....	244
Tableau 7-1 Operating conditions during assimilation period of MBR (average ± standard deviation)	260
Tableau 7-2 Seasonal performance of MBR in optimum operating conditions (average ± standard deviation).....	263

Tableau 7-3 Effect of current intensity and treatment time on COD removal efficiency (recirculation rate= 170 ml/min, temperature 21 ± 1°C, pH initial= 8, distance between electrode= 2 cm, potential difference of 9.8 ± 2 V, type of electrodes Ti/BDD, volume of landfill leachate= 1 L) (measured concentration ± error of analysis)	265
Tableau 7-4 Seasonal performance of EOP in optimum operating condition (Electrode Ti/BDD, Temperature= 21±1 °C, pH= 8.4±0.2, EC of 5.34±0.55 ms/cm in summer and 9.97±0.81 ms/cm in winter, current intensity of 3 A, voltage of 13.2 V, reaction time of 120 min).....	268
Tableau 7-5 Parameters of pseudo first order kinetic models of electrochemical reaction for effluent of MBR and raw landfill leachate (electrode type= Ti/BDD, temperature= 21±1 °C, current intensity= 3 A).....	270
Tableau 7-6 Performance of EOP for raw landfill leachate (electrode type= Ti/BDD, temperature= 20±1 °C, pH= 8.1±0.2, current intensity= 3 A, voltage= 9.8 V, reaction time= 41h).....	271
Tableau 7-7 Operating condition during optimization period of MBR for treatment of pretreated landfill leachate	272
Tableau 7-8 Performance of MBR for treatment of pretreated landfill leachate	273
Tableau 8-1 Concentration of pollutants (µg/L) in each portion of the raw landfill leachate	286
Tableau 8-2 Performance of landfill leachate treatment processes in the optimum operating conditions	289

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 Présence et cheminement des contaminants émergents dans l'environnement	8
Figure 1-2 Élimination des contaminants dans le traitement des eaux usées municipales.....	12
Figure 1-3 Transformation de l'ammoniac en azote dans les procédés aérobies et anoxiques (par nitrification-dénitrification)	16
Figure 1-4 Interaction entre les métaux divalents et trivalents avec de la boue et / ou de matières organiques dissoutes	17
Figure 1-5 Schéma de procédé en fonction des propriétés de contaminants émergents.....	19
Figure 1-6 Présence des contaminants cibles dans l'environnement	20
Figure 1-7 Comparaison entre la taille des pores des membranes et la taille des composés traités pour différentes techniques de traitement	26
Figure 1-8 Relation entre l'efficacité d'élimination des polluants émergents et leur hydrophobie par le processus BRM	29
Figure 1-9 Voies d'élimination de différents contaminants émergents pendant le processus d'électro-oxydation	33
Figure 1-10 Relation entre l'efficacité d'élimination des polluants émergents et leur (a) hydrophobicité et (b) la concentration dans l'effluent par le processus d'électro-oxydation.....	34
Figure 1-11 Charges organiques typiques pour un procédé de boue activée, rapport F/M et le temps de séjour moyen des microorganismes (TSMM)	38
Figure 1-12 Devenir du DEHP dans les usines de traitement des eaux usées	40

Figure 1-13 Devenir des polluants dans un réacteur BRM et d'électro-oxydation	41
Figure 1-14 Unité expérimentale, photo et schéma de montage de l'unité pilote	47
Figure 1-15 Schématique de l'extraction et l'analyse des contaminants émergents pour les échantillons liquides et solides.....	49
Figure 2-1 Schematic diagram of the exposure routes of human to DEHP	93
Figure 2-2 Fate of DEHP in the different parts of classical wastewater treatment plant	97
Figure 3-1 TS, VS and TS/VS ratio evolution during experimental phases (assimilation and operating condition changes). TS: total solid; VS: volatile solid	143
Figure 3-2 Inlet, outlet COD evolution during experimental phases (assimilation and operating condition changes). COD: chemical oxygen demand.....	145
Figure 3-3 Inlet and outlet DEHP evolution during experimental phases (assimilation and operating condition changes). DEHP: Di 2-ethyl hexyl phthalate.....	146
Figure 3-4 Comparison of DEHP and COD removal according to the F/M ratio in different operating conditions and different concentration of DEHP. DEHP: Di 2-ethyl hexyl phthalate; COD: chemical oxygen demand)	150
Figure 3-5 Adsorption of 500 µg/nL of DEHP activated and deactivated sludge (TS = 9.796 g/L, VS/TS = 0.902). DEHP: Di 2-ethyl hexyl phthalate; TS: total solid; VS: volatile solid).....	153
Figure 3-6 Mass balance of DEHP in SMBR during the days 100 to 108. DEHP: Di 2-ethyl hexyl phthalate; SMBR: submerged membrane bioreactor	154

Figure 3-7 Prediction of DEHP fate in the membrane bioreactor. DEHP: Di 2-ethyl hexyl phthalate	156
Figure 3-8 Ammonia and total-nitrogen evolution during experimental phase (assimilation and operating condition changes)	157
Figure 3-9 Inlet and outlet PO ₄ -P evolution during experimental phase (assimilation and operating condition changes)	159
Figure 3-10 Evolution of TMP, HRT, COD of supernatant, and period of chemical wash during the time of operation. TMP: transmembrane pressure; HRT: hydraulic retention time; COD: chemical oxygen demand	160
Figure 4-1 Evolution of (a) TS, VS, and VS/TS (b) DEHP (c) COD (d) Nitrogen during assimilation period (HRT=9 h, SRT= 70, 50 days)	179
Figure 4-2 Effect of F/M ratio on the DEHP and COD removal efficiency on different operating conditions	181
Figure 4-3 Fate of (a) COD (b) Nitrogen (c) DEHP under optimized operation condition, and DEHP (d), (e) and (f) under different operating conditions (g) DEHP in presence of 100 ppm of HA and (h) humic acid in SMBR for treatment of landfill leachate	186
Figure 4-4 SEM picture from (a) Mixed liquor of microorganisms for treatment of landfill leachate in optimized condition (HRT=12 h, SRT=98 day), solitary microorganism (floc diameter 2-4 μm), (b) floc of magnesium carbonate and other mineral (diameter: 4-10 μm), (c) Mixed liquor of SMBR for treatment of synthetic municipal wastewater (HRT= 6 hr, SRT=140 day), (d) solitary floc (size of floc: 47- 98 μm)	190

Figure 4-5 Kinetic of binary interaction of DEHP-HA-Sludge (a) DEHP initial concentration= 500 $\mu\text{g/L}$, HA concentration= 500 mg/L, T= 21°C, pH=7.5 (b) HA concentration= 20 mg/L, sludge concentration= 10.2 gTS/L, T= 21°C, pH=7.0 (c) DEHP initial concentration= 500 $\mu\text{g/L}$, sludge concentration= 3.2 gTS/L, T= 20°C, pH=7.2 193

Figure 4-6 Removal of metal ions from synthetic landfill leachate by SMBR (a) removal efficiency of metal ions in different operating condition (1) HRT= 6 h, SRT= 28 day, TS= 25926 mg/L, average pH= 8.1 (2) HRT= 9 h, SRT= 51 day, TS= 23815, average pH= 7.8 (3) HRT= 12 h, SRT= 69 day, TS= 24461 mg/L, average pH= 7.5 (4) HRT= 12 h, SRT= 35 day, TS= 25351 mg/L, average pH= 7.4, HA concentration= 100 mg/L (b) The concentration of metal ions in outlet and sludge in optimum operating condition HRT= 12 h, SRT= 69 day, TS= 24461 mg/L, average pH= 7.9 196

Figure 5-1 Hypothetical pathway of emerging contaminants in secondary treatment of ordinary wastewater treatment plants (consider aeration process), according to their volatility, biodegradability, charge and hydrophobicity..... 208

Figure 5-2 Adsorption equilibrium time of DEHP, FLAN, CBZ on sludge and humic acid (Sludge concentration = 10 gTS/L, Humic acid concentration =500 mg/L, initial concentration of TrOCs = 500 $\mu\text{g/L}$, Temperature = 21±1 °C, pH =7.4±0.2, Shaking rate = 150 rpm)..... 215

Figure 5-3 (a) Pseudo-first-order and (b)Pseudo-second-order adsorption kinetic model of DEHP, FLAN, CBZ on (a) sludge (b) humic acid (HA concentration = 500 mg/L, Sludge concentration = 5 gTS/L, initial concentration of TrOCs = 500 $\mu\text{g/L}$, temperature = 21±1 °C, pH =7.4±0.2, shaking rate = 150 rpm) 217

Figure 5-4 Effect of pH on the adsorption capacity of DEHP, FLAN and CBZ on the sludge (Initial concentration of sludge = 5 gTS/L, TrOCs concentration = 500 µg/L, temperature = 22 °C)	220
Figure 5-5 Adsorption of DEHP and FLAN on the sludge in the presence of humic acid (Initial concentration of sludge = 5 gTS/L, TrOCs concentration = 500 µg/L, temperature = 22 °C, pH = 7.4)	229
Figure 6-1 Portion of metals and Di (2-ethylhexyl) phthalate in suspend solid, humic substances and dissolved part in raw landfill leachate. Note that the portion associated with suspended solid was retained by the membrane, and contaminants in free form could interact with the sludge. Yet, contaminants with highest portion in humic substances are problematic.....	246
Figure 7-1 Performance of MBR during the assimilation period for COD, TOC and Color removal (operating condition of each stages mentioned in table 7-1)	261
Figure 7-2 Contribution of current intensity (X_1), treatment time (X_2), seasonal changes (X_3) and interaction of time-seasonal changes (X_{23}) on the responses (COD and TOC removal efficiency) in electro-oxidation process	267
Figure 7-3 Energy consumption of electro-oxidation process according to (a) COD removal efficiency (2) total amount of COD in optimum operating condition	275
Figure 8-1 Characterization of landfill leachate based on the size and type of organic carbon	291
Figure 8-2 Size characteristics of: (a) humic acid; (b) fulvic acid; (c) hydrophilic fraction for raw landfill leachate and effluent of membrane bioreactor, biofiltration, electro-	

oxidation and electro-coagulation and nanofiltration processes and their combination	
.....	297
Figure 8-3 DEHP fractioning in the raw landfill leachate and effluent of membrane bioreactor, biofiltration, electro-oxidation and electro-coagulation and nanofiltration processes and their combination.....	299
Figure 8-4 Removal of metal in membrane bioreactor, Biofiltration, electro-oxidation and electro-coagulation processes	301

LISTES DES ÉQUATIONS

Équation 1-1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 14\text{H}_2\text{O} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow 2\text{AlPO}_4 + 3\text{SO}_4^{2-} + 14\text{H}_2\text{O}$	16
Équation 1-2	$\text{FeCl}_3 + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{FePO}_4 + 3\text{Cl}^-$	16
Équation 1-3	$5\text{Ca}^{2+} + 4\text{OH}^- + 3\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	16
Équation 1-4	$\text{MMC(Da)} = 220 (\text{taille des pores})^3$	26
Équation 3-1	Air stripping Removal = $\frac{H \times C \times G}{P_{\text{atm}} \times X \times L} \times 100\%$	147
Équation 3-2	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $K = 2.18 \times 10^{-5}$ at temperature = 20 °C	158
Équation 3-3	$\frac{\text{Free NH}_3}{\text{Total ammonia}} (\%) = \left\{ 1 + 10^{0.09018 + \left[\frac{2729.92}{T+273.15} \right] - \text{pH}} \right\}^{-1} \times 100\%$	158
Équation 4-1	$\text{FeCl}_3 + 3\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 3\text{CO}_2 + 3\text{Cl}^-$	180
Équation 4-2	$\text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{AlPO}_4$	180
Équation 4-3	$\ln \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = kt$	192
Équation 4-4	$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt$	193
Équation 5-1	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	216
Équation 5-2	$\ln \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = K_1 t$	216
Équation 5-3	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	216
Équation 5-4	$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t$	216
Équation 5-5	$q_e = \frac{Q_{\text{max}} b C_e}{1 + b C_e}$	221

Équation 5-6	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{bQ_{\max}C_e}$	221
Équation 5-7	$R_L = \frac{1}{1+bC_0}$	221
Équation 5-8	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	222
Équation 5-9	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	222
Équation 5-10	$K_d = f_{oc} K_{oc}$	224
Équation 5-11	$q_e = K_d C_e$	224
Équation 5-12	$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b$	225
Équation 5-13	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_0$	226
Équation 5-14	Desorption portion (%) = $\frac{C_{Troc-HA}-C_f}{C_0} \times 100$	228
Équation 7-1	$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_{12} + b_{13} X_{13} + b_{23} X_{23}$	258
Équation 7-2	$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j + e_i$	259
Équation 7-3	$COD\ RE(\%) = 49.34 + 2.99 X_1 + 17.21 X_2 + 5.09 X_3 + 7.61 X_{23} \quad R^2=0.98$	265
Équation 7-4	$TOC\ RE(\%) = 37.04 + 4.49 X_1 + 9.29 X_2 + 11.21 X_3 + 3.54 X_{23} \quad R^2=0.92$	265
Équation 7-5	$PI = (\frac{b_i}{\sum b_i}) \times 100$	265
Équation 7-6	$COD\ RE(\%) = 68.17 + 4.53 X_1 + 15.21 X_2 + 14.51 X_3 + 0.66 X_{12} + 2.23 X_{13} + 6.08 X_{23} - 4.69 X_{11} + 7.91 X_{22} \quad R^2=0.83$	266
Équation 7-7	$TOC\ RE(\%) = 35.52 + 4.97 X_1 + 9.48 X_2 + 10.82 X_3 + 3.54 X_{12} + 2.44 X_{13} + 2.1 X_{23} \quad R^2=0.98$	266

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AH	Acide Humique;
BDD	Bore Diamant Dopé;
BF	Biofiltration;
BRM	Bioréacteur à Membrane;
CBZ	Carbamazépine;
CG	Chromatographie des Gaz;
COT	Carbone Organique Total;
DBO ₅	Demande Biologique en Oxygène;
DCO	Demande Chimique en Oxygène;
DEHP	Di (2-éthylhexyl) phthalate;
EO	Electroxidation;
EUM	Les Eaux Usées municipales;
FLU	Fluoranthène;
IVB	L'Indice de Volume des Boues;
LES	Lieux d'Enfouissement Sanitaire
MEB	Microscope électronique à Balayage;
MMC	Masse Moléculaire de Coupure;
OH°	radical hydroxyle;
PCI	Plasma à Couplage Inductif;
PMS	Produits Microbiens Solubles;
PVC	Polyvinyl chloride;
RSD	Réacteurs Séquentiels Discontinus;
SM	Spectrométrie de Masse;
SSLM	Solides en Suspension dans la Liqueur Mixte;
TCO	Taux de Charge Organique;
TRH	Temps de Rétention Hydraulique;
TRS	Temps de Rétention Solide;
TSMM	Temps de Séjour Moyen des Microorganismes;

Partie I

CHAPITRE 1

SYNTHÈSE

1 SYNTHÈSE

1.1 Introduction

L'effet néfaste de l'introduction des usées non traitées dans l'environnement a été prouvé expérimentalement. La quantité d'azote et de phosphore peut entraîner la prolifération d'algues qui épuise l'oxygène dissous dans l'eau, tout en mettant en danger la vie aquatique. D'autre part, les métaux lourds, ont montré un potentiel carcinogène et mutagène élevé sur la vie animale et humaine. La production et la consommation de trois cent mille produits chimiques dans les sociétés industrialisées, comme le Canada, modifient énormément la composition des eaux usées. Certains de ces produits chimiques connus sous le nom de contaminants émergents ont montré une préoccupation environnementale majeure, en raison de leurs effets cancérogènes et de perturbateurs endocriniens sur la vie aquatique et humaine. L'introduction continue des contaminants émergents a augmenté sa concentration dans l'eau, le sol et l'air dans la gamme de ng.L^{-1} à mg.L^{-1} . Les effluents industriels et municipaux des eaux usées et les boues constituent la principale source de contaminants émergents dans l'environnement. Par conséquent, les stations de traitement des eaux usées devraient être adaptées en conséquence pour maximiser l'élimination des contaminants émergents. Ces dernières années, le procédé de MBR a gagné beaucoup d'attention, principalement en raison de sa haute performance dans l'élimination des contaminants émergents, la simplicité de mise en œuvre et la réduction des boues produites. Le procédé d'oxydation électrochimique est un procédé largement accepté pour le post-traitement des eaux usées avec ayant une concentration élevée de composés non biodégradables, tels que les lixiviats des décharges. Les hautes performances dans l'oxydation de la matière organique complexe, l'absence de réactifs chimiques, la simplicité du procédé, le faible temps de rétention

hydraulique et l'absence de production de boues sont parmi les avantages du procédé d'électro-oxydation.

1.2 Revue de la littérature

1.2.1 Contaminants des eaux usées

Les contaminants dans les eaux usées sont divisés en cinq catégories principales: (1) le carbone, (2) l'azote, (3) le phosphore, (4) les métaux et (5) la salinité (Judd, 2010). Le carbone constitue les matières organiques biodégradables et non biodégradables, tels que les protéines, les glucides et les acides gras qui ont été déterminés par la demande biochimique en oxygène (DBO_5) et la demande chimique en oxygène (DCO). L'épuisement de l'oxygène dissous est une des raisons des besoins en traitement des eaux usées.

Les substances humiques constituent la partie principale de carbone organique non-biodégradable. La présence de carbone organique et inorganique non dissous sous forme de solides en suspension et de colloïdes constitue la turbidité des eaux. La turbidité de l'eau est une mesure globale qui prend en compte toutes les matières, soit colloïdales, soit insolubles d'origine minérale ou organique (matières humiques, acides fulviques, protéines ou argiles, etc.). Très différents les uns des autres, ces composés ont en commun d'une part, la propriété de troubler l'eau et d'autre part, des propriétés d'adsorption, d'échanges et de support très important. Comme ces fractions peuvent adsorber les agents pathogènes, les virus et les microorganismes, elles doivent être bien contrôlées dans les effluents (Corbitt, 1990). La matière organique, tel que l'urée et les protéines, constitue un apport considérable d'azote dans les eaux usées sous forme d'azote organique. Dans les tuyaux de canalisation, les eaux usées sont sous conditions anaérobies, et permettent aux matières organiques de se décomposer en ammoniac (NH_3). En

présence d'oxygène et des microorganismes, l'ammoniac peut être transformé en nitrite (NO_2^-) et nitrates (NO_3^-). Le phosphore organique présent dans les eaux usées est dû à la présence des acides nucléiques. Suite aux conditions anaérobies, le phosphore organique se transforme en orthophosphate (PO_4^{3-}). La libération de ces derniers dans le milieu aquatique, favorise la croissance des algues et des cyanobactéries (Shi *et al.*, 2007). Une quantité des métaux lourds est présente dans les eaux usées tels que l'arsenic, le mercure et le plomb; la concentration en zinc est utilisé comme un indicateur de métaux lourds (Brown *et al.*, 2000).

1.2.1.1 *Différents types d'eaux usées*

Les eaux usées sont classées en fonction de leur origine, du type et de la concentration des impuretés. Les eaux usées municipales (EUM) représentent la forme la plus abondante et la plus étudiée. La consommation d'eau est d'environ 150-300 litres par personne et par jour et une moyenne de 54 g DBO_5 par personne par jour se retrouve dans les eaux usées (Von Sperling, 2007). Les EUM peuvent être classées dans la catégorie des eaux usées les plus biodégradables, à cause de rapport élevé de DBO/DCO qui est plus de 0,6, et du rapport $\text{C/N}/\text{P} = 50/4/1$ (Henze *et al.*, 2008) qui est proche du rapport de biodégradation optimal de 100/5/1.

L'enfouissement est l'un des modes de disposition couramment employés pour la gestion des déchets municipaux avec des coûts de disposition pouvant se situer entre 80 et 160 dollars par tonne (ECCC, 2016). La dégradation de ces déchets en condition anaérobie permet de générer des gaz, incluant le méthane, l'ammoniac et de sulfure d'hydrogène (Robinson, 2005).

Bien que les caractéristiques des eaux usées municipales soient généralement comparables les unes aux autres, indépendamment du lieu et de temps, les caractéristiques des lixiviats des décharges diffèrent par des facteurs tels que, les saisons, les précipitations, le type de mise en décharge, le lieu et la municipalité, et en particulier l'âge de la décharge (Kjeldsen *et al.*, 2002).

Les lixiviats des décharges peuvent être classés en deux catégories : les lixiviats jeunes et les lixiviat mature (tableau 1.1). Les concentrations relativement élevées de phosphore et de matière en suspension représentent la principale préoccupation dans le traitement des eaux usées municipales. Par comparaison, le caractère réfractaire ($\text{DBO}/\text{DCO} < 0,1$) et les concentrations relativement élevées en sels représentent les principaux défis dans le traitement des lixiviats de décharge (Wisznioski *et al.*, 2006).

Tableau 1-1 Caractéristiques des eaux usées municipales et des lixiviats de décharge

Paramètres	Unité	EUM		LES	
		Moyenne	Haute	Jeune	Mature
Matière en suspension	mg.L^{-1}	120-210	350-450	200-550	100-350
Matière dissoute	mg.L^{-1}	270-500	600-900	8000-20000	2000-4500
Demande chimique en oxygène	$\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$	250-450	500-900	8000-27000	750-2500
Demande biochimique en oxygène	$\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$	100-200	300-400	4000-17000	5-100
Carbone organique total	C mg.L^{-1}	80-140	180-260	1500-8500	280-450
Azote total	mg N.L^{-1}	20-40	60-80	850-3000	200-1000
Azote ammoniacal	mg N.L^{-1}	12-25	40-50	570-2200	130-650
Phosphore total	mg P.L^{-1}	4-7	10-15	10-50	1-10
Phosphore inorganique	mg P.L^{-1}	3-5	8-12	8-40	1-5
Alcalinité	$\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$	50-100	150-250	5500-12500	850-2500

1.2.1.2 Contaminants émergents

Il s'agit d'un groupe de contaminants de type chimique et biologique qui peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle, présents à l'état de trace dans les eaux (concentrations allant du nanogramme par litre à quelques dizaines de microgrammes par litre).

Les contaminants organiques émergents (COE) constituent une famille de composés complexes qui ne participent qu'à une très faible proportion de la matière organique dissoute (<1% COD).

Les avancées en chimie analytique ont permis de mettre en évidence une vaste gamme de COE dans les sols, les sédiments, les eaux usées, l'eau surface, l'eau potable et les aliments. Les études portant sur les contaminants émergents ont montré que les eaux usées municipales, industrielles et agricoles sont des sources potentielles d'introduction de ces COE dans le milieu aquatique (figure 1.1) (Petrovic *et al.*, 2004).

Un grand nombre de ces contaminants émergents sont issus de l'activité industrielle dont les rejets se retrouvent dans les réseaux d'égout municipaux ou dans les sites d'enfouissement sanitaire (ou lieux d'enfouissement technique). Parmi ces COE sont notamment concernés certains stéroïdes, des médicaments soumis ou non à des prescriptions médicales (antibiotiques, hormones) à usage humain ou vétérinaire, les produits de dégradation de détergents non ioniques (composés du nonyl- et octyl-phénol), des désinfectants, des phtalates, des retardateurs de flamme, des antioxydants, les nanoparticules, etc. Certains produits chimiques tels que les pesticides et les engrains utilisés largement dans l'agriculture sont présents dans le sol, l'air et les terres agricoles. La gestion des boues pourrait également augmenter la concentration des produits chimiques dans le sol. Ces contaminants peuvent par la suite se retrouver dans la chaîne alimentaire et dans le corps humain (Lapworth *et al.*, 2012) et perturber le système endocrinien.

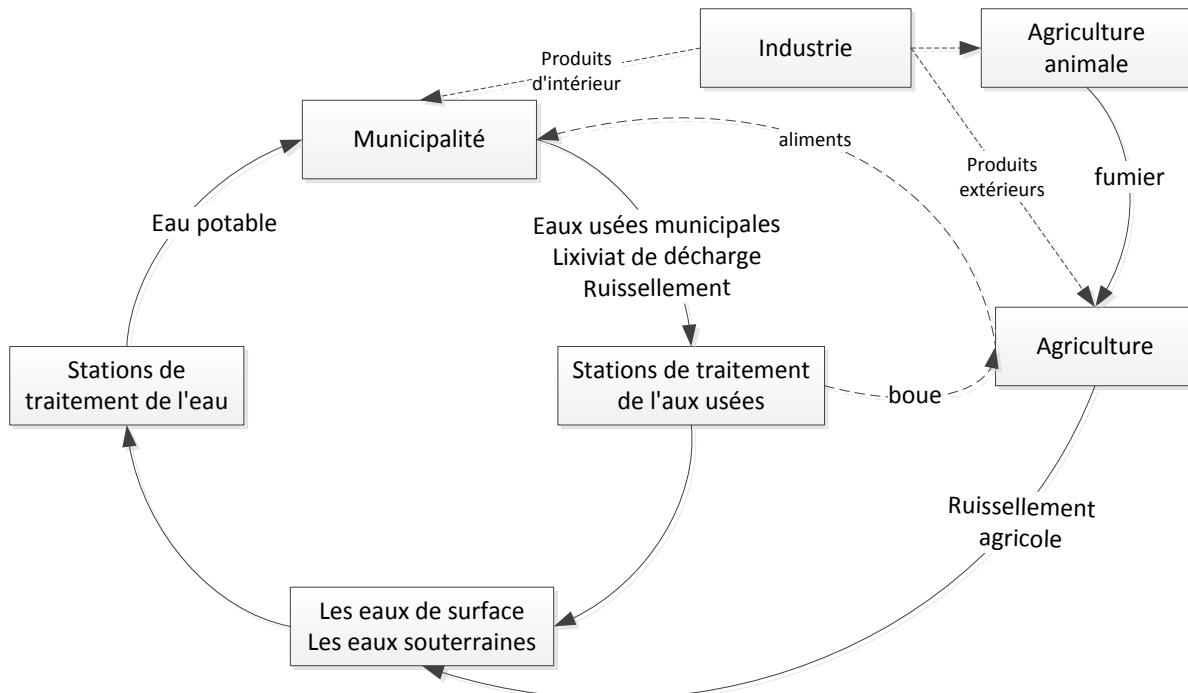


Figure 1-1 Présence et cheminement des contaminants émergents dans l'environnement

Pour contrôler le rejet de ces contaminants émergents dans l'environnement, les organismes environnementaux ont identifié plusieurs COE comme substances prioritaires hautement toxiques. L'usage de certaines substances "prioritaires dangereuses" comme le bisphénol A est complètement banni. Il s'agit de substances persistantes, bioaccumulables et toxiques. Puisque le nombre de ces composés est difficilement quantifiable, et qu'ils sont à la base du fonctionnement de notre société, les agences environnementales doivent actualiser régulièrement les règlements de décharge concernant les effluents des eaux usées, d'élevage et le ruissellement agricole. En raison de la nouvelle réglementation, le traitement sur place des eaux usées industrielles, le

prétraitement des eaux des centres hospitaliers et des restaurants a suscité un intérêt grandissant au cours des dernières années.

1.2.1.3 Famille des contaminants émergents

Comme le montre le tableau 1.2, les contaminants émergents sont regroupés en douze différentes familles qui comprennent des milliers de composés (Barceló *et al.*, 2008).

Tableau 1-2 Solubilité et toxicité des différentes familles de contaminants émergents

Famille	Exemples de composés	Solubilité (mg.L ⁻¹)	LD ₅₀ (rat) (mg.kg ⁻¹)
Plastifiants	Bisphénol A	120	35
Polychlorobiphényles	décachlorobiphényle	$2,1 \times 10^{-6}$	880
Composés antimicrobiens	Triclosan	10	3700
Fragrance	D-Limonène	1,38	2363
Hormones	Estriol	13,25	>2000
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	Phenanterene	1,5	56
Pesticides organochlorés	Chlorothalonil	0,81	2500
Retardateurs de flamme	Penta dibrominated diphénol éthers	0,13	500
Polychlorodibenzodioxines	Dibenzofuran	3,1	0,047
Produits pharmaceutiques	Acétaminophène	$1,4 \times 10^4$	338
Détergent	Nonylphénol	7	Non
Nanoparticules	Fullerène	$1,3 \times 10^{-14}$	100

Chacun de ces composés a une solubilité spécifique dans l'eau, ainsi que différentes gammes de toxicité. Par conséquent, la recherche orientée vers les composés individuels représente un travail extrêmement long et fastidieux. Cependant, des études récentes ont effectué une corrélation entre l'apparition et le devenir des COE sur la base de leurs caractéristiques physiques, biologiques et chimiques (Asakura *et al.*, 2009, Bolong *et al.*, 2009, Marttinen *et al.*, 2003). Les composés avec une production annuelle élevée et une caractérisation spécifique ont été choisis en tant que représentant pour chacune des familles de contaminants émergents.

1.2.1.4 Contaminants émergents ciblés

Les préoccupations par rapport aux contaminants émergents traitent non seulement de leur toxicité, mais aussi leur abondance dans les échantillons environnementaux. Par exemple, les plastifiants ont été détectés dans des échantillons des eaux usées, des sols et dans les cours d'eau, car la production et la consommation de matières plastiques dans le monde a dépassé 222 millions de tonnes en 2010 (Zolfaghari *et al.*, 2014). Le DEHP est un composé de masse moléculaire élevée principalement utilisé comme plastifiant dans la plupart des objets en chlorure de polyvinyle avec un rapport variant entre 1 et 40%. Considérant une production annuelle de plus de 4 millions de tonnes en 2015 (Magdouli *et al.*, 2013), il est considéré comme le plastifiant le plus utilisé dans sa famille. Puisqu'il n'est pas lié chimiquement au plastique, le DEHP est libéré progressivement dans: (1) les eaux usées municipales par les appareils électroménagers et la tuyauterie, (2) les lixiviats des sites d'enfouissement à partir d'objets en plastique enfouis, et (3) dans le sol à partir d'objets en plastique entreposés. Par conséquent, le DEHP est considéré comme le plastifiant le plus présent et concentré dans l'environnement (Magdouli *et al.*, 2013). Le Fluoranthène (FLU) est le composé le plus utilisé de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Le FLU est naturellement isolé à partir de goudron de

houille et de résidus de pétrole où il se retrouve à des concentrations variant entre 2,9 à 240 µg.g⁻¹ dans le pétrole brut. Il est considéré comme le mieux connu des composés cancérogènes (Obiakor *et al.*, 2014). Le FLU a de nombreuses applications industrielles, par exemple, il est utilisé comme intermédiaire pour les colorants fluorescents, les produits pharmaceutiques et agrochimiques. Comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont volatils, ils se retrouvent dans l'air par la combustion du charbon ou mazout dans les centrales électriques ou à proximité des raffineries. Par la suite, ils peuvent se retrouver dans l'eau potable, les lacs et le sol. Une étude a démontré que l'apport alimentaire en FLU était d'environ 3-17 µg.day⁻¹ pour les habitants européens (Obiakor *et al.*, 2014).

Tableau 1-3 Caractéristiques physiques et chimiques du DEHP, du FLU et de la CBZ

Paramètres	DEHP	FLU	CBZ
Formule chimique	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	C ₁₆ H ₁₀	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	390,56	202,26	236,27
Solubilité (µg.L ⁻¹)	3	265	17,700
Coefficient de partage	7,55	5,16	2,77
PKa	-6,7	>15	13,9
Point de fusion (°C)	-55	107,8	190,2
Pression de vapeur à 25 °C (mmHg×10 ⁻⁷)	1,42	92,2	1,8
Hydrogène Bond	4	0	2
Charge	Négative	Positive	Neutre
Coefficient de distribution de boue/eau (L.kg ⁻¹)	1500	3200	1,2

Le carbamazépine (CBZ) appartient à la famille des composés pharmaceutiques. Il est principalement utilisé dans le traitement de l'épilepsie et la douleur neuropathique avec une consommation annuelle de 1014 tonnes. Puisqu'il s'agit d'un composé hautement hydrophile et résistant au métabolisme, il est largement rejeté hors du système digestif. Par conséquent, sa concentration dans les eaux usées municipales atteint des concentrations variant entre 0,01 à 3,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Zhang *et al.*, 2008). Les caractéristiques physiques et chimiques du DEHP, du FLU et de la CBZ sont présentées au tableau 1.3 (ChemAxon, 2015).

1.2.2 Technologies de traitement des eaux usées

Le tableau 1.4 présente les différents procédés de traitement des eaux ainsi que le type d'eau pour lesquels ils sont utilisés.

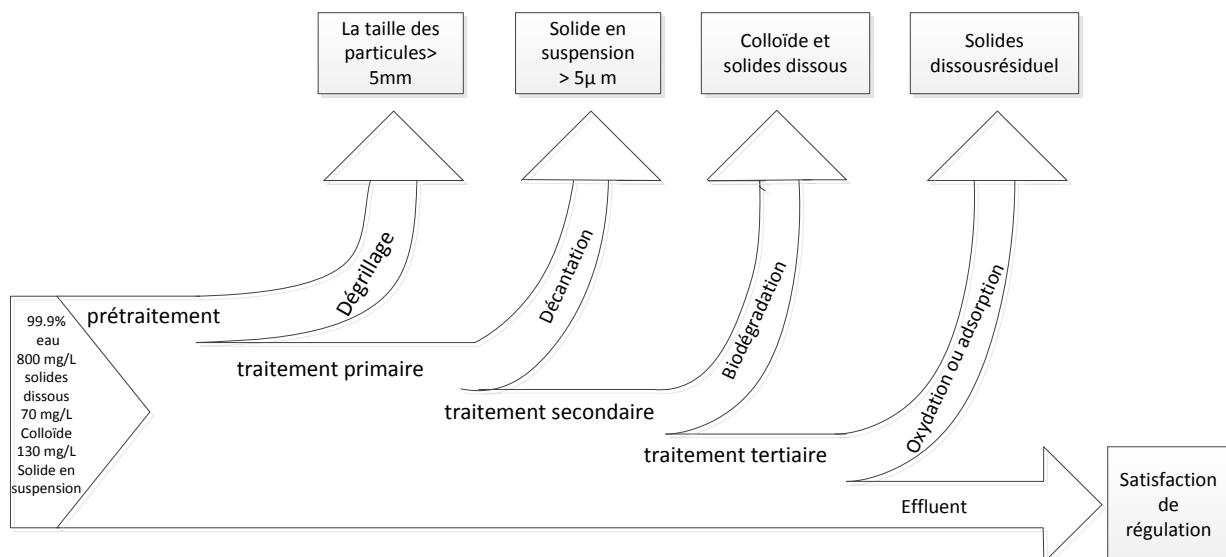


Figure 1-2 Élimination des contaminants dans le traitement des eaux usées municipales

Les technologies de traitement des eaux usées sont divisées en trois principaux groupes: physique, chimique et biologique. Le type, la quantité et la concentration de contaminants à

traiter détermine la combinaison des procédés de traitement utilisé. Les boues produites par les procédés physiques tels que la décantation, le tamisage et la coagulation, ainsi que celles produites par les procédés biologiques ont une teneur en solides suspendus variant entre 1,5 à 3% (Henze *et al.*, 2008). La figure 1.2, montre une usine de traitement des eaux usées municipales classique. Le traitement physique comprend un prétraitement (dégrillage et tamisage) et le traitement primaire (bassin de décantation) utilisé pour l'élimination des colloïdes et des solides en suspension. Le traitement secondaire ou biologique est constitué d'un réacteur biologique et d'un clarificateur secondaire qui est utilisé pour l'élimination des colloïdes restants et de la matière organique dissoute. Afin de satisfaire la réglementation, un traitement tertiaire constitué principalement de filtration et de désinfection par chloration, ozonation ou rayons UV est utilisé pour l'élimination des contaminants et des agents pathogènes résiduels (Hollender *et al.*, 2009). Contrairement aux eaux usées municipales, la composition des lixiviats de décharge est complexe. Des procédés spécifiquement adaptés doivent être utilisés pour les traiter. Comme les caractéristiques des lixiviats de décharge ne sont pas uniformes, les procédés de traitement seront déterminés en fonction de leur caractérisation (Renou *et al.*, 2008).

Tableau 1-4 Sélection du procédé de traitement basé sur la caractérisation des eaux usées

Type	Processus	Condition d'utilisation des eaux usées
Procédés physiques	Bar Écran	Le prétraitement des eaux usées à forte concentration et quantité de grandes particules
	Tamisage	Faible quantité d'eaux usées avec une très forte concentration de solides en suspension
	Coagulation / floculation	Prétraitements des eaux usées ayant une forte concentration de colloïdes et de matière organique dissoute et post-traitement des eaux usées contenant une importante quantité de substances humiques
	Adsorption	Post-traitement des eaux usées contaminées par des contaminants émergents
	Filtration / Membrane	L'osmose inverse et la nanofiltration pour la réutilisation des eaux usées et la séparation des ions solubles
Procédés Biologique	boues activées	Traitements des eaux usées avec un DBO / DCO de plus de 0,3 et une concentration en ammoniac inférieure à 500 mg.L^{-1}
	anaérobie / aérobie	Processus de traitement biologique avancé pour l'élimination des fortes concentrations de matière organique et la production de CH_4
	Anoxique / aérobie	L'élimination de l'azote total par les processus de nitrification et de dénitrification
	SBR	faibles quantités d'eaux usées qui requièrent une dénitrification
	Média suspendu	Les eaux usées avec une concentration d'azote élevée et faible teneur en carbone biodégradable avec flocculation
Procédés biologiques avancés	BRM	Utilisé pour une faible quantité d'eaux usées mais très polluées.
Procédés Chimiques	UV / O_3 / H_2O_2	Post-traitement des eaux usées pour la désinfection
	Procédés d'oxydation avancée	Traitement des contaminants émergents ou la réutilisation de l'eau. Prétraitements: élimination de la matière organique récalcitrante utilisée pour le prétraitements.

Le tableau 1.5 montre les différentes stratégies à l'égard du traitement des lixiviats municipaux et de décharge (Henze *et al.*, 2008, Renou *et al.*, 2008).

Tableau 1-5 Différents procédés utilisés pour éliminer une contamination dans les lixiviats de décharge et les eaux usées municipales

Contaminat ion	Type	La concentration				Stratégie de traitement
		EUM	LES	EUM	LES	
Matière en suspension et colloïdes	Organique / inorganique	40 à 60% de ST	1-5% de ST	Prétraitement comme le dessablage ou de décantation primaire	supprime solides en suspension dans un bac de rétention, aucun autre traitement.	
Carbone dégradable		DBO / DCO entre 0,4-0,8		le traitement biologique fixe ou en suspension	Très faible DBO: procédés biologique avancés	
	composés récalcitrants naturelles	Moins de 5% COT	Plus de 50% des vieux lixiviat	Faible concentration	Jeun LES: utilisation des boues activées ou SBR	Post-traitement après le traitement biologique tels que la coagulation, oxydation avancée, adsorption ou nanofiltration.
	contaminants émergents	Entre 100-1000 µg.L ⁻¹	Pourrait atteindre plus de 5 mg.L ⁻¹	Potentiel d'enlèvement dans la désinfection.		Si le post-traitement est utilisé, il peut être retiré.
Azote	Ammoniac	40-60% de l'azote total	Plus de 90% de l'azote total	Enlèvement élevé dans le processus Aérobie.	Prétraitement pour les concentrations plus élevées que 1 g.L ⁻¹ .	
	L'azote organique	Une concentration élevée	La transformation de l'ammoniac à l'intérieur d'enfouissement	Élimination élevée de l'ammoniac et du nitrogène organique.	Si la matière organique récalcitrante est supprimée par post-traitement.	
	Nitrites et nitrates	Faible concentration en raison de conditions anaérobies		Procéssus anoxique pour l'enlèvement des nitrates	Élimination par nanofiltration ou procéssus anoxique aérobie	
Phosphoreux	Organique / PO4	C / P: 100/2	C / P: 500 / 1,5:	Élimination élevée par le anaérobiose / processus aérobie	Élimination par les boues	Élimination par les procédés biologiques et chimiques.
Les métaux dissous	Attaché / Dissous	0,05-0,15 µg.L ⁻¹	1-4 µg.L ⁻¹	Pour la réutilisation de l'eau, seul l'osmose inverse doit être utilisée.		
Salinité	dissous					

1.2.3 Traitement des contaminants

Comme indiqué dans les tableaux 1.4 et 1.5, les contaminants non-dissous sont éliminés par des processus physiques différents. L'azote sous forme d'ammoniac peut être éliminé par extraction à l'air ou par nitrification biologique. Comme le montre la figure 1.3, le nitrate pourrait encore être transformé en azote gazeux par un processus anoxique (Canziani *et al.*, 2006).

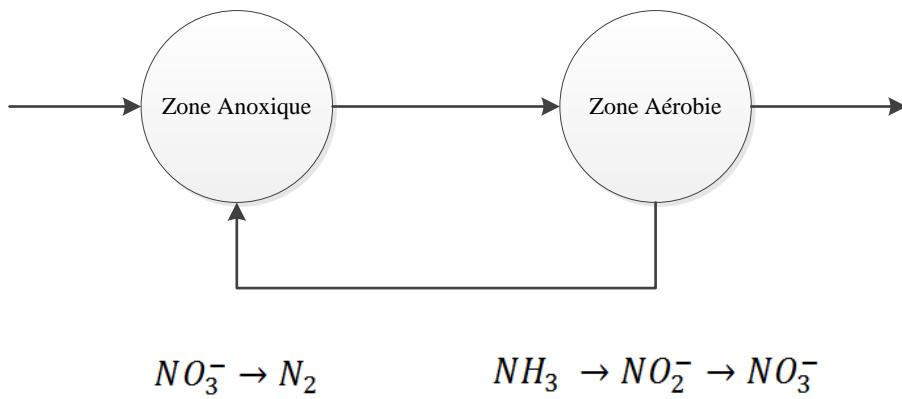
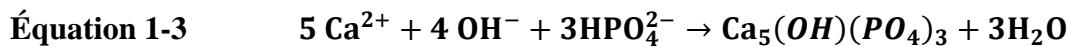
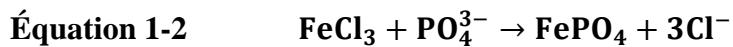
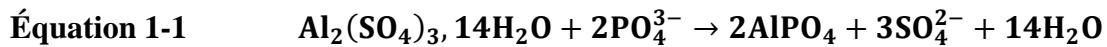


Figure 1-3 Transformation de l'ammoniac en azote dans les procédés aérobies et anoxiques (par nitrification-dénitrification)

Le phosphore pourrait également être éliminé par la mise en œuvre d'un procédé anaérobiose avant l'utilisation de zones aérobies ou anoxiques. Il précipite aussi par addition de chaux, l'alumine ou le sulfate de fer par les réactions suivantes (Eq. 1-1, 1-2, 1-3) (Ahmed *et al.*, 2012, House, 1999).



En raison de la précipitation des métaux, la concentration de phosphore, de fer, d'aluminium et de calcium dans les lixiviats de décharge sont inférieures à celles des eaux usées municipales. En

faible concentration dans les eaux usées, les métaux sont éliminés par leurs interactions avec les boues par des processus biologiques. Comme il est possible de le voir à travers la figure 1.4, la boue a une charge négative, à cause de la présence d'acides aminés tels que la glycine. De même, des groupes carboxyliques et peptidiques dans la matière organique, comme l'acide humique, permettent d'avoir une concentration autour de 7,4 mmol de charge négative par gramme. Dans ce cas, les métaux divalents et trivalents pourraient servir de pont d'interaction entre la matière organique et la boue ou par la combinaison des deux (Fu *et al.*, 2011, Wang *et al.*, 2003).

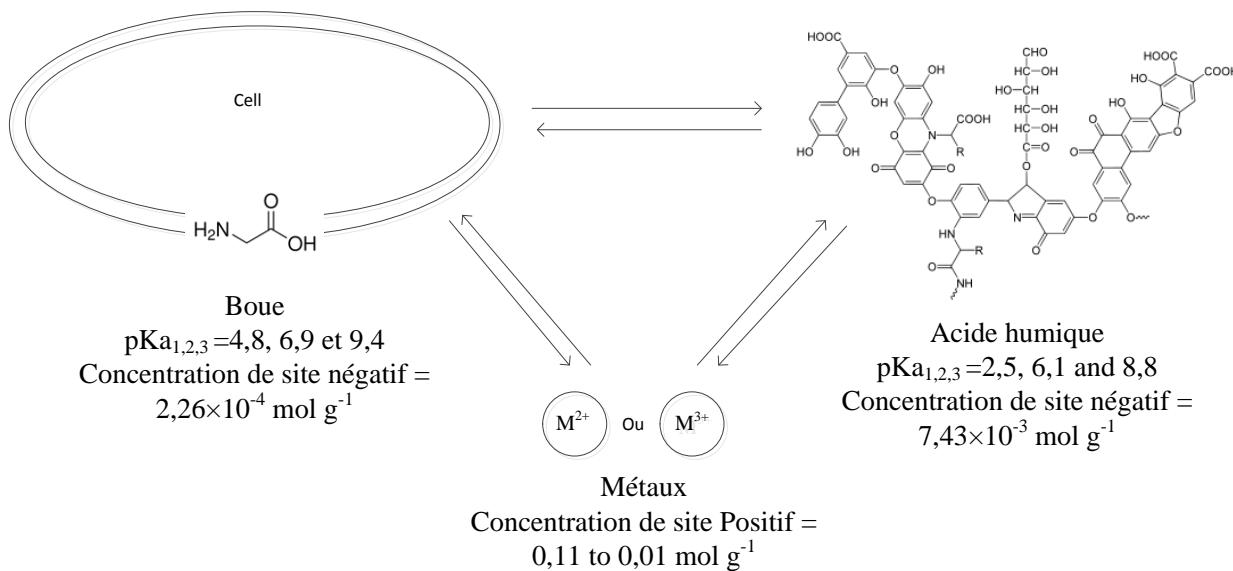


Figure 1-4 Interaction entre les métaux divalents et trivalents avec de la boue et / ou de matières organiques dissoutes

Le cheminement du carbone est très complexe et dépend du type et de la taille de la matière organique présente dans les eaux usées (Campagna *et al.*, 2013). Le carbone dans les eaux usées pourrait également se classer en carbone organique biodégradable et non biodégradable. En faible concentration, le processus aérobie oxyde le carbone biodégradable en CO₂. Tel que

discuté, le processus anaérobie a été utilisé pour les eaux usées fortement contaminées. Le CH₄ est le principal sous-produit de traitement, ce qui permet de faire une valorisation énergétique de la matière organique. Le carbone non-biodégradable est principalement composé de carbone organique naturel et chimique. Bien que le carbone organique naturel, tel que les substances humiques, a montré un taux de biodégradation faible dans le processus biologique, leur présence dans l'effluent est rarement considéré comme problématique (Qi *et al.*, 2012). D'autre part, les contaminants émergents non biodégradables ont soulevé des problèmes de santé environnementale, même à faibles concentrations.

1.2.3.1 Stratégie d'élimination de contaminants émergents

Le cheminement des micropolluants dans l'environnement et leur élimination dans l'usine de traitement dépend de quatre mécanismes principaux: (1) la volatilisation; (2) l'adsorption; (3) la dégradation; et (4) la complexation. Comme le montre la figure 1.5, les contaminants émergents non volatils, chargés négativement, hydrophiles ou non biodégradables représentent la préoccupation majeure dans l'usine de traitement des eaux usées. Les composés organiques volatils sont éliminés par aération dans des procédés biologiques. Les composés chargés positivement et/ou hydrophobes ont une grande affinité vis-à-vis des boues (due aux interactions électrostatiques et au caractère hydrophobe de ces composés) (Hyland *et al.*, 2012). La biodégradabilité d'un composé, après adsorption, dépend de plusieurs facteurs tels que le poids moléculaire et la prévalence d'un groupe spécifique. Généralement, les composés organiques de masse moléculaire supérieure à 500 Da ne sont pas biodégradables (Campagna *et al.*, 2013).

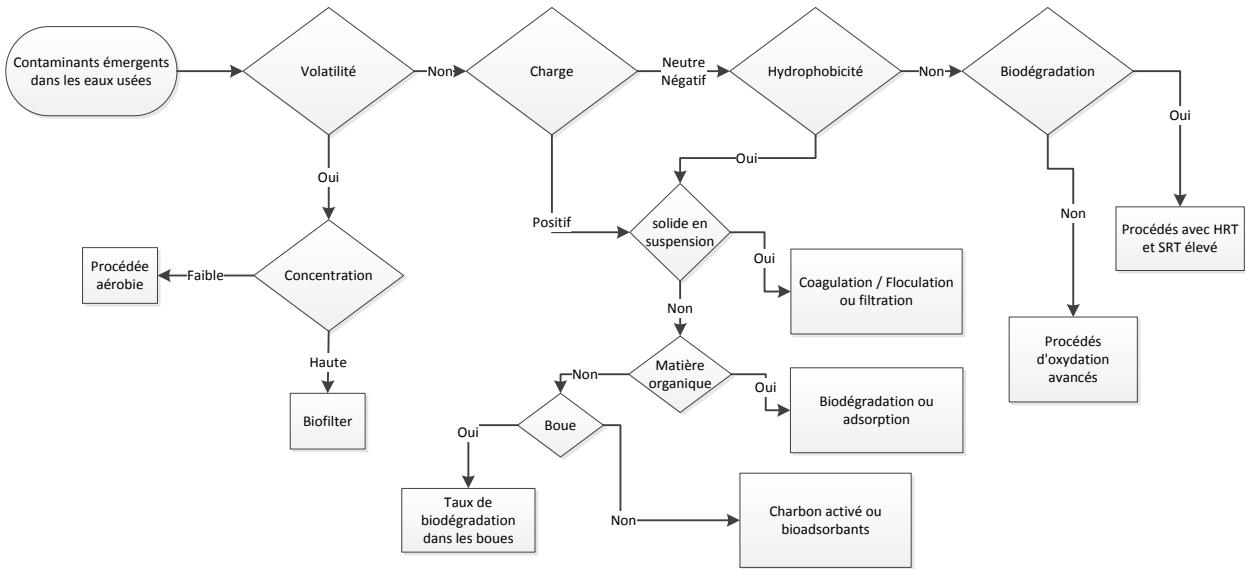


Figure 1-5 Schéma de procédé en fonction des propriétés de contaminants émergents

1.2.3.2 Devenir des contaminants émergents ciblés

Le devenir des contaminants émergents dépend de leur utilisation. Comme le montre la figure 1.6, le fluoranthène est généralement utilisé dans la production d'autres produits. En outre, il est abondant dans le carburant brûlé dans les centrales électriques. D'après le tableau 1.6, il est prévu d'avoir une forte concentration de FLU dans l'air et dans les eaux usées industrielles. Comme ils présentent une forte affinité vis-à-vis de la matière organique, les contaminants émergents se trouvent principalement dans les sols et les sédiments à proximité des usines industrielles avec des concentrations allant jusqu'à 885 mg.kg^{-1} . La carbamazépine est principalement consommée dans les établissements hospitaliers. Par conséquent, on retrouve une concentration élevée de ce composé dans les eaux usées municipales. En tant que composé hydrophile, avec K_d de $1,2 \text{ L.kg}^{-1}$, elle interagit rarement avec les boues ou les sédiments. Elle

présente également une faible biodégradabilité. Par conséquent, elle va surtout rester dans les eaux de surface ou introduite dans les eaux souterraines (Zhang *et al.*, 2008).

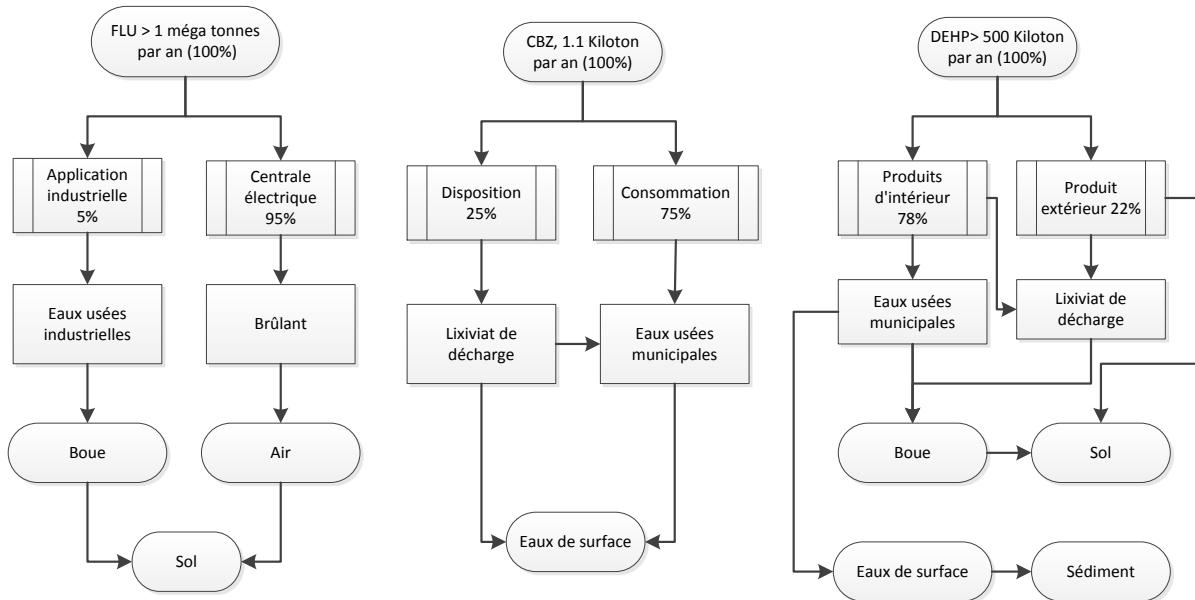


Figure 1-6 Présence des contaminants cibles dans l'environnement

Les données de l'Union européenne montrent que le DEHP est principalement introduit dans les eaux usées pendant sa synthèse, son transport et son utilisation industrielle. Il pourrait également être introduit dans l'air à haute température pendant le traitement ou par adsorption sur les particules en suspension dans l'air. La période de demi-vie par photolyse est faible, ce qui conduit à sa photo-dégradation. Bien que le DEHP soit doté d'une charge négative, son hydrophobicité est propice à son interaction avec la boue et la matière organique. Par conséquent, les procédés utilisant une forte concentration de solides en suspension dans la liqueur mixte (SSLM) et nécessitant souvent une extraction des boues (solides en suspension) pourraient permettre d'éliminer le DEHP des eaux. Comme la cinétique de biodégradation du

DEHP est lente (durée de demi-vie = 1-25 jours), il se dégradera rarement dans les boues et sera introduit finalement dans le sol (Zolfaghari *et al.*, 2014).

Tableau 1-6 Concentrations de DEHP, FLU et CBZ dans différents médias

Composé	La concentration				
	L'eau de surface (ng.L ⁻¹)	EUM (ng.L ⁻¹)	LES (ng.L ⁻¹)	Les boues (ng.g ⁻¹)	Sédiments (mg.kg ⁻¹)
DEHP ¹	13-1850	716-122000	88000-460000	120-1250000	2-10
FLU	83-943 ²	ND-122 ³	ND	20-350 ^{4,5}	4-885 ⁶
CBZ	25-75 ⁷	120-6300 ⁸	4-83 ⁹	0,5-2,5 ¹⁰	ND ¹¹

¹. Zolfaghari *et al.* (2014), ². Manoli *et al.* (1999), ³. Yiping *et al.* (2008), ⁴. Blanchard *et al.* (2004), ⁵. Eljarrat *et al.* (2003), ⁶. Soclo *et al.* (2000), ⁷. WHO (2011), ⁸. Zhang *et al.* (2008), ⁹. Masoner *et al.* (2016), ¹⁰. Clara *et al.* (2004), ¹¹. Hernando *et al.* (2006).

1.2.3.3 Réglementation sur les effluents des eaux usées

Le nombre élevé de contaminants émergents dans les eaux usées, la complexité des méthodes analytiques et l'énorme variation de la concentration de ces polluants dans les différents types d'eaux usées sont à l'origine d'un manque de réglementation concernant les contaminants émergents. Bien que l'Europe, en tant que pionnier, suivi par l'Amérique du Nord et le Japon a lancé la réglementation des contaminants émergents prioritaires, il semble que les pays en développement ont besoin de plus de temps pour mettre en œuvre ces règlements pour les usines de traitement des eaux. Le tableau 1-7 montre les principaux paramètres normés dans différents pays. Les lois pour la réglementation des contaminants émergents dans les eaux usées sont inexistantes.

Tableau 1-7 Règlements dans les différents pays pour les lixiviats de décharge des effluents

Paramètre (mg.L ⁻¹)	Pays					
	Canada (Québec)	Hong Kong	France	Turquie	Inde	États-Unis
DCO		200	120	100	200	400
DBO ₅	20-30	80	30	50	-	20
ST	20-25	-	-	100	100	50
N-NH ₄		5	5	-	50	5
PO ₄ -P		25	25	1.0	100	-
N _{tot}		100	30	-	-	-

Ngo et al. (2013), Mojiri et al. (2014), Dartois et al. (1992)

1.2.4 Procédés de traitement des eaux usées ciblés

1.2.4.1 Bioréacteur à membrane (BRM)

L'efficacité des procédés de traitement biologique dépend du type et de la concentration des décomposeurs (microorganismes). Dans les systèmes de boues activées, les réacteurs séquentiels discontinus (RSD) et anaérobies, la concentration des boues est limitée par son taux de sédimentation. La vitesse et le volume de décantation des boues, reflétés par l'indice de volume des boues (IVB), devraient être compris entre 80 et 200 mL.g⁻¹ (Judd, 2011). Le fait de bloquer le passage des microorganismes par la membrane n'élimine pas seulement la nécessité du décanteur, mais élimine également la limite de concentration des microorganismes dans le traitement biologique (SSLM pourrait être supérieur à 15 g.L⁻¹). Comme le montre le tableau 1.8 et 1.9, une concentration élevée de boues diminue de façon significative le temps de rétention hydraulique (TRH), ce qui réduit le volume et la surface du bioréacteur.

Tableau 1-8 Paramètres de fonctionnement des procédés biologiques pour le traitement des eaux usées municipales

Paramètres	Boue	Réacteur	Réacteur	Lagunage	Bioréacteur
	Activé	Séquençage discontinu	Anoxique / Aérobique		Membrane
TRH (jour)	0,2-0,5	0,25 à 0,6	2-5	10-40	0,15-0,35
TRS (jours)	3-15	> 20	3-15	Illimité	10-30
Rapport F / M (g DBO ₅ . gvss ⁻¹ . jour ⁻¹)	0,42-0,4	0,15-0,40	0,2-0,4	-	0,5-1,3
TCO (g DBO ₅ .m ⁻³ . jour ⁻¹)	300-700	-	-	6,7 à 13,5	2000-6000
SSLM (g.L ⁻¹)	1-3	2-4	2-6	Variable	8-12

Le taux de charge organique (TCO) pourrait augmenter jusqu'à 5 kg DCO.m⁻³.jour⁻¹, en diminuant le rapport F/M de 3,5 fois par rapport au procédé des boues activées, entraînant une plus grande réaction enzymatique. Enfin, l'augmentation du temps de rétention solide (TRS) favorise la croissance de bactéries nitrifiantes. Par conséquent, une nitrification complète est attendue même pour une concentration initiale de 500 mg de NH₄.L⁻¹ et à une température de l'eau de 5 ° C (Hoilijoki *et al.*, 2000, Judd, 2011). En comparaison avec les procédés de traitement avancés disponibles, le BRM a un avenir prometteur. Dans les régions arides, comme l'Australie, le Texas et la Floride aux États-Unis, en Arabie saoudite, aux Émirats Arabes Unis, Israël, ainsi qu'à Singapour, la majorité des eaux usées municipales ont été récemment traitées par le BRM pour la réutilisation de l'eau (Malaeb *et al.*, 2011).

Tableau 1-9 Comparaison des processus biologiques dans le traitement des eaux usées

Processus Biologique	Avantages	Désavantages
Boues activées conventionnelles	Facilité d'application, économiquement viable, les débits des eaux usées traitées sont très variables	Phénomènes d'encrassement, le manque de nitrification à basse température, susceptibles de changer d'état initial, les difficultés dans le contrôle des changements dans l'état initial, volume et surface de processus
Bioréacteur séquence de traitement	La simplicité de la conception, la nitrification simultanée, dénitrification et déphosphatation, la viabilité économique	Les eaux usées avec une faible quantité; augmenter le coût de main-d'œuvre, une production élevée des boues, un temps de rétention hydraulique important, changement de la qualité des effluents
Procédés anaérobies	Faible production de boues, utilisé pour les eaux usées très concentrées, la récupération d'énergie à partir des eaux usées, le faible coût d'opération	d'élimination de l'ammoniac, un long temps de rétention hydraulique,
Réacteurs biofilm fixe	à Capacité de nitrification élevée, concentration importante des boues, élimination phénomènes d'encrassement, la manipulation des chocs hydrauliques, la facilité de contrôle	Pour les eaux usées moins chargées, le coût élevé de fonctionnement
Bioréacteur membrane	à Élimination des phénomènes d'encrassement, augmenter la concentration des boues, éliminer le décanteur et la désinfection, un temps de rétention hydraulique court, faible production de boues, d'augmenter l'efficacité du traitement, les eaux usées avec un débit différent et de la concentration de la matière organique, haute nitrification, la flexibilité, la qualité de la manipulation effluent	L'encrassement de la membrane, de haute exploitation, le contrôle et le coût des matériaux

1.2.4.1.1 Type de bioréacteur à membrane

Pour les eaux usées avec un fort débit, telle que les eaux usées municipales, la technologie de membrane à fibre creuses a été largement utilisée, en raison de son faible coût d'exploitation.

Pour les eaux usées de la transformation des aliments, la technologie de membrane plate à feuille externe a été largement employée. Dans cette configuration, la filtration avec un faible taux d'encrassement est possible pour une concentration de SSLM jusqu'à 68 g.L^{-1} ; cependant, le coût de la filtration est cinq fois plus élevé que le module à fibres creuses (Arévalo *et al.*, 2012). Dans le cas d'une concentration en DBO_5 de plus de 5000 mg.L^{-1} , il est recommandé d'utiliser un processus anaérobie pour récupérer l'énergie des eaux usées pour la production de CH_4 . Parallèlement, une augmentation de la TCO de moins de $6 \text{ kg}_{\text{COD}}.\text{m}^3.\text{jour}^{-1}$ augmente considérablement le coût d'un traitement anaérobie. Pour l'industrie textile, tanneries et raffineries de pétrole produisant des eaux usées avec une faible teneur en polluants, un traitement par voie aérobie MBR sera possible (Ahmed *et al.*, 2012). Pour parvenir à réutiliser les eaux usées, l'osmose inverse est actuellement le seul procédé viable, car il permet d'éliminer la totalité des polluants et des minéraux.

1.2.4.1.2 Type de membrane utilisé dans le bioréacteur à membrane

En fonction de leur taille de pores, les membranes peuvent être classées en quatre catégories principales (figure 1.7). La présence de solides en suspension, les colloïdes et les macromolécules peuvent encrasser les membranes lors des techniques de micro et ultrafiltration. Il est par conséquent nécessaire de coupler ces techniques avec un traitement biologique pour éliminer les matières en suspension.

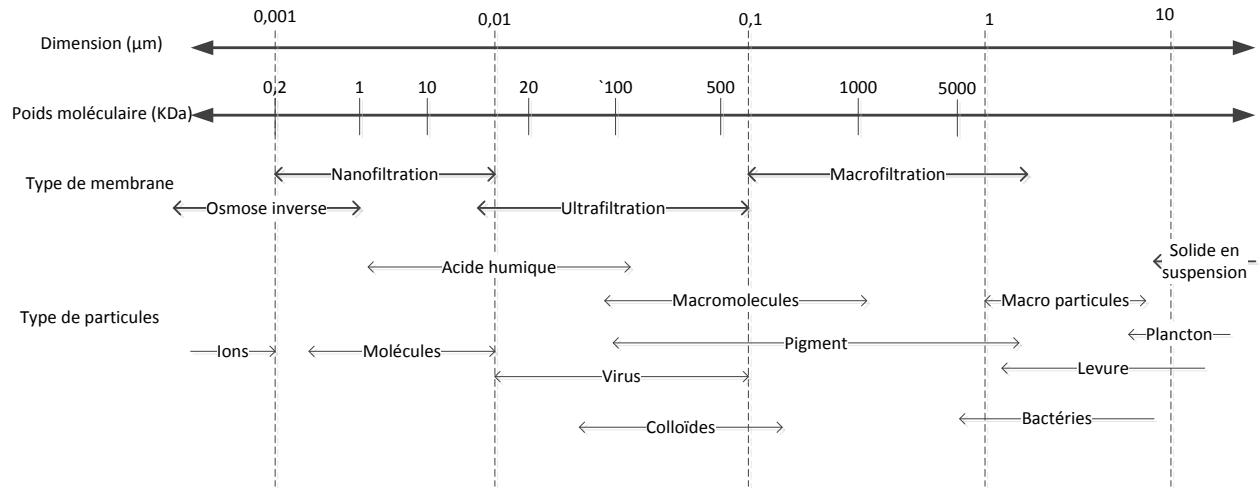


Figure 1-7 Comparaison entre la taille des pores des membranes et la taille des composés traités pour différentes techniques de traitement

Les techniques de nanofiltration et d'osmose inverse, se catégorisent par la notion de masse moléculaire de coupure (MMC); Ce terme est relié à la taille des pores sur la base de l'équation suivante (Von Recum, 1998) :

$$\text{Équation 1-4} \quad \text{MMC(Da)} = 220 \text{ (taille des pores)}^3$$

La microfiltration est la forme la plus basique de BRM, en raison de son faible taux d'encrassement et du coût des matériaux; cependant, un procédé de désinfection des eaux est ensuite nécessaire. Cette technique peut également être utilisée comme étape de prétraitement avec l'utilisation d'une membrane à osmose inverse (Bodzek *et al.*, 2004). En considération des inconvénients des membranes de microfiltration, l'ultrafiltration a récemment attiré l'attention des industriels en raison du faible coût de fonctionnement. Le tableau 1-10 présente les conditions d'exploitation moyennes de différentes membranes.

Tableau 1-10 Conditions de fonctionnement de différentes membranes de filtration

Membrane	Pression (bar)	Solides (g.L ⁻¹)	Flux (Lm ⁻² .h ⁻¹)	Rétention des membranes	Consommation d'énergie (kWh.m ⁻³)
microfiltration	0,05-0,3	> 60	200-450	>1 µm	0,5-1
ultrafiltration	0,3-1,0	> 15	30-150	>20 nm	0,09-0,5
nanofiltration	3,0-10	(-)	35-75	80-800 Da	2-10
osmoses inversée	10-20	> 50	15-25	<80 Da	10-12

1.2.4.1.3 Performance de bioréacteur à membrane pour l'élimination de la matière organique

La microfiltration bloque seulement le passage des solides et des bactéries en suspension (100% d'élimination de la turbidité). L'ultrafiltration permet l'élimination des virus, des spores de bactéries et certaines matières organiques récalcitrants, tels que des pigments, des colloïdes, des substances de polymères et l'acide humique. Un temps de rétention de particules supérieure à 200 kDa dans un réacteur biologique améliore considérablement l'élimination. Les matières organiques ayant un poids moléculaire inférieur à 500 Da sont facilement biodégradables par ce procédé. Les résultats d'abattement obtenus pour un lixiviat de décharge montrent que 44% du carbone organique total avec un poids moléculaire supérieur à 1 KDa a été éliminé par un traitement biologique (Campagna *et al.*, 2013). En raison de la forte concentration des boues autotrophes, la quasi-totalité de l'ammoniac est transformé en nitrate. L'azote organique biodégradable provenant des protéines et des acides nucléiques est conservé avec un traitement par ultrafiltration et finalement transformé en nitrate (Ahmed *et al.*, 2012).

Comme le MMC pour la nanofiltration est compris dans l'intervalle de 0,2 à 1 kDa, la majorité des molécules complexes sont rejetées. L'insertion des rejets d'un traitement par nanofiltration dans un réacteur biologique augmente considérablement le taux de biodégradation des lixiviats. De plus, la nanofiltration permet d'éliminer efficacement les ions divalents avec une efficacité d'élimination variant de 70 à 99%, mais l'efficacité de l'élimination des cations et anions monovalents tels que Na^+ , K^+ , Cl^- est comprise entre 30 à 80% (Murthy *et al.*, 2009).

Aucun pore n'a été détecté par l'utilisation d'un microscope électronique dans un système d'osmose inverse. La diffusion des différentes molécules dans la membrane est le principal mécanisme. Une membrane hydrophile permet le passage de l'eau tandis que les cations et larges molécules présentent un faible coefficient de diffusion. En raison de la faible conductivité de diffusion des matériaux dans la membrane, les ions ne peuvent pas être dissous, entraînant une augmentation de l'efficacité d'élimination des ions présents dans l'eau. La matière organique dissoute, les molécules hydrophiles avec une taille moléculaire inférieure à 100 Da peuvent passer à travers la membrane suivant le même mécanisme que l'eau; par conséquent, un prétraitement des eaux usées par voie biologique est nécessaire avant un système d'osmose inverse. Le coefficient de diffusion pour la matière organique de grande largeur est très élevé; par conséquent, le système peut éliminer efficacement la matière organique supérieure à 500 Da à un rendement relativement élevé (Judd, 2011).

1.2.4.1.4 Performance du bioréacteur à membrane pour l'élimination de contaminants émergents

En rassemblant les données de la littérature, une tendance spécifique a été établie pour l'élimination des contaminants émergents dans le bioréacteur à membrane (Nguyen *et al.*, 2013, Tadkaew *et al.*, 2011, Tan *et al.*, 2007). Comme le montre la figure 1.8, l'efficacité d'élimination

peut être en corrélation avec l'hydrophobie. Un abattement supérieur à 95% a été observé pour les composés organiques traces hautement hydrophobes ($\text{Log D} > 7$), en raison de l'adsorption par les boues et la rétention par la membrane hydrophile. D'autre part, pour les composés hydrophiles ($\text{Log D} < 3.2$), une efficacité d'élimination très diversifiée a été observée. Comme indiqué dans la figure 1.5 (Nguyen *et al.*, 2013, Tadkaew *et al.*, 2011, Tan *et al.*, 2007), pour les composés hydrophiles, la volatilité et le taux de biodégradation sont les voies d'élimination principales. Les composés neutres hydrophiles constituent le groupe de contaminants émergents le plus préoccupant, car ils sont inertes à l'égard des boues et pourraient se diffuser progressivement à travers les membranes de nanofiltration/osmoses inversée (Nguyen *et al.*, 2013).

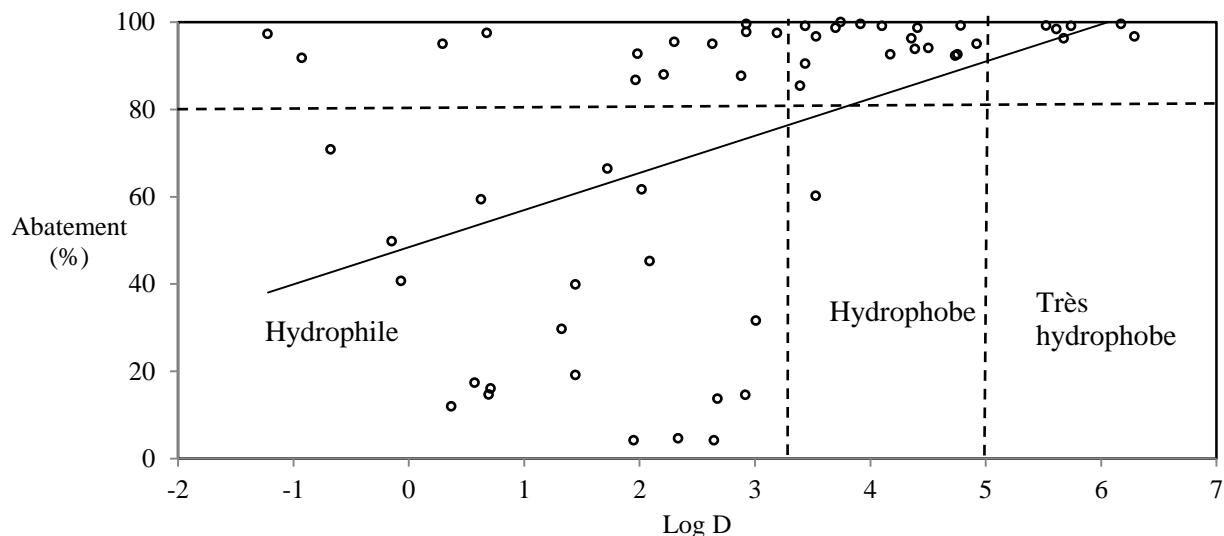


Figure 1-8 Relation entre l'efficacité d'élimination des polluants émergents et leur hydrophobie par le processus BRM

L'accumulation progressive de composés fortement hydrophobes dans la boue apporte de nouveaux défis. Tout d'abord, la bioaccumulation de ces composés pourrait être toxique pour les

boues et entraver l'activité biologique. Deuxièmement, le site d'adsorption des boues pourrait être introduit progressivement dans le BRM. Enfin, les sous-produits de biodégradation libérés dans l'effluent pourraient avoir un effet毒ique. Par conséquent, l'inspection minutieuse des taux de biodégradation dans la boue, et des sous-produits pour les composés hydrophobes est beaucoup plus important que l'efficacité globale de l'enlèvement. Un composé avec des groupes donneurs est facilement biodégradé, tandis que certains composés qui contiennent des groupes de sevrage, carboxyliques, alcooliques, cétones, ont montré un taux de biodégradation plus faible (moins de 20%) (Tadkaew *et al.*, 2011). Les résultats de l'efficacité d'élimination du DEHP par BRM présentent une variation significative, en particulier pour l'étude réalisée sur un effluent réel (tableau 1.11).

Tableau 1-11 Enlèvement des DHEP dans des solutions aqueuses à l'aide de différents procédés de BRM

Bioréacteurs+ membranes	Conditions initiales	Des conditions de fonctionnement	Efficacité d'élimination	Les références
BRM + membrane céramique taille de pores externe 0,1 µm,	Eaux usées synthétiques [DEHP] in = 47-82 µg.L ⁻¹	TRH = 24 - 36 h, SSLM = 3-6 g.L ⁻¹	DCO = 60% - 98%; DEHP = 10-29%;	Sakiti <i>et al.</i> (2013)
BRM + microfiltration	Eaux usées municipales [DEHP] in = 8 µg.L ⁻¹	-	DEHP = 20-25%	Wenzel <i>et al.</i> (2008)
BRM + membrane en polyéthylène chloré, V = 300 L	Eaux usées industrielles pH = 9, COD = 3500 mg.L ⁻¹ , SS = 250 mg.L ⁻¹ , [DEHP] in = 65,5 µg.L ⁻¹ Lixiviat de décharge [DEHP] in = 65 µg.L ⁻¹ DEHP charge = 57,8 g.m ⁻³ .J ⁻¹ COD Chargement = 9,3 kg.m ⁻³ .J ⁻¹ N-charge = 0,2 kg.m ⁻³ .J ⁻¹	TRH = 8-16h, SSLM = 10-15 g.L ⁻¹	DCO = 85-90%; DEHP = 10%	Llop <i>et al.</i> (2009)
(Anoxique + aérobiose) + membrane HF	Eaux usées municipales [DEHP] in = 37,2 µg.L ⁻¹	TRH = 12 h; TRS = 300 jours; SSLM = 10-12 g.L ⁻¹	DEHP = 96%	Boonyaroj <i>et al.</i> (2012)
BRM (anoxique / aérobiose) + FS membrane	Eaux usées municipales [DEHP] in = 37,2 µg.L ⁻¹	SSLM = 6-9 g.L ⁻¹ , TRH = 12h	DEHP = 29%;	Camacho-Muñoz <i>et al.</i> (2012)
BRM à deux étages (anoxique / aérobiose) + FS membrane	Eaux usées municipales [DEHP] in = 37,2 µg.L ⁻¹	TRS = 20 jours; SSLM = 4-7 g.L ⁻¹ , TRH = 16h	DEHP = 37%	Camacho-Muñoz <i>et al.</i> (2012)
membrane BRM + FS	Eaux usées municipales; [DEHP] in = 0,14 à 5,02 µg.L ⁻¹	-	DEHP = 57%	Cases <i>et al.</i> (2011)
membrane BRM + HF	Eaux usées municipales; [DEHP] in = 0,14 à 5,02 µg.L ⁻¹	-	DEHP = 56%	Cases <i>et al.</i> (2011)
BRM + microfiltration	Eaux usées municipales [DEHP] in = 17,5 µg.L ⁻¹	SSLM = 16 g.L ⁻¹ , TRH = 5 h, TRS = 21 jours,	DEHP = 84%	Melo-Guimarães <i>et al.</i> (2013)

La nature des eaux usées, les conditions de fonctionnement, le type de membranes, ainsi que les périodes d'expériences déterminent en grande partie la fiabilité du procédé. Des TRH élevés et SSLM améliorent l'efficacité d'élimination dans les bassins d'aération; tandis qu'un TRS élevé affecte négativement la performance du BRM, puisque les sites des boues ont été saturés. En outre, un BRM équipé d'un dispositif de microfiltration n'a pas été capable de fournir une grande efficacité d'enlèvement, en dépit de la masse élevée de boues. Il semble qu'il existe une corrélation significative entre la caractéristique des eaux usées et le DEHP sur l'efficacité d'élimination de celui-ci.

1.2.4.2 Processus d'oxydation électrochimique

Généralement classée dans les procédés d'oxydation avancée, l'oxydation électrochimique est basée sur l'oxydation des contaminants par des radicaux hydroxyles (OH°) générés sur la surface de l'anode. L'électro-oxydation est utilisée principalement en post-traitement pour l'élimination de la matière organique récalcitrante qui échappe au traitement biologique (Drogui *et al.*, 2007). En outre, le procédé d'oxydation électrochimique pourrait être utilisé comme prétraitement oxydatifs des eaux usées ayant un très faible ratio DBO/DCO. En fractionnant la matière organique complexe, leur biodisponibilité peut être augmentée. La simplicité du processus, la facilité d'utilisation, la production minimale de boues, le court temps de rétention et la haute performance dans l'oxydation des macro et micropolluants positionne ce procédé comme l'une des meilleures options pour le traitement des eaux usées industrielles non biodégradables, tels que les eaux usées huileuses, les lixiviat de décharge, les colorants textiles, les effluents des usines de pâtes et papiers et les effluents salines de l'aquaculture (Deng *et al.*, 2007). Parmi les électrodes souvent utilisées à l'anode, le diamant dopé en bore (BDD) est l'une des électrodes les

plus performantes pour la génération de OH° (Zhou *et al.*, 2016) par rapport aux autres électrodes en oxyde métallique mixte (da Silva *et al.*, 2013).

1.2.4.2.1 Mécanisme d'élimination de la contamination

Fondamentalement, les matériaux d'anodes sont constitués de composites spéciaux qui produisent des radicaux hydroxyles (OH°) en lieu et place de l'oxygène (Yavuz *et al.*, 2010). L'oxydation anodique des polluants à la surface de l'électrode (anode) et dans la couche de diffusion (oxydation induite par les radicaux OH°) est appelée oxydation directe (Anglada *et al.*, 2011, Bashir *et al.*, 2013, Cao *et al.*, 2016). Lorsque le courant appliqué est supérieur au courant limite de diffusion, des réactions secondaires telles que la formation d'oxygène (O₂), la formation d'acide hypochloreux (HClO), la formation d'acide peroxydisulfurique (H₂S₂O₈) ou la formation de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) peuvent se dérouler à l'électrode anodique. Ces oxydants (ex. HClO, H₂S₂O₈, H₂O₂, etc.) peuvent par la suite réagir en solution avec les polluants (ex. NH₃, DCO, COT, etc.) par oxydation indirecte (Díaz *et al.*, 2011, Ighilahriz *et al.*, 2013, Li *et al.*, 2009). Ces oxydants introduits en solution sont également appelés médiateurs et ont une durée de demi-vie (environ 5 heures) largement supérieure à celle à celle des radicaux hydroxyles (environ 10⁻⁹ secondes). Comme le montre la figure 1.9, les polluants peuvent à la fois être oxydés par les radicaux hydroxyles et les médiateurs (ex. HClO, H₂S₂O₈, H₂O₂, etc.) générés *in situ* en solution. L'oxydation indirecte par HClO est la principale voie d'élimination de l'ammoniac et de l'oxydation de l'azote total. Étant donné que l'ammoniac est inerte à l'égard du peroxyde d'hydrogène et de l'acide peroxydisulfurique, la concentration de HClO détermine l'efficacité d'élimination de l'ammoniac. Les métaux peuvent également être éliminés par deux mécanismes principaux : 1) par électrodéposition sur la surface de la cathode et; 2) par réaction d'ions hydroxyles générés à la cathode (précipitation des métaux).

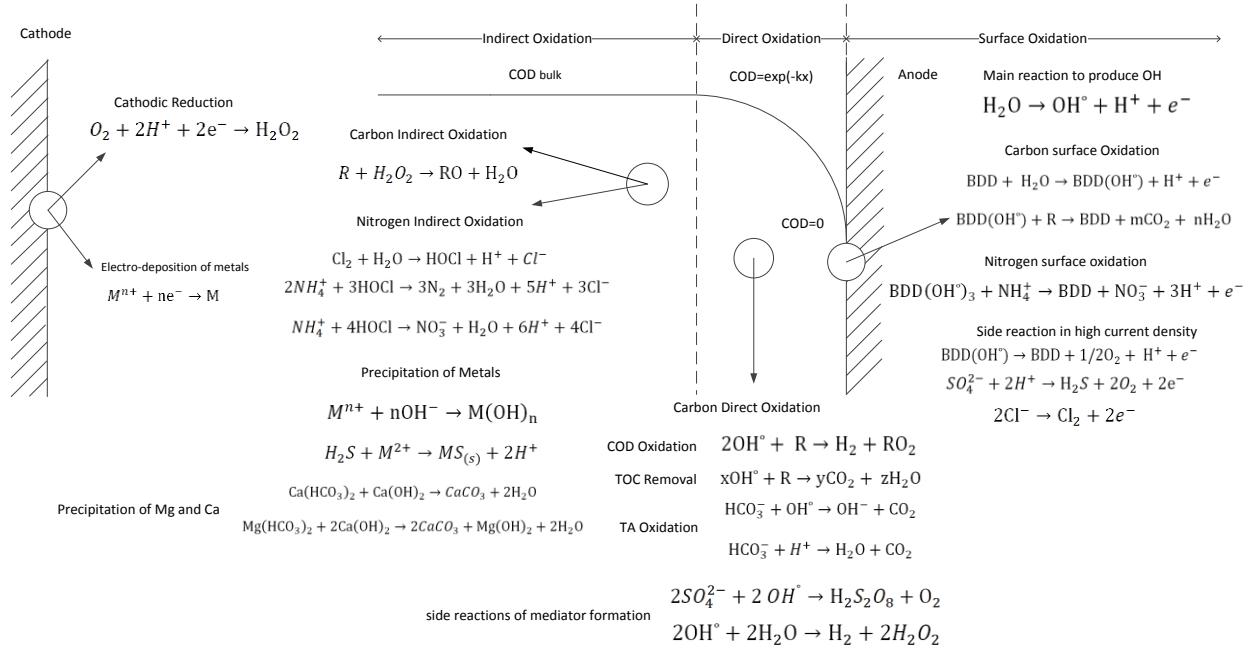


Figure 1-9 Voies d'élimination de différents contaminants émergents pendant le processus d`électro-oxydation

1.2.4.2.2 Mécanisme d'élimination des contaminants émergents

Contrairement au BRM, la littérature scientifique a montré une légère corrélation entre la cinétique d'oxydation et l'hydrophobie des polluants émergents lors de l'application du procédé d'électro-oxydation (figure 1.10). La présence de matière organique dissoute pourrait influencer le taux d'oxydation des polluants émergents hydrophobes. La plupart des polluants émergents qui sont étudiés ont un poids moléculaire compris entre 160 et 390 Da; par conséquent, la taille des polluants ne peut pas avoir d'effet sur la vitesse de réaction. De nombreuses études ont indiqué que lorsque la concentration des composés augmente, l'efficacité faradique diminue, même si l'efficacité coulomb moyenne augmente (Bashir *et al.*, 2013). Les

mêmes résultats ont été présentés dans la figure 1.10.b (Espinoza *et al.*, 2016, Pérez *et al.*, 2010, Tran *et al.*, 2009).

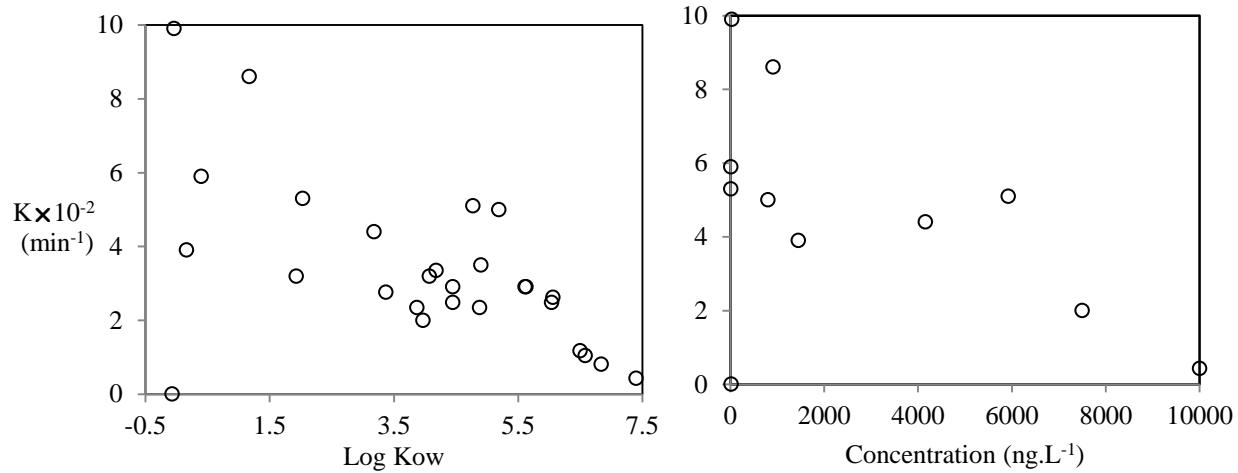


Figure 1-10 Relation entre l'efficacité d'élimination des polluants émergents et leur (a) hydrophobicité et (b) la concentration dans l'effluent par le processus d'électro-oxydation

1.3 Problématique

Récemment, différentes études ont porté sur le devenir d'une grande variété de contaminants émergents dans l'environnement. Divers aspects ont été étudiés : élimination par différents procédés, mécanismes d'adsorption, biodégradation et d'oxydation chimique. Des études plus poussées ont été réalisées afin de classer les différentes familles de polluants émergents et de prédire leur efficacité d'élimination. Suite à nos investigations, certaines aspects n'ont pas été abordés lors de ces études. Étant donné que les mécanismes d'oxydation chimique et biologique des composés ciblés ont été bien étudiés, notre étude portera principalement sur la modélisation quantitative de leur cheminement dans les usines de traitement des eaux usées.

1.3.1 Performances épuratoires des stations de traitement des eaux usées

Les études existantes sont généralement axées sur la biodégradation et le taux d'assimilation des polluants en absence de matière organique dissoute (solution synthétique). En comparant les données entre l'adsorption et la biodégradation du DEHP (temps d'équilibre = 3 h, temps de demi-vie de 10-20 jours), une très grande efficacité d'élimination a été constatée lors des études de laboratoire. Cependant, les performances des procédés de boues activées et des procédés à cultures fixées étaient inférieures à 50% d'abattement du DEHP dans la plupart des cas réels (Zolfaghari *et al.*, 2014). Par conséquent, le sort des composés hydrophobes devrait suivre une autre voie. Il semble que même la mise en place d'un procédé d'oxydation avancée ne serait pas en mesure d'éliminer efficacement cette famille de composés. Une caractérisation précise des eaux usées avant et après traitement est nécessaire pour une meilleure compréhension des voies d'élimination.

1.3.2 Modélisation de l'adsorption et de la biodégradation

L'adsorption du DEHP et du CBZ sur différents adsorbants tels que le charbon activé et les bio-adsorbants comme le chitosane et les algues a été largement étudiée. Les recherches sur la cinétique d'adsorption des contaminants émergents sur les boues biologiques en présence de matière organique dissoute est toutefois absente de la littérature. Les données relatives à la capacité d'adsorption sur les boues biologiques se limitent à des calculs de coefficient liquide/solide. De ce fait, les mécanismes impliqués et les interactions entre les contaminants émergents et les groupements chimiques fonctionnels présents dans les boues et sur les matières organiques dissoutes méritent d'être étudiés plus en détails. L'étude de l'adsorption des contaminants émergents sur les boues biologiques s'avère nécessaire car ce processus est déterminant pour leur biodégradation. Enfin, leur biodisponibilité est considérablement affectée par les composés auxquels ces micropolluants sont liés. La modélisation de la biodégradation des contaminants émergents dans un BRM est un phénomène complexe (Peev *et al.*, 2004), car il est impossible d'évaluer et de mesurer les microorganismes qui éliminent spécifiquement ces micropolluants. De plus, le modèle n'est pas convenable pour les eaux usées de composition très complexe en raison de la présence de matière organique dissoute. En spécifiant les phénomènes de cinétique d'adsorption et les phénomènes d'accumulation et de biodégradation, on pourrait ainsi faciliter la modélisation de l'élimination des contaminants émergents dans les procédés biologiques.

1.3.3 Nature du carbone organique dans les effluents des stations de traitement

Théoriquement, un procédé de traitement biologique permet l'élimination complète des métaux et de la DBO dans les eaux usées. Cependant, certains cations divalents et trivalents ne montrent presque aucune interaction avec la boue. La réponse peut résider sur la nature de la DCO de l'effluent à traiter. L'étude du type de carbone organique utilisé tel que les substances humiques récalcitrantes et les produits microbiens solubles est nécessaire.

1.4 Hypothèses de travail

En lien avec les principales problématiques exprimées dans la partie 1.3, les hypothèses suivantes ont été élaborées.

1.4.1 Hypothèse 1 : Effet des conditions opératoires sur la performance du procédé de traitement

Les conditions opératoires telles que le TRH, l'âge de boue et le ratio F/M déterminent l'efficacité d'élimination de la DCO et des contaminants émergents dans le procédé BRM. Selon la figure 1.11, le ratio F/M détermine le temps de séjour moyen des microorganismes dans le BRM (Metcalf *et al.*, 1972). Un TRH faible (ratio F/M et charge organique élevés) augmente la production de boues conduisant à plus d'adsorption de la matière organique trace hydrophobe.

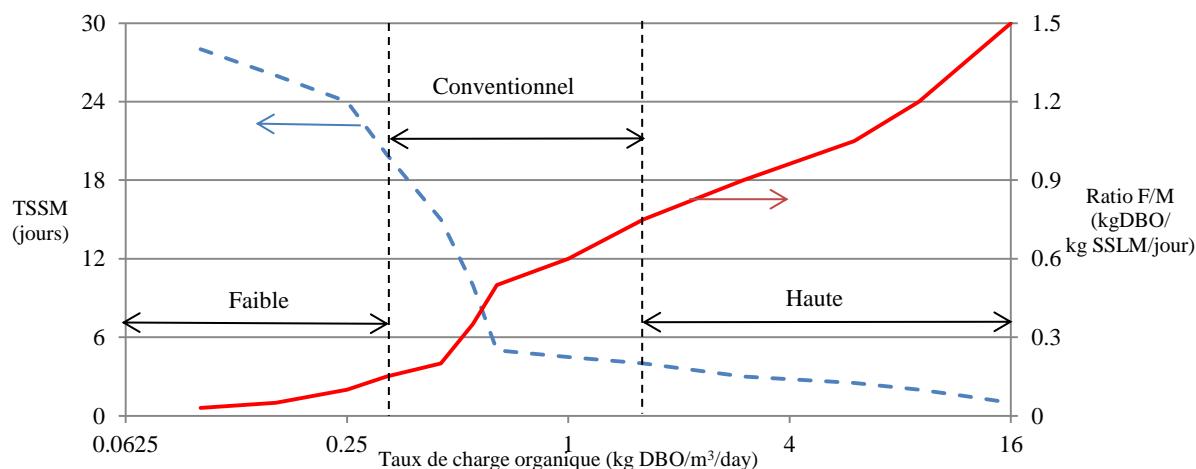


Figure 1-11 Charges organiques typiques pour un procédé de boue activée, rapport F/M et le temps de séjour moyen des microorganismes (TSSM)

Un âge de boue élevé est préférable en termes de gestion des biosolides; cependant, la saturation des sites actifs d'adsorption des métaux ou des contaminants émergents sur les boues peut être un

désavantage. Pour l'électro-oxydation, différents facteurs tels que le pH, le type d'électrode, le temps de réaction, le type d'électrolyte et la densité de courant sont parmi les facteurs déterminants dans l'efficacité d'élimination. Une augmentation de la densité de courant et du temps de réaction entraîne non seulement une augmentation de la vitesse d'oxydation mais aussi de la consommation énergétique. D'autre part, les eaux usées avec une conductivité électrique élevée permettent de diminuer la résistance entre les électrodes. La consommation d'énergie est donc plus faible mais ceci entraîne une augmentation de la salinité et du coût lié à l'ajout de reactifs. Enfin, le pH affecte considérablement l'oxydation de l'azote ammoniacal en déterminant l'équilibre entre les anions HClO^- et ClO^- .

1.4.2 Hypothèse 2 : Nature de la matière organique sur le destin des contaminants émergents

Théoriquement, les procédés utilisés dans les stations d'épuration permettent l'élimination de la majorité de la matière organique hydrophobe. Cependant, plusieurs études ont rapporté de fortes concentrations de ces polluants dans les effluents rejetés ce qui est contradictoire. Il semblerait que la biodisponibilité, l'adsorption, et l'oxydation de contaminants émergeant sont les principaux facteurs qui déterminent l'efficacité d'élimination des procédés de traitement des eaux usées. Une étude du comportement des composés fortement hydrophobes ne serait pas fiable en ignorant l'effet de la matière organique dissoute, en particulier des substances humiques. Il existe des études portant sur le sort des contaminants émergents dans les lixiviats des sites de décharge (Asakura *et al.*, 2009, He *et al.*, 2009, Zheng *et al.*, 2007); cependant, aucun d'entre elles n'a précisé l'effet de cet aspect sur l'efficacité du traitement et surtout le cheminement du DEHP dans le procédé. La figure 1-12 montre le cheminement hypothétique du DEHP dans une usine de traitement des eaux usées.

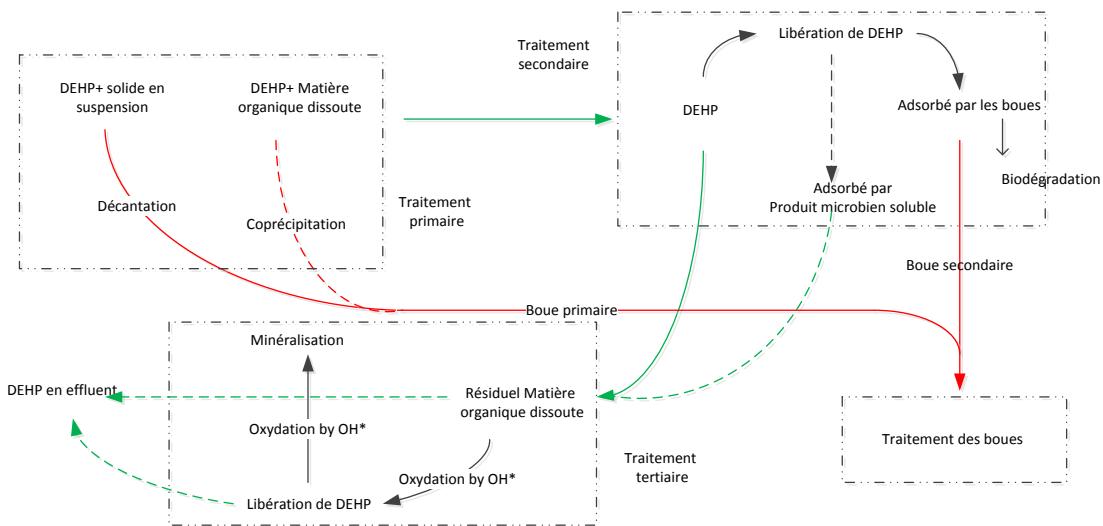


Figure 1-12 Devenir du DEHP dans les usines de traitement des eaux usées

Au même titre que les contaminants émergents, les métaux pourraient également s'adsorber sur la matière organique dissoute. La valence et la densité de charge ont un effet déterminant sur l'interaction entre les métaux et les substances humiques. Par conséquent, la mobilité et la biodisponibilité des métaux divalents et trivalents peuvent être également affectées par leur présence.

1.4.3 Hypothèse 3 : Différentes performances entre le BRM et l'EO

Comme expliqué auparavant, le BRM peut éliminer une variété de contaminants possédant différents poids moléculaires présents dans les eaux usées municipales et dans les lixiviats. Il est prévu que les rendements globaux d'élimination du carbone, de l'azote et des métaux soient plus élevés pour les eaux usées municipales que pour les lixiviats de décharge, due à la forte présence de matières organiques récalcitrantes dans ces derniers. En outre, une forte concentration d'azote ammoniacal, une faible teneur en phosphore et un rapport DBO/DCO faible peuvent avoir un impact négatif sur le procédé biologique. D'autre part, une forte concentration de solides en

suspension et de colloïdes accompagnée par une forte production de boues et un TRH faible peuvent favoriser les phénomènes de colmatage des membranes. Bien que les métaux puissent être efficacement éliminés par une production de boues en excès, l'utilisation d'une seule étape de traitement aérobiose ne peut pas enlever le phosphore. L'implantation d'un bioréacteur à membrane pour les eaux usées municipales hautement biodégradable est déconseillée, sauf dans le cas de la réutilisation des eaux usées par osmose inverse. Selon la littérature, l'électro-oxydation montre ses limites quand il s'agit de traiter des effluents avec des faibles concentrations de contaminants; par conséquent, son utilisation pour le traitement de polissage des eaux usées municipales n'est pas recommandée. La figure 1.13 montre le devenir de chaque famille de polluants dans un bioréacteur à membrane et dans un réacteur d'électro-oxydation.

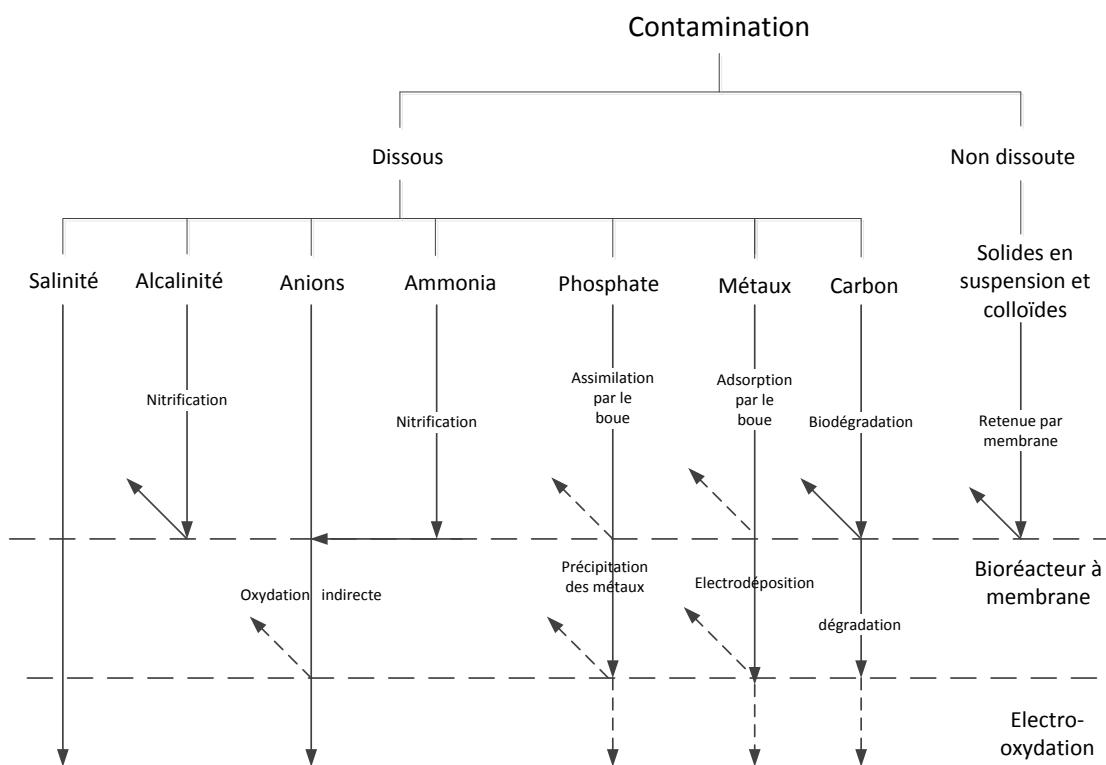


Figure 1-13 Devenir des polluants dans un réacteur BRM et d'électro-oxydation

1.5 Objectifs de recherche

L'objectif principal de ce projet de recherche est de comprendre le cheminement des contaminants émergents dans les bioréacteurs à membrane et dans les cellules d'électro-oxydation en se basant sur les caractéristiques des eaux usées. Les objectifs spécifiques de cette étude sont les suivants:

1.5.1 Objectif 1 : Étudier le comportement des polluants émergents avec une biodisponibilité maximale

Dans ce cas, une solution synthétique a été utilisée pour avoir une forte activité microbienne. L'utilisation d'un composé biodégradable élimine l'effet négatif que la matière organique complexe peut avoir sur la dégradation du DEHP. La mesure de la concentration du DEHP dans les boues était nécessaire pour estimer le taux de biodégradation. Avec l'utilisation du glucose dans la solution synthétique, la DBO mesurée dans l'effluent du BRM est associée aux produits microbiens solubles qui se lient avec une certaine portion du DEHP. La même technique a été utilisée pour l'oxydation du DEHP pendant l'électro-oxydation. Le méthanol agit comme piégeur de radicaux pendant la réaction d'électro-oxydation, ce qui affecte la dégradation du DEHP.

1.5.2 Objectif 2 : Effet des acides humiques sur le devenir des métaux et des contaminants émergents

En ajoutant de l'acide humique dans le lixiviat synthétique, ce dernier adsorbe les composés hydrophobes et quelques cations métalliques. L'investigation du devenir de l'acide humique est nécessaire afin de comprendre son effet sur la performance du BRM envers l'élimination des métaux et autres polluants. En outre, l'effet de la concentration d'acide humique sur le taux de biodégradation du DEHP dans les boues a été étudié.

1.5.3 Objectif 3 : Modélisation de l'adsorption et la biodisponibilité des contaminants émergents

La biodisponibilité des contaminants émergents est principalement liée à la capacité d'adsorption des boues. À partir de la modélisation des cinétiques et isothermes d'adsorption, le mécanisme d'adsorption des contaminants émergents sur les boues et sur l'acide humique a été étudié. Par la suite, la capacité de l'acide humique à adsorber les contaminants a été évaluée.

1.5.4 Objectifs 4 : Performances épuratoires du BRM pour l'élimination des polluants de base (DCO, COT, NH₄, métaux, etc.) et de contaminants organiques émergents

Dans cette étude, les performances épuratoires du BRM ont été évaluées en imposant différentes valeurs du TRH et d'âge de boue lors du traitement des eaux usées municipales et de lixiviats issus de sites d'enfouissement (eaux synthétiques et réelles). Pour chaque étape, le BRM a été opéré pendant une période (200 jours) afin d'étudier minutieusement l'effet des paramètres opératoires sur l'abattement de la DCO, du COT, de l'azote ammoniacal, des métaux et des contaminants organiques émergents. En outre, les phénomènes de colmatage ont été étudiés sur la base de la vitesse de colmatage de la membrane. Pour électro-oxydation, nous avons étudié l'effet des variations saisonnières, du temps de réaction et la densité de courant sur les performances épuratoires du procédé.

1.5.5 Objectif 5 : Combinaison du BRM et de l'EO pour le traitement des lixiviats

Les substances humiques constituent environ la moitié de la matière organique d'un lixiviat mature. Ces composés ne sont pas biodégradables. De ce fait, le traitement biologique tel que le BRM n'est pas adapté pour leur élimination complète. Dans ce cas, le procédé d'électro-oxydation est déployé pour l'oxydation de la matière organique réfractaire pour un abattement

efficace de la DCO et du DEHP. Par conséquent, la combinaison des procédés de bioréacteur à membrane et d'électro-oxydation est nécessaire pour un traitement efficace.

1.5.6 Objectif 6 : Caractérisation du carbone organique dissout

Vu que le devenir des métaux et des contaminants émergents sont déterminés par la capacité d'adsorption de la matière organique dissoute, la caractérisation du lixiviat brut et traité est nécessaire afin d'avoir une combinaison optimale des procédés et une meilleure compréhension du devenir des contaminants émergents dans les procédés de traitement.

1.6 Originalité de la recherche

L'originalité de cette étude consiste à évaluer la biodisponibilité du DEHP, représenté par les composés émergents hydrophobes, sur la base de la capacité d'adsorption des acides humiques qui représentent la matière organique réfractaire. De plus, le devenir du DEHP dans le BRM et dans le réacteur d'EO est évalué en fonction de la taille et du type de matière organique présente dans les lixiviats.

1.7 Démarche méthodologique

1.7.1 Préparation de solutions synthétique

Pour réaliser les recherches visées dans le cadre de cette thèse, des solutions d'eaux usées synthétiques ayant les caractéristiques des eaux usées municipales, des lixiviats d'age moyen et des lixiviats matures ont été préparés. Les caractéristiques des solutions synthétiques sont présentées dans le tableau 1-12.

Tableau 1-12 Concentration de chaque composé dans les eaux usées et la décharge municipale et le lixiviat synthétique

Compound	Concentration (mg.L ⁻¹)		Compound	Concentration (mg.L ⁻¹)	
	EUM	LES		EUM	LES
C ₆ H ₁₂ O ₆	410	-	FeCl ₃	7,73	217,8
NaCH ₂ COOH	-	1813,4	CuSO ₄	0,05	0,2
Ca(C ₂ H ₅ CO ₂) ₂	-	698,3	Na ₂ MoO ₄	0,06	0,4
NaC ₃ H ₆ COOH	-	272,3	MnSO ₄	0,09	88,5
C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0,15	0,44	ZnCl ₂	0,17	2,1
Na ₂ CO ₃	304,17	1038	CoSO ₄	0,31	2
(NH ₄) ₂ SO ₄	245,4	1180	AlK(SO ₄) ₂	-	30
KH ₂ PO ₄	52,73	61,9	Cd(CH ₃ CO ₂) ₂	-	0,4
CaCl ₂	14,67	117,7	CrCl ₂	-	1,58
MgSO ₄	22,79	254,6	H ₃ AsO ₄	-	0,1

Des solutions mères concentrées des lixiviats de décharge et des eaux usées municipales ont été préparées tous les jours pour le BRM et maintenues à une température inférieure à 4 °C. La

solution mère de DEHP a été préparée dans le méthanol avec une concentration de 10 g.L⁻¹ et ajoutée quotidiennement. Pour chaque lot de lixiviats de décharge, une quantité spécifique d'acide humique a été ajoutée pour obtenir des concentrations de 20, 50 et 100 mg.L⁻¹.

1.7.2 Pilote et équipements

Un réacteur modifié a été utilisé dans cette étude et a d'abord été inoculé avec de la boue utilisée pour le biotraitemet de bisphénol A (Seyhi *et al.*, 2013) (figure 1.14). Grâce à l'utilisation des chicanes, le volume du bassin d'aération peut passer de 4 à 6 litres. La membrane creuse hydrophile d'ultrafiltration à fibre utilisée dans cette étude a été faite de fluorure de polyvinylidène. Les caractéristiques de la membrane sont présentées au tableau 1-13.

Tableau 1-13 Caractéristiques du module membranaire ZW-1 (ZENON Environmental Inc)

Caractéristiques	Unité	Valeurs
Diamètre externe	mm	2
Diamètre nominal des pores	µm	0,04
Surface effective de la membrane	m ²	0047
Longueur du module de	cm	17.5
Diamètre du module de	cm	5,8
Volume de rétention	mL	10
Pression maximale de perméation	kPa	60
Plage de débit de perméation	mL.min ⁻¹	5,0-25
Débit maximal d'air	m ³ .h ⁻¹	1,8
Température maximale d'opération	°C	40
Plage de pH (lavage)	-	2,0-10,5
Concentration maximale au ClO ⁻	mg.L ⁻¹	1000
MES maximale	mg.L ⁻¹	25000

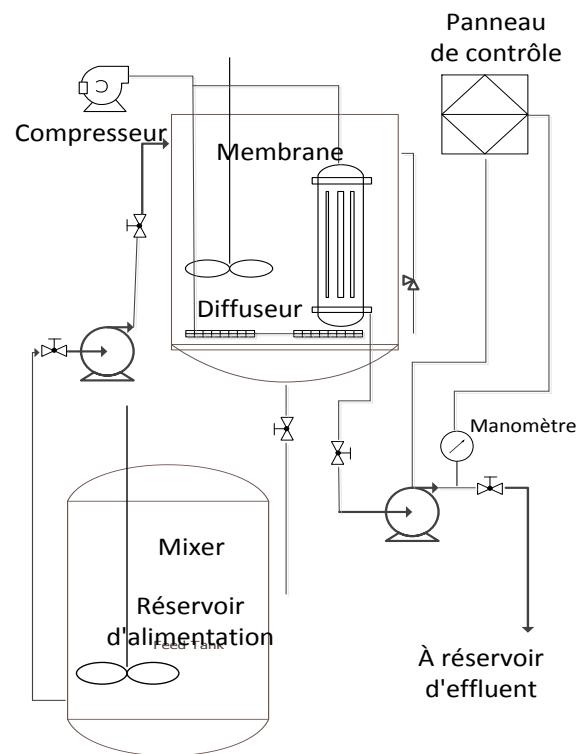
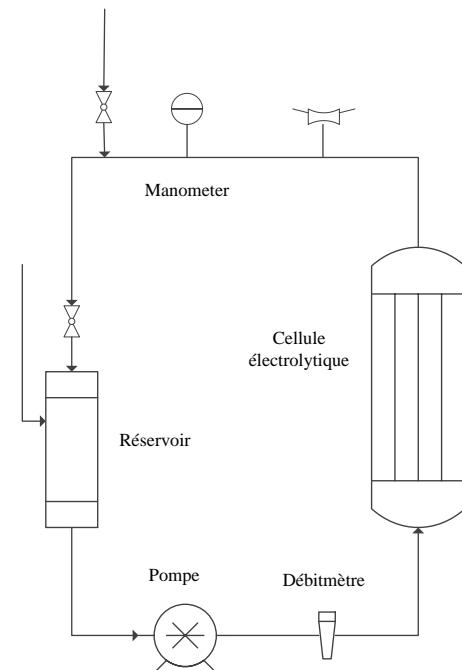


Figure 1-14 Unité expérimentale, photo et schéma de montage de l'unité pilote

Tous les équipements, y compris le diffuseur d'air, la pompe péristaltique ainsi que l'installation du contrôle et du lavage chimique sont décrits en détail dans les troisième et quatrième chapitres. Deux réacteurs électrolytiques différents ont été utilisés pour les lixiviats de décharge réels et synthétiques. Le premier est composé d'un réservoir en PVC de 2 litres avec des dimensions de 15 cm de hauteur et 14 cm de diamètre. La cellule électrolytique possède deux paires d'électrodes circulaires avec une surface de 130 cm² placés horizontalement. Le second pilote fabriqué en plexiglass est plus petit et est décrit au septième chapitre. La figure 1.14 illustre le schéma de principe des deux procédés.

1.7.3 Échantillonnage et analyses

La procédure d'échantillonnage et d'entretien, ainsi que l'analyse des paramètres tels que la température, l'oxygène dissous, le pH, les matières en suspension, DCO, COT, l'alcalinité totale, l'azote total, l'ammoniac, les nitrites et les nitrates, les orthophosphates et le phosphore total, les microorganismes et les métaux solubles sont décrits en détail dans le chapitre 4 et 5. L'extraction liquide / liquide a été utilisée pour la séparation des contaminants émergents ciblés à partir de l'échantillon liquide, tandis que la méthode d'extraction par solvant accéléré modifié (ASE) est adaptée selon Reid *et al.* (2009) pour les échantillons solides. Après l'introduction de l'étalon interne, l'échantillon a été analysé par chromatographie de gaz/spectrophotométrie de masse (CG/SM). La procédure détaillée de l'extraction et de l'analyse CG/SM est expliquée dans le cinquième chapitre et schématiquement expliquée à la figure 1.15.

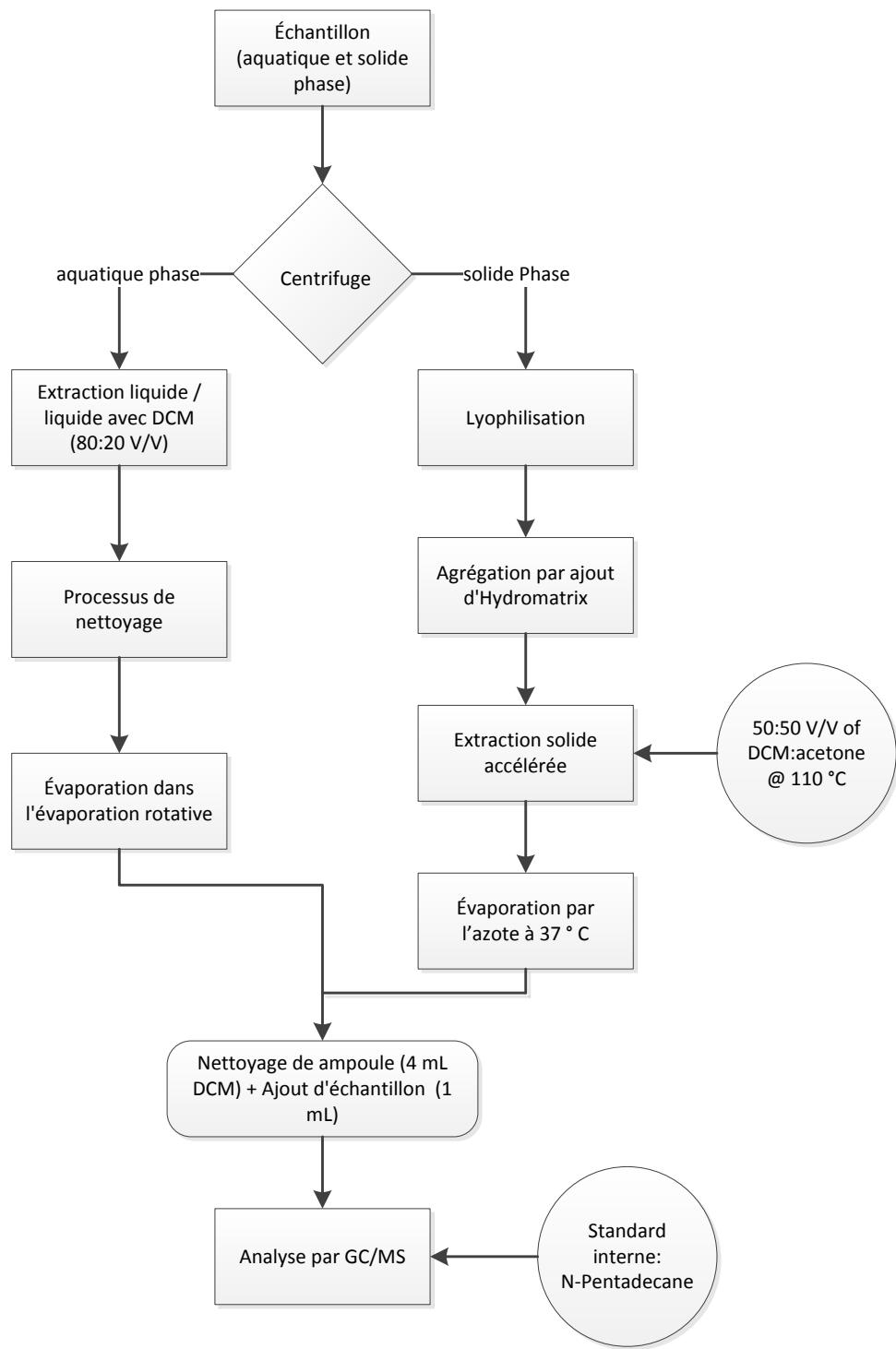


Figure 1-15 Schématique de l'extraction et l'analyse des contaminants émergents pour les échantillons liquides et solides

1.7.4 Étude du taux de biodégradation (chapitre 3)

Afin d'estimer le taux de biodégradation de DEHP dans la boue, le pilote a été alimenté avec des eaux usées municipales synthétiques ayant un rapport C/N/P de 100/5/1. Afin d'assurer le développement des micro-organismes spécifiques capables d'enlever les DEHP, la concentration de DEHP a été augmentée progressivement entre 20 et 150 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pendant quatre mois de fonctionnement. Puisque le méthanol est utilisé comme support de DEHP et le glucose comme source de carbone, ces composés ont été largement disponibles pour les micro-organismes. L'expérience sur l'effet des variables d'opération sur la performance du bioréacteur à membrane a commencé lorsque la concentration des boues était de 17 g.L^{-1} . En gardant le SRT à 140 jours, le THS a diminué de 8 à 4 heures. Pendant ce temps, le BRM contrôlait la DCO, l'azote, le phosphore et le DEHP. L'échantillon de boue a été pris lorsque le fonctionnement du système a été optimisé et la concentration des DEHP à l'intérieur des boues a été mesurée. Le taux de biodégradation du DEHP a été établi par bilan de masse.

1.7.5 Effet de la biodisponibilité (chapitre 4)

Cette section présente l'effet de la biodisponibilité sur l'absorption des métaux par la boue et le taux de biodégradation de DEHP. Le lixiviat synthétique ayant un rapport C/N/ P de 200/22,7/1 a été utilisé dans cette étude. Pour développer la boue appropriée, le rapport du LES / l'eau a été progressivement augmenté, passant de 25% à 100% pour un TRH de 9 heures et un SRT de 75 jours. Par la suite, la concentration de DEHP a été augmentée de 150 à 450 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Différentes conditions de fonctionnement ont été testées (TRH de 6, 9 et 12 heures, SRT de 25, 40 et 70 jours). Pendant ce temps, la performance du BRM a été contrôlée en fonction des meilleures efficacités d'élimination du DEHP et de la DCO. Comme l'acide humique adsorbe le DEHP et les métaux, trois différentes concentrations d'acide humique ont été ajoutées dans le BRM, en

utilisant les conditions optimales d'opération. Pour chaque concentration, le bilan massique du DEHP et des métaux a montré l'effet de la concentration de l'acide humique sur l'efficacité d'élimination des métaux et la vitesse de biodégradation du DEHP.

1.7.6 Étude de l'adsorption (chapitre 5)

Le mécanisme d'adsorption de différentes familles de contaminants émergents sur les boues et la matière organique a été étudié dans cette partie de la thèse. Afin d'éliminer les effets négatifs des contaminants émergents, la boue a été produite synthétiquement dans une membrane séparée avec des eaux usées de synthèse libres de tout carbone organique en trace. La boue a été désactivée par l'insertion d'une solution de HgSO_4 avec une concentration de 200 mg.L^{-1} . L'acide humique a été choisi comme représentant du carbone organique présent dans les eaux usées. Le q_0 est de 1 et $0,1 \text{ mg.g}^{-1}$, pour la boue et l'acide humique respectivement. Avant l'extraction liquide / liquide des polluants émergents, la séparation du solide est réalisée par centrifugation à $12,000 \text{ g}$ (3000 rpm) pendant 15 minutes. L'étape d'acidification a été nécessaire pour la précipitation de l'acide humique. Le test d'adsorption a été divisé en cinq sections distinctes.

Tout d'abord, le temps d'adsorption à l'équilibre a été mesuré en prélevant des échantillons à des intervalles réguliers de temps (0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 12 et 24 h). Des témoins négatifs et positifs ont été également analysés en absence et en présence de la boue activée.

L'étude cinétique a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires, à l'exception de la période d'échantillonnage qui a été modifiée. On prélèvement ont été réalisés dans le temps : 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 180 minutes. Les données ont ensuite été intégrées dans les différents modèles cinétiques (Qiu *et al.*, 2009) (Tableau 1.14).

Pour la compréhension du modèle d'adsorption des isothermes, la concentration d'équilibre pour les différentes concentrations initiales des nouveaux polluants (0,2; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 15; 20 mg.L⁻¹) a été mesurée et les données intégrées dans le des modèles d'isotherme d'adsorption tels que Langmuir, Freundlich ou Tempkin (tableau 1.14).

Tableau 1-14 Liste des équations d'adsorption utilisées pour modéliser les interactions entre le DEHP, la boue et l'acide humique

	modèle d'adsorption du taux cinétique	modèle d'adsorption des isothermes	
Pseudo-premier ordre	$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = kt$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_l} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	Langmuir
Pseudo-second ordre	$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt$	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	Freundlich
L'équation d'Elovich	$q_t = \frac{1}{\alpha} \ln(\alpha at + e^{\alpha q_0})$	$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln A_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e$	Tempkin
Deuxième ordre	$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = kt$		

Par la suite, la température d'adsorption a été modifiée de 20 à 40 ° C afin de calculer les paramètres thermodynamiques, tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) selon l'équation 10. K_0 a été estimé en extrapolant C_s à zéro pour le modèle de Langmuir. Compte tenu de l'effet du pH sur la capacité d'adsorption, des pH variant de 2 à 12 ont été testés. Enfin, l'effet de l'acide humique sur la capacité d'adsorption de la boue a été testé. L'acide humique commercial utilisé dans ce projet a été fourni par Fisher Scientific et avait une teneur de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre, de 46,1, 5,6, 46,1, 0,8, 1,5% respectivement, ce qui correspond à la teneur organique dans le lixiviat de décharge (Fan *et al.*, 2007).

1.7.7 Performance du BRM pour le lixiviat réel issu de site d'enfouissement (chapitre 6)

La décharge ciblée est située dans le quartier Frampton, à environ 60 km du sud-est de la ville de Québec, Québec, Canada. Les caractéristiques des lixiviats de décharge ont changé en fonction des saisons (fort débit des lixiviats très dilués dans la saison chaude (de Mai à Octobre) et faible débit des lixiviats fortement contaminés dans la période froide de l'année (de Décembre à Avril). Le système de traitement installé sur le terrain est constitué de : 1) un bassin de décantation, la volatilisation, 2) des étangs aérés et 3) l'adsorption sur tourbe. Des échantillons ont été prélevés à l'entrée du bassin de décantation. Pour étudier l'effet des changements saisonniers sur la performance du bioréacteur, 150 litres des lixiviats ont été prélevés à tous les deux mois et conservés dans un réfrigérateur à une température de 4 °C. Pour un meilleur suivi de la performance du BRM, le pilote a été opéré pendant neuf mois afin d'établir le fonctionnement optimal du BRM en fonction de la concentration initial des polluants. Afin de mettre en évidence l'élimination de différents contaminants émergents, la concentration de fluoranthène et de carbamazépine a été augmentée à 100 et 200 µg.L⁻¹ respectivement.

1.7.8 Performance de l'électro-oxydation (chapitre 7)

L'électro-oxydation peut être utilisée en tant que prétraitement pour accroître la biodisponibilité du carbone organique, ou après le traitement pour l'oxydation du carbone organique réfractaire. L'effet de différents paramètres tels que le temps de réaction, l'intensité du courant et les changements saisonniers a été évalué sur la base des modèles statistiques, par le logiciel de conception expérimentale Design-Expert version 7. La conception factorielle a été utilisée pour identifier l'existence d'interactions entre les facteurs. La conception du composite central était le meilleur modèle pour l'optimisation basée sur la performance du processus et la consommation d'énergie spécifique.

1.7.9 Prédiction de la performance épuratoire des procédés basée sur la caractérisation des lixiviats de décharges de site d'enfouissement (chapitre 8)

Pour prédire les performances des différents procédés d'oxydation physique, biologique et chimique pour le traitement des lixiviats de décharge ou de tout autre type d'eaux usées, la caractérisation du carbone organique est nécessaire. Les polluants contenus dans les eaux usées sont d'abord séparés en fonction de la taille par microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration. Le type de carbone organique a été étudié pour chaque fraction. La matière en suspension a été séparée par microfiltration avec une taille de pores de 0,4 µm. La matière colloïdale et le métal précipité ont été séparés par ultrafiltration avec une taille de pores de 40 nm. L'acide humique a été précipité par l'acidification de l'échantillon avec un pH inférieur à 2. La résine XAD-8 a ensuite été utilisée pour séparer la substance humique résiduelle appelée l'acide fulvique. Le carbone organique résiduel a été considéré comme la fraction hydrophile. L'acide fulvique, adsorbé sur la résine, a été lessivé par une solution d'hydroxyde de sodium à 1 M. L'extraction liquide / liquide a été utilisée pour extraire les polluants émergents. La concentration en carbone organique a été mesurée par un appareil de carbone organique total. Après la digestion du carbone organique, la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (PCI / SM) a été utilisée pour mesurer la fraction de métaux dans chaque fraction.

1.8 Principaux résultats et discussion générale

Les résultats de cette étude ont permis d'évaluer les performances épuratoires du bioréacteur à membrane et de l'oxydation électrochimique pour le traitement des lixiviats des lieux d'enfouissement sanitaire, en mettant l'accent sur le devenir des polluants émergents. Ce chapitre de la thèse présente une discussion générale concernant le taux de biodégradation du DEHP en l'absence et en présence de matières organiques dissoutes, ainsi que la capacité d'adsorption de la boue pour chaque polluant. Les deux procédés ont été étudiés pour différents paramètres afin d'optimiser leur performance épuratoire. Enfin, la caractérisation des eaux usées a permis de mettre en évidence les polluants les plus importants en fonction du type et de la taille du carbone organique total (COT).

1.8.1 Enlèvement du DEHP (chapitre 3)

Des concentrations de boues relativement élevées peuvent être obtenues dans le bioréacteur à membrane (BRM). Le caractère hydrophobe de certains polluants (tels que le DEHP) leur confèrent une forte affinité avec les boues. Cette affinité contribue à la biodégradation des polluants émergents dans le BRM. Une étude précédente sur le taux de biodégradation du DEHP dans les usines de traitement des eaux usées a montré que la durée de demi-vie des DEHP est d'environ 25 jours (Zolfaghari *et al.*, 2014). Quand le temps de rétention des boues (TRS) dans le BRM est supérieur à 30 jours, un taux de biodégradation élevée est enregistré. Afin de vérifier cette hypothèse, la capacité de biodégradation des DEHP dans les boues a été testée en augmentant progressivement les concentrations (20 à 150 µg.L⁻¹). Les paramètres de fonctionnement du bioréacteur tels que la charge organique et la concentration des boues ont été optimisés. Les conditions optimales d'opération du BRM ont été établis identifiées pour un colmatage minimum de la membrane.

Avec un temps de rétention hydraulique de 4 heures, un temps de rétention de boues de 140 jours, une charge de $0,832 \text{ mg.L}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ de DEHP, une concentration en solides volatils de $14,29 \text{ g.L}^{-1}$ et un rapport F/M de $0,188 \text{ g DCO.g VS}^{-1}.\text{jour}^{-1}$, la capacité d'élimination moyenne de DCO, DEHP, NH_3 , PO_4^{3-} et toxicité a été respectivement de 99,7%, 96,0%, 99,2%, 46,6% et 100%. Les produits microbiens solubles (PMS) comprennent presque toute la DCO détectable dans l'effluent. La rétention des DEHP à l'intérieur des boues, entraîne une destruction des micro-organismes et une libération de PMS. Pour de faibles rapports de F/M, les micro-organismes retrouvés dans les boues activées consomment les PMS, ce qui permet de réduire significativement leur concentration dans l'effluent. Sachant que les DEHP sont aussi adsorbés dans les PMS, la concentration de ceux-ci est aussi réduite dans l'effluent. La concentration des PMS dans l'effluent joue un rôle important pour l'élimination du DEHP et de la DCO. Les résultats obtenus montrent que même si les concentrations des PMS dans le bioréacteur sont comprises entre $1,1$ et $2,4 \text{ g.L}^{-1}$, la membrane et la biodégradation par des boues activées a pu les réduire jusqu'à moins de 5 mg.L^{-1} dans l'effluent. Un faible rapport F/M favorise la consommation des SMP. Le taux de colmatage diminue de manière significative avec la diminution des PMS. Tout comme la DCO, l'azote ammoniacal peut être efficacement éliminé grâce à la nitrification et le dégazage. La comparaison des efficacités d'enlèvement de l'azote totale et de l'azote ammoniacal indique que, le dégazage pourrait être responsable de 15 à 85% de l'élimination de l'ammoniac. Comme le seul moyen de l'élimination des ortho-phosphates est l'assimilation par les boues, seulement 45% du phosphore a été retiré de l'affluent.

Le taux de biodégradation des DEHP dans le bioréacteur à membrane a été étudié pendant deux mois dans des conditions optimales d'opération. Les résultats du bilan de masse ont montré que la concentration de DEHP dans les boues était d'environ 1500 mg.kg^{-1} et le taux de

biodégradation de $34 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{jour}^{-1}$ ont permis l'élimination de 75% des DEHP. La réglementation limite la concentration de DEHP dans les boues à $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Les boues générées par le BRM ne peuvent pas être utilisées en épandage agricole car la concentration en DEHP est supérieure à $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Par conséquent, un temps de rétention des boues plus élevé ou une plus faible production de boues sont recommandés.

1.8.2 Effet de la biodisponibilité sur le devenir des composés organiques hydrophobes et des métaux (chapitre 4)

Contrairement aux eaux usées municipales, les composés humiques complexes comprennent presque la moitié du carbone organique total présent dans le lixiviat de site d'enfouissement sanitaire (LES). De plus, le DEHP et les métaux sont fréquemment détectés en fortes concentrations dans les lixiviats. Dans ce projet, nous avons étudié l'effet de l'acide humique sur la performance du BRM. Une biomasse spécifique a été premièrement développée pour le traitement des LES. Pour trouver les conditions optimales, différents temps de rétention hydraulique (TRH) (6, 9 et 12 h) et temps de rétention du solide (TRS) (69, 51 et 35 jours) ont été étudiés. La concentration totale de solides a été maintenue à $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (limite d'ultrafiltration). En raison de la présence d'une forte concentration de biomasses autotrophes et hétérotrophes, l'élimination de la DCO et de l'azote ammoniacal a été supérieure à 99%. Le TRS et la concentration en DEHP sont les principaux paramètres affectant le taux de biodégradation. Quand la charge en DEHP augmente et que le TRH est faible, l'adsorption des DEHP par les boues est plus élevée, par conséquent, le taux de biodégradation est passé de 37 à $50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{jour}^{-1}$. La diminution du TRH causé par la diminution TRS a permis de réduire le temps de biodégradation. Cependant, le taux de dégradation du DEHP a chuté considérablement, en passant de 59 à 9%. En ajoutant $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide humique, le taux de biodégradation a

significativement diminué de 37 à 7,9 µg.g⁻¹.jour⁻¹. L'adsorption du DEHP sur l'acide humique, a réduit sa biodisponibilité pour les boues. Les cations métalliques connectent l'acide humique et les boues, ce qui entraîne une élimination simultanée de l'acide humique, des métaux et du DEHP retrouvés dans l'affluent. L'acide humique adsorbé a ensuite été éliminé par le retrait des boues. L'adsorption de l'acide humique par la boue a pu être observée au microscope électronique à balayage (MEB). Comme l'acide humique entoure la boue, la taille des flocs diminue de façon significative.

1.8.3 Étude d'adsorption (chapitre 5)

L'élimination des polluants par des processus biologiques dépend de leur capacité d'adsorption dans la boue. La cinétique de dégradation, les isothermes d'adsorption et les modèles thermodynamiques ont un effet sur la compréhension des mécanismes d'élimination des polluants. La charge et l'hydrophobicité des composés déterminent leurs mécanismes d'adsorption. Trois types de contaminants émergents ont été étudiés. Les charges positives du fluoranthène interagissent fortement avec les sites chargés négativement dans la boue et dans l'acide humique par de fortes forces électrostatiques. Par comparaison, le caractère hydrophobe de la carbamazépine et du DEHP est un élément majeur dans le processus d'élimination de ces polluants. Comme les polluants sont bien répartis dans la boue, les données d'adsorption sont bien représentées par la cinétique de premier ordre. En raison de la combinaison des forces électrostatiques et hydrophobes, la constante cinétique d'adsorption de FLU est respectivement de 2 et 5 fois supérieure à celles enregistrées pour le DEHP et la CBZ. Les fortes liaisons hydrogènes entre les groupes amide (-N-CO-NH₂) dans l'acide humique et la CBZ augmentent significativement leur taux d'adsorption. Par ailleurs, les résultats de l'isothermes d'adsorption ont été négligeables pour la CBZ, en présence de faibles concentrations ou en absence de

groupements amides dans de l'acide humique. Lorsque la concentration des charges négatives d'acide humique est 37 fois supérieure à celle de la boue, la capacité d'adsorption du FLU dans l'acide humique est sept fois plus supérieure que dans les boues. Le coefficient de répartition solide/liquide du FLU a également montré une valeur de 57 et de $3,2 \text{ L.gST}^{-1}$ pour l'acide humique et la boue respectivement. En raison du coefficient de répartition du DEHP, la capacité d'adsorption sur l'acide humique était deux fois supérieure importante que celle enregistrée dans les boues (1.3 mg.kg^{-1}). Les résultats thermodynamiques ont montré qu'en augmentant la température, le ΔG d'adsorption du FLU sur les boues augmente; alors que, l'adsorption de DEHP sur les boues est plus favorable à des températures plus élevées. On pourrait en conclure que l'augmentation de la température ne favorise pas les interactions électrostatiques entre le FLU et les boues; par contre, cette augmentation a permis d'améliorer les interactions hydrophobes (DEHP-boues). L'élimination des polluants émergents hydrophobes ne dépend pas de leur capacité d'adsorption sur les boues; mais de la capacité d'adsorption de la matière organique sur les boues. Heureusement, l'adsorption de l'acide humique a favorisé ce phénomène à une capacité d'adsorption de 70 mg.g^{-1} . Pour les faibles concentrations d'acide humique, l'efficacité d'élimination du DEHP et le FLU a été augmentée par rapport à la forme libre. Des concentrations élevées d'acide humique ont conduit à la saturation de la boue et seulement 4-20% du DEHP et du FLU a été désorbé de l'acide humique et adsorbé dans la boue.

1.8.4 Performance de bioréacteur à membrane pour un lixiviat mature (chapitre 6)

Contrairement aux LES synthétiques, les LES réels posent beaucoup de défis aux bioréacteurs à membrane. Pour optimiser les conditions opératoires d'un bioréacteur membranaire, la charge organique a progressivement été majorée de 1 à $2,1 \text{ g DCO.L}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ en changeant la TRH de 44 à 18 heures. Pour des charges de DCO supérieures à $2,4 \text{ g DCO.L}^{-1}.\text{jour}^{-1}$, la performance du

BRM devient instable pour plusieurs raisons. L'introduction d'une concentration élevée de DCO induit une quantité importante de boue. Par conséquent, le TRS devait être réduit à 35 jours. Une valeur plus basse de la TRS a un effet négatif sur la nitrification, car la production de bactéries nitrifiantes est très lente. Deuxièmement, une charge d'azote organique supérieure à 850 mg NH₃.L⁻¹.jour⁻¹ a un effet toxique sur les micro-organismes et diminue l'efficacité d'élimination de la DCO de 65 à moins de 43% en moyenne.

Enfin, en augmentant le flux membranaire à 1,64 10⁻⁶ m.s⁻¹, le taux d'encrassement est augmenté et un lavage chimique est nécessaire à chaque semaine. Les conditions optimales ont été atteintes pour des charges de DCO à 1,71 g DCO.L⁻¹.jour⁻¹, un TRH entre 24 à 32 heures (dépendamment de la concentration en DCO) et un TRS de 65 jours. Une élimination complète des solides en suspension et des colloïdes (fraction hydrophobe) a été observée en raison de la rétention membranaire. Bien que l'élimination de la DBO₅ fût supérieure à 95%, seulement 50% de la DCO initiale a été éliminé par le BRM. L'acide fulvique contient près de 37% du carbone organique dans le lixiviat brut; cependant, son élimination était inférieure à 12%. L'acide humique et la fraction hydrophile ont été éliminés plus facilement en raison de l'adsorption et de la biodégradation dans les boues. Comme pour l'eau usée synthétique, l'efficacité d'élimination de la CBZ est restée inférieure à 30%. La présence ou l'absence de matière organique complexe a un effet négligeable sur la matière organique hydrophile. L'enlèvement du DEHP, comme les composés hydrophobes, a été considérablement affecté. Pour les LES synthétiques de décharge, son élimination est supérieure à 90%, alors que pour les LES réels, elle est de 59%. Le même scénario a été observé pour le nickel, le cobalt, le chrome, le cuivre et l'arsenic dont l'efficacité d'enlèvement a diminué pour être en dessous de 50%.

1.8.5 Traitement combiné par bioréacteur à membrane (BRM) et électro-oxydation (chapitre 7)

Bien que le bioréacteur à membrane a permis d'obtenir une très bonne élimination de l'ammoniac, de la turbidité, du phosphore, du carbone organique biodégradable. Néanmoins, des efforts de traitement additionnels sont nécessaires pour enlever les contaminants chargés positivement, des éléments tels que le calcium, le magnésium, le fer, l'aluminium et le plomb, les substances humiques et les polluants hydrophiles et hydrophobes. Par conséquent, l'ajout d'un traitement chimique est nécessaire. Comme la conductivité électrique du lixiviat de décharge est supérieure à $7,4 \text{ mS.cm}^{-1}$, l'électro-oxydation a été sélectionnée pour le post-traitement. L'analyse statistique par la méthode factorielle a montré que le temps de traitement est le facteur le plus important pour la performance d'oxydation. Nb/BDD et Ti ont respectivement été choisis comme électrodes anodique et cathodique afin d'obtenir une forte production de radicaux hydroxyles. Après 26 expériences avec différentes densités de courant (23 à $38,5 \text{ mA.cm}^{-2}$), diverses durées de traitement (60 à 120 min) et différentes saisons (été et d'hiver), le procédé a été optimisé en utilisant un plan centrale composite. Avec une densité de courant de 23 mA.cm^{-2} , un temps de traitement de 120 min en été, l'EO a permis d'obtenir des efficacités d'élimination de 84, 72 et 94% pour la DCO, le TCO, et l'élimination de la couleur respectivement. Malheureusement, la réaction de l'acide hypochloreux avec des substances humiques a produit des composés organochlorés. En présence d'oxydants résiduels, la toxicité des effluents issus d'EO a augmenté d'un facteur de 3,5.

Étant donné que les composés organochlorés sont volatils, ils pourraient être enlevés dans le bassin d'aération. De plus, l'utilisation de l'électro-oxydation avant le traitement augmente la

biodisponibilité des composés récalcitrants. Finalement, l'électro-oxydation du lixiviat brut de la décharge a consommé une quantité considérable d'électricité (16 KWh.m^{-3} et 70 KWh.kg^{-1}).

1.8.6 Étude comparative des procédés pour le traitement des LES (chapitre 8)

Dans cette section de la thèse, la performance des procédés physiques (nanofiltration et électrocoagulation), biologiques (bioréacteur à membrane et biofiltration) et chimique (électro-oxydation) a été évaluée. La caractérisation des matières premières du lixiviat de décharge a montré que près de la moitié du carbone et du DEHP, 3% d'azote, 8% du phosphore, 8% du fer, 13% d'aluminium, 19% du nickel, 28% du cuivre, 33% de l'arsenic et 13% du plomb étaient associés à des substances humiques. Le procédé biologique a été principalement utilisé comme premier procédé de traitement des LES et a permis l'élimination complète des matières en suspension et des colloïdes. En outre, la fraction hydrophile d'une taille inférieure à 500 Da a été complètement enlevée. Il est donc logique d'assumer que la majorité du DEHP, le carbone organique total, l'azote, le cuivre, le plomb et l'arsenic dans les effluents des procédés biologiques sont associés à des substances humiques. La caractérisation de la taille de carbone dans les lixiviats de décharge a montré que l'acide humique présent avait une taille supérieure à 1 KDa; il a donc interagi avec les boues présentes en forte concentration dans le BRM. Environ 83% des acides humiques présents dans l'effluent issu des procédés biologiques avait une taille comprise entre 1-10 KDa. La majorité de l'acide fulvique analysé avait un poids moléculaire inférieur à 1 kDa; il avait donc une affinité plus faible à l'égard de la boue, ce qui a mené à une élimination de 36% et 47% dans le BRM et dans le BF respectivement.

Plus de 90% de la fraction hydrophile avait une taille inférieure à 1 kDa. La fraction de carbone avec le poids moléculaire inférieur à 500 Da a été considérée comme du carbone biodégradable dans les procédés biologiques. L'électro-oxydation permet d'oxyder les substances humiques en

fractions hydrophiles; par conséquent, la biodisponibilité du carbone a considérablement augmenté. Une autre option après le traitement biologique est la nanofiltration car elle enlève 93 et 97% du carbone organique total des effluents du BRM et de la biofiltration (BF) respectivement. En se basant sur le carbone, une efficacité d'élimination supérieure à 50% du DEHP était attendue dans l'effluent du traitement biologique. D'autre part, l'électro-oxydation n'a éliminé que 26% du DEHP car une fraction du courant électrique été utilisée pour l'élimination de la matière organique (substances humiques). La présence de seulement 16% du DEHP dans la matière organique dissoute d'une taille inférieure à 500 Da conduit à une efficacité élevée d'élimination pour le procédé de nanofiltration. Avec l'utilisation de la nanofiltration après les procédés biologiques, une élimination complète du DEHP pourrait être atteinte.

L'électrodéposition, la précipitation et la coprécipitation sont les principaux mécanismes d'élimination des métaux lors de l'application des procédés d'électro-oxydation et d'électrocoagulation. Le rejet sélectif des membranes de nanofiltration vis-à-vis des ions bivalents permet d'expliquer l'enlèvement des métaux lors de l'application de la nanofiltration pour le traitement des LES.

1.9 Conclusions

L'étude de l'efficacité d'élimination des macro-polluants et des micropolluants dans le bioréacteur membranaire seul et en utilisant la combinaison des procédés de bioréacteur à membrane et d'oxydation électrochimique a permis d'obtenir les résultats suivants:

- 1) la précipitation du calcium et du magnésium dans le bioréacteur à membrane permet d'expliquer la diminution de la salinité dans les eaux usées;
- 2) les fortes concentrations en bactéries nitrifiantes (*nitrobacter* et *nitrosomonas*) dans le bioréacteur à membrane ont permis la transformation de l'ammoniac en nitrates.
- 3) La coprécipitation du phosphore avec les métaux a réduit sa concentration en dessous de 5 mg.L^{-1} . Seulement 6 mg de PO_4^{3-} a été assimilée par gramme de boue dans le bioréacteur à membrane;
- 4) L'interaction de l'aluminium, du fer, de l'arsenic et du cuivre avec les substances humiques a affecté négativement leur efficacité d'élimination dans le BRM. L'électrodéposition de ces métaux sur la surface de la cathode et la précipitation par le sulfure d'hydroxyde et l'hydrogène a diminué leur concentration lors de l'application du procédé d'électro-oxydation;
- 5) La DBO₅ inclut le carbone organique de taille inférieure à 500 Da. L'élimination complète de la DBO a été observée dans le bioréacteur à membrane. L'oxydation des composés organiques complexes en des composés organiques plus petits et biodégradables pourrait augmenter la DBO dans l'effluent de l'électro-oxydation.
- 6) À l'aide de cations bivalents et trivaux, les acides humiques ont été adsorbés par les boues activées avec une capacité d'adsorption de 70 mg.g^{-1} . Les molécules d'acide

- humique ayant une taille supérieure à 1 KDa sont plus sensibles à l'oxydation directe et indirecte dans le procédé électro-oxydation;
- 7) en raison de leur taille plus petite, les acides fulviques ont montré une affinité plus faible envers la boue. Par conséquent, leur efficacité d'élimination est inférieure à 30% dans bioréacteur à membrane.
- 8) L'interaction hydrophobe est le principal mécanisme d'adsorption du DEHP par les boues et le carbone organique. En cas d'absence du carbone organique, le BRM et l'électro-oxydation ont montré une efficacité d'élimination du DEHP de plus de 95%. Le fractionnement du carbone organique dans le lixiviat de décharge a montré que les matières en suspension, l'acide humique, l'acide fulvique, la fraction hydrophile et hydrophobe ont adsorbé environ 12, 21, 31, 15,7 et 20,3% du DEHP respectivement. L'élimination des matières en suspension, des colloïdes et de la fraction hydrophile dans le bioréacteur à membrane a permis d'éliminer plus de 60% du DEHP. Au cours de l'application du procédé de l'électro-oxydation, une fraction du courant électrique est utilisée pour oxyder la matière organique dissoute, ce qui a entraîné une réduction d'efficacité d'élimination du DEHP de 26%.
- 9) L'application du BRM suivi de la nanofiltration pourrait être la meilleure option pour une élimination totale du DEHP, des métaux et des substances humiques.

1.10 Recommandations et travaux futurs

Selon les résultats de l'étude, nous recommandons une investigation détaillée des points suivants:

- 1) Les mécanismes d'élimination de la fraction des matières organiques dissoutes possédant un poids moléculaire compris entre 0,5 – 100 kDa.
- 2) Les effets des fluctuations de température sur la cinétique de la nitrification biologique.
- 3) Les interactions entre les boues, les métaux et les contaminants émergents.
- 4) L'élimination des acides fulviques dans le procédé biologique avec l'utilisation d'un coagulant ou d'un adsorbant.
- 5) L'étude de l'origine de la toxicité des effluents d'électro-oxydation en tenant compte des radicaux résiduels et des composés organochlorés.

Des études poussées sur les origines des contaminants émergents pourraient résulter en un traitement *in situ* des effluents hautement pollués tels que les lixiviats. De ce fait, les suggestions suivantes pourraient être émises :

- 1) L'utilisation de l'osmose inverse dans les futures filières de traitement des lixiviats.
- 2) La modélisation de la présence et du devenir des contaminants émergents hydrophobes de charge positive basée sur le devenir de la matière organique dissoute.

1.11 Bibliographie

- Ahmed FN & Lan CQ (2012) Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. *Desalination* 287:41-54.
- Anglada A, Urtiaga A, Ortiz I, Mantzavinos D & Diamadopoulos E (2011) Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products. *Water Res* 45(2):828-838.
- Arévalo J, Ruiz LM, Parada-Albarracín JA, González-Pérez DM, Pérez J, Moreno B & Gómez MA (2012) Wastewater reuse after treatment by MBR. Microfiltration or ultrafiltration? *Desalination* 299(0):22-27.
- Asakura H & Matsuto T (2009) Experimental study of behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate treatment process and evaluation of removal efficiency. *Waste management* 29(6):1852-1859.
- Barceló D & Petrovic M (2008) *Emerging contaminants from industrial and municipal waste: occurrence, analysis and effects*. Springer, The Handbook of Environmental Chemistry. 281 p
- Bashir MJ, Aziz HA, Aziz SQ & Abu Amr SS (2013) An overview of electro-oxidation processes performance in stabilized landfill leachate treatment. *Desalination and Water Treatment* 51(10-12):2170-2184.
- Blanchard M, Teil MJ, Ollivon D, Legenti L & Chevreuil M (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environmental Research* 95(2):184-197.
- Bodzek M, Dudziak M & Luks-Betlej K (2004) Application of membrane techniques to water purification. Removal of phthalates. *Desalination* 162:121-128.
- Bolong N, Ismail AF, Salim MR & Matsuura T (2009) A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 239(1-3):229-246.
- Boonyaroj V, Chiemchaisri C, Chiemchaisri W, Theepharaksapan S & Yamamoto K (2012) Toxic organic micro-pollutants removal mechanisms in long-term operated membrane bioreactor treating municipal solid waste leachate. *Bioresource technology* 113:174-180.
- Brown P, Gill S & Allen S (2000) Metal removal from wastewater using peat. *Water research* 34(16):3907-3916.
- Camacho-Muñoz D, Martín J, Santos J, Alonso E, Aparicio I, De la Torre T, Rodriguez C & Malfeito J (2012) Effectiveness of three configurations of membrane bioreactors on the removal of priority and emergent organic compounds from wastewater: comparison with conventional wastewater treatments. *Journal of Environmental Monitoring* 14(5):1428-1436.
- Campagna M, Çakmakçı M, Büşra Yaman F & Özkan B (2013) Molecular weight distribution of a full-scale landfill leachate treatment by membrane bioreactor and nanofiltration membrane. *Waste management* 33(4):866-870.
- Environment and Climate Change Canada (ECCC), *Municipal Solid Waste* (2016), <http://www.ec.gc.ca/>
- Canziani R, Emondi V, Garavaglia M, Malpei F, Pasinetti E & Buttiglieri G (2006) Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm reactor (MBBR) treating old landfill leachate. *Journal of Membrane Science* 286(1-2):202-212.

- Cao Z, Wen D, Chen H & Wang J (2016) Simultaneous Removal of COD and Ammonia Nitrogen Using a Novel Electro-Oxidation Reactor: A Technical and Economic Feasibility Study. *International Journal of Electrochemical Science* 10.20964/1103100:4018-4026.
- Cases V, Alonso V, Argandoña V, Rodriguez M & Prats D (2011) Endocrine disrupting compounds: a comparison of removal between conventional activated sludge and membrane bioreactors. *Desalination* 272(1):240-245.
- ChemAxon (2015) Calculator Plugins, Marvin 5.1.5. www.chemaxon.com.
- Clara M, Strenn B & Kreuzinger N (2004) Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research* 38(4):947-954.
- Corbitt RA (1990) Standard handbook of environmental engineering.
- da Silva AJC, dos Santos EV, de Oliveira Morais CC, Martínez-Huitle CA & Castro SSL (2013) Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ and BDD in flow reactor. *Chemical Engineering Journal* 233:47-55.
- Dartois V, Baulard A, Schanck K & Colson C (1992) Cloning, nucleotide sequence and expression in Escherichia coli of a lipase gene from *Bacillus subtilis* 168. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Gene Structure and Expression* 1131(3):253-260.
- Deng Y & Englehardt JD (2007) Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Manag* 27(3):380-388.
- Díaz V, Ibáñez R, Gómez P, Urtiaga AM & Ortiz I (2011) Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. *Water Research* 45(1):125-134.
- Drogui P, Blais J-F & Mercier G (2007) Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent patents on engineering* 1(3):257-272.
- Eljarrat E & Barcelo D (2003) Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22(10):655-665.
- Espinoza JDG, Drogui P, Zolfaghari M, Dirany A, Ledesma MTO, Gortáres-Moroyoqui P & Buelna G (2016) Performance of electrochemical oxidation process for removal of di (2-ethylhexyl) phthalate. *Environmental Science and Pollution Research* 23(12):12164-12173.
- Fan H-J, Chiu T, Yang H-S, Chen W-C & Furuya E (2007) Removal of Humic Acids, Fulvic Acids and Non Humic Substance from Landfill Leachate. *Journal of Environmental Engineering and Management* 17(5):325.
- Fu F & Wang Q (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92(3):407-418.
- He P-J, Zheng Z, Zhang H, Shao L-M & Tang Q-Y (2009) PAEs and BPA removal in landfill leachate with Fenton process and its relationship with leachate DOM composition. *Science of the total environment* 407(17):4928-4933.
- Henze M & Comeau Y (2008) Wastewater characterization. *Biological wastewater treatment: principles, modelling and design*. IWA Publishing, London:33-52.

- Hernando MD, Mezcua M, Fernández-Alba AR & Barceló D (2006) Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 69(2):334-342.
- Hoilijoki TH, Kettunen RH & Rintala JA (2000) Nitrification of anaerobically pretreated municipal landfill leachate at low temperature. *Water Research* 34(5):1435-1446.
- Hollender J, Zimmermann SG, Koepke S, Krauss M, Mc Ardell CS, Ort C, Singer H, von Gunten U & Siegrist H (2009) Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozoneation followed by sand filtration. *Environmental science & technology* 43(20):7862-7869.
- House WA (1999) The Physico-Chemical Conditions for the Precipitation of Phosphate with Calcium. *Environmental Technology* 20(7):727-733.
- Hyland KC, Dickenson ERV, Drewes JE & Higgins CP (2012) Sorption of ionized and neutral emerging trace organic compounds onto activated sludge from different wastewater treatment configurations. *Water Research* 46(6):1958-1968.
- Ighilahriz K, Ahmed MT, Djelal H & Maachi R (2013) Electrocoagulation and electro-oxidation treatment for the leachate of oil-drilling mud. *Desalination and Water Treatment* 52(31-33):5833-5839.
- Judd S (2010) *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment*. Elsevier,
- Judd S (2011) *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment*. Elsevier. 512 p
- Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A & Christensen TH (2002) Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical reviews in environmental science and technology* 32(4):297-336.
- Lapworth D, Baran N, Stuart M & Ward R (2012) Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. *Environmental pollution* 163:287-303.
- Li L & Liu Y (2009) Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics. *Journal of hazardous materials* 161(2-3):1010-1016.
- Llop A, Borrull F & Pocurull E (2009) Comparison of the removal of phthalates and other organic pollutants from industrial wastewaters in membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment plants. *Water Science & Technology* 60(9).
- Magdouli S, Daghbir R, Brar S, Drogui P & Tyagi R (2013) Di 2-ethylhexylphthalate in the aquatic and terrestrial environment: A critical review. *Journal of environmental management* 127:36-49.
- Malaeb L & Ayoub GM (2011) Reverse osmosis technology for water treatment: state of the art review. *Desalination* 267(1):1-8.
- Manoli E & Samara C (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 18(6):417-428.
- Marttinen SK, Kettunen RH & Rintala JA (2003) Occurrence and removal of organic pollutants in seewages and landfill leachates. *Science of the Total Environment* 301(1):1-12.
- Masoner JR, Kolpin DW, Furlong ET, Cozzarelli IM & Gray JL (2016) Landfill leachate as a mirror of today's disposable society: Pharmaceuticals and other contaminants of emerging concern in final leachate from landfills in the conterminous United States. *Environmental Toxicology and Chemistry* 35(4):906-918.

- Melo-Guimarães A, Torner-Morales FJ, Durén-Álvarez JC & Jimánez-Cisneros BE (2013) Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments. *Water Science & Technology* 67(4):877-885.
- Metcalf & Eddy (1972) *Wastewater engineering: collection, treatment, disposal*. McGraw-Hill Inc.,
- Mojiri A, Aziz HA, Zaman NQ, Aziz SQ & Zahed MA (2014) Metals removal from municipal landfill leachate and wastewater using adsorbents combined with biological method. *Desalination and Water Treatment* 10.1080/19443994.2014.983180:1-15.
- Murthy ZVP & Chaudhari LB (2009) Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler-Kedem model. *Chemical Engineering Journal* 150(1):181-187.
- Ngo HH, Guo W & Xing W (2013) Applied Technologies in Municipal Solid Waste. *Organisation des Nations unies pour l'éducation, la science et la culture-encyclopedia of life support systems (UNESCO-EOLSS)*.
- Nguyen LN, Hai FI, Kang J, Price WE & Nghiem LD (2013) Removal of emerging trace organic contaminants by MBR-based hybrid treatment processes. *International Biodegradation & Biodegradation* 85(0):474-482.
- Obiakor M, Okonkwo J, Ezeonyejiaku C & Okonkwo C (2014) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in freshwater media: factorial effects and human dietary exposure risk assessment. *Resources and Environment* 4(6):247-259.
- Peev M, Schnerklee M & De Wever H (2004) Modelling the degradation of low concentration pollutants in membrane bioreactors. *Water Science & Technology* 50(5):209-218.
- Pérez G, Fernández-Alba AR, Urtiaga AM & Ortiz I (2010) Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment. *Water Research* 44(9):2763-2772.
- Petrovic M, Eljarrat E, De Alda ML & Barceló D (2004) Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: a survey on new monitoring strategies and occurrence data. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378(3):549-562.
- Qi G, Yue D & Nie Y (2012) Characterization of humic substances in bio-treated municipal solid waste landfill leachate. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 6(5):711-716.
- Qiu H, Lv L, Pan B-c, Zhang Q-j, Zhang W-m & Zhang Q-x (2009) Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ. Sci. A* 10(5):716-724.
- Reid AM, Brougham CA, Fogarty AM & Roche JJ (2009) Accelerated solvent-based extraction and enrichment of selected plasticisers and 4-nonylphenol, and extraction of tin from organotin sources in sediments, sludges and leachate soils. *Analytica chimica acta* 634(2):197-204.
- Renou S, Givaudan J, Poulain S, Dirassouyan F & Moulin P (2008) Landfill leachate treatment: review and opportunity. *Journal of hazardous materials* 150(3):468-493.
- Robinson AH (2005) Landfill leachate treatment. *Membrane Technology* 2005(6):6-12.
- Sakiti SA, Boontanon SK & Boontanon N (2013) Removal of Di-2-Ethyl Hexyl Phthalates by Membrane Bioreactor. *Journal of Environmental Protection* 4(4).
- Seyhi B, Drogui P, Buelna G, Azaïs A & Heran M (2013) Contribution of a submerged membrane bioreactor in the treatment of synthetic effluent contaminated by Bisphenol-A: Mechanism of BPA removal and membrane fouling. *Environmental Pollution* 180:229-235.

- Shi J, Podola B & Melkonian M (2007) Removal of nitrogen and phosphorus from wastewater using microalgae immobilized on twin layers: an experimental study. *Journal of Applied Phycology* 19(5):417-423.
- Soclo HH, Garrigues P & Ewald M (2000) Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Marine Pollution Bulletin* 40(5):387-396.
- Tadkaew N, Hai FI, McDonald JA, Khan SJ & Nghiem LD (2011) Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. *Water Res* 45(8):2439-2451.
- Tan BLL, Hawker DW, Müller JF, Leusch FDL, Tremblay LA & Chapman HF (2007) Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia. *Environment International* 33(5):654-669.
- Tran L-H, Drogui P, Mercier G & Blais J-F (2009) Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode. *Journal of Hazardous Materials* 164(2-3):1118-1129.
- Von Recum AF (1998) *Handbook of biomaterials evaluation: scientific, technical and clinical testing of implant materials*. CRC Press,
- Von Sperling M (2007) *Wastewater characteristics, treatment and disposal*. IWA publishing, ISBN: 1-84339-161-9, International Water Association
- Wang J, Huang CP & Allen HE (2003) Modeling heavy metal uptake by sludge particulates in the presence of dissolved organic matter. *Water Research* 37(20):4835-4842.
- Wenzel H, Larsen HF, Clauson-Kaas J, Høibye L & Jacobsen BN (2008) Weighing environmental advantages and disadvantages of advanced wastewater treatment of micro-pollutants using environmental life cycle assessment. *Water Science & Technology* 57(1).
- WHO (2011) Pharmaceuticals in Drinking-water. *World Health Organization WHO/HSE/WSH/11.05*.
- Wiszniewski J, Robert D, Surmacz-Gorska J, Miksch K & Weber JV (2006) Landfill leachate treatment methods: A review. *Environmental Chemistry Letters* 4(1):51-61.
- Yavuz Y, Koparal AS & Öğütveren ÜB (2010) Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination* 258(1-3):201-205.
- Yiping X, Yiqi Z, Donghong W, Shaohua C, Junxin L & Zijian W (2008) Occurrence and removal of organic micropollutants in the treatment of landfill leachate by combined anaerobic-membrane bioreactor technology. *Journal of Environmental Sciences* 20(11):1281-1287.
- Zhang Y, Geißen S-U & Gal C (2008) Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 73(8):1151-1161.
- Zheng Z, He P-J, Shao L-M & Lee D-J (2007) Phthalic acid esters in dissolved fractions of landfill leachates. *Water Research* 41(20):4696-4702.
- Zhou B, Yu Z, Wei Q, Long H, Xie Y & Wang Y (2016) Electrochemical oxidation of biological pretreated and membrane separated landfill leachate concentrates on boron doped diamond anode. *Applied Surface Science* 377:406-415.
- Zolfaghari M, Drogui P, Seyhi B, Brar SK, Buelna G & Dubé R (2014) Occurrence, fate and effects of di (2-ethylhexyl) phthalate in wastewater treatment plants: a review. *Environmental Pollution* 194:281-293.

Partie II

ARTICLES

CHAPITRE 2

Occurrence, fate and effects of di (2-ethylhexyl) phthalate in wastewater treatment plants: a review

Présence, devenir et les effets du Di (2-ethylhexyl) phtalate dans les stations de traitement des eaux usées: revue de littérature

Le Chapitre 2 est constitué de l'article suivant:

Mehdi Zolfaghari, Patrick Drogui, Brahma Seyhi, Satinder Kaur Brar, Gerardo Buelna, Rino Dubé (2014) Occurrence, fate and effects of di (2-ethylhexyl) phthalate in wastewater treatment plants: a review. *Environmental Pollution 194, 281-293.*

2 OCCURRENCE, FATE AND EFFECTS OF DI (2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE IN WASTEWATER TREATMENT PLANTS: A REVIEW.

2.1 Abstract

Phthalates, such as Di (2-ethylhexyl) Phthalate (DEHP) are compounds extensively used as plasticizer for long time around the world. Due to the extensive usage, DEHP is found in many surface waters (0.013-18.5 µg/L), wastewaters (0.716-122 µg/L), landfill leachate (88-460 µg/L), sludge (12-1250 mg/kg), soil (2-10 mg/kg). DEHP is persistent in the environment and the toxicity of the byproducts resulting from the degradation of DEHP sometime exacerbates the parent compound toxicity. Water and wastewater treatment processes might play a key role in delivering safe, reliable supplies of water to households, industry and in safeguarding the quality of water in rivers, lakes and aquifers. This review addresses state of knowledge concerning the worldwide production, occurrence, fate and effects of DEHP in the environment. Moreover, the fate and behavior of DEHP in various treatment processes, including biological, physicochemical and advanced processes are reviewed and comparison (qualitative and quantitative) has been done between the processes. The trends and perspectives for treatment of wastewaters contaminated by DEHP are also analyzed in this review.

2.2 Keywords

Di (2-ethylhexyl) Phthalate; Toxicity; Wastewater treatment process.

2.3 Introduction

In recent years, the worldwide increase of urbanization and industrialization has led to the release of some complex and toxic organic compounds into the environment. The presence of the contaminants called “emerging” contaminants (ECs) has been reported in many countries (Melo-Guimarães *et al.*, 2013). Globally, a very low proportion of ECs has representation in the total dissolved organic carbon (DOC<1%) of contaminated environmental medium, but their presence has to be taken into account owing to their potential toxicity. Phthalates are considered as one of the major ECs due to their large-scale production, consumption (Peijnenburg *et al.*, 2006) and endocrine disrupting behavior (Halden, 2010). Phthalate Esters are widespread in the environment, and persistent, with low solubility in the water (Clara *et al.*, 2010). Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) is a typical phthalate, widely used in industry for the production of polymeric products (97% of DEHP), such as polyvinylchloride (PVC), due to the flexibility, workability, and durability of the final products (Kroschwitz *et al.*, 1999, Nalli *et al.*, 2006, Yuwatini *et al.*, 2013). Besides, non-polymeric applications of DEHP are solvents in adhesives, inks, cosmetics, munitions, perfumes, paints, additives in hair-sprays and insect repellents, and lubricating oil (Huang *et al.*, 2008b). DEHP is a colorless chemical substance, oily liquid, with vapor pressure of 3.4×10^{-5} at 20°C and 4.7×10^{-4} Pa at 40°C (Scholz *et al.*, 1997). Its Henry’s law constant is about 4.43 Pa.m³/mol at 25°C (Magdouli *et al.*, 2013). In comparison with other phthalate acid esters (PAEs), DEHP is a highly hydrophobic compound (log Kow 7.5) (Chang *et al.*, 2005, Staples *et al.*, 1997). Its solubility in water fluctuate between 0.6 - 1300 µg/L (20 - 25°C). This wide range of solubility values is probably related to the presence or not of colloid particles in the water (e.g., fatty based), which bonded with DEHP (Callahan, 1979) and increased the amount of DEHP in the water phase (Lundberg *et al.*, 1994). High worldwide

consumption of products containing DEHP provides a continuous release of DEHP and metabolites into the environment. Accordingly, all over the world, DEHP has been detected in various environmental matrices including wastewaters, wastewater treatment plant (WWTP) effluents, surface waters, drinking waters, sewage sludge, sediments, and landfill leachate. Many studies demonstrated that DEHP has adverse effects in environment, even at low concentrations (Clausen *et al.*, 2004, Staples *et al.*, 1997). Nowadays, environmental protection agencies of various countries such as, Canada, USA, and EU have classified DEHP as priority substance and restrict its use in products in direct contact with humans such as toys, domestic teethingers, food wraps, medical devices (Wilkinson *et al.*, 1999). Legislation on DEHP use and release is becoming more restrictive. Different strategies need to be adopted by municipalities and industries in order to completely degrade DEHP in WWTPs. It has been demonstrated that many water/wastewater treatment techniques are inadequate for the efficient treatment of water/wastewaters contaminated by refractory persistent compounds, especially DEHP. Accordingly, sewage effluents and sludge have been identified as major routes that bring DEHP into the environment. Several early research efforts inquired into the fate of phthalate esters on environmental media. The first review about phthalate esters was published by Staples *et al.* (1997). Later on, four published studies investigated the physical and chemical properties, fate, degradation pathway, and their behavior in environmental media (Cousins *et al.*, 2003, Liang *et al.*, 2008, Magdouli *et al.*, 2013, Peterson *et al.*, 2003, Staples *et al.*, 1997). The recent regulation, human risks and public health was discussed by Kamrin (2009) (Kamrin, 2009). In the short review of Julinová *et al.* (2012) adsorption of phthalate esters on organic and inorganic adsorbents was scrutinized (Julinová *et al.*, 2012). Although the review of Abdel daiem *et al.* (2012) examined the degradation of the PAEs in water and sediments, None of those reviews

covered the main release source of DEHP. To cover this gap of knowledge, this paper aims to present an overview of the use and release of DEHP into the environment and their adverse effects. Moreover, the fate and behavior of DEHP in various wastewater treatment processes, including biological, physicochemical, conventional and advanced processes are also reviewed.

2.4 Worldwide usage of DEHP

DEHP is extensively used as a plasticizer in polymeric products, such as polyvinylchloride (PVC) (97 % of DEHP) (Kroschwitz *et al.*, 1999, Nalli *et al.*, 2006, Yuwatin *et al.*, 2013). The content of DEHP in PVC fluctuates between 10-40 %, depending on the type of products (Horn *et al.*, 2004, Lassen *et al.*, 2009). Industrial hoses, for example, may contain 10-15 % of DEHP by weight, while some types of flexible PVC films contain more than 30-40 % of DEHP (Kroschwitz *et al.*, 1999, Mersiowsky *et al.*, 2001). DEHP is also used in various others daily products, such as solvents in adhesives, inks, cosmetics, munitions, perfumes, paints, additives in hair-sprays and insect repellents, and lubricating oil (Huang *et al.*, 2008b). From 80's to beginning of 21th century, the worldwide production of phthalates, including DEHP increased from 2 to 5.5 million tons (Liang *et al.*, 2008). Nowadays, worldwide production of DEHP was estimated to more than 2 million tons per year (Chan *et al.*, 2007a, Koch *et al.*, 2003). In China DEHP was accounted for 80% of whole PAEs production (Meng *et al.*, 2014). EU is the most significant worldwide producer (46%) and consumer (37%) of plasticizers. Table 2.1 presents the production or usage of DEHP around the world. DEHP represents considerable fraction of the total annual production of phthalates that is widely used around the world. However, in the recent years, the worldwide production of DEHP is decreasing, even other phthalates production unchanged (Clara *et al.*, 2010). The reduction in DEHP production was mainly related to the strict regulation against DEHP utilization as a plasticizer. The use of DEHP in products in direct

contact with human such as toy, domestic teether, and food wrap has decreased (Wilkinson *et al.*, 1999). Thus, in Western Europe, the production of DEHP dropped from 595000 tons to 221000 tons between 1997 and 2004 (Roslev *et al.*, 2007).

Tableau 2-1 Worldwide production and/or usage of phtalates and DEHP

Countries	Year	Production and/or Usage	References
European Union	-	Phtalates: 1,000,000 tons per year DEHP: 500,000 tons per year	Lin <i>et al.</i> (2009) Magdouli <i>et al.</i> (2013)
Western Europe	1997	DEHP: 595,000 tons	Roslev <i>et al.</i> (2007)
	2004	DEHP: 221,000 tons	
Canada	1991	DEHP: 10,000 tons PVC: 49 %	Minister of Supply and Services Canada, 1994
Germany	-	PAEs: 240,000 tons per year DEHP: 144,000 tons per year	Kurane (1997) Magnusalmervik <i>et al.</i> (1997)
Japan	-	PAEs: 340,000 tons per year DEHP: 204,000 tons per year	Nakamiya <i>et al.</i> (2005)
Sweden	1989	DEHP: 2.4 kg/person Population: \approx 8,400,000	Ejlertsson <i>et al.</i> (1996)
USA	2006	DEHP: 45,000 – 230,000 tons	Tecnion Orbichem (2007)
China	2006-2007	DEHP: 305,000 – 340,000 tons	Tecnion Orbichem (2007)

2.5 Worldwide usage of DEHP

DEHP has been found in many environmental matrices, such as surface waters, wastewaters, landfill leachate, sludge, soil, and sediments. The main reason of DEHP presence in environment is their extensive application as a plasticizer. Since DEHP is not chemically bonded with PVC, it slowly leaches into the environment (Lassen *et al.*, 2009, Roslev *et al.*, 2007, Thuren, 1986, Yuwatini *et al.*, 2013). Moreover, DEHP is released into the environment during its production, transportation, manufacturing, and improper disposal (de Moura Carrara *et al.*, 2011, Leah, 1977). Leah (1977) estimated that about 2 - 4.5% of the total Canadian supplies of phthalates were lost into the environment during production and processing. Since the total Canadian supply of phthalates is more than 10000 tons per year, the relative amount of DEHP releasing in to environment is appreciable. The study of Rank (2005) showed that during the whole life cycle of product containing DEHP, around 72% release into soil, 21% ended up in water, and the rest 7% evaporated into the air (Rank, 2005). Table 2.2 presents DEHP concentrations detected in different environmental matrices around the world.

Tableau 2-2 Worldwide DEHP level in the environment

Matrices	Location	Countries	DEHP concentrations ($\mu\text{g/L}$)			References
			Minimum	Maximum	Mean	
River	North Rhine, Westphalia, Rheinland, Pfalz, Brandenburg	Germany	0.33	97.8	22.7	Fromme <i>et al.</i> (2002)
	Salt and brackish	Netherland	ND	5		Vethaak <i>et al.</i> (2005)
	Rieti District	Italy	0.7	31.2	6.4	Vitali <i>et al.</i> (1997)
	Xiangjiang	China	0.62	15.23		Zhu and Qiu, (2011)
	14 Rivers	Taiwan	ND	18.5		SY Yuan <i>et al.</i> (2002)
	Roskilde fjord	Denmark	0.015	0.0 25	0.020	Fauser <i>et al.</i> (2009)
	Tempaku	Japan	ND	1.83	0.79	Hashizume <i>et al.</i> (2002)
	Jinzu, Oyabe, Furu	Japan	0.013	3.6	1.02	Yuwatini <i>et al.</i> (2013)
	Aire	UK	0.36	21.0		Long <i>et al.</i> (1998)
Municipal Wastewater	Klang	Malaysia	3.1	64.3		Tan (1995)
	Songhua	China	2.26	11.55	7.01	Gao <i>et al.</i> (2014)
	Northern area	Taiwan	ND	400		Cheng <i>et al.</i> (2010)
	Espoo	Finland	98	122	110	Marttinen <i>et al.</i> (2003a,b)
	34 STPs effluents	Germany	1.74	182		Fromme <i>et al.</i> (2002)
	South East Queensland	Australia			0.716	Tan <i>et al.</i> (2007)
	Harbin city effluent	China	2.5	31	12.6	Gao <i>et al.</i> (2014)
	Harbin city Influent	China	2.42	30.99	16.86	Gao <i>et al.</i> (2014)
	-	Taiwan			75	Lin <i>et al.</i> (2009)
	-	Scotland		246		Pirie <i>et al.</i> (1996)
	Roskilde	Denmark	34.5	44.3		Fauser <i>et al.</i> (2003)
	5 STPs	Norway	1.8	21		Vogelsang <i>et al.</i> (2006)
	Petersfield town	UK	11.4	41.4	23.6	Oliver <i>et al.</i> (2005)
	All STPs	Netherland	<13	100	32	Vethaak <i>et al.</i> (2005)

Matrices	Countries	DEHP concentrations liquid ($\mu\text{g/L}$)			References	
		Solid (mg/kg)				
		Minimum	Maximum	Mean		
Landfill Leachate	Puerto Rico	-	285	-	Latorre <i>et al.</i> (2012)	
	Japan	9.6	49	16.9	Asakura <i>et al.</i> (2004)	
	Shanghai, China	40	160	43	Zheng <i>et al.</i> (2009)	
	Goteborg, Sweden	97	346		Paxus, (2000)	
	EU	88	460	-	Jonsson <i>et al.</i> (2003)	
	Bavaria, Germany	26.4	240	-	Mersiowsky, (2002)	
Sewage sludge	Denmark	-	-	120	Bauer <i>et al.</i> (1998)	
	Germany	27.9	154	70	Madsen <i>et al.</i> (1999)	
	Australia	55.1	163.3	-	Tan <i>et al.</i> (2007)	
	China	1.8	9.4	4.7	Gao <i>et al.</i> (2014)	
	Germany	27.9	154	70	Fromme <i>et al.</i> (2002)	
	Taiwan	8.43	75.93	41.38	Cheng <i>et al.</i> (2010)	
	Finland	-	-	180	Marttinen <i>et al.</i> (2003a,b)	
	China	6.6	108	21	Cai <i>et al.</i> (2007)	
	China	17.8	1340	97.4	Meng <i>et al.</i> (2014)	
	USA	136	578		Stales <i>et al.</i> (1997)	

Matrices	Countries	DEHP concentrations (mg/kg)			References
		Minimum	Maximum	Mean	
Sediment	Taiwan	0.5	23.9	-	Yuan <i>et al.</i> (2002)
	estuary of Oyabe and Jinzu, Furu River, Japan	<0.020	1.8	-	Yuwatini <i>et al.</i> (2013)
	Brandenburg and Berlin, Germany	0.21	8.44	0.9	Fromme <i>et al.</i> (2002)
	Taiwan (17 rivers biota-sediment)	<0.05	46.5	4.1	Huang <i>et al.</i> (2008a)
	Yellow River, China	20	35	31	Sha <i>et al.</i> (2007)
	Aire river, UK	7.89	115.18	26.63	Long <i>et al.</i> (1998)
	Klang river, Malaysia	0.49	15	-	Tan (1995)
	non-occupational river, China	0.04	478.9	17.87	Chen <i>et al.</i> (2012)
	Meuse, Rhine and Scheldt rivers, Netherland	0.123	7.6	0.6	Vethaak <i>et al.</i> (2005)
	Rieti District, Italy	0.0058	0.487	0.1091	Vitali <i>et al.</i> (1997)
	Songhua river, China	0.227	0.567	0.343	Gao <i>et al.</i> (2014)
	Houjing River, Taiwan	0.10	20.22	7	Lin <i>et al.</i> (2009)

2.5.1 DHEP in surface water, wastewater and landfill leachate

DEHP and its byproducts have been found in almost all aquatic matrices, like surface waters, wastewater, and landfill leachate in different concentration. The concentrations of DEHP in surface waters mostly ranged between 0.013 and 18.5 µg/l (Yuan *et al.*, 2002, Yuwatini *et al.*, 2006). However, according to Chen *et al.* (2007b) its concentration in water samples collected from Yangzi and Jialing Rivers (China) reached even 25 µg/L (Chen *et al.*, 2007b). The maximum concentration of DEHP in surface waters (97.8 µg/L) has been reported by Fromme *et al.* (2002). Since Water treatment plants are not designed for DEHP removal, the trace of it was also detected in drinking water in the range of microgram per liter. In USA, the average concentration of DEHP in drinking, surface, and groundwater were 0.55, 0.21, and 15.7 µg/L

(Kavlock *et al.*, 2006). Because of more strict regulation on Europe, the concentration of DEHP in surface water is in the range of 0.05-0.06 µg/L for Germany and Poland and .93 µg/L for Greece (Psillakis *et al.*, 2003). Industrial release, leachate of DEHP from PVC pipes (still in use in some parts of all sewage networks) and different indoor usage into wastewater network are the main source of detected DEHP in WWTPs (Marttinen *et al.*, 2003a, Marttinen *et al.*, 2003b). So naturally, the concentrations of DEHP in wastewaters are relatively high, ranging between 0.716 - 122 µg/L (Lin *et al.*, 2009, Mersiowsky, 2002a). According to our knowledge, the maximum concentration of DEHP detected in Taiwan municipal wastewater (400 µg/L), since Taiwan is the main consumer of DEHP per capita (Cheng *et al.*, 2010). Accordingly, the WWTPs are significant point sources of pollution of surface waters, since DEHP is not completely degraded during wastewater treatment (Marttinen *et al.*, 2003a; Roslev *et al.*, 2007; Tan *et al.*, 2007). An investigation on fate of DEHP showed that in Sweden significant amount of DEHP was released in environment through WWTPs effluents (Paxéus, 1996). Marttinen *et al.*, 2003b, estimated that 15 mg of DEHP was released into wastewater per person per day (Marttinen *et al.*, 2003b). Anyhow, some DEHP vanishes in WWTPs; hence, its concentration in the treated effluent is in lower range, fluctuated between 0.5 and 35 µg/L. As regards to long time release of WWTP effluents into surface water, the concentration of DEHP adds up in surface water, makes the WWTPs is one the major source of EHP in environment. Atmospheric emission is another source of DEHP in environment which increases the DEHP concentration to 0.17 µg/L inside the rain water (Kavlock *et al.*, 2006). In Canada, around 48 tons /year of DEHP were deposited in the Great Lakes only by atmospheric deposition (Eisenreich *et al.*, 1981). The deposition varied from 3.7 (in Lake Ontario) to 16 tons/year (in Lake Superior). Waste leachate is more concentrated in DEHP than municipal wastewater, as considerable amount of DEHP leached

from waste in landfill. The concentrations of DEHP in landfill leachates fluctuate between 88 - 460 µg/L (Jonsson *et al.*, 2003). The main source of DEHP in waste dumps was compound material (with 8 g/kg), and plastics (around 300 mg/kg) (Bauer *et al.*, 1998). In total, the concentration of DEHP in dry waste of European landfills was in the range of 177.5 to 1469.5 mg/kg (Bauer *et al.*, 1997). Marttinen *et al.* (2003) indicated that articles containing phthalate-plasticized material (such as, DEHP) might lose about 1% of their phthalate content by year when in contact with liquids. Several studies reported that outdoor end products are the important source of DEHP pollution in water and soil, since it is directly released into environment (Lassen *et al.*, 2009, Mersiowsky, 2002b). Examples are DEHP released from car undercoating, coil coating, shoe soles, fragments of plastic bags, wire cable and flooring (Mersiowsky, 2002). Lassen *et al.* (2009) reported that the direct emission of DEHP from outdoor products (wire cable and flooring) into soil represents 98.8% of DEHP direct emission into soil in EU in 1997. In EU, annual release of DEHP into environment was estimated as 28,653 tones. Disposal, product and industrial use are the main emission route of DEHP by 63, 32, and 5% of total release (Rank, 2005). Mersiowsky (2002) indicated that around 5% of DEHP are released from PVC flooring material every year. However, imposing new regulations on outdoor end products prevent further emission into the soil. On the other hand, in many countries industrial and municipal wastewaters, as well as Landfill leachate are mixed in sewage networks. By considering this fact, it can be concluded that, the main cause of DEHP increase in surface water, is constant release by effluent of WWTPs. Because of this fact, the investigation of fate and occurrence of DEHP in wastewater treatment plants is so pivotal for prediction of DEHP accumulation and concentration on the aquatics environment.

2.5.2 Soils, sediments and sewage sludge

DEHP is the most persistence phthalate, particularly in soil (Peterson *et al.*, 2003, Sugatt *et al.*, 1984), leading to its accumulation over time (Wang *et al.*, 1996). On the other side, dissipation of DEHP, compensate its concentrations in soil in comparison to those in leachate and wastewaters. As it can be seen in Table 2.2, the concentrations of DEHP in soils are in the range of 1-10 mg/kg of dry soil (Di Gennaro *et al.*, 2005); however, in special case, its concentrations near some industrial sites could reach 264 mg DEHP/kg d.w. (Zeng *et al.*, 2009). In another study, DEHP was found as the most abundant PAEs in the agricultural soil, since large amount of plastic films was used. The range of DEHP in the soils samples were between 0.368 to 3.093 mg/kg, even reach the concentration of 9.031 mg/kg (Wang *et al.*, 2013). In the greenhouse in which the soil always exposed to plastic film, leaching of DEHP increases its concentration to verge of 1.96 mg/kg (Meng *et al.*, 1996). An investigation carried out in EU in 1997 showed that wire cable and flooring represented 98.8 % of the direct release of DEHP into soil (Lassen *et al.*, 2009). Moreover, it has been reported that around 5% of DEHP was released from PVC flooring materials every year (Mersiowsky, 2002b). Land application of sewage sludge as a fertilizer is another potential source of DEHP in agricultural soil. Indeed, PAEs including DEHP adsorbed onto suspended organic matter and subsequently accumulated in sewage sludge or sediments (Gavala *et al.*, 2003). This is one of the reasons that high concentrations of DEHP were detected in sewage sludge or sediments. Generally the concentration of DEHP in industrial wastewater is more than domestic ones (60, 80 mg/kg d.w. for domestic and mixed WWTPs' sludge), so its land application does not recommended (Meng *et al.*, 2014). The concentrations of DEHP in sludge range between 1.8 - 1250 mg/kg total solid, which was higher than concentrations found in sediments (Chang *et al.*, 2007, Cheng *et al.*, 2000). Since China is the main producer of

DEHP, the concentration of DEHP in sludge even reached 1340 mg/kg d.w. (13 times than the standard concentration for land application) (Meng *et al.*, 2014). DEHP concentrations between 0.1 ng/g-1480 mg/kg are found in sediments. It seems that sediments tend to absorb large amount of DEHP from river water. A study in Japanese rivers showed that even though the concentration of DEHP in surface water was 1 µg/L, its concentration in sediments astonishingly reached 1000–2000 mg/kg d.w. Furthermore, submerged aquatic vegetation showed similar concentration as a result of bioaccumulation (Yuwatini *et al.*, 2006).

2.5.3 Impacts of DEHP and regulations

2.5.3.1 *Impacts of DEHP in the environment and human concerns*

Direct and indirect impacts of DEHP on numerous aquatic and terrestrial organisms have been reported in literature (Noda *et al.*, 2007, Takeshita *et al.*, 2006). For human, the amount of lowest or, no observed adverse effect level (LOAEL and NOAEL) estimated range of mean to 95th percentile exposures are 14, 4.8 and 0.001– 0.016 mg/kg/d (Kamrin, 2009). More than one decades that, DEHP has been classified as endocrine disrupting compound (EDC) and human carcinogen by many environmental agencies like the U.S. Department of Health and Human Services (DHHS) and the US Environmental Protection Agency (USEPA) (USEPA, 2012). Shi *et al.* (2012) also stated the toxicity potential of DEHP, even in low concentration found in tap water, on thyroid hormones (Shi *et al.*, 2012). DEHP may also react with human nuclear receptor, steroid and xenobiotic receptor and activate the expression of multidrug resistance gene (MDR) in the human cell line (Takeshita *et al.*, 2006) and lower activity of Forskolin aromatase (Noda *et al.*, 2007). In table 2.3 just brief but important toxic effect of DEHP on the living organisms are discussed.

Tableau 2-3 The summary of toxic effects of DEHP on living organisms

Species	Dose and exposure time	Adverse effect	References
Adult Human	1.4×10^{-2} mg/kg/d	Cancer	USDHHS, (2002)
	Long term exposure by inhalation	sperm DNA fragmentation and a decrease in sperm motility	Huang <i>et al.</i> (2011)
	0.77 µg/L	sperm abnormalities	Pan <i>et al.</i> (2006)
	3.9 µg/L	escalated the expression of estrogen receptor	Kang <i>et al.</i> (2005)
	12.89 mg/L	TR Antagonistic Potency (EC20)	Shi <i>et al.</i> (2012)
	30 600 mg/kg	Mortality dose (LD ₅₀)	Shaffer <i>et al.</i> (1945)
Rat	0.9/1.9 g/kg 90 days	Adverse effect on tubular atrophy	
	inhalation of DEHP (up to 0.3 mg/L) 6 h/d during 10 day	weight loss of the rat	Merkle <i>et al.</i> (1988)
	short exposure, 6 weeks, DEHP concentration up to 1440 mg/kg/d	toxic effect on spleen, liver, pancreas, adrenal and kidney	Gray <i>et al.</i> (1977)
	1-2% DEHP in diet for long and short exposure 2,6,17 weeks long-time exposure to DEHP (concentration up to 1088 mg/kg/d)	Liver enlargement cessation of spermatogenesis reproductive abnormalities	Ishihara <i>et al.</i> (2000) Schilling <i>et al.</i> (2001)
Mice	500 mgDEHP/kg/d	Pregnancy Failure	Pocar <i>et al.</i> (2011)
guppy fish	short exposure of guppy, 91 days, DEHP concentrations: 0.1-10 µg/L	reduced the body length and weight of guppies (10-40% of reduction)	Zanotelli <i>et al.</i> (2010)
Atlantic salmon	4 wks, NOEC (LOEC)= 300 (1500) mg/kg food	Sex ratio, liver : somatic index	Bradlee <i>et al.</i> (2003)

Around 68-73.5% of DEHP are biodegraded inside animals (through hydrolysis by nonspecific lipases). By-products of DEHP are MEHP (Mono-(2-ethylhexyl) phthalate), 2-ethylhexanol, 2-ethylhexanal and 2-ethylhexanoic acid, as well as 20 types of monoesters (Hashizume *et al.*, 2002). Koch *et al.* (2006) also investigated the byproduct of DEHP during a day and reported that 67.0% (range: 64.6–70.5%) of DEHP in urine degraded to five main metabolites: 5OH-MEHP (23.3%, range: 22.7–24.1%), 5cx- MEPP (18.5%, range: 15.5–20.7%), 5oxo-MEHP

(15.0%, range: 13.0–17.3%), MEHP (5.9%, range: 4.3–7.3%) and 2cx-MMHP (4.2%, range: 3.7–5.2%) (Koch *et al.*, 2006). The toxicity of some of these by-products are more than the mother compound, lead to exacerbate the toxicity effect after exposure. DEHP biodegradation by-products in environment, such as 2-ethylhexanol, 2- ethylhexanal and 2-ethylhexanoic acid have been found to be more toxic than DEHP (Horn *et al.*, 2004, Nalli *et al.*, 2006). MEHP, the first byproduct, affected the proinflammatory system (Jepsen *et al.*, 2004) and caused apoptosis and DNA damage (Choucroun *et al.*, 2001). Moreover, exposure to MEHP could also induce chromosomal aberrations, such as DNA strand breaks and gaps (Obe *et al.*, 1985). Many investigations showed that long-term exposure to DEHP could cause toxicity effect on humans even at low concentrations (Quan *et al.*, 2005, Takeshita *et al.*, 2006, Yuan *et al.*, 2010). Accordingly, examination of potential routes of human exposure to DEHP is pivotal. Although the solubility of DEHP is low (3 ppb), it can attached to suspended solids and collide; therefore, drinking water can be a potential source human exposure to DEHP (Zhu *et al.*, 2011). Recently, Nakamiya *et al.* (2005) estimated that around 25 µg of DEHP was introduced in human body every day only from food (Nakamiya *et al.*, 2005). Because of its hydrophobicity, DEHP molecules can migrate out of PVC (from food packaging or during certain medical procedures) into aqueous, fatty, and dry foods (Latini, 2000, Wormuth *et al.*, 2006). Ever-growing use of prepared food inside the plastic package, as well as leaching of DEHP from plastic container inside the microwave increases the potential of food and packaging as the most significant way of human exposure (Kueseng *et al.*, 2007). As indicated heating remarkably expedite the leaching of DEHP since, the calculated intake of DEHP after heating the 400 g meal introduce around 30.8 mg/kg into the body. This number astonishingly higher than tolerable daily intake (TDI) and minimal risk level (MRL) of DEHP which is in the range of 0.02 to 0.060 mg/kg/d

(Yen *et al.*, 2011). Furthermore, because of presence of hydrophobic compounds, DEHP easily leached from plastic film and container leading to increase exorbitantly its concentration in the diaries. In European milk and cheese samples, DEHP concentration even reached 12, 2000 ppm, respectively (Sharman *et al.*, 1994). Therefore, infants daily exposures to DEHP from ingestion of breast milk, cow's milk, and infant formula are significantly high (1–10 µg/kg/d) (Kamrin, 2009). DEHP can also find its way from water and biosolid (sewage sludge) into the soil (Meng *et al.*, 2014), and finally into the food chain (Kueseng *et al.*, 2007), and be transmitted gradually to humans. In China for example, solid estimation of Meng *et al.* (2014) illustrated that just by land application of sewage sludge with high concentration of DEHP, around 3.8 to 16.4 µg/kg b.w./ day introduced to human body (Meng *et al.*, 2014). Inhalation is another source of human exposure to DEHP (Fong *et al.*, 2014). In urban areas, the average ambient air concentration of DEHP is very low (< 0.002 µg/L). However, DEHP concentration in indoor air, particularly in newly painted room or room with recently installed flooring can be higher than ordinary, with an average of 5 ng/m³ (Fromme *et al.*, 2004). The concentration of DEHP in workplaces can rise to a level of 60 ng/m³ since DEHP vapor is rapidly released into the workplaces from PVC materials used at certain processing temperatures (Kim *et al.*, 2003). By means of personal care product, cosmetic and toys, dermal contact is also shared little portion of DEHP intake by human body (Meng *et al.*, 2014). By all of those exposure routes, the median intake of DEHP for Adult, teen, and toddler was estimated 8.2, 10, and 25.8 µg/kg body weight/ day (Kavlock *et al.*, 2006). The concentration of DEHP in water and sediment is directly related to the concentration of DEHP in fish samples; so, the highest concentration of this pollutant was found in *Liza subviridis* and *Oreochromis niloticus* (253.9, 129.5 mg/kg d.w.) (Huang *et al.*, 2008b). The most prevalent human exposure routes are elucidated in Figure 2.1 (JRC, 2008).

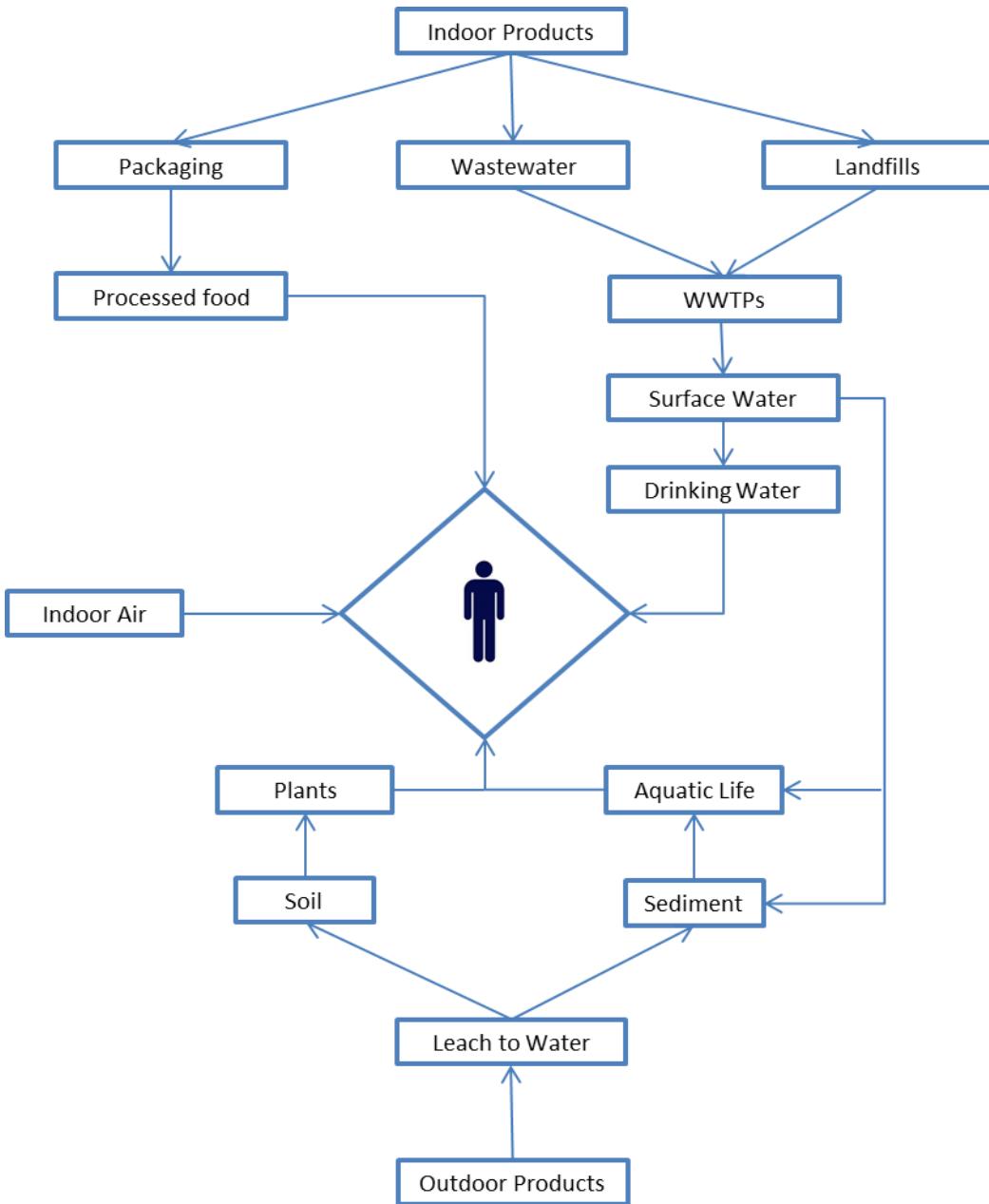


Figure 2-1 Schematic diagram of the exposure routes of human to DEHP

2.5.3.2 *Regulations*

Several countries imposed environmental regulations and health quality standards that steadily become more restrictive. DEHP is classified as priority pollutant by various environmental protection agencies (United States Environmental Protection Agency (USEPA), Environment Canada, EU, China National Environmental Monitoring (CNEM) (Chen *et al.*, 2007a, Quan *et al.*, 2005). Table 2.4 presents guidelines of some countries. The acceptable exposure of adult humans to DEHP in everyday life has been estimated to be 0.71 mg/kg/d (Benson, 2009). European environmental quality guideline (NQE) recommends a limit value of 1.3 µg/L of DEHP in surface waters (Clara *et al.*, 2010, Fromme *et al.*, 2002, Huerta-Fontela *et al.*, 2008, Luks-Betlej *et al.*, 2001, Psillakis *et al.*, 2003). In comparison, guidelines proposed by World Health Organization (WHO) fixed DEHP concentration limit in fresh and drinking water at 8.0 µg/L. In 2011, the European Union Food Grade Regulation (EFGR) fixed the maximum concentration of 1.5 mg/kg of DEHP for food packaging (Regulation EU, No 10/2011). Likewise, in 2001, the EU decided to restrict the use of phthalates, including DEHP, in medical devices and domestic products for indoor use. German Federal Institute for Drugs and Medical Devices (GFIDMD) recommended the usage of alternative products to DEHP-softened PVC devices for premature infants and newborns. The Swedish Chemicals Inspectorate (KEMI) recommended the immediate ban on DEHP in medical devices used for newborn and children's products, including toys. EU, USA and Canada recommended the limit of 0.1 wt % of DEHP in toys and childcare articles (Health Canada, 2009). Moreover, the US Food and Drug Administration have issued an FDA Safety Assessment and a Public Health Notification urging health care providers to use alternatives to DEHP-containing devices for certain vulnerable patients.

For instance, the National Aeronautics and Space Administration (NASA), banned the use of phthalates in spacecraft due to their ability to volatilize and condense on other areas (Julinová *et al.*, 2012). Occupational Safety and Health Administration (OSHA) in USA limited the average concentration of DEHP in workplace to 5 mg/m³ of air over 8h and 10 mg/m³ for the short exposure (about 15 min) (ASTDR, 2002). For the sludge, EU proposed the concentration limit of 100 mg/kg d.w. (Yuwatini *et al.*, 2006). However in Denmark, the concentration limit in sludge use as fertilizer was more restrictive (50 mg DEHP/kg d.w.) (Knudsen *et al.*, 2000). In China, the safe level of DEHP in PVC for medical and food products is only current regulation. Additives used in food containers and packaging material shall comply with the specific migration limit or maximum residual levels (1.5 mg/kg) and restrictive requirement (Used only for non-fatty foods, and forbidden for infants and baby foods) (Legislative Council Panel on Economic Development, 2013). The study of Yen *et al.* (2011) in Taiwan indicated illegal addition of DEHP to clouding agents in foods and beverages over the past two decades (Yen *et al.*, 2011). Moreover, the General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine (AQSIQ) claimed that 22 kinds of beverages, food products and food additives from Taiwan were suspected of using DEHP (Galarpe, 2011). Yet, except the observation of The Food and Drug Administration of China and forbidding the use of the products, foods and fish populations, in which DEHP concentration exceed the allowable level, till date there is no regulation on concentration of DEHP in different media. In Singapore in 1989 and Australia in 2007, the use of DEHP in cosmetic products has been banned (Legislative Council Panel on Economic Development, 2013).

Tableau 2-4 Environmental regulations for DEHP

	Countries			WHO (4)
	USA	Canada	EU	
Surface water	-	16.0 µg/L (2)	1.3 µg/L (8)	8.0 µg/L
Drinking Water	6.0 µg/L (1)	-	-	8.0 µg/L
Sludge	-		100 mg/kg d.w (3)	-
Reference dose for adults (RfD)	20 µg/kg/d (7)	-	50 µg/kg/d	-
Food packaging and medical devices	2.83 mg/kg (5)	-	1.5 mg/kg	-
Toys and children care products	0.1 wt % (6)	0.1 wt %	0.1 wt %	-

It seems that DEHP is regulated only in North America and European Union. The standards imposed in each country seem to take into account local realities. In all cases, water treatment plants should be adapted to efficiently remove DEHP in order to meet standard regulations. For the wastewater containing high concentration of DEHP, a restrictive condition has to be applied. For instance, the treatment at the source can be applied before effluent discharge in the sewage urban networks.

2.6 Treatment of DEHP in wastewater treatment plants

Many wastewater treatment processes are used in WWTPs in which macro and micropollutants are removed by physical, chemical and biological interactions. Physical processes like adsorption, coagulation-flocculation and membrane filtration captured DEHP, adsorbed in suspended solid, or adsorbed soluble DEHP by efficient adsorbents. Biodegradation of micropollutants like DEHP is in center of attention, since it improves the quality of secondary

sludge for further reuse as a biosolid, as well as decreases the energy consumption for later oxidation in tertiary treatment. The concept of aerobic and anaerobic degradation, along with the degradation byproducts were fully explained by Magdouli *et al.* (2013). Escaped DEHP from secondary treatment mineralizes by the chemical oxidation processes, generally by means of hydroxyl radical producers. In this section the fate of DEHP in all biological and physicochemical processes, used in conventional WWTPS was depicted. Furthermore, the use of advanced processes such as photo-Fenton, photocatalytic oxidation, and membrane bioreactors are also presented. Figure 2.2 shows the expected fate of DEHP in classical WWTP consisting of pretreatment, primary, secondary and tertiary treatments.

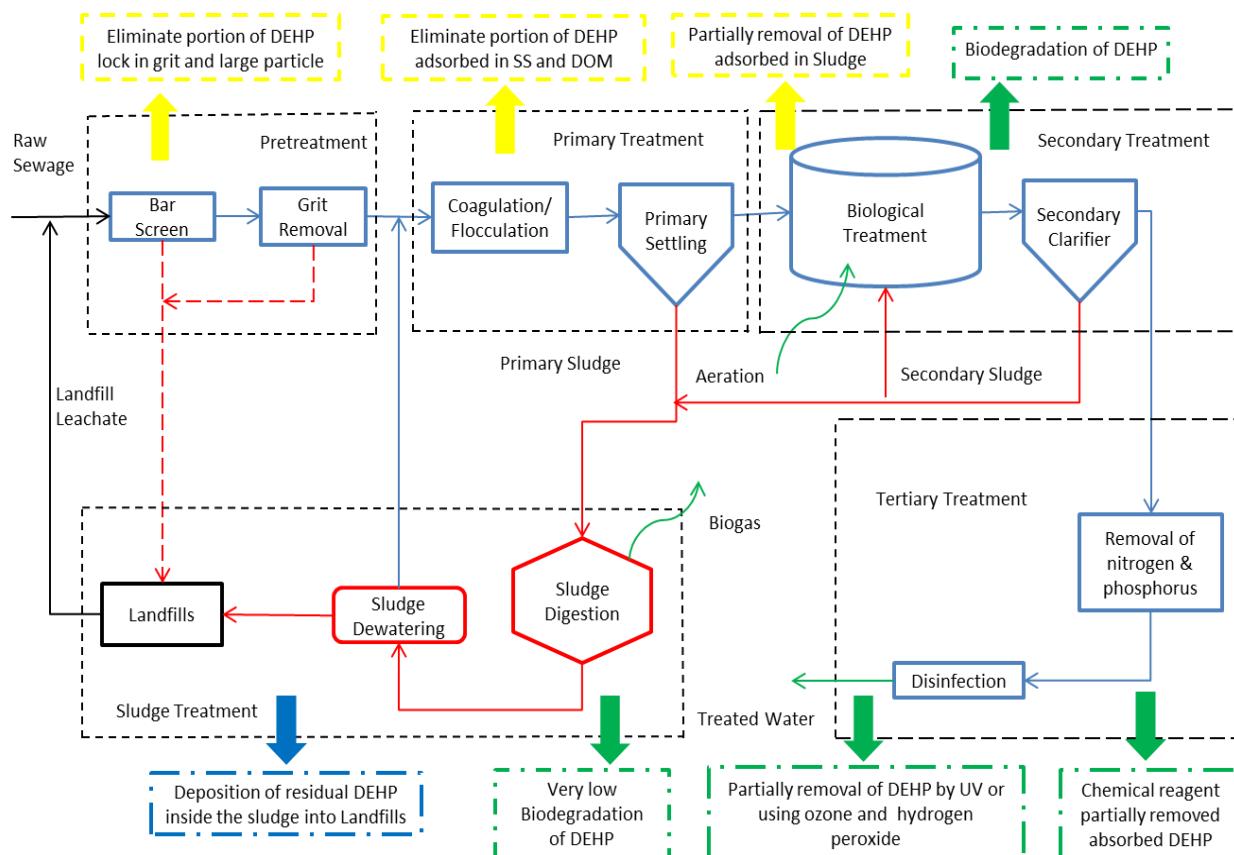


Figure 2-2 Fate of DEHP in the different parts of classical wastewater treatment plant

2.6.1 Conventional wastewater treatment processes and DEHP removal

2.6.1.1 Coagulation and flocculation

Coagulation-flocculation process is a set of operations to remove solids and colloids from raw water or sewage, organic and inorganic pollutants associated with solids and colloids. In real scale plant, Wu et al. (2011) recorded 6.7 % of removal of DEHP when treating landfill leachate by coagulation-flocculation. The coagulant agent used was polyferric sulfate (PFS) and the initial concentration of DEHP in the raw leachate was 3.12 µg/L (Wu *et al.*, 2011). Zheng et al. (2009) obtained higher removal rate (30-50 %) using aluminum chloride (AlCl_3) to remove PAEs from fresh and partially stabilized landfill leachate. According to the authors, 3.6 g/L of aluminum chloride (AlCl_3) allowed removing around 50 % of PAEs from fresh leachate, whereas for partially stabilized leachate around 30 % of PAEs were removed (Zheng *et al.*, 2009). Likewise, Thaveemaitree et al. (2006) used Aluminum ions as coagulant agent to remove about 60-72 % of DEHP from water spiked by DEHP at different concentrations (3.6, 7.2 and 14.4 mg/L) (Thaveemaitree *et al.*, 2006). The removal efficiency of DEHP using coagulation-flocculation depends on many factors, such as the types of wastewaters, types and concentration of coagulants, among others. Moreover, the removal efficiency of DEHP is closely connected to the size and portion of suspended solid and colloids in the wastewater (Zhang *et al.*, 2009). It has been found that there is a correlation between removal of DEHP and removal of dissolved organic carbon (DOC). In fact, Zhang and Wang (2009) indicated that removal of about 50 % of dissolved organic Matter (DOM) by coagulation-flocculation induced the removal of more than 85% of DEHP initially present in the raw water. Barnabe et al. (2008) studied the potential of coagulation-flocculation using mixture of coagulants (i.e., ferric chloride and alum) at concentration of 3.2 and 7.8 mg/L. For the inlet DEHP loading of 150 kg/day, approximately

20% of DEHP was removed (Barnabé *et al.*, 2008). Aluminum ions are seeking to be efficient coagulant for DEHP removal. Although coagulation-flocculation processes are not capable of removing higher fraction of DEHP, these processes do not transform DEHP into other by-products, which can be more toxic than DEHP.

2.6.1.2 Adsorption processes

Adsorption processes induce the transfer of pollutants from liquid phase to solid surface. The efficiencies are related to chemical binding occurring between the pollutant and the functional groups on the surface of the sorbent, and/or electrostatic interactions between sorbent and pollutants. The capability of DEHP removal by adsorption has been proved by Langford and Lester (2003). The authors recommended adsorption process for proper removal of fairly hydrophobic compound with $\log K_{ow}$ greater than 2 (Langford *et al.*, 2003). Activated carbon is the sorbent mostly used to remove dissolved organic matter and wide spectrum of micro-pollutants. Two types of activated carbon are used: powdered activated carbon (PAC) and granular activated carbon (GAC). Asakura *et al.* (2004) showed that 0.5-1.0 g/L of activated carbon was capable of removing 50-70% of DEHP from landfill leachate having an initial concentration ranging between 50 and 100 μg DEHP/L (Asakura *et al.*, 2004). Adhoum and Monser (2004) reported that GAC can be used to remove phthalate from wastewater. In the best operating conditions (pH 1.5, phthalate 100-140 mg/L), up to 120 mg of phthalate per gram of GAC was adsorbed. However, the authors mentioned that changing the pH from 1.5 to 6 decreased the adsorption capacity from 120 to 10 mg DEHP/g GAC (Adhoum *et al.*, 2004). Likewise, the use of 50 mg/L of zeolite (mineral sorbent) allowed removing 75% of initial DEHP present in water (Wang *et al.*, 2012). Low cost sorbents, called biosorbents obtained from activated sludge, chitosan, or seaweed could be an alternative to the activated carbon. This type

of sorbents has an ability to adsorb DEHP because of high organic matter content, along with high porosity (Liu *et al.*, 2012). Liu et al. (2012) evaluated the adsorption capacity of biosorbent generated from activated sludge (1g/L). The initial concentration of DEHP in the drinking water was about 80 µg/L. High adsorption affinity was observed, with the following Freundlich coefficients: $K_f = 85.312 \text{ L/g}$, $1/n = 1.1998$ (Liu *et al.*, 2012). Chen et al. (2007) investigated the treatment of water contaminated by DEHP using chitosan produced from oceanic animals' shell. They recorded 70% of DEHP removal after 5 h of treatment using 3 g/L of chitosan (T of 25 °C and pH of 7.0) (Chen *et al.*, 2007b). The sorption capacity of DEHP was found to be 3.09 mg/g and adsorption was described by Freundlich isotherm (with k_f of 9.077 and $1/n$ of 0.1365). However, the results showed that the adsorption removal rate was not correlated to pH and Ca^{2+} concentration in water, as mentioned above by Adhoum and Monser (2004) with GAC. Generally, the adsorption of PAEs is mainly governed by hydrophilic interactions (Adhoum *et al.*, 2004). For instance, when Salim et al. (2010) investigated the adsorption capacity of DBP, DEHP, DMP (Dimethyl phthalate) on chitosan beads (spherical uniform beads, pH of 7 and temperature of 25 °C), they found the following adsorption capacities: 0.022mg/g (DBP), 0.01 mg/g (DEHP), and 0.009 mg/g (DMP) (Salim *et al.*, 2010). Although, chitosan has long chain structure and hydrophilic groups (amino and hydroxyl groups) the higher adsorption capacity was recorded for DBP, instead of DEHP. In fact, adsorption of DEHP was limited by the intraparticle diffusion process, due the size of the molecule (Venkata Mohan *et al.*, 2007). DEHP exhibits a steric hindrance effect, which limited the rate of diffusion on active site of the sorbent. Murai et al. (1998) showed that Cyclodextrins (CDs) (cyclic oligosaccharides) were perfect sorbents for DEHP removal, since their low-polarity or nonionic characteristic lead to have complex compounds with DEHP. Fluorescence intensity measurement showed strong bound

inclusion complex between PAEs and CD (PAEs-b-CD). PAEs with longer alkyl groups had more stable bond than hydrophobic PAEs with short alkyl groups. Moreover, ethyl group prevents facile sorption of DEHP onto sorbent cavity (Murai *et al.*, 1998). Physico-chemical parameters, such as pH, salinity, temperature, and the chemical composition of water are the main criteria in the selection of sorbents. Since DEHP is a non-ionic molecule, it tends to adsorb well at neutral surface. pH lower than isoelectric point of the sorbent change the charge to positive charge that hinder adsorption process. On the other hand, higher pH damages the biomass leading to leaching of DEHP. However, the effect of pH is sharper at the low concentration than in the higher one, due to buffering effect (Chan *et al.*, 2004). It is worth noting that adsorption is often limited by the competition between different adsorbate organic molecules, and more importantly by the organic matter naturally present in raw waters (Agbekodo *et al.*, 1996). Undoubtedly, hydrophobic compound show affinity to adsorb on the surface of adsorbent; however, the neutral adsorbent attract DEHP more than ionic ones. Due to this characteristic, pH of wastewater is a decisive factor for the adsorbent type.

2.6.1.3 *Membrane filtration*

Membrane filtration technology includes microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF), and reverse osmosis (RO) have been demonstrated to be a promising alternative for micro-pollutant removal from water (Kerschner *et al.*, 1984). Micropollutants are retained by the membrane and the retention varies with membrane type, membrane characteristics, operating conditions, specific and membrane fouling (Schäfer *et al.*, 2011). The mechanisms behind micro-pollutant retention are adsorption, size exclusion and charge repulsion. Further, in MF and UF, micro-pollutants with small molecular weight are not usually retained. However, these membranes can eliminate the suspended solids containing DEHP. In most studies of filtration,

the removal rate of DEHP was higher than 90%, regardless of the membrane types used. Since DEHP has molecular length (1.658 nm) six times higher than for the water molecule (0.278 nm), it seems that RO, and NF are capable of completely removing DEHP (Bodzek *et al.*, 2004, Kiso *et al.*, 2001). RO, NF and UF have been applied by Bodzek et al. (2004) to remove three different phthalates including Diethyl phthalate (DEP), Di-n-butyl phthalate (DBP) and DEHP from water. All membranes (RO: 2.0 MPa, NF: 2.0 MPa, UF: 0.3 MPa) showed high removal of phthalate (97.6% - 99.9%), regardless of the increase in phthalate concentration of water (120 µg/L-1400 µg/L). Under optimum operating conditions, DEHP removal reached 99.9% for all the membranes tested. Adsorption of phtalates and formation of hydrogen bonds with membrane polymer can occurred during filtration. Kiso et al. (2001) obtained almost complete removal of DEHP using NF membrane (NF-1.0 MPa, J_v 1.27m³/m²/d) for seawater treatment. The authors investigated the correlation between molecular size, hydrophobicity, weight and removal efficiency. They found that compounds with log K_{ow} higher than 4.7, molecular weight higher than of 194 g/mol and size higher than 1 nm showed higher rejection rate by NF process. Higher removal in all operating conditions was observed (99.4%) (Kiso *et al.*, 2001). Operating conditions, such as flow rate, temperature, and initial pollutant concentration affect the retention efficiency. Membrane filtration, particularly RO, NF and UF are sensible to the amounts of matter in the water matrices and the concentration of the dissolved salts (Homem *et al.*, 2011). The presence of higher levels of these compounds in water could cause fouling of the membrane. Moreover, membrane filtration produces residue where pollutant is concentrated. This technology does not degrade the pollutants. The pollutants are transferred into the retentate that need to be further treated. Moreover, membrane filtration is a very costly process. Accordingly,

membrane filtration techniques have to be used in combination with other processes to prevent the fouling of the membranes.

2.6.1.4 Conventional biological processes

Conventional biological processes include activated sludge (AS) process, biological trickling filters and lagoons, among others. Among them, activated sludge and biological trickling filters are widely used in WWTPs. Generally, the removals of pollutants using these processes are mainly attributed to biodegradation, adsorption on sludge and volatilization. Regarding the low value of Henry coefficients of DEHP (K_H 4.37×10^{-5} atm m^3 /mole at 25°C), stripped fraction removed by volatilization can be neglected (Roslev *et al.*, 2007). Since biodegradation in secondary treatment is the main way of DEHP removal in sludge, biodegradation pathways and byproducts investigation seems to be consequential. Moreover, in many cases DEHP just transformed to other toxic byproducts which is important to evaluate the overall efficiency of process. In biodegradation, hydrolysis of ester bond for production of mono-alkylphthalate (more toxic than the original compound) (Horn *et al.*, 2004) and alcohol has been identified as the main catabolic pathway. Those compounds later used for bacterial growth (de Moura Carrara *et al.*, 2011). The proposed biodegradation pathways are so different from one study to other. According to Kim *et al.* (2003) firstly esterase break down the ester bond of DEHP which turned into MEHP and next phthalic acid, later on through the sequence of decarboxylation hydroxylation it change into benzenecarboxylic acid, orthohydroxy benzoic acid, phenol, and pyrocatechin (Kim *et al.*, 2003). In all biodegradation pathways, it seems that aromatic group is broken in the end of DEHP degradation (Magdouli *et al.*, 2013). Apart from those studies, many studies investigated the fate of DEHP in WWTPs using conventional AS systems. Tan et al. (2007) modeled the fate of DEHP in WWTP, which consisted of primary clarifier, aerobic AS, anaerobic AS, and

secondary clarifier. The results showed that 74.2% of initial DEHP loading was eliminated in the aerobic AS, whereas 22.1% was adsorbed in primary clarifiers and 3.7% remained in the treated effluent (Benjamin LL Tan *et al.*, 2007). Likewise, mass balance analysis conducted by Roslev et al. (2007) in WWTP using AS process indicated that about 96% of DEHP was eliminated, in which 81% could be attributed to microbial degradation (Roslev *et al.*, 2007). However, several studies reported that DEHP is a persistent compound highly resistant to biodegradation (Clara *et al.*, 2010, Marttinen *et al.*, 2003a). Marttinen et al. (2003b) recorded low biodegradation rate of DEHP (around 29%), whereas 65% of DEHP adsorbed onto primary and secondary sludge. In a recent study conducted in seventeen municipal WWTPs (Austria), it has been shown that less than 17% of DEHP were bio-transformed, while 78-81% were adsorbed on sludge (Clara et al. 2010). According to Zhang et al. (2007), AS process required longer hydraulic retention time to render phthalates harmless and microorganisms can hardly degrade them from aqueous solution (Weiming Zhang *et al.*, 2007). Huang et al. (2008b) showed that aerobic conditions contribute to removal of a relatively high fraction of DEHP (66%), followed by anoxic conditions (19%) and anaerobic conditions (15%). The solid retention time (SRT) can influence the DEHP removal efficiency in the AS process. According to Huang et al. (2008b), the increase in SRT from 10 to 15 d (TRH 8h) increased DEHP removal from 88 to 96%. Since the half-life for aerobic biodegradation of DEHP is 10-25 days, a low SRT cannot be imposed for DEHP degradation. Consequently, the DEHP removal rate recorded by Huang et al. (2008b) was mainly due to adsorption onto sludge (Huang *et al.*, 2008a). In AS system operated with low SRT, the DEHP removal was mainly attributed to adsorption process. In contrast, higher SRT (around 30 days) enhanced biodegradation since it allowed increasing contact time between microorganisms and DEHP. High SRT also allowed developing specific microorganisms (with low growth rate)

capable of degrading several refractory pollutants. However, higher SRT induce problems of settlement of sludge (bulking). Huang et al. (2008b) reported that the increase in HRT from 5 to 14 h (SRT 25 d) did not significantly affect the removal of DEHP (96 to 98%).

Several studies investigated the fate of phthalates in WWTP using trickling filter (Cheng *et al.*, 2010, Oliver *et al.*, 2005, Oliver *et al.*, 2007). Oliver et al. (2005) tested the potential of treatment of wastewater having the following composition: DEHP 23.6 µg/l, COD 745 mg/L, and BOD 303 mg/L. The authors reported that the removal efficiency of trickling filter fluctuated between 1- 44% (Oliver *et al.*, 2005). DEHP was mainly adsorbed onto sludge. Likewise, a comparative study carried out in two biological treatment systems rotating biological contactor (RBC) and AS showed that biodegradation rate of DEHP (in both systems) was lower than the adsorption rate (Cheng *et al.*, 2010). In the RBC (HRT 1.6 h and organic loading rate of 1.8 g/L/d) around 23.2% of DEHP was biodegraded, whereas 46.1% was adsorbed. In the AS reactor (HRT 2.5 h, SRT 20–25 d, and MLSS 800 mg/L, MLVSS/MLSS 0.525), only 14.7 % of initial DEHP loading was degraded, whereas 32.5 % was adsorbed. Anaerobic digestion of the excess sludge allowed removing about 53% of adsorbed DEHP. Bioavailability is an important factor that affects the biodegradation of DEHP in biological processes. This factor is closely related to the size of organic materials and suspended solids and colloids that adsorb DEHP. If DEHP adsorbs on large particles (size higher than 41 µm), their bio-accessibility are considerably declined, and this hinders biodegradation (Marttinen *et al.*, 2003b, Pignatello *et al.*, 1995). However, if DEHP adsorbed on the small particles (size < 0.1 µm), it can be easily available for microorganisms for further biodegradation. Marttinen et al. (2003a) showed that most of DEHP (71–84%) present in sewage attached to the particles with size between 0.1-41 mm, whereas 10-27% of DEHP attached to particles with size higher than 41 µm. Several studies identified

microorganisms with the highest degradation efficiency of DEHP (Chang *et al.*, 2005, Staples *et al.*, 1997). Table 2.5 introduces several studies that used resistance microorganisms and showed their high removal capability for high concentration of DEHP. For example, Tabak *et al.* (1981) found 95% of DEHP removal after three weeks exposition to synthetic medium containing 5 mg/L of yeast extract and DEHP concentration (Tabak *et al.*, 1981). However, in these studies, DEHP was used in high concentration and as the only source of carbon. Consequently, further studies could be carried out to evaluate the efficiency in treating real wastewater containing several types of organic matter and low concentration of DEHP.

Tableau 2-5 Biodegradation of DEHP by isolated microorganisms

Microorganisms	Incubation	Initial conditions	Biodegradation rate (%)	References
<i>Fusarium oxysporum f. sp. pisi</i>	2.5 h	[DEHP]=500 mg/L	70	Kim <i>et al.</i> (2003)
<i>Bacillus subtilis No. 66 from (soil)</i>	5 day	[DEHP] =5 mM T 30°C	99	Quan <i>et al.</i> (2005)
<i>Strain Mycobacterium sp. NK0301</i>	21 h	[DEHP]= 1mg/L 30°C, pH 6.8	98	Nakamiya <i>et al.</i> (2005)
<i>Rhodococcus erythropolis from (AS)</i>	1 day 3 days	[DEHP]= 1.5-3 mg/L	98 100	Kurane, (1997)
<i>Rhodochrous rhodochrous G2, G7 (soil)</i>	3 days for G2 5 days for G7	[DEHP]=100 mg/L	98.4 91.7	Chao and Cheng, (2007)

2.6.2 Advanced wastewater treatment processes and DEHP removal

As described in table 2.2, the high concentration of DEHP (25.4 and 182 µg/L) were reported in some studies (Fromme *et al.*, 2002, Gao *et al.*, 2014). Therefore, for reaching the strict

regulations on the WWTPs effluents, the use of Advanced Oxidation Processes for residual DEHP is favorable. The combination of UV photolysis, ozonation, hydrogen peroxide, photo-fenton, and photocatalytic Oxidation are among the prominent AOPs used in tertiary treatment. Like biodegradation, in photochemical degradation, aliphatic chains were broken up, and the aromatic remained intact (Chen, 2010). By production of OH*, Chen (2010) predicted that combination of UV and H₂O₂ degraded DEHP into gradually simplify the compound (C₂₄H₃₈O₄), and produced C₁₆H₂₁O₃, C₁₅H₂₀O₂, C₁₂H₁₄O₄, C₁₂H₁₄O₃, Phthalic acid, and Benzoic acid. Later, the aromatic bond of those photodegradation products was oxidized and simple compound, such as alcohols, ketones, and aldehydes was produced (Chen, 2010). Generally photocatalytic oxidation pathway was simpler and generally faster. DEHP in this process was oxidized to MEHP, then rapidly aromatic bond was broken and 2- ethylhexanol was produced. Through further oxidation phthalic acid and complete mineralization was aas achieved (Anandan *et al.*, 2013). More complicated photocatalytic degradation mechanisms were proposed by other authors (Chung *et al.*, 2009).

2.6.2.1 Photo-Fenton process

Photo-Fenton process is the combination of Fenton reagent (Fe²⁺/Fe³⁺, Al³⁺, H₂O₂) with UV radiation. The reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺ produces more radicals via photolysis. Photo-Fenton is an efficient method for the treatment of refractory micro-pollutants in water and wastewater. Chen (2010) recently reported that photo-Fenton process was an efficient alternative for the treatment of wastewater containing DEHP at 5 mg/L. The removal rate of DEHP was 90% after 70 min of treatment under the optimum conditions (H₂O₂ 40 mg/L, Fe²⁺ 2.5 mM/L, pH 7.0, T 25°C) (Chen, 2010). Moreover, total removal of DEHP was observed after 3 h. Chen et al. (2009) recorded about 73% of DEHP removal rate after 60 min of Photo-Fenton treatment in the

following conditions: pH 5.0; T 25 °C, H₂O₂ 4 mM/L, and DEHP 22 mg/L. However, the authors stated that DEHP concentration beyond 21 mg/L negatively affected the absorption of UV light and the photo-Fenton efficiency. In addition, excess H₂O₂ reacted with radical O[·] and also decreased the photo-Fenton efficiency (Chen *et al.*, 2009). According to He *et al.* (2009), photo-Fenton oxidation was not efficient for the removal of the hydrophobic EDCs, such as DEHP. The authors stated that Photo-Fenton process allowed removal of only 40% of phthalate acid esters (PAEs) (including DEHP) in the fresh leachate (COD 80750 mg/L), and 20% was removed in mature leachate (COD 2070 mg/L) (He *et al.*, 2009). In the presence of complex effluent, Photo-Fenton showed lower removal efficiency, because the oxidant agents produced are not selective.

2.6.2.2 Ozonation

Ozonation is the most used oxidation technology to treat wastewaters due to its high treatment performance, and oxidation selectivity. Ozone is a strong oxidant for aromatic ring. However, the high-energy demand makes this process improvident. As a result, combination of ozone and UV irradiation has been investigated to remove DEHP. Anandan *et al.* (2013) reported that direct ozonation (T 25 °C, pH 7, O₃ 40 mg/L) mineralized 30% of initial DEHP ($5 \cdot 10^{-4}$ M), whereas ozone combine with UV irradiation (225 nm) increased DEHP removal to 50% (Anandan *et al.*, 2013). Chan *et al.* (2007) have used ozonation process to remove DEHP from wastewater. Around 66% of initial DEHP was removed in 120 min of treatment (Chan *et al.*, 2007b). The increase in pH from 4 to 11 increased the removal efficiency, due to the fact that the OH⁻ ions increase the decomposition rate of O₃ into OH*, which is stronger oxidant (E° 2.33 V) (Chan *et al.*, 2007b, Hammad Khan *et al.*, 2008). Likewise, the use of catalysts can enhance ozonation efficiency. Hammad Khan and Jung (2008) investigated the use of proper catalyst to efficiently remove DEHP using ozonation. The authors tested different types of homogenous catalysts (Fe

(II), Co (II), and Mn (II), Cr(III)) and heterogeneous catalyst (GAC) combined with ozone. Among the homogenous catalysts, Cr (III) ions (300 µg/L) combined with ozonation allowed removing 75% of DEHP in 2h of treatment time at pH 7. Basic groups on the surface of GAC acted as catalytic centers for the decomposition of O₃ into OH* and induced 81% of DEHP removal in 2h of treatment time. In comparison, direct ozonation removed only 66% of initial load of DEHP (Hammad Khan *et al.*, 2008). Known as a hydrophobic compound, adsorption of DEHP on other organic polymeric compound like humic acids makes it less accessible for oxidants like ozone, hydrogen peroxide and hydroxyl radicals.

2.6.2.3 Photocatalytic Oxidation

Photocatalytic oxidation (PO) is another promising method for PAEs removal from the wastewater (Balabanovich *et al.*, 1998). Photocatalysis combines semiconductors acting as photocatalyst, and light irradiation. Under irradiation, a multi-step process occurs involving the generation of hydroxyl radical species (OH*), holes (h⁺) able to oxidize and mineralize many organic pollutants. The most extensively used photocatalyst is titanium dioxide (TiO₂) due to its optical and electronic properties, low cost, abundance, chemical stability and non-toxicity (Anandan *et al.*, 2013, Atheba *et al.*, 2013). However, in suspension form, the separation step to recover TiO₂ particles becomes a laborious process after the reaction. Several studies have evaluated the potential of PO process for the degradation of PAEs in water and wastewaters. Chung et al. (2009) investigated the degradation of DEHP (75 µg/L) in water using photocatalytic process (TiO₂ 100 µg/L, UV 254 nm). Total removal was recorded as 150 min and removal kinetic followed first order reaction ($k_1 = 0.0198 \text{ 1/h}$ and $t_{1/2} = 0.58 \text{ h}$) (Chung *et al.*, 2009). Likewise, Anandan et al. (2013) evaluated the potential of photocatalytic degradation of DEHP using N_x-TiO_{2-x} nanoparticles (size of 13 nm, surface area of 132 m²/g) under visible

irradiation ($\lambda > 400$ nm). DEHP was oxidized in CO₂ and water in the presence of ozone or not. The kinetic degradation followed first order equation and the kinetic constant (k₁ 0.76 1/h) was higher than the kinetic constant (k₁ 0.39 1/h) obtained using TiO₂ (Anandan *et al.*, 2013). Experimental conditions include pH, temperature, pollutant concentration, and catalyst concentration affected the photocatalytic process. Chung and Chen (2009) investigated the effect of DEHP concentrations on the photocatalytic degradation. Removal of DEHP decreased (95.2-40%) with the increase of initial concentration of DEHP from 75 to 300 µg/L (Chung *et al.*, 2009). Optimal operating pH must be determinated since pH affected the capacity of adsorption and dissociation of target compounds, the distribution of charge on the surface of the photocatalyst and the oxidation potential of the valence band (Fernandez *et al.*, 2007). According to Chan *et al.* (2007), the best pH for efficient removal of non-ionic DEHP using TiO₂ was between 5-6 (isoelectric point). When combining TiO₂ (150 mg/L) UV (<385 nm, 33.6 W/m²) and H₂O₂ (20 mM), more than 90% of DEHP (up to 20 mg/L) was removed at pH 5.5 in less than 1 h of treatment (Chan *et al.*, 2007b). As it was expected, photocatalytic oxidation showed higher removal efficiency for DEHP removal. By adjusting the pH at the isoelectric point of catalyst, complete mineralization can be achieved. However, higher concentration of pollutant and the presence of suspended compounds can blur the solution for UV and negatively affect photo-excitation of catalyst.

2.6.2.4 Membrane Bioreactor

One promising technology for wastewater contaminated by refractory pollutants is membrane bioreactor (MBR). MBR combines biological activated sludge process and membrane filtration. It can offer the possibility to efficiently oxidize refractory pollutants from wastewaters. There are many studies dealing with DEHP removal using MBR systems (Sakiti *et al.*, 2013). Boonyaroj et

al. (2012) investigated the treatment of landfill leachate ($65 \pm 6.6 \mu\text{g/L}$ in soluble form and $440 \pm 45 \mu\text{g/L}$ in solid form) in a two stage-MBR (anoxic/aerobic). The MBR was equipped with hollow fiber (HF) membrane module (0.4 μm pore size, 9 m^2 surface area, HRT 12 h, SRT 300 d, MLSS 10-12 g/L). It has been found that 96% of DEHP was removed. DEHP in solid form was mainly eliminated by adsorption onto the sludge or small colloidal particles inside the MBR (about 30%) (Boonyaroj *et al.*, 2012). However, Camacho-Munoz et al. (2012) reported that DEHP removal in MBR process was not significant. The authors evaluated the effectiveness of MBR as advanced treatment for the removal of emerging organic compounds, such as DEHP. The initial average concentration of DEHP in wastewater was $37.2 \mu\text{g/L}$. Two external MBR systems working in parallel were evaluated. Each MBR consisted of an anoxic reactor and two aerobic tanks. HF and flat sheet (FS) membranes were used for filtration. DEHP removal rate in the MBR equipped with HF membrane (HF-MBR) was close to 29 %, whereas MBR equipped with FS membrane (FS-MBR) removed 37 %, respectively. On comparison to conventional AS reactor fed by the same wastewater, only 2.5 % of DEHP removal was reported. When the HF-MBR was combined with reverse osmosis, DEHP removal increased to 70% (Camacho-Muñoz *et al.*, 2012). Llop et al. (2009) used MBR system to treat a mixed complex industrial wastewater. The wastewater was obtained from industries producing anionic, cationic and non-ionic surfactants, halogenated hydrocarbons, vinyl acetate with applications in paints, adhesives, papers and textiles, isocyanides, polyurethanes and ABS thermoplastics. Initial DEHP concentration in the wastewater was $65.5 \mu\text{g/L}$. The MBR was equipped with UF membrane (0.3 m^2 , 0.4 μm pore size) and operated at HRT 8 h, and MLSS 15 g/L. The authors indicated that about 8.5% of DEHP was removed in MBR system. Two different hydraulic retention times (HRT) were tested. The authors mentioned that the increase in HRT from 8 h to 16 h did not

affect DEHP removal rate (10%). The low removal rate could be attributed to the complexity of the wastewater and pore size of the membrane (microfiltration). Membrane filtration gave the possibility to increase the SRT and the biomass concentration in the MBR system (Llop *et al.*, 2009). The higher SRT in the MBR compared to conventional activated sludge allowed the growth of diverse microbial population and higher accumulation of specialist-degrading micropollutant. Moreover, the intensive aeration through the membrane module decreased the floc sizes in the MBR. It has been demonstrated that bioavailability of pollutant is closely related to the size of suspended solids and colloids that adsorb DEHP. The small floc size and the high sludge concentration can considerably enhance adsorption and biodegradation processes in MBR systems.

2.6.3 Sludge treatment processes

According to Figure 2.2, primary and secondary sludge act as sink for hydrophobic compounds, such as DEHP causing further concern of sludge disposal. Exceeding DEHP concentration inside sludge makes it impossible to use for agricultural purposes (Knudsen *et al.*, 2000, Madsen *et al.*, 1999). Sludge treatment processes must be carefully selected to meet the regulations (Beauchesne *et al.*, 2008, Pham *et al.*, 2009, Pham *et al.*, 2011). Table 2.6 presents several sludge processes and their efficiencies in DEHP removal. It can be seen that anaerobic digestion (the most prominent process of sludge treatment) is capable of removing approximately 26-61% of DEHP (Govind *et al.*, 1991, Parker *et al.*, 1994). Ultrasonic pretreatment of sludge improves the bioavailability of DEHP in further treatment (Barnabé *et al.*, 2008, Cheng *et al.*, 2000). Cheng *et al.* (2000) showed that biodegradation rate of DEHP can be two times higher while applying an ultrasonic pretreatment (Cheng *et al.*, 2000).

Tableau 2-6 DEHP degradation in sewage sludge

Process of Sludge	DEHP initial concentration	Operation Conditions	DEHP removal efficiency (%)	Reference
Anaerobic degradation of primary anaerobic sludge	$\approx 5 \text{ mg/L}$	Incubation Time = 70 days T= 30°C	< 9	Shelton <i>et al.</i> (1984)
Aerobic thermophilic treatment	0.77 g/kg	T= 63°C Incubation Time = 4 days	70	Banat <i>et al.</i> (1999)
Anaerobic digestion of industrial sewage sludge	127 mg/kg	Incubation Time = 189 days	30	Cheng <i>et al.</i> (2000)
Post-aeration process after anaerobic digested sludge	40-100 mg/kg	Incubation Time = 4.5-7.5 days T= 25-30°C	30-40	Knudsen <i>et al.</i> (2000)
Anaerobic mesophilic Primary sludge Digestion	16.33 mg/kg	Incubation Time = 31 days	41.8	Gavala <i>et al.</i> (2003)
Composting Lagooning sludge	6.26 mg/kg	Incubation Time = 180 days	91	Amir <i>et al.</i> (2005)
Activated sludge	28.67 mg/kg	Incubation Time = 135 days	94	Amir <i>et al.</i> (2005)

High removal efficiency of thermophilic digestion was reported (Banat *et al.*, 1999, Cheng *et al.*, 2008, El-Hadj *et al.*, 2006). However, thermophilic pretreatment at 70°C dramatically decreased the efficiency of anaerobic digestion at 37°C (constant k decreased from 0.039 to 0.0065 L/d). The authors claimed that high temperature encouraged the diffusion of DEHP in the solids porosity leading to decrease the bioavailability. Also, elimination of high concentration of nutrients, enzyme and other beneficial microorganisms was another probable reason (Gavala *et*

al., 2004). Banat et al. (1999) focused his investigation on aeration and showed that increase in aeration from 4 to 16 L/h resulted in reduction from 14 to 45% after 24 h (Banat *et al.*, 1999). Investigation of HRT on mesophilic aerobic digestion showed improvement on the DEHP removal efficiency. El-Hadj et al. (2006) showed that by decreasing retention time from 26 to 18 d, DEHP removal efficiency increase to 43% (El-Hadj *et al.*, 2006).

2.7 Quantitative and qualitative comparison of wastewater treatment processes used to remove DEHP

Among the conventional wastewater treatment processes, membrane filtration is the most effective process for DEHP removal. Removal rate up to 99.9% can be recorded using UF, NF, RO membranes. Biological processes are considered to be very economical and widely applicable. However, they seem to be inappropriate for the degradation of DEHP. Although high treatment efficiency is sometime recorded (up 96%), considerable fraction of DEHP is transferred onto sludge, whereas a small fraction is bio-transformed. Moreover, not all DEHP adsorbed in sludge is eliminated during sludge treatment (Cheng *et al.*, 2010). This can create further concerns of sludge disposal. The increase of SRT can enhance biodegradation since it allows increasing contact time between microorganisms and pollutant and develop specific microorganisms capable of degrading refractories pollutants. However, high SRT induce problem of settlement of sludge (bulking) in conventional AS systems. Membrane filtration can give the possibility to avoid bulking problem and increase the SRT and the biomass concentration, while the intensive aeration through the membrane module can decrease the floc sizes. Long SRT combined with high biomass concentration and small floc size can contribute the following advantages: i) easier accessibility of DEHP to the active sites due to a reduction in the transfer limitations caused by the presence of slightly flocculated organisms; ii) the

development of a specific microorganisms in the sludge capable of degrading DEHP, iii) the retention of DEHP inside the reactor leading to increase contact time between microorganisms and DEHP, and iv) the intensification of biological activities, such as the degradation of pollutants (Seyhi *et al.*, 2013). Bioavailability of pollutant is closely related to the size of suspended solids and colloids that adsorb the pollutant. Hence, MBR can be a promising option to efficiently and safely improve the degradation of DEHP. AOPs, such as photocatalytic oxidation and photo-Fenton achieve higher oxidation of DEHP. However, the degradation efficiency of AOPs is limited by the radical scavenging capacity of the matrix of the treated water. Moreover, higher chemical consumption and relatively higher treatment cost of these processes, as well as undesired by-products can constitute major barriers to their field application of AOPs (Chen *et al.*, 2007b, Mohan *et al.*, 2007). It is worth mentioning that by-products are sometimes more toxic than the parent DEHP. AOPs could enhance bioavailability of DEHP by using as pretreatment prior to biological systems (Barnabé *et al.*, 2009, Chang *et al.*, 2007, Gavala *et al.*, 2003). However, AOPs can also be used as tertiary treatment (after biological systems). The effluent should not contain high concentration of DEHP or others competitive organic molecules, since AOPs are not selectives. Partial mineralization can produce by-products, which are more biodegradable than the DEHP.

2.8 Trends and perspectives for treatment of wastewater contaminated by DEHP

DEHP is one of phthalates mostly detected in the surface water, wastewater, landfill leachate, soil, sludge and sediments. The extensive use of DEHP in many daily products is responsible of the environmental contamination by DEHP. This makes it potentially significant as environmental contaminant due to its higher stability and persistence. Hence, the long term

human exposure with unknown toxicity potential will be inevitable. Conventional treatment processes (biological or physicochemical) are not adapted to remove DEHP. Accordingly, DEHP is released in environment inducing adverse effects on environment and human health. Conventional biological processes do not fully oxidize DEHP and induce the formation of toxic by-products. MBR as a potential alternative method is more reliable to biodegrade DEHPs. In addition, this type of treatment can be easily implemented in water treatment plants that are already using AS system. WWTPs can be updated without necessarily building new infrastructure. Since the microorganisms used in biological process are sensitive to the toxic pollutants particularly DEHP, AOPs could be applied as pre-treatment in which the pollutants are oxidized to by-products that are easily biodegradable. This combined process avoids the mortality of microorganisms that are present in biological treatment (Tekin et al., 2006). Likewise, combining different processes reduces the operating cost. All the physico-chemical treatment processes dealing with the removal of solid particles, suspended solid, colloids, and organic dissolved material have appreciable capability for DEHP removal, as DEHP is hydrophobic. Although extensive studies have been conducted on conventional AS, the fate and effect of DEHP and its metabolites in MBR is still unclear, and pose challenges. Due to the fact that SRT, biomass concentration and composition are different in MBR (by comparison to conventional AS), removal behavior, including kinetics should be re-evaluated.

2.9 Acknowledgment

Sincere thanks are extended to the National Sciences and Engineering Research Council of Canada for their financial contribution to this study.

2.10 Nomenclature

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CNEM	China National Environmental Monitoring
DBP	Di-n-butyl phthalate
DEHP	Di (2-ethylhexyl) phthalate
DEP	Diethyl phthalate
EFGR	European Union Food Grade Regulation
GFIDMD	German Federal Institute for Drugs and Medical Devices
KEMI	Swedish Chemicals Inspectorate
MDR	Multidrug Resistance Gene
MEHP	Mono-(2-ethylhexyl) phthalate
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PAEs	phthalate acid esters
RBC	Rotating Biological Contactor
USDHHS	US Department of Health and Human Services
USEPA	US Environmental Protection Agency
WWTPs	Wastewater Treatment Plants

2.11 References

- Abdel daiem MM, Rivera-Utrilla J, Ocampo-Pérez R, Méndez-Díaz JD & Sánchez-Polo M (2012) Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies—A review. *Journal of environmental management* 109:164-178.
- Adhoum N & Monser L (2004) Removal of phthalate on modified activated carbon: application to the treatment of industrial wastewater. *Separation and Purification Technology* 38(3):233-239.
- Agbekodo KM, Legube B & Dard S (1996) Atrazine and simazine removal mechanisms by nanofiltration: influence of natural organic matter concentration. *Water Research* 30(11):2535-2542.
- Anandan S, Pugazhenthiran N, Lana-Villarreal T, Lee G-J & Wu JJ (2013) Catalytic degradation of a plasticizer, di-ethylhexyl phthalate, using $N</i>x-TiO₂</i>x</i>$ nanoparticles synthesized via co-precipitation. *Chemical Engineering Journal* 231:182-189.
- Asakura H, Matsuto T & Tanaka N (2004) Behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan. *Waste Management* 24(6):613-622.
- Atheba P, Drogui P, Seyhi B & Robert D (2013) Photo-degradation of butyl parahydroxybenzoate by using TiO₂-supported catalyst. *Water Science & Technology* 67(10).
- Balabanovich A & Schnabel W (1998) On the photolysis of phthalic acid dimethyl and diethyl ester: a product analysis study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 113(2):145-153.
- Banat FA, Prechtl S & Bischof F (1999) Experimental assessment of bio-reduction of Di-2-thylhexyl phthalate (DEHP) under aerobic thermophilic conditions. *Chemosphere* 39(12):2097-2106.
- Barnabé S, Beauchesne I, Cooper D & Nicell J (2008) Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant. *Water research* 42(1):153-162.
- Barnabé S, Brar S, Tyagi R, Beauchesne I & Surampalli R (2009) Pre-treatment and bioconversion of wastewater sludge to value-added products—Fate of endocrine disrupting compounds. *Science of the total environment* 407(5):1471-1488.
- Bauer M & Herrmann R (1997) Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes. *Science of the Total Environment* 208(1):49-57.
- Beauchesne I, Barnabé S, Cooper D & Nicell J (2008) Plasticizers and related toxic degradation products in wastewater sludges. *Water Science & Technology* 57(3).
- Benson R (2009) Hazard to the developing male reproductive system from cumulative exposure to phthalate esters—dibutyl phthalate, diisobutyl phthalate, butylbenzyl phthalate, diethylhexyl phthalate, dipentyl phthalate, and diisononyl phthalate. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 53(2):90-101.
- Björklund K, Cousins AP, Strömvall A-M & Malmqvist P-A (2009) Phthalates and nonylphenols in urban runoff: occurrence, distribution and area emission factors. *Science of the total environment* 407(16):4665-4672.
- Bodzek M, Dudziak M & Luks-Betlej K (2004) Application of membrane techniques to water purification. Removal of phthalates. *Desalination* 162:121-128.

- Boonyaroj V, Chiemchaisri C, Chiemchaisri W, Theepharaksapan S & Yamamoto K (2012) Toxic organic micro-pollutants removal mechanisms in long-term operated membrane bioreactor treating municipal solid waste leachate. *Bioresource technology* 113:174-180.
- Bradlee CA & Thomas P (2003) Aquatic toxicity of phthalate esters. *Series Anthropogenic Compounds*, Springer. p 263-298.
- Callahan MA (1979) *Water-related environmental fate of 129 priority pollutants*. Office of Water Planning and Standards, Office of Water and Waste Management, US Environmental Protection Agency,
- Cai Q-Y, Mo C-H, Wu Q-T, Zeng Q-Y & Katsoyiannis A (2007) Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China. *Chemosphere* 68(9):1751-1762.
- Camacho-Muñoz D, Martín J, Santos J, Alonso E, Aparicio I, De la Torre T, Rodriguez C & Malfeito J (2012) Effectiveness of three configurations of membrane bioreactors on the removal of priority and emergent organic compounds from wastewater: comparison with conventional wastewater treatments. *Journal of Environmental Monitoring* 14(5):1428-1436.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (1999) Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: phthalate esters-DEHP, DBP, and DOP. In: Canadian Environmental Quality Guidelines, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- Chan C, Wong K, Chung W, Chow T & Wong P (2007a) Photocatalytic degradation of di (2-ethylhexyl) phthalate adsorbed by chitin A. *Water Science & Technology* 56(7).
- Chan H, Chan C, Ang P & Wong P (2007b) Integrated biosorption and photocatalytic oxidation treatment of di (2-ethylhexyl) phthalate. *Journal of applied phycology* 19(6):745-753.
- Chan H, Lau T, Ang P, Wu M & Wong P (2004) Biosorption of di (2-ethylhexyl) phthalate by seaweed biomass. *Journal of applied phycology* 16(4):263-274.
- Chang B, Liao C & Yuan S (2005) Anaerobic degradation of diethyl phthalate, di-*n*-butyl phthalate, and di-(2-ethylhexyl) phthalate from river sediment in Taiwan. *Chemosphere* 58(11):1601-1607.
- Chang B, Wang T & Yuan S (2007) Biodegradation of four phthalate esters in sludge. *Chemosphere* 69(7):1116-1123.
- Chao WL, Cheng CY (2007) Effect of introduced phthalate-degrading bacteria on the diversity of indigenous bacterial communities during di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) degradation in a soil microcosm. *Chemosphere* 67 (3):482-488.
- Chen C-Y (2010) The oxidation of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in aqueous solution by UV/H₂O₂ photolysis. *Water, Air, & Soil Pollution* 209(1-4):411-417.
- Chen C-Y, Chen C-C & Chung Y-C (2007a) Removal of phthalate esters by α -cyclodextrin-linked chitosan bead. *Bioresource technology* 98(13):2578-2583.
- Chen C-Y, Wu P-S & Chung Y-C (2009) Coupled biological and photo-Fenton pretreatment system for the removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from water. *Bioresource technology* 100(19):4531-4534.
- Chen J-a, Li X, Li J, Cao J, Qiu Z, Zhao Q, Xu C & Shu W (2007b) Degradation of environmental endocrine disruptor di-2-ethylhexyl phthalate by a newly discovered bacterium, *Microbacterium* sp. strain CQ0110Y. *Applied microbiology and biotechnology* 74(3):676-682.
- Chen L, Zhao Y, Li L, Chen B & Zhang Y (2012) Exposure assessment of phthalates in non-occupational populations in China. *Science of the Total Environment* 427:60-69.

- Cheng H-F, Chen S & Lin J (2000) Biodegradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate in sewage sludge. *Water Science & Technology* 41(12):1-6.
- Cheng H-F, Kumar M & Lin J-G (2008) Degradation kinetics of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and organic matter of sewage sludge during composting. *Journal of hazardous materials* 154(1):55-62.
- Cheng H-F, Kumar M & Lin J-G (2010) Assessment of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) removal in a rotating biological contactor and activated sludge process treating domestic wastewater. *Separation Science and Technology* 45(2):221-227.
- Choucroun P, Gillet D, Dorange G, Sawicki B & Dewitte J (2001) Comet assay and early apoptosis. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 478(1):89-96.
- Chung Y-C & Chen C-Y (2009) Degradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) by TiO₂ photocatalysis. *Water, air, and soil pollution* 200(1-4):191-198.
- Clara M, Windhofer G, Hartl W, Braun K, Simon M, Gans O, Scheffknecht C & Chovanec A (2010) Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere* 78(9):1078-1084.
- Clausen PA, Hansen V, Gunnarsen L, Afshari A & Wolkoff P (2004) Emission of di-2-ethylhexyl phthalate from PVC flooring into air and uptake in dust: emission and sorption experiments in FLEC and CLIMPAQ. *Environmental science & technology* 38(9):2531-2537.
- Cousins IT, Mackay D & Parkerton TF (2003) Physical-chemical properties and evaluative fate modelling of phthalate esters. *Series Anthropogenic Compounds*, Springer. p 57-84.
- de Moura Carrara SMC, Morita DM & Boscov MEG (2011) Biodegradation of di (2-ethylhexyl) phthalate in a typical tropical soil. *Journal of hazardous materials* 197:40-48.
- Di Gennaro P, Collina E, Franzetti A, Lasagni M, Luridiana A, Pitea D & Bestetti G (2005) Bioremediation of diethylhexyl phthalate contaminated soil: a feasibility study in slurry-and solid-phase reactors. *Environmental science & technology* 39(1):325-330.
- DHHS (U.S. Department of Health and Human Services), 2002. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Division of Toxicology and Environmental Medicine, ToxFAQsTM; Di (Ethylhexyl) Phthalate, U.S. Department of Health and Human Services.
- Eisenreich SJ, Looney BB & Thornton JD, (1981) Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. *Environmental Science and Technology* 15:30-38.
- Ejlersson J, Meyerson U & Svensson B (1996) Anaerobic degradation of phthalic acid esters during digestion of municipal solid waste under landfilling conditions. *Biodegradation* 7(4):345-352.
- El-Hadj T, Dosta J & Mata-Ivarez J (2006) Biodegradation of PAH and DEHP micro-pollutants in mesophilic and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. *Water Science & Technology* 53(8):99-107.
- Fauser P, Vikelsøe J, Sørensen PB & Carlsen L (2003) Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant—fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. *Water research* 37(6):1288-1295.
- Fauser P, Vikelsøe J, Sørensen PB & Carlsen L (2009) Fate Modelling of DEHP in Roskilde Fjord, Denmark. *Environmental modeling & assessment* 14(2):209-220.
- Fernandez MP, Ikonomou MG & Buchanan I (2007) An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters. *Science of the Total Environment* 373(1):250-269.

- Fong J-P, Lee F-J, Lu I, Uang S-N & Lee C-C (2014) Estimating the contribution of inhalation exposure to di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) for PVC production workers, using personal air sampling and urinary metabolite monitoring. *International journal of hygiene and environmental health* 217(1):102-109.
- Fromme H, Küchler T, Otto T, Pilz K, Müller J & Wenzel A (2002) Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water research* 36(6):1429-1438.
- Fromme H, Lahrz T, Piloty M, Gebhart H, Oddoy A & Rüden H (2004) Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* 14(3):188-195.
- Gao D, Li Z, Wen Z & Ren N (2014) Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China. *Chemosphere* 95:24-32.
- Gavala HN, Alatriste-Mondragon F, Iranpour R & Ahring BK (2003) Biodegradation of phthalate esters during the mesophilic anaerobic digestion of sludge. *Chemosphere* 52(4):673-682.
- Gavala HN, Yenal U & Ahring BK (2004) Thermal and enzymatic pretreatment of sludge containing phthalate esters prior to mesophilic anaerobic digestion. *Biotechnology and bioengineering* 85(5):561-567.
- Govind R, Flaherty PA & Dobbs RA (1991) Fate and effects of semivolatile organic pollutants during anaerobic digestion of sludge. *Water research* 25(5):547-556.
- Gray TJ, Butterworth KR, Gaunt IF, Grasso GP & Gangolli SD (1977) Short term toxicity study of di-(2-ethylhexyl) phthalate in rats. *Food and Cosmetics Toxicology* 15:389-399.
- Halden RU (2010) Plastics and health risks. *Annual review of public health* 31:179-194.
- Hammad Khan M & Jung JY (2008) Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. *Chemosphere* 72(4):690-696.
- Hashizume K, Nanya J, Toda C, Yasui T, Nagano H & Kojima N (2002) Phthalate esters detected in various water samples and biodegradation of the phthalates by microbes isolated from river water. *Biological & pharmaceutical bulletin* 25(2):209-214.
- He P-J, Zheng Z, Zhang H, Shao L-M & Tang Q-Y (2009) PAEs and BPA removal in landfill leachate with Fenton process and its relationship with leachate DOM composition. *Science of the total environment* 407(17):4928-4933.
- HealthCanada (2009) *List of prohibited and restricted cosmetic ingredients (the Cosmetic Ingredient Hotlist.)*,
- Homem V & Santos L (2011) Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *Journal of environmental management* 92(10):2304-2347.
- Horn O, Nalli S, Cooper D & Nicell J (2004) Plasticizer metabolites in the environment. *Water Research* 38(17):3693-3698.
- Huang LP, Lee CC, Hsu PC & Shih, TS, (2011) The association between semen quality in workers and the concentration of di (2-ethylhexyl) phthalate in polyvinyl chloride pellet plant air. *Fertility and Sterility* 96:90-94.
- Huang M, Li Y & Gu G (2008a) The effects of hydraulic retention time and sludge retention time on the fate of di-(2-ethylhexyl) phthalate in a laboratory-scale anaerobic-anoxic-aerobic activated sludge system. *Bioresource technology* 99(17):8107-8111.

- Huang P-C, Tien C-J, Sun Y-M, Hsieh C-Y & Lee C-C (2008b) Occurrence of phthalates in sediment and biota: relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor. *Chemosphere* 73(4):539-544.
- Huerta-Fontela M & Ventura F (2008) Traceability of emerging contaminants from wastewater to drinking water.
- Ishihara M, Itoh M, Miyamoto K, Suna S, Takeuchi Y, Takenaka I & Jitsunari F (2000) Spermatogenic disturbance induced by di-(2-ethylhexyl) phthalate is significantly prevented by treatment with antioxidant vitamins in the rat. *International journal of andrology* 23(2):85-94.
- Jepsen K, Abildtrup A & Larsen S (2004) Monophthalates promote IL-6 and IL-8 production in the human epithelial cell line A549. *Toxicology in vitro* 18(3):265-269.
- Jonsson S, Ejlertsson J & Svensson BH (2003) Behaviour of mono-and diesters of< i>o</i>-phthalic acid in leachates released during digestion of municipal solid waste under landfill conditions. *Advances in Environmental Research* 7(2):429-440.
- JRC (2008) BIS (2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE (DEHP) , Summary Risk Assessment Report *Institute for Health and Consumer Protection Toxicology and Chemical Substance (TCS), European Chemicals Bureau, I-21027 Ispra (VA) Italy, CAS No: 117-81-7, EINECS No: 204-211-0:1-32.*
- Julinová M & Slavík R (2012) Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: a short review. *Journal of environmental management* 94(1):13-24.
- Kamrin MA (2009) Phthalate risks, phthalate regulation, and public health: a review. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B* 12(2):157-174.
- Kang SC & Lee BM (2005) DNA methylation of estrogen receptor α gene by phthalates. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 68(23-24):1995-2003.
- Kavlock R, Barr D, Boekelheide K, Breslin W, Breysse P, Chapin R, Gaido K, Hodgson E, Marcus M, Shea K & Williams P (2006) NTP-CERHR Expert Panel Update on the Reproductive and Developmental Toxicity of di(2-ethylhexyl) phthalate. *Reproductive Toxicology* 22:291-399.
- Kerschner HF, Ettinger HJ, DeField JD & Beckman R (1984) Comparative study of HEPA filter efficiencies when challenged with thermal- and air-jet-generated di-2-ethylhexyl sebacate, di-2-ethylhexyl phthalate, and sodium chloride. (Energy Technology Data Exchange (ETDEWEB),, Energy Research Abstracts).
- Kim Y-H, Lee J & Moon S-H (2003) Degradation of an endocrine disrupting chemical, DEHP [di-(2-ethylhexyl)-phthalate], by Fusarium oxysporum f. sp. pisi cutinase. *Applied microbiology and biotechnology* 63(1):75-80.
- Kiso Y, Kon T, Kitao T & Nishimura K (2001) Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 182(1):205-214.
- Knudsen L, Kristensen G, Jrgensen P & Jepsen S (2000) Reduction of the content of organic micropollutants indigested sludge by a post-aeration process-a full-scale demonstration. *Water Science & Technology* 42(9):111-118.
- Koch HM, Preuss R & Angerer JD (2006) Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP): human metabolism and internal exposure—an update and latest results1. *International journal of andrology* 29(1):155-165.
- Koch HM, Rossbach B, Drexler H & Angerer J (2003) Internal exposure of the general population to DEHP and other phthalates—determination of secondary and primary phthalate monoester metabolites in urine. *Environmental research* 93(2):177-185.

- Kroschwitz JI & Howe-Grant M (1999) *Kirk-Othmer concise encyclopedia of chemical technology*. Wiley New York,
- Kueseng P, Thavarungkul P & Kanatharana P (2007) Trace phthalate and adipate esters contaminated in packaged food. *Journal of Environmental Science and Health Part B* 42(5):569-576.
- Kurane R (1997) Microbial degradation and treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons and plasticizers. *Annals of the New York Academy of Sciences* 829(1):118-134.
- Langford KH & Lester JN (2003) Fate and behaviour of endocrine disrupters in wastewater treatment processes. in *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, Édit Birkett LE (CRC Press LLC and IWA publishing, London, UK), p 103-144.
- Lassen CJ, Maag JB, Hubschmann E, Hansen A, Searl E & Doust C. (2009) Data on manufacture, import, export, uses and releases of Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) as well as information on potential alternatives to its use. (COWI, IOM & Entec report to ECHA).
- Latini G (2000) Potential hazards of exposure to di-(2-ethylhexyl)-phthalate in babies. *Neonatology* 78(4):269-276.
- Latorre I, Hwang S, Sevillano M & Montalvo-Rodríguez R (2012) PVC biodeterioration and DEHP leaching by DEHP-degrading bacteria. *Int. Biodeterioration & Biodegradation* 69:73-81.
- Law R, Fileman T & Matthiessen P (1991) Phthalate esters and other industrial organic chemicals in the North and Irish Seas. *Water Science and Technology* 24, 127-134.
- Leah TD (1977) The production, use and distribution of Phthalic Acid Esters in Canada, Environmental Contamination Inventory Study, Inland Waters Directorate, Ontario Region, Water Planning and Management Branch, Burlington, Ontario. (Fisheries and Environment Canada, Ottawa).
- Liang D-W, Zhang T, Fang HH & He J (2008) Phthalates biodegradation in the environment. *Applied microbiology and biotechnology* 80(2):183-198.
- Lin C, Lee C-J, Mao W-M & Nadim F (2009) Identifying the potential sources of di-(2-ethylhexyl) phthalate contamination in the sediment of the Houjing River in southern Taiwan. *Journal of hazardous materials* 161(1):270-275.
- Liu JJ, Chen HY, Liu JT, Zhang YX, Huang GX & Sun JC (2012) Characteristic of Phthalates Adsorption on the Organic Medium. *Advanced Materials Research* 599:331-334.
- Liu Y, Chen Z & Shen J (2013) Occurrence and removal characteristics of phthalate esters from typical water sources in Northeast China. *Journal of Analytical Methods Chemistry* 2013:1-8.
- Llop A, Borrull F & Pocurull E (2009) Comparison of the removal of phthalates and other organic pollutants from industrial wastewaters in membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment plants. *Water Science & Technology* 60(9).
- Long JL, House WA, Parker A & Rae JE (1998) Micro-organic compounds associated with sediments in the Humber rivers. *Science of the total environment* 210:229-253.
- Lopez-Roldan P, Lopez de Alda MJ & Barcelo D (2004) Simultaneous determination of selected endocrine disrupters (pesticides, phenols and phthalates) in water by in-field solid-phase extraction (SPE) using the prototype PROFEXS followed by on-line SPE (PROSPEKT) and analysis by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378:599-609.
- Luks-Betlej K, Popp P, Janoszka B & Paschke H (2001) Solid-phase microextraction of phthalates from water. *Journal of Chromatography A* 938(1):93-101.

- Lundberg G & Nilsson C (1994) Phthalic acid esters used as plastic additives. (The Swedish National Chemicals Inspectorate, Sweden).
- Madsen PL, Thyme JB, Henriksen K, Møldrup P & Roslev P (1999) Kinetics of di-(2-ethylhexyl) phthalate mineralization in sludge-amended soil. *Environmental science & technology* 33(15):2601-2606.
- Magdouli S, Daghbir R, Brar S, Drogui P & Tyagi R (2013) Di 2-ethylhexylphthalate in the aquatic and terrestrial environment: A critical review. *Journal of environmental management* 127:36-49.
- Magnusnervik J, Nejonsson S & Svensson B (1997) Influence of water solubility, side-chain degradability, and side-chain structure on the degradation of phthalic acid esters under methanogenic conditions. *Environmental Science & Technology* 31:2761-2764.
- Marttinen SK, Kettunen RH & Rintala JA (2003a) Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Science of the Total Environment* 301(1):1-12.
- Marttinen SK, Kettunen RH, Sormunen KM & Rintala JA (2003b) Removal of bis (2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant. *Water research* 37(6):1385-1393.
- Melo-Guimarães A, Torner-Morales FJ, Durén-Álvarez JC & Jimánez-Cisneros BE (2013) Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments. *Water Science & Technology* 67(4):877-885.
- Meng PR, Wang XK, Xu GT, Wang XM & Li H (1996) Determination and distribution of phthalate alkyl esters in soil in Jinan. *Environ Chem* 15(5):427-432.
- Meng XZ, Wang Y, Xiang N, Chen L, Liu Z, Wu B, Dai X, Zhang Y-H, Xie Z & Ebinghaus R (2014) Flow of sewage sludge-borne phthalate esters (PAEs) from human release to human intake: Implication for risk assessment of sludge applied to soil. *Science of The Total Environment* 476-477(0):242-249.
- Merkle J, Klimisch H-J & Jäckh R (1988) Developmental toxicity in rats after inhalation exposure of di-2-ethylhexylphthalate (DEHP). *Toxicology letters* 42(2):215-223.
- Mersiowsky I (2002a) Fate of PVC polymer, plasticizers, and stabilizers in landfilled waste. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 8(1):36-44.
- Mersiowsky I (2002b) Long-term fate of PVC products and their additives in landfills. *Progress in polymer science* 27(10):2227-2277.
- Mersiowsky I, Weller M & Ejlertsson J (2001) Fate of Plasticised PVC Products under Landfill Conditions: A Laboratory-Scale Landfill Simulation Reactor Study. *Water Research* 35(13):3063-3070.
- Miller CM, Valentine RL, Roehl ME & Alvarez PJJ (1996) Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton's reagent. *Water Research* 30:2579-2586.
- Mo CH, Cai QY, Li YH & Zeng QY (2008). Occurrence of priority organic pollutants in the fertilizers. *China Journal of Hazardous Material* 152:1208-1213.
- Murai S, Imajo S, Takasu Y, Takahashi K & Hattori K (1998) Removal of phthalic acid esters from aqueous solution by inclusion and adsorption on β -cyclodextrin. *Environmental science & technology* 32(6):782-787.
- Nakamiya K, Hashimoto S, Ito H, Edmonds JS, Yasuhara A & Morita M (2005) Microbial treatment of bis (2-ethylhexyl) phthalate in polyvinyl chloride with isolated bacteria. *Journal of bioscience and bioengineering* 99(2):115-119.

- Nalli S, Cooper DG & Nicell JA (2006) Metabolites from the biodegradation of di-ester plasticizers by Rhodococcus rhodochrous. *Science of the total environment* 366(1):286-294.
- Noda M, Ohno S & Nakajin S (2007) Mono-(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP) induces nuclear receptor 4A subfamily in NCI-H295R cells: a possible mechanism of aromatase suppression by MEHP. *Molecular and cellular endocrinology* 274(1):8-18.
- Obe G, Hille A, Jonas R, Schmidt S & Thenhaus U (1985) Tests for the induction of sister-chromatid exchanges in human peripheral lymphocytes in culture. *Programme ignis mutation research* 5(439-442).
- Oliver R, May E & Williams J (2005) The occurrence and removal of phthalates in a trickle filter STW. *Water research* 39(18):4436-4444.
- Oliver R, May E & Williams J (2007) Microcosm investigations of phthalate behaviour in sewage treatment biofilms. *Science of the total environment* 372(2):605-614.
- Orbichem T (2007) Chemical Business Focus e a Monthly Roundup and Analysis of the Key Factors Shaping World Chemical Markets, p. 314.
- Pan G, Hanaoka T, Yoshimura M, Zhang S, Wang P, Tsukino H, Inoue K, Nakazawa H, Tsugane S & Takahashi K (2006) Decreased serum free testosterone in workers exposed to high levels of di-n-butyl phthalate (DBP) and di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP): a cross-sectional study in China. *Environmental health perspectives* 114(11):1643.
- Parker W, Monteith H & Melcer H (1994) Estimation of anaerobic biodegradation rates for toxic organic compounds in municipal sludge digestion. *Water Research* 28(8):1779-1789.
- Paxus N (2000). Organic compounds in municipal landfill leachates. *Water Science and Technology* 42, 323-333.
- Peijnenburg WJ & Struijs J (2006) Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicology and environmental safety* 63(2):204-215.
- Peterson DR & Staples CA (2003) Degradation of phthalate esters in the environment. *Series Anthropogenic Compounds*, Springer. p 85-124.
- Pham T, Brar SK, Tyagi R & Surampalli R (2009) Ultrasonication of wastewater sludge—Consequences on biodegradability and flowability. *Journal of hazardous materials* 163(2):891-898.
- Pham T, Tyagi R, Brar S & Surampalli R (2011) Effect of ultrasonication and Fenton oxidation on biodegradation of bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in wastewater sludge. *Chemosphere* 82(6):923-928.
- Pignatello JJ & Xing B (1995) Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology* 30(1):1-11.
- Pirie D, Steven L, McGory S & Best G (1996) Survey of Hormone Disrupting Chemicals (SEPA (W) W1/1Pamphlet). Scottish Environmental Protection Agency, Edinburgh, pp. 5-8.
- Pocar P, Fiandanese N, Secchi C, Berrini A, Fischer B, Schmidt JS, Schaedlich K & Borromeo V (2011) Exposure to di (2-ethyl-hexyl) phthalate (DEHP) in utero and during lactation causes long-term pituitary-gonadal axis disruption in male and female mouse offspring. *Endocrinology* 153(2):937-948.
- Psillakis E & Kalogerakis N (2003) Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water. *Journal of Chromatography A* 999(1):145-153.

- Quan C, Liu Q, Tian W, Kikuchi J & Fan S (2005) Biodegradation of an endocrine-disrupting chemical, di-2-ethylhexyl phthalate, by *Bacillus subtilis* No. 66. *Applied microbiology and biotechnology* 66(6):702-710.
- Rank J (2005) Classification and risk assessment of chemicals: the case of DEHP in the light of REACH. *The Journal of Transdisciplinary Environmental Studies* 4(3).
- Roslev P, Vorkamp K, Aarup J, Frederiksen K & Nielsen PH (2007) Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. *Water research* 41(5):969-976.
- Sakiti SA, Boontanon SK & Boontanon N (2013) Removal of Di-2-Ethyl Hexyl Phthalates by Membrane Bioreactor. *Journal of Environmental Protection* 4(4).
- Salim CJ, Liu H & Kennedy JF (2010) Comparative study of the adsorption on chitosan beads of phthalate esters and their degradation products. *Carbohydrate Polymers* 81(3):640-644.
- Schäfer AI, Akanyeti I & Semião AJ (2011) Micropollutant sorption to membrane polymers: a review of mechanisms for estrogens. *Advances in colloid and interface science* 164(1):100-117.
- Schilling K, Gembardt C & Hellwig J (2001) Di-2-ethylhexyl phthalate-two-generation reproduction toxicity study in Wistar rats. Continuous dietary administration. Experimental Toxicology and Ecology. (BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen, FRG, Laboratory project identification 70R0491/97139).
- Scholz N, Diefenbach R, Rademacher I & Linnemann D (1997) Biodegradation of DEHP, DBP, and DINP: poorly water soluble and widely used phthalate plasticizers. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 58(4):527-534.
- Seyhi B, Drogui P, Buelna G, Azaïs A & Heran M (2013) Contribution of a submerged membrane bioreactor in the treatment of synthetic effluent contaminated by Bisphenol-A: Mechanism of BPA removal and membrane fouling. *Environmental Pollution* 180:229-235.
- Sha Y, Xia X, Yang Z & Huang GH (2007) Distribution of PAEs in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environmental monitoring and assessment* 124(1-3):277-287.
- Shaffer CB, Carpenter CP & Smyth Jr HF (1945) Acute and subacute toxicity of di (2-ethylhexyl) phthalate with note upon its metabolism. *J. Ind. Hyg. Toxicol* 27(5):130-135.
- Sharman M, Read WA, Castle L & Gilbert J (1994) Levels of di-(2-ethylhexyl) phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter and cheese. *Food Additives & Contaminants* 11(3):375-385.
- Shelton, D.R., Boyd, S.A., Tledje, J.M., (1984). Anaerobic biodegradation of phthalic acid esters in sludge. *Environ. Sci. Technol.* 18, 93-97.
- Shi W, Hu X, Zhang F, Hu G, Hao Y, Zhang X, Liu H, Wei S, Wang X & Giesy JP (2012) Occurrence of thyroid hormone activities in drinking water from eastern China: contributions of phthalate esters. *Environmental science & technology* 46(3):1811-1818.
- Staples CA, Peterson DR, Parkerton TF & Adams WJ (1997) The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere* 35(4):667-749.
- Sugatt RH, O'Grady DP, Banerjee S, Howard PH & Gledhill W (1984) Shake flask biodegradation of 14 commercial phthalate esters. *Applied and environmental microbiology* 47(4):601-606.
- Tabak HH, Quave SA, Mashni CI & Barth EF (1981) Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds. *Journal (Water Pollution Control Federation)*:1503-1518.

- Takeshita A, Inagaki K, Igarashi-Migitaka J, Ozawa Y & Koibuchi N (2006) The endocrine disrupting chemical, diethylhexyl phthalate, activates MDR1 gene expression in human colon cancer LS174T cells. *Journal of endocrinology* 190(3):897-902.
- Tan BL, Hawker DW, Müller JF, Leusch FD, Tremblay LA & Chapman HF (2007) Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. *Chemosphere* 69(4):644-654.
- Tan G (1995) Residue levels of phthalate esters in water and sediment samples from the Klang River basin. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 54(2):171-176.
- Tecnion Orbichem, (2007). Chemical Business Focus e a Monthly Roundup and Analysis of the Key Factors Shaping World Chemical Markets, p. 314.
- Tekin H, Bilkay O, Ataberk SS, Balta TH, Ceribasi IH, Sanin FD, Dilek FB & Yetis U (2006) Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Material* 136:258-265.
- Thaveemaitree Y, Nakajima F, Furumai H & Kunikane S (2006) Adsorption test of semi-volatile di-(2-ethylhexyl) phthalate in coagulation and flocculation processes with/without bubble in closed jar tester. *Water Science & Technology: Water Supply* 6(3).
- Thuren A (1986) Determination of phthalates in aquatic environments. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 36(1):33-40.
- USDHHS (2002) Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Division of Toxicology and Environmental Medicine. in *ToxFAQsTM; Di (ethylhexyl) phthalate* U.S. Department of Health and Human Services).
- USEPA (2012) Drinking Water Contaminants, National Primary Drinking Water Regulations, Phthalates. (<http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>).
- Venkata Mohan S, Shailaja S, Rama Krishna M & Sarma P (2007) Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study. *Journal of hazardous materials* 146(1):278-282.
- Vethaak AD, Lahr J, Schrap SM, Belfroid AC, Rijs GB, Gerritsen A, de Boer J, Bulder AS, Grinwis G & Kuiper RV (2005) An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands. *Chemosphere* 59(4):511-524.
- Vitali M, Guidotti M, Macilenti G & Cremisini C (1997) Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources—a site study in Italy. *Environment International* 23(3):337-347.
- Vogelsang C, Grung M, Jantsch TG, Tollefson KE & Liltved H (2006) Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. *Water research* 40(19):3559-3570.
- Wang J, Liu P & Qian Y (1996) Biodegradation of phthalic acid esters by acclimated activated sludge. *Environment International* 22(6):737-741.
- Wang J, Luo Y, Teng Y, Ma W, Christie P & Li Z (2013) Soil contamination by phthalate esters in Chinese intensive vegetable production systems with different modes of use of plastic film. *Environmental Pollution* 180:265-273.
- Wang L, Xu YF, Gao X & Guo JS (2012) Adsorption of PAEs from Aqueous onto Modification Zeolite. *Applied Mechanics and Materials* 178:692-695.

- WHO (World Health Organization), (2003). Di (2-ethylhexyl)phthalate in Drinkingwater. Background Document for Preparation of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, (WHO/SDE/WSH/03.04/29).
- Wilkinson CF & Lamb JC (1999) The potential health effects of phthalate esters in children's toys: a review and risk assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 30(2):140-155.
- Wormuth M, Scheringer M, Vollenweider M & Hungerbühler K (2006) What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans? *Risk Analysis* 26(3):803-824.
- Wu Y, Zhou S, Ye X, Chen D, Zheng K & Qin F (2011) Transformation of pollutants in landfill leachate treated by a combined sequence batch reactor, coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter technology. *Process Safety and Environmental Protection* 89(2):112-120.
- Yen T-H, Lin-Tan D-T & Lin J-L (2011) Food safety involving ingestion of foods and beverages prepared with phthalate-plasticizer-containing clouding agents. *Journal of the Formosan Medical Association* 110(11):671-684.
- Yuan S-Y, Huang I & Chang B-V (2010) Biodegradation of dibutyl phthalate and di-(2-ethylhexyl) phthalate and microbial community changes in mangrove sediment. *Journal of hazardous materials* 184(1):826-831.
- Yuan S, Liu C, Liao C & Chang B (2002) Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. *Chemosphere* 49(10):1295-1299.
- Yuwatini E, Hata N, Kuramitz H & Taguchi S (2013) Effect of salting-out on distribution behavior of di (2-ethylhexyl) phthalate and its analogues between water and sediment. *SpringerPlus* 2(1):1-8.
- Yuwatini E, Hata N & Taguchi S (2006) Behavior of di (2-ethylhexyl) phthalate discharged from domestic waste water into aquatic environment. *Journal of Environmental Monitoring* 8(1):191-196.
- Zanotelli VR, Neuhauss SC & Ehrengruber MU (2010) Long-term exposure to bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) inhibits growth of guppy fish (*Poecilia reticulata*). *Journal of Applied Toxicology* 30(1):29-33.
- Zeng F, Cui K, Fu J, Sheng G & Yang H (2002) Biodegradability of Di(2-Ethylhexyl) Phthalate by *Pseudomonas fluorescens* FS1. *Water, Air and Soil Pollution* 140 (1-4):297-305.
- Zeng F, Cui K, Xie Z, Wu L, Luo D, Chen L, Lin Y, Liu M & Sun G (2009) Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China. *Journal of hazardous materials* 164(2):1171-1178.
- Zhang C & Wang Y (2009) Removal of dissolved organic matter and phthalic acid esters from landfill leachate through a complexation-flocculation process. *Waste management* 29(1):110-116.
- Zhang W, Xu Z, Pan B, Lv L, Zhang Q, Zhang Q, Du W, Pan B & Zhang Q (2007) Assessment on the removal of dimethyl phthalate from aqueous phase using a hydrophilic hyper-cross-linked polymer resin NDA-702. *Journal of colloid and interface science* 311(2):382-390.
- Zheng Z, Zhang H, He P-J, Shao L-M, Chen Y & Pang L (2009) Co-removal of phthalic acid esters with dissolved organic matter from landfill leachate by coagulation and flocculation process. *Chemosphere* 75(2):180-186.
- Zhu XJ & Qiu YY (2011) Measuring the phthalates of xiangjiang river using liquid-liquid extraction gas chromatography. *Advanced Materials Research* 301:752-755.

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.
Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :
DOI : 10.1016/j.jes.2015.03.025

CHAPITRE 3

Investigation on removal pathways of Di 2-ethyl hexyl phthalate from synthetic municipal wastewater using a submerged membrane bioreactor.

Étude des mécanismes d'élimination du Di (2-ethylhexyl) phtalate dans une eau usée municipale synthétique en utilisant un bioréacteur à membrane immergé

Le Chapitre 3 est constitué de l'article suivant:

Mehdi Zolfaghari, Patrick Drogui, Brahma Seyhi, Satinder Kaur Brar, Gerardo Buelna, Rino Dubé, Nouha Klai (2015). Investigation on removal pathways of Di 2-ethyl hexyl phthalate from synthetic municipal wastewater using a submerged membrane bioreactor. *Journal of Environmental Sciences* 37, 37-50.

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.
Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :
DOI : 10.1016/j.chemosphere.2016.07.021

CHAPITRE 4

Effect of Bioavailability on the Fate of Hydrophobic Organic Compounds and Metal in Treatment of Landfill Leachate by Membrane Bioreactor

Effet de la biodisponibilité sur le devenir des composés organiques hydrophobes et des métaux pendant le traitement d'un lixiviat de lieu d'enfouissement par un bioréacteur à membrane

Le Chapitre 4 est constitué de l'article suivant:

Mehdi Zolfaghari, Patrick Drogui, Satinder Kaur Brar, Gerardo Buelna, Rino Dubé (2016).
Effect of Bioavailability on the Fate of Hydrophobic Organic Compounds and Metal in Treatment of Landfill Leachate by Membrane Bioreactor. *Chemosphere*, 161, 390-399.

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.
Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :
DOI : 10.1080/09593330.2016.1259355

CHAPITRE 5

Insight into the adsorption mechanisms of trace organic carbon on biological treatment process

Investigation des mécanismes d'adsorption des composés organiques traces lors du traitement par procédé biologique

Le Chapitre 5 est constitué de l'article suivant:

Mehdi Zolfaghari, Patrick Drogui, Satinder Kaur Brar, Gerardo Buelna, Rino Dubé (2016).

Insight into the adsorption mechanisms of trace organic carbon on biological treatment process,
Environmental Technology Journal.

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.
Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :
DOI : 10.1007/s10311-016-0598-7

CHAPITRE 6

Unwanted metals and hydrophobic contaminants in bioreactor effluents are associated with the presence of humic substances

Les métaux et contaminants hydrophobes indésirables dans les effluents d'un bioréacteur sont associés à la présence de substances humiques

Le Chapitre 6 est constitué de l'article suivant:

Mehdi Zolfaghari, Patrick Drogui, Satinder Kaur Brar, Gerardo Buelna, Rino Dubé (2016).

Unwanted metals and hydrophobic contaminants in bioreactor effluents are associated with the presence of humic substances. *Environmental Chemistry Letters*.

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.
Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :
DOI : 10.1016/j.jenvman.2016.10.010

CHAPITRE 7

Landfill Leachate Treatment by Sequential Membrane Bioreactor and Electro-oxidation processes

Traitemennt des lixiviats de site d'enfouissement en utilisant séquentiellement des procédés de bioréacteur à membrane et d'électro-oxydation

Le Chapitre 7 est constitué de l'article suivant:

Mehdi Zolfaghari, Patrick Drogui, Karama Jardak, Satinder Kaur Brar, Gerardo Buelna, Rino Dubé (2016). Landfill Leachate Treatment by Sequential Membrane Bioreactor and Electro-oxidation processes. *Environmental Management*, 184 (2), 318–326.

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.

CHAPITRE 8

Selection of Landfill Leachate Treatment Processes Based on Organic Carbon Characterization

Choix du procédé de traitement des lixiviats basés sur la caractérisation du carbone organique

Le Chapitre 8 est constitué de l'article suivant:

Mehdi Zolfaghari, Oumar Dia, Nouha Klai, Patrick Drogui, Satinder Kaur Brar, Gerardo Buelna, Rino Dubé. (2017). Selection of Landfill Leachate Treatment Processes Based on Organic Carbon Characterization. *Desalination*.

Partie III

ANNEXES

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.
Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :
DOI : 10.1016/j.jes.2015.03.025

Annexe A : Données complémentaires au chapitre 5.

*Investigation des mécanismes d'adsorption des composés organiques traces lors du
traitement par procédé biologique*

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.
Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :
DOI : 10.1016/j.jes.2015.03.025

Annexe B : Données complémentaires du chapitre 3.

Traitemennt des lixiviats de site d'enfouissement en utilisant séquentiellement des procédés de bioréacteur à membrane et d'électro-oxydation.

Annexe C : Electro-oxydation du DEHP dans des solutions synthétiques.

Dans cette partie nous décrivons les résultats de l'article suivant : Josué Daniel García Espinoza, Patrick Drogui, Mehdi Zolfaghari, Ahmad Dirany, María Teresa Orta Ledesma, Pablo Gortáres-Moroyoqui , Gerardo Buelna, Performance of electrochemical oxidation process for removal of Di (2-ethylhexyl) Phthalate, Environmental Science and Pollution Research, 23(12), 12164-12173.

C.1 Summary

In this study, different operating parameters such as current intensity, treatment time, type of anodes, and supporting electrolytes were tested to optimized the electroxidation process (EOP) for the removal of Di (2-ethylhexyl) Phthalate (DEHP) in the presence of methanol as a dissolved organic matter. Among the anodes, the Nb/BDD showed the best degradation rate of DEHP, at low current intensity of 0.2A after 90 min of treatment time with a percentage of degradation recorded of 81%, compared to 70% obtained with the Ti/IrO₂-RuO₂. Furthermore, due to the combination of direct and indirect oxidation, the removal of DEHP in the presence of 1g/L Na₂SO₄ was higher than NaBr, even though the oxidant production of NaBr was 11.7mmol/L against 3.5mmo/L recorded in the presence of sulfate at 0.5A and after 60min of electrolysis time. Under optimal condition (current intensity = 0.5A, time = 120min, using Nb/BDD anode and Na₂SO₄ as supporting electrolyte) the removal of 87.2 % of DEHP was achieved.

C.2 Materials and methods

C.2.1 Preparation of the synthetic solution

All the chemicals included NaBr, NaNO₃, Na₂SO₄ and NaCl, DEHP, Methanol (MeOH), Dichloromethane (DCM) for stock solution and liquid-liquid extraction were analytical grade reagent, with purity of 99.8%, provided by Fisher Scientific, ON, Canada. Due to its insolubility in water (3μg/L), 5g/L of DEHP in Methanol was prepared as the stock solution. For all sets of experiments, synthetic solutions of DEHP were prepared by taking desired amounts of stock solution with demineralized water to reach final DEHP concentration around 100μg/L, which simulate the concentration of DEHP in effluent of wastewater and landfill leachate treatment

plants. In order to increase the conductivity of the solution, Na_2SO_4 was used as supporting electrolyte at a concentration of 1.0g/L.

C.2.2 Experimental units

The lab scale electrochemical reactor used in this project was performed in a closed loop. As shown in schematic diagram, the process comprised a 1L Polyvinyl Chloride (PVC) reservoir, a centrifugal pump and the electrochemical reactor (radius = 13cm, height = 15cm) constitute the loop. In order to get a perfectly mixed solution, the assays were carried out in a batch recirculation mode with a flow of 2L/min induced by the centrifugal pump. Inside the electrochemical reactor, four circular mesh electrodes, two cathodes and two anodes, were horizontally installed with an inter-electrode gap of 1cm. The diameter of each circular electrode was 12cm and 0.1cm of thick with 65 and 45cm^2 of solid surface and void area, respectively. Titanium (Ti) was used as cathode and typical dimensionally stable anodes were selected between: (1) titanium coated with iridium oxide (Ti/IrO_2), (2) titanium coated with mixed metal oxides (MMO), iridium oxide and ruthenium oxide ($\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$) and (3) niobium coated with boron doped diamond (Nb/BDD) electrodes. Electrical current was provided by a DC power supply, Sorensen DCS40-75E (AMETEK, USA) with a maximum current rating of 75A at an open circuit potential of 40V. All experiments were approximately carried out at room temperature (20 °C), and neutral solution (pH=7). The electrochemical reactor was operated under galvanostatic conditions.

C.2.3 Experimental design and analysis

In order to identify the effect of the main variables and to optimize operating condition, set of experiments were done in the presence of 1g $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{L}$ in different current intensity (from 0.2 to 3.0A), time (20 to 120 minutes), and anode types (Ti/IrO_2 , $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ and Nb/BDD).

Secondly, production of total oxidants in 60min of reaction by means of different sodium electrolytes was measured using Nb/BDD anode. Later on, the effect of the electrolytes on the DEHP removal was investigated. Finally, the control test determined the adsorption and desorption of DEHP from the component of PVC reactor, by circulation of solution without current intensity for 90min. The measurement indicated insignificant adsorption/desorption of DEHP in the electrochemical unit. During the course of experiment, pH was determined using a pH-meter (Oakton model 510), and the conductivity meter was used to determine the ionic conductivity of the solution characteristics of landfill leachate. The total production of electrogenerated oxidants was determined by means of iodometric titration method, which measures the oxidizing halide (iodine). In the presence of oxidant the iodide ions were oxidized into diode gave the solution a yellow coloration. Later, the solution titrated by a thiosulfate solution in the presence of acetic acid and starch (Equation C.1 and C.2).



Bleaching method, on the other hand, applied to evaluate the concentration of hydroxyl radicals and ozone. P-nitrosodimethylaniline (RNO) was dissolved (concentration of RNO = 5 ppm, 333 μ mol/L) in buffer solution containing anhydrous dibasic sodium phosphate. The residual concentration of RNO was measured by means of Ultra Violet-Visible (UV-Vis) spectra at wavelength of 440 nm at neutral pH.

C.3 Results and discussion

C.3.1 Effect of anode material and current intensity

The nature of the electrode material plays an important role on adsorption of OH[•] in the anode surface and the interaction with target compound (El-Ghenemy *et al.*, 2013, Feng *et al.*, 2013). Low adsorption properties, corrosion resistance, and direct reaction of OH[•] suit only handful materials such as, Boron Doped Diamond (BDD) or SnO₂ (Deligiorgis *et al.*, 2008). Active electrodes like Pt, IrO₂ and RuO₂ promote a partial oxidation of organics, with small mineralization and a great amount of intermediates (Li *et al.*, 2009). In this study, the effect of the current intensity on EOP was evaluated by measuring the residual concentration of DEHP at 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 and 3.0A for a treatment period of 90min, using three different anode materials (Ti/IrO₂, Ti/IrO₂-RuO₂ and Nb/BDD). The initial concentration of DEHP imposed was 100µg/L in the presence of 15.8 mg/L of Methanol as a dissolved organic matter (DOM), and 1g/L Na₂SO₄ used as a supporting electrolyte. Figure C.1 shows the percentage of DEHP removal changes in function of current intensity imposed and the type of anode materials. It was found that the Nb/BDD anode gave the best degradation rate of DEHP at low current intensity of 0.2A after 90 min of treatment with a percentage of degradation recorded of 81%, compared to 70% obtained with the Ti/IrO₂-RuO₂. However, at 0.5A current intensity, the best degradation rate of DEHP was obtained with Ti/IrO₂-RuO₂ with a removal efficiency of 75.7% recorded against 68.9% and 29.55% obtained with Nb/BDD and Ti/IrO₂ respectively. For current intensity higher than 0.5A (1.0, 2.0 and 3.0A), the Ti/IrO₂-RuO₂ anode shows greater efficiency than BDD and Ti/IrO₂. For example, at 2.0A, poor degradation rates of 41 and 22% of DEHP were obtained respectively with Nb/BDD and Ti/IrO₂ against 60% recorded with Ti/IrO₂-RuO₂.

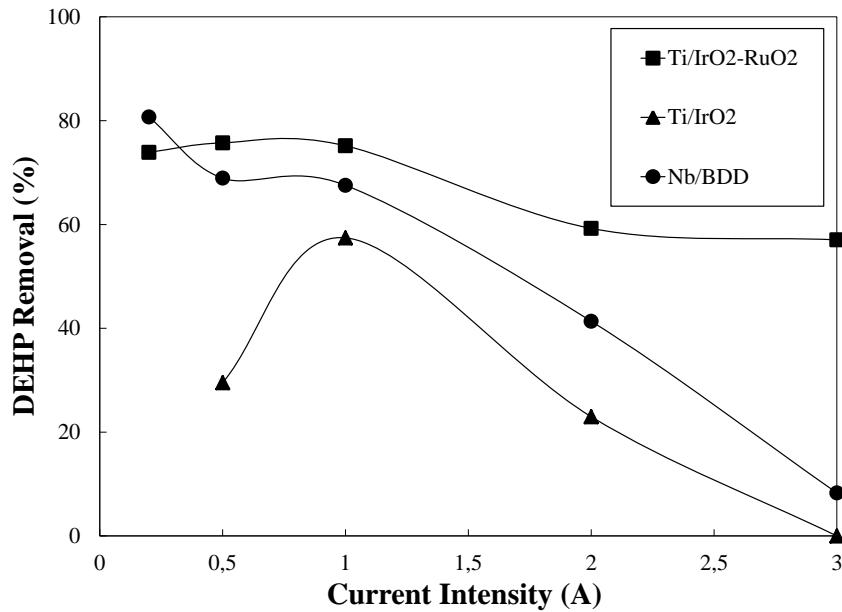


Figure C.1. Variation of DEHP removal in different current intensities (Duration of experiment= 90 min, Anode materials: Nb/BDD, Ti/IrO₂-RuO₂ and Ti/IrO₂, Initial DEHP concentration= 100 µg/L, initial pH= 7.1, Temperature= 20 °C)

Surprisingly, the performance of EOP was enhanced for low current intensities. For instance, for a current intensity of 0.2A using Nb/BDD anode, the DEHP removal efficiency was 87% compared to 69% for a current intensity of 0.5A. The same behaviour was observed in the case of Ti/IrO₂-RuO₂ which followed a bell-shaped curve. For Ti/IrO₂ at 1.0A, the maximum degradation rate was just 45%, whereas the maximum degradation rate (76% of DEHP removal) was reached at 0.5A for Ti/IrO₂. In an electrochemical process, the limit of the diffusion current is the current corresponding to the fastest reaction rate under mass transfer control. When the limit of the diffusion current corresponding to the oxidation DEHP was lower than the imposed current intensity, the overall reaction was then limited by diffusion and small fraction of the overall energy was used to DEHP oxidation. Secondary or parasitic reactions take place (such as

oxygen evolution), resulting in a decrease of the degradation rate of DEHP. Considering Nb/BDD anode, the degradation rates plotted against current did not follows a bell-shaped curve, but linear decrease with current intensity (from 0.2 to 3.0A). The limit of the diffusion current for this electrode, corresponding to the oxidation of DEHP was not reached for the current intensity lower than 0.2A. It was the reason for which the DEHP degradation rate linearly decreased from 0.2 to 3.0A. During electroxidation of DEHP, the behavior of the anode electrodes was different. In fact, the nature of the electrode material strongly influences both the selectivity and the efficiency of the direct oxidation process. Based on the Comninellis model, two types of anodes can be distinguished: active and non-active electrodes (Brillas *et al.*, 2009, Comninellis, 1994). In both cases, the first reaction occurring in the direct oxidation process is the oxidation of water molecules, which leads to the formation of adsorbed hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$). Several authors argue that direct oxidation by Ti/IrO₂ anodes (active electrode) occurs through the formation of a higher oxide M-O_{x+1} in the lattice rather than hydroxyl radicals, owing to the higher adsorption enthalpy of the M-OH, where M is the anode electrode (Kapałka *et al.*, 2008, Carlos A Martínez-Huitl *et al.*, 2009, Martinez-Huitl *et al.*, 2006). By comparison, on Nb/BDD anode electrode hydroxyl radicals play an important role due to the weak interaction between the hydroxyl and the electrode surface (non-active electrode). Indeed, the weak interaction of hydroxyl radicals on the anode surface depends on the chemical composition of anode. In the case of metal oxide anodes, the hydroxyl radicals are stabilized by the chemical bonds with the transition metal used forming an oxide. Also, the inclusion of oxygen atoms into the crystal arrangement is a secondary mechanism well-known (Martínez-Huitl *et al.* 2004; Correa-Lozano *et al.* 1997; Correa-Lozano *et al.* 1996). Meanwhile, when non-active anodes are used, the adsorption behavior is quasi in-existent because of no formation of superior oxides is

promoted by the metal used for the electrode synthesized. This effect also explains the difference between the reactivity of the hydroxyl radicals and the action of them towards the organic pollutants into the reaction cage on the electrolysis bulk. As a general rule, the weaker the interaction is, the higher is the anode reactivity for the oxidation of organic compounds. This is one of the reasons why the Nb/BDD anode electrode is more effective for DEHP degradation than Ti/IrO₂. Although the behavior of Ti/IrO₂-RuO₂ (from 0.2 to 2.0A) was quite similar with Nb/BDD, later was selected because of its high performance even at low current intensity of 0.2A, low adsorption properties in the anode surface, corrosion stability and high oxygen potential evolution (Comninellis *et al.*, 2008, Zhang *et al.*, 2013).

C.3.2 Effect of application time

Reaction time is one of the most important factors, since it determines the amount of energy and contact time between anode, oxidants and pollutants (such as DEHP). The efficiency of EOP for removal of compounds containing aromatic group, like DEHP, was diminished by the time, as they induce the production of aromatic polymeric by-products. These polymers later deposited on the surface of electrode as united organic film (Mitadera *et al.*, 2004). For the Nb/BDD anode for example, in presence of 0.5M Na₂SO₄ and current of 0.5A the current efficiency decreased from 40 to 10% (Panizza *et al.*, 2007). Application of sudden high current intensity reactivated the blocked electrodes by decomposing the polymers (Mitadera *et al.*, 2004), or by changing the electrode polarization (Velegraki *et al.*, 2010). By using low current intensity of 0.5A in our case in the presence of 1g/L of Na₂SO₄, the reactor potential was practically constant during the reaction (Table 2), indicating that the electrode passivation did not take place, eliminate the main drawback of electrooxidation processes. On the other hand, the presence of DOM (Methanol in this case) may act as a radical scavenger decreasing dramatically the removal rate. Likewise, the

promotion of the undesired reactions like oxygen evolution must be also considered, especially at the electrical potential conditions used. Despite of presence of methanol, a rapid oxidation of the compound followed by an attenuation rate after 20 min was observed (Figure C.2).

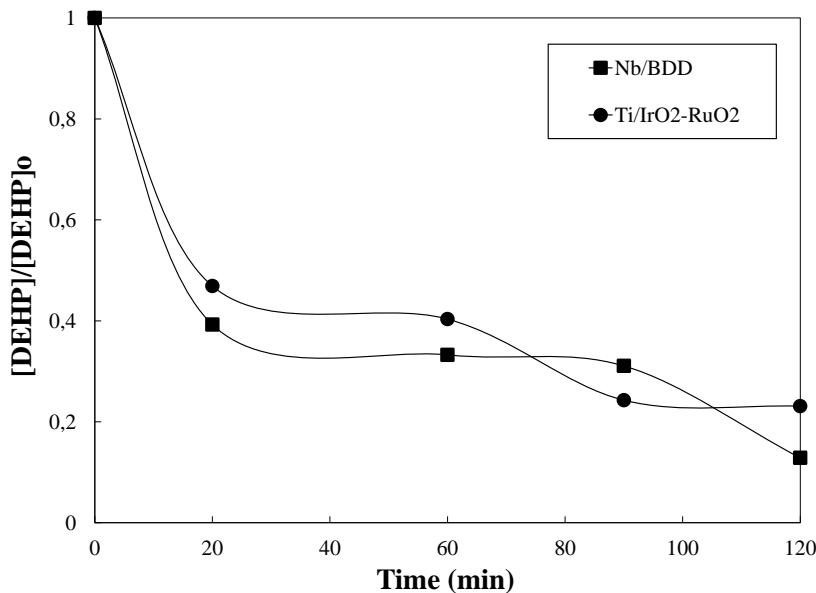


Figure C.2. Variation of DEHP versus treatment time. (Current intensity = 0.5 A, Anode materials= Nb/BDD, Ti/IrO₂-RuO₂, electrolyte concentration = 1 g/L Na₂SO₄, DEHP initial concentration= 100 µg/L, initial pH= 7.2, Temperature= 20 °C)

Indeed, during the first minutes of electrolysis DEHP was preferentially oxidized, leading to production of recalcitrant intermediates (such as carboxylic acids). These by-products are in competition with DEHP for the available OH[·]. These events explain why most of the reaction occurs within the first 20 min. However, shortly after start point, considerable amount of DEHP was depleted. The hydroxyl radical, afterward, reacted mainly with methanol and intermediate compounds such as carboxylic acids and DEHP removal rate was dramatically decreased for the next hour. Oxidation rate of DEHP was increased again after 90 min by depletion of methanol

and intermediate compounds. In 120 min electrolysis time, total DEHP removal efficiency was 80 and 87% for Ti/IrO₂-RuO₂ and Nb/BDD, respectively.

C.3.3 Effect of supporting electrolyte

The presence of salt in water not only improves the conductivity of the solution and facilitates the mass and electron transfer process, but also, generated powerful group of oxidants, which assist hydroxyl radical for oxidation/mineralization of DEHP. Hence, four different salts (NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃ and NaBr) were tested for the production of oxidants. Those salt were well simulated the anions and cations present in the effluent of WWTPs. The experiments were carried out using Nb/BDD as the anode material for 60 min, at the 0.2 and 0.5A of current intensities, and 1.0g/L of electrolyte concentration. The initial concentration of DEHP was around 100µg/L. As shown in Figure C.3, DEHP was more effectively removed by using Na₂SO₄ as supporting electrolyte, followed by NaBr, NaNO₃ and NaCl with DEHP removal efficiency ranges of 80-87, 78-82, 55-61, 47-56%, respectively. Both direct anodic oxidation (by means of OH•) and indirect electrochemical oxidation via mediators, such as peroxodisulfuric acid (H₂S₂O₈), hypochlorous acid (HClO) and hypobromous acid (HBrO) should be considered for degradation of DEHP. The following equations are depicted the production of intermediate in presence of different salt:



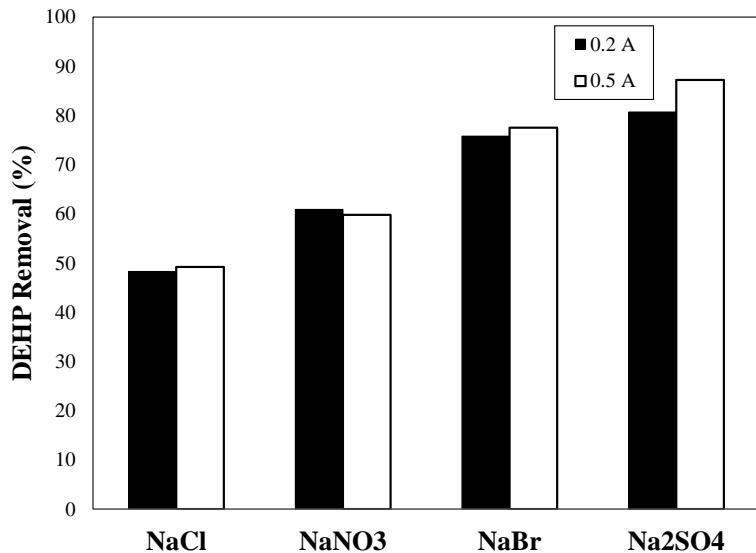
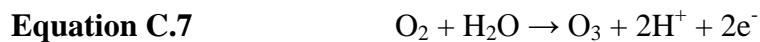


Figure C.3 The effect of four electrolytes on the removal efficiency of DEHP (current intensity= 0.2 and 0.5 A, Anode type= Nb/BDD, electrolyte concentration = 1 g/L, DEHP initial concentration= 100 µg/L, initial pH= 7, Temperature= 20.5 °C)

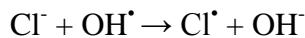
HClO, HBrO and S₂O₈²⁻ are powerful oxidants capable of oxidizing and modifying the structure of organic molecules and leading to more oxidized and less toxic compounds (Cañizares *et al.*, 2005, Canizares *et al.*, 2002). On the other hand, OH[•] radical from the oxidation of water and O₃ by oxygen oxidation could also be generated on surface such a catalytic anode of Nb/BDD according to the following equations.



Theoretically, according to the redox potentials of the oxidant agent, the oxidizing conditions in the presence of H₂S₂O₈ should be higher ($E^0 = 2.10\text{V}$ vs SHE) for S₂O₈²⁻/SO₄²⁻ (Brillas *et al.*, 2009) compared to the HClO ($E^0 = 1.48\text{V}$ vs SHE for HClO/Cl⁻) (Zaviska, 2011) and HBrO ($E^0 = 1.33\text{V}$ vs SHE for HBrO/Br⁻) (Zaviska, 2011). In the presence of NaNO₃, the oxidizing

conditions are supposed to be negligible, because NO_3^- cannot be oxidized to produce an oxidant agent under our experimental conditions (Murugananthan *et al.*, 2010, Tran *et al.*, 2013). However, the rates of DEHP removal using NaNO_3 as supporting electrolyte (55-61%) were higher than that recorded (47-56%) using NaCl as supporting electrolyte (electroactive specie). The lower DEHP degradation in the presence of Cl^- was unexpected. Cl^- ions can probably react with $\text{OH}\cdot$, leading to less reactive chloro radical ($\text{Cl}\cdot$) (Liao *et al.*, 2001) (Equation C.8):

Equation C.8



This reaction may result in a decrease of the available $\text{OH}\cdot$ for organic oxidation. Furthermore, at pH less than 7.5, HClO was a dominant form of HClO/ClO^- equilibrium. As the operating pH was maintained below 7.4 during oxidation in the presence of NaCl used as supporting electrolyte, the ClO^- formation should be negligible (Cao *et al.*, 2015). Chlorine ions were reported to produced abundantly on the surface of BDD in acidic pH (Martínez-Huitle *et al.*, 2005). Unlike Chlorine, Bromide ions effectively produced mediators for oxidation of organic matter. As Bromide used widely as paint, varnish and rust removal agent, dying, bleaching, wood cleaning industries discharge large quantity of bromide ions into the wastewater (Martínez-Huitle *et al.*, 2008). By considering figure C.4, high concentration of electrogenerated Br-biased-oxidant was detected. The superiority of Bromide ions also reported by Martínez-Huitle *et al.* (2005), as the energy consumption of EOP with 600 A/m^2 of current density was 50% less than chlorine and equal to 19 kWh/kg of COD. It should be mentioned that the effectivity of bromide ions is intensely depend on its concentration, as increase its concentration, reduced anode potential (Martínez-Huitle *et al.*, 2005).

The efficiency of an oxidant agent towards a pollutant depends on not only its concentration and redox potential, but also the affinity between the oxidant and the pollutant, and most importantly

the capacity of OH[•] radicals production on surface of Nb/BDD anode under our experimental conditions.

The capacity of oxidant agent production in presence of different salts and absence of DEHP were carried out for further understanding of oxidant agents' production. The synthetic solutions (distilled water + sodium salt at 1.0mg /L) were electrolyzed by imposing a current intensity of 0.2 and 0.5A, respectively for a period of 60min, while the total production of electrogenerated oxidants (Figure C.4) was determined by means of iodometric titration method. It can be seen that, the highest concentrations of oxidant agents were recorded when NaBr was used as supporting electrolyte. The oxidants concentrations after 60min of electrolysis were 6.0 and 12mmol/L at 0.2 and 0.5A, respectively. The oxidant concentration, in the loop of the unit linearly increased during time. The second highest concentrations were recorded (2.25 and 3.15mmol/L) using Na₂SO₄, followed by NaCl (1.35 and 1.80mmol/L) and NaNO₃ (0.45mmol/L). On such a BDD anode, bromide ions (Br⁻) were more easily oxidized than chloride ions (Cl⁻) and sulfate ions (SO₄²⁻). It is well-known that bromide ions electrolyze easier than chloride ions. The redox potential of HBrO/Br⁻ system ($E^0 = 1.33V$ vs SHE) is indeed lower than that of the HClO/Cl⁻ system ($E^0 = 1.48V$ vs SHE for HClO/Cl⁻). Likewise, Persin *et al.* (1989) showed that the HBrO/Br⁻ system was kinetically more rapid than HClO/Cl⁻ system by using a linearly voltammetry study ($I = f(E)$).

In spite of high concentrations of oxidant measured in solution using NaBr (3 to 4 times higher than that measured for Na₂SO₄), the rates of DEHP removal using NaBr were lower than Na₂SO₄. The degradation of DEHP was mainly attributed to direct anodic oxidation (by means of OH[•]) compared to indirect electrochemical oxidation via mediators (HClO, HBrO, H₂S₂O₈). During electrolysis, a fraction of the current intensity was used to produce oxidant agent in

solution (oxidation of DEHP in solution), whereas another fraction was used for DEHP oxidation on the surface of BDD (by means of OH[•]).

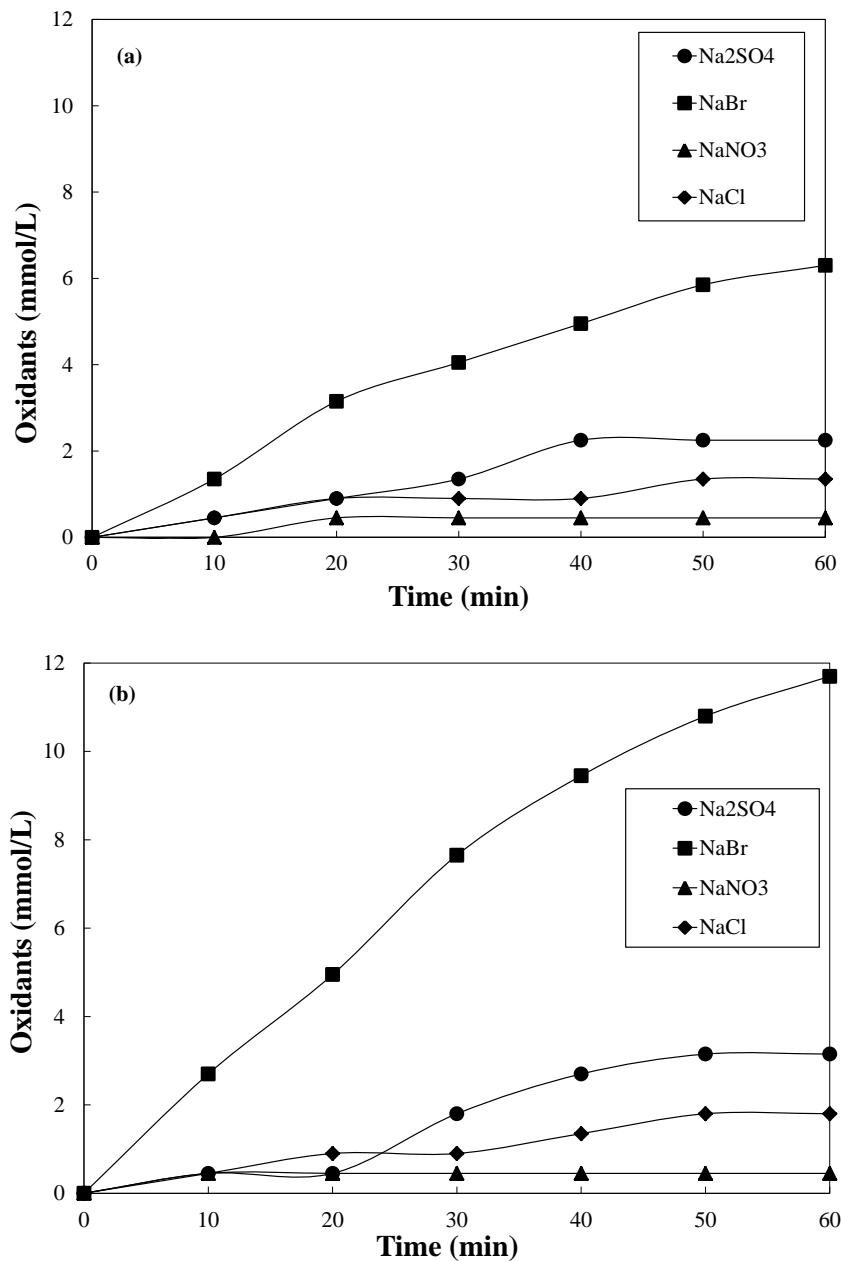


Figure C.4. Total production of oxidants versus time (Current intensity = (a) 0.2, (b) 0.5 A, anode material = Nb/BDD, electrolyte concentration = 1 g/L, DEHP initial concentration= 100 µg/L, initial pH= 6.9, Temperature= 19.5 °C)

The effectiveness of electrolyte in EOP was reported differently for other compounds. For example, for acid blue using Ti/PbO₂ in current density of 30mA/cm² tested by Awad and Galva (2005) (Awad *et al.*, 2005), the best performance was for the NaCl, NaOH, and H₂SO₄, respectively (Awad *et al.*, 2005). For phenol by means Ti/IrO₂ and current density of 50mA/cm², the sequence was SO₄²⁻, then Cl⁻ and finally Br⁻ (Chatzisymeon *et al.*, 2010). On the other hand, it is surprising to see that residual oxidant concentrations were measured when NaNO₃ was used as supporting electrolyte, since NaNO₃ is considered as non-electroactive specie. Indeed, OH[•] radicals are produced anodically using for Nb/BDD which later produce hydrogen peroxide according to the following equation (Michaud *et al.*, 2003):



It is worth noting that H₂O₂ can exist only in the absence of some oxidant agents such as active chlorine or active bromine (Bergmann *et al.*, 2007).



The residual oxidant concentrations measured using NaNO₃ was probably attributed to the presence of H₂O₂ (according to Equation C.10). However, in all cases, the concentrations measured using NaNO₃ were very low and can be considered as negligible. Thus, the experiment using NaNO₃ as supporting electrolyte allowed evaluating the effectiveness of direct effect alone (due to OH[•] formation on Nb/BDD surface) in removing DEHP. By comparing the data of NaNO₃ and NaSO₄, it concluded that more than 75% of oxidation was direct, while only one quarter of the degradation took place by indirect oxidation of peroxodisulfuric ions.

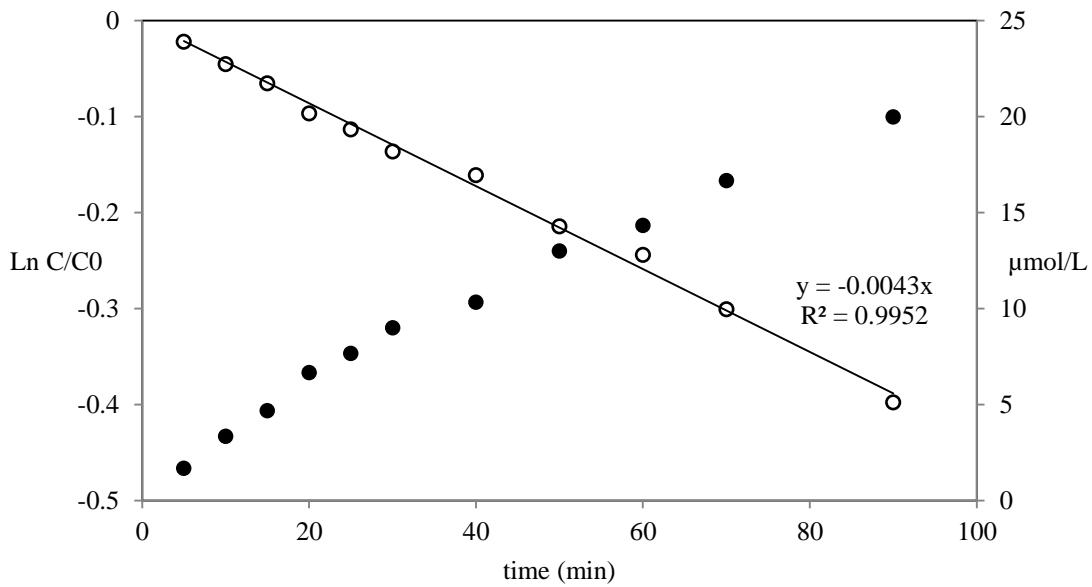


Figure C.5 Consumption of RNO and equivalent production of hydroxyl radicals (OH°) during bleaching experiment (initial RNO concentration= 5 mg/L, pH=7.5, current density= 1.9 mA/cm², pH= 7.5, Nb/BDD anode material, 1.0 g Na₂SO₄/L)

For improvement of the mentioned hypothesis, bleaching of RNO was tested for measurement of highly dominant oxidants species includes H₂O₂ and O₃, which are mainly responsible for the direct oxidation. The reaction constant of RNO and hydroxyl radicals is so large (1.25×10^{10} L/gmol/s) that freeze the concentration of OH°, in spite of its low half-life (less than 10^{-9} s) (Muff *et al.*, 2011). In this set of experiment, RNO molecules were degraded by hydroxyl radical in presence of 1 g Na₂SO₄/L and current intensity of 0.5 A (Figure C.5). The result showed that the half-life of RNO during EO was estimated around 70 min. During this time, almost 17 μmol OH/L was produced which responsible for the DEHP removal. These experiments revealed that in the presence of negligible oxidant concentration in solution, the electrolytic cell was capable of oxidizing DEHP up to 61%.

C.4 Reference

- Awad HS & Galwa NA (2005) Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. *Chemosphere* 61(9):1327-1335.
- Bergmann MEH & Rollin J (2007) Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes. *Catal. Today* 124(3-4):198-203.
- Brillas E, Sirés I & Oturan MA (2009) Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews* 109(12):6570-6631.
- Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA & Sáez C (2005) Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water research* 39(12):2687-2703.
- Canizares P, Martinez F, Diaz M, Garcia-Gomez J & Rodrigo MA (2002) Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes Using Active and Nonactive Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 149(8):D118-D124.
- Cao Z-f, Wang M-m, Zhong H, Qiu Z-h, Qiu P, Yue Y-j, Liu G-y & Wang S (2015) Electro-oxidation of sphalerite in weak alkaline sodium chloride solution. *Hydrometallurgy* 157:127-132.
- Chatzisymeon E, Fierro S, Karayannis I, Mantzavinos D, Kalogerakis N & Katsaounis A (2010) Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO₂ electrode: Experimental studies. *Catalysis Today* 151(1-2):185-189.
- Comninellis C (1994) Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* 39(11):1857-1862.
- Comninellis C, Kapalka A, Malato S, Parsons SA, Poulios I & Mantzavinos D (2008) Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 83(6):769-776.
- Deligiorgis A, Xekoukoulakis NP, Diamadopoulos E & Mantzavinos D (2008) Electrochemical oxidation of table olive processing wastewater over boron-doped diamond electrodes: treatment optimization by factorial design. *Water research* 42(4-5):1229-1237.
- El-Ghenemy A, Garrido JA, Rodríguez RM, Cabot PL, Centellas F, Arias C & Brillas E (2013) Degradation of sulfanilamide in acidic medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 689:149-157.
- Feng L, van Hullebusch ED, Rodrigo MA, Esposito G & Oturan MA (2013) Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal* 228(0):944-964.
- Kapałka A, Fóti G & Comninellis C (2008) Determination of the Tafel slope for oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes. *Electrochemistry Communications* 10(4):607-610.
- Li M, Feng C, Hu W, Zhang Z & Sugiura N (2009) Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₍₂₎-Pt and Ti/IrO₍₂₎-Pt. *Journal of hazardous materials* 162(1):455-462.
- Liao C-H, Kang S-F & Wu F-A (2001) Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process. *Chemosphere* 44(5):1193-1200.
- Martínez-Huiti C, Ferro S, Reyna S, Cerro-López M, De Battisti A & Quiroz M (2008) Electrochemical oxidation of oxalic acid in the presence of halides at boron doped diamond electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 19(1):150-156.

- Martínez-Huitle CA & Brillas E (2009) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 87(3):105-145.
- Martinez-Huitle CA & Ferro S (2006) Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews* 35(12):1324-1340.
- Martínez-Huitle CA, Ferro S & De Battisti A (2005) Electrochemical Incineration in the Presence of Halides. *Electrochemical and Solid-State Letters* 8(11):D35.
- Michaud PA, Panizza M, Ouattara L, Diaco T, Foti G & Comminellis C (2003) Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *J. Appl. Electrochem.* 33(2):151-154.
- Mitadera M, Spataru N & Fujishima A (2004) Electrochemical oxidation of aniline at boron-doped diamond electrodes. *Journal of applied electrochemistry* 34(3):249-254.
- Muff J, Bennedsen LR & Søgaard EG (2011) Study of electrochemical bleaching of p-nitrosodimethylaniline and its role as hydroxyl radical probe compound. *Journal of Applied Electrochemistry* 41(5):599-607.
- Murugananthan M, Latha SS, Bhaskar Raju G & Yoshihara S (2010) Anodic oxidation of ketoprofen-an anti-inflammatory drug using boron doped diamond and platinum electrodes. *Journal of hazardous materials* 180(1-3):753-758.
- Panizza M & Cerisola G (2007) Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. *Applied Catalysis B: Environmental* 75(1-2):95-101.
- Persin F & Rumeau M (1989) Le traitement électrochimique des eaux et des effluents. *Tribune de l'eau* 42(3):45-66.
- Tran N & Drogui P (2013) Electrochemical removal of microcystin-LR from aqueous solution in the presence of natural organic pollutants. *Journal of environmental management* 114:253-260.
- Velegraki T, Balayiannis G, Diamadopoulos E, Katsaounis A & Mantzavinos D (2010) Electrochemical oxidation of benzoic acid in water over boron-doped diamond electrodes: Statistical analysis of key operating parameters, kinetic modeling, reaction by-products and ecotoxicity. *Chemical Engineering Journal* 160(2):538-548.
- Zaviska F (2011) *Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique.* (Université du Québec).
- Zhang C, Liu L, Wang J, Rong F & Fu D (2013) Electrochemical degradation of ethidium bromide using boron-doped diamond electrode. *Separation and Purification Technology* 107(0):91-101.