



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Doctorale Ressources Procédés Produits Environnement (RP2E)

DEVENIR DE L'ARSENIC DANS UNE PAPETERIE : ETUDE DE CAS

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 4 février 2011

pour l'obtention du grade de docteur de l'INPL

(Spécialité Génie des Procédés et des Produits)

par

Clémence MICHON

Composition du jury :

Rapporteurs : Marc AUROUSSEAU (Professeur, Grenoble INP PAGORA)
Christophe DAGOT (Professeur, ENSIL, Université de Limoges)

Examineurs : Pascale BAUDA (Co-directeur de thèse, Professeur, Université de Metz)
Martine BORTOLOTTI (Docteur, Norske Skog Golbey)
Marie-Claire LETT (Professeur, Université de Strasbourg)
Marie-Noëlle PONS (Directeur de thèse, Directeur de Recherche CNRS)

Invité : Olivier POTIER (Maître de conférence, HDR, ENSGSI)

Remerciements

Je remercie tout d'abord Norske Skog Golbey de m'avoir permis de réaliser ma thèse pour la papeterie. Je remercie également les laboratoires LRGP et LIEBE qui m'ont accueillie et au sein desquels j'ai pu accomplir mes travaux de recherche.

Je tiens à remercier particulièrement mes directrices de thèse, Mme Marie-Noëlle PONS et Mme Pascale BAUDA, pour leur disponibilité et leurs recommandations tout au long de la thèse. Marie-Noëlle PONS a toujours veillé à ce que je puisse travailler dans les meilleures conditions, et a toujours été très réactive et pleine d'énergie. Pascale BAUDA m'a permis d'inclure dans mon travail des méthodes microbiologiques et ainsi m'ouvrir à un travail pluridisciplinaire très enrichissant. Au LRGP, M. Olivier POTIER, qui a toujours participé aux réunions d'avancement de ma thèse, m'a également été de bons conseils que ce soit pour mon travail mais aussi pour mes présentations orales et ainsi gérer mon stress !

A Norske Skog Golbey, je tiens à remercier Mme Martine BORTOLOTTI et Mme Florence WOELFLI avec lesquelles cela a été un plaisir de travailler. Je remercie également M. Jean-Louis DUREN et M. Jean-Yves VERGUET pour avoir répondu à toutes mes questions concernant la station d'épuration ! Il y a bien sûr toutes les autres personnes de Norske Skog Golbey qui ont participé de près ou de loin à l'avancement de ma thèse. Merci à M. François EHRWEIN et tous les laborantins pour leur temps passé à faire mes prélèvements divers et variés sur la STEP, merci à M. Gilbert VUILLAUME qui m'a aidée sur le procédé de désencrage ! Et merci à tous les ingénieurs des différents procédés qui ont pris du temps pour répondre à mes questions.

Je remercie également les membres du jury qui ont accepté de juger mon travail. M. Christophe DAGOT que j'ai eu l'occasion de rencontrer à de nombreuses reprises et toujours avec grand plaisir. M. Marc AUROUSSEAU que j'ai aussi eu l'occasion de rencontrer lors de mon 1^{er} congrès à Chypre lors de ma présentation du devenir de l'arsenic dans le procédé de désencrage. Et enfin Mme Marie-Claire LETT qui m'a également fait l'honneur de juger mon travail et de présider mon jury de thèse.

Je remercie très chaleureusement Hélène POIROT pour son aide avec l'ICPMS et les digestions au micro-onde. Cela a rendu ce travail agréable ! Je remercie également Steve PONTVIANNE pour son aide et son travail au laboratoire !

Merci à Mélanie WINSCHEN pour son travail d'analyse de l'arsenic dans le bois et les papiers ce qui m'a grandement aidée et avancée dans mon travail !

Je tiens à remercier tous les doctorants, post-doctorants, et stagiaires que j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de ces trois années au LRGP et au LIEBE. Tout d'abord les doctorants de mon groupe Traitement des eaux avec qui j'ai eu l'occasion de travailler autour de projets communs : Jean-Noël, Muatasem, et Salim ! Merci pour nos échanges et nos collaborations ! Merci aussi à Hugues, doctorant au LIEBE, d'avoir pris de son temps pour mes analyses de PCR-DGGE !

Sara, l'entremetteuse, je te dis juste MERCI.

Je remercie toute ma famille qui est pour moi une source d'énergie inépuisable ! Papa, Maman, Anne-Laure, Romain et le p'tit Jules, Pierre et Alex, je vous aime fort ! Mami et Bonne-Mame aussi ! Suzanne, merci d'être venue à ma soutenance, ça m'a fait très plaisir !!!!

Je remercie enfin Emad pour tout, de m'avoir supportée et réconfortée à chaque moment de doutes ou de stress et d'avoir été ma plus grande source de bonheur, « Kheili mamnun ».

Résumé

Devenir de l'arsenic dans une papeterie : étude de cas

Les objectifs de ce travail étaient de déterminer les sources et le devenir de l'arsenic dans une papeterie vosgienne, et en particulier dans sa station d'épuration, afin de comprendre les variations de la concentration en arsenic dans l'effluent traité par la station et rejeté dans la Moselle.

Les papiers récupérés utilisés pour la production de pâte désencrée représentent la source majoritaire d'arsenic pour la papeterie, puis les combustibles incinérés dans le secteur énergie. Les sorties majoritaires sont les cendres produites par le secteur énergie, puis le papier produit. Le devenir de l'arsenic dans le procédé de désencrage est complexe et implique des phénomènes de transfert entre le circuit de la pâte à papier et le circuit des eaux. L'arsenic présent dans les eaux blanches semble provenir des matières en suspension. Des dysfonctionnements dans le secteur énergie ont causé le départ de cendres produites dans la chaudière à la station d'épuration via les eaux de lavage du laveur de fumées. Ces cendres peuvent avoir une concentration en arsenic très importante et pourraient être l'une des causes des dépassements de la limite de rejet en arsenic.

La station d'épuration peut éliminer de la phase aqueuse jusqu'à 50 % de l'arsenic entrant à la station après neutralisation/décantation et traitement par boues activées. Un traitement tertiaire par coagulation (par des sels d'aluminium) / floculation / flottation permet de diminuer encore la concentration en arsenic dans le rejet en fonction des conditions de fonctionnement.

Mots clés : arsenic, papeterie, désencrage, station d'épuration, cendres

Summary

Arsenic fate in a pulp and paper mill: a case study

This study was about the sources and the fate of arsenic in a pulp and paper mill located in the Vosges, and particularly in the wastewater treatment plant, in order to understand the variations of the arsenic concentration in the treated effluent discharged in the Moselle River.

The recovered papers used for the production of deinked pulp are the main source of arsenic for the pulp and paper mill, followed by the solid fuels incinerated in the boiler of the energy area of the mill. The main outputs are the ashes produced by the boiler, then the produced paper. The fate of the arsenic in the deinking process is complex and involves transfer phenomena between the pulp and the white water of the process. Arsenic present in white water could come from the suspended solids. Malfunctions in the energy area have caused the departure of ashes to the wastewater treatment plant via the washing water of the flue gas washer. Those ashes may contain a high arsenic concentration and could be one of the sources of the large variations of the arsenic concentration in the effluent of the wastewater treatment plant.

This wastewater treatment plant is able to eliminate up to 50% of arsenic of the effluent thanks to neutralization/decantation and biotreatment by activated sludge. A tertiary treatment by coagulation (with aluminum salts) / flocculation / flotation permits to decrease the arsenic concentration in the effluent according to the operating conditions.

Key words: arsenic, pulp and paper mill, deinking process, wastewater treatment plant, ashes

Sommaire

| | |
|---------------------------------|-----------|
| Liste des figures | 10 |
| Liste des tableaux | 14 |
| Introduction | 16 |

Chapitre 1

| | |
|--|-----------|
| Synthèse Bibliographique | 20 |
| I. La filière papetière..... | 20 |
| a. Le papier..... | 20 |
| b. Les matières premières..... | 21 |
| c. Procédés de fabrication de la pâte à papier et du papier..... | 24 |
| d. Pollution générée par l'industrie papetière..... | 26 |
| II. L'arsenic dans l'environnement | 29 |
| a. Formes de l'arsenic | 29 |
| b. Sources naturelles..... | 31 |
| c. Sources anthropiques..... | 36 |
| d. Présence d'arsenic dans le bois | 36 |
| e. Présence d'arsenic dans les papiers et les encres | 38 |
| III. Traitement de l'arsenic dans une station d'épuration..... | 39 |
| a. Description d'une station d'épuration | 39 |
| b. Traitements spécifiques de l'arsenic | 42 |
| c. Tolérance/résistance à l'arsenic par les bactéries | 44 |
| d. Arsenic et boues activées..... | 47 |
| IV. Analyse de l'arsenic | 49 |
| a. Préparation des échantillons pour analyse minérale..... | 49 |
| b. Mesure de l'arsenic total | 51 |
| c. Spéciation de l'arsenic..... | 51 |
| d. Mesure de l'arsenic biodisponible..... | 53 |
| Conclusion de la synthèse bibliographique | 54 |

Chapitre 2

| | |
|--|-----------|
| Matériel et méthodes..... | 55 |
| I. Présentation de la papeterie Norske Skog Golbey..... | 55 |
| a. Présentation du groupe Norske Skog | 55 |
| b. Site de Norske Skog Golbey..... | 56 |
| c. Description de la papeterie | 56 |
| d. Bases de données de NSG et analyse en composantes principales | 70 |
| II. Etude du procédé de désencrage..... | 72 |

| | | |
|------|---|----|
| a. | Etude du devenir de l'arsenic dans le procédé pilote de désencrage..... | 72 |
| b. | Etude du devenir de l'arsenic dans le procédé de désencrage de NSG | 73 |
| c. | Taux de cendres..... | 74 |
| III. | Etude de la STEP et des boues activées | 75 |
| a. | Campagnes de prélèvement sur la STEP..... | 75 |
| b. | Etude de l'effet de l'arsenic sur les boues activées | 77 |
| c. | Caractérisation des boues activées | 78 |
| d. | Caractérisation des effluents de la STEP..... | 83 |
| IV. | Méthodes d'analyse de l'arsenic | 86 |
| a. | Mesure de l'arsenic par ICPMS | 86 |
| b. | Mesure de l'arsenic biodisponible..... | 91 |
| c. | Mesure de l'arsenic total du rejet Moselle et de l'eau de la gravière | 92 |
| d. | Comparaison des méthodes d'analyse..... | 92 |

Chapitre 3

| | |
|--|-----------|
| Etude Globale de la Papeterie | 93 |
| I. Présence d'arsenic dans les matières premières utilisées par la filière papetière | 93 |
| a. Le bois | 93 |
| b. Les papiers récupérés | 96 |
| II. Bilan massique de l'arsenic de la papeterie..... | 100 |
| a. Description générale..... | 100 |
| b. Les entrants..... | 101 |
| c. Sortants..... | 109 |
| d. Les flux d'arsenic entrant et sortant de la papeterie | 113 |
| III. Analyse en composantes principales des données de la STEP..... | 116 |
| Conclusion de l'étude globale de la papeterie | 119 |

Chapitre 4

| | |
|--|------------|
| Etude des Procédés de la Papeterie..... | 120 |
| I. Traitement de l'eau brute..... | 120 |
| a. Description de la gravière..... | 120 |
| b. Traitement de l'eau brute..... | 123 |
| c. Flux d'arsenic de l'eau brute et de l'eau industrielle..... | 124 |
| d. Historique du traitement de l'eau brute | 125 |
| II. Filtration de l'effluent de la STEP..... | 127 |
| a. Description du procédé de filtration | 127 |
| b. Filtration et élimination de l'arsenic..... | 127 |
| c. Evaluation de l'apport d'arsenic dans la papeterie par l'eau de service filtrée | 128 |
| III. Etude du procédé de désencrage..... | 130 |

| | | |
|-----|--|-----|
| a. | Etude du procédé pilote de désencrage | 130 |
| b. | Etude du procédé industriel de désencrage | 132 |
| c. | Historique du procédé de désencrage | 138 |
| d. | Taux de cendres dans la pâte à papier et dans les journaux | 140 |
| IV. | Le secteur énergie..... | 142 |
| a. | Bilan massique | 142 |
| b. | Historique de la chaudière | 144 |
| | Conclusion de l'étude des procédés de la papeterie | 145 |

Chapitre 5

| | |
|---|------------|
| Etude de la STEP..... | 146 |
| I. Etude des boues activées | 146 |
| a. Caractérisation des boues activées | 146 |
| b. Expériences batch..... | 151 |
| II. Etude de la STEP..... | 154 |
| a. Etude de la composition des effluents à l'entrée de la STEP | 154 |
| a. Etude du traitement primaire | 155 |
| b. Etude du traitement secondaire | 159 |
| c. Etude du traitement tertiaire | 162 |
| d. Evaluation de la capacité d'élimination de l'arsenic par la STEP..... | 164 |
| III. Influence du rejet de la STEP sur la Moselle par rapport à l'arsenic | 166 |
| a. Contexte géographique de la Moselle | 166 |
| b. Caractérisation de la Moselle | 166 |
| c. Flux d'arsenic du rejet NSG et concentration en arsenic ajoutée à la Moselle | 168 |
| Conclusion de l'étude de la STEP | 170 |
| Conclusion et perspectives | 171 |
| Bibliographie..... | 177 |

Annexe 1

| | |
|------------------------------------|------------|
| Les charges minérales | 187 |
|------------------------------------|------------|

Annexe 2

| | |
|--|------------|
| L'analyse en composantes principales..... | 189 |
|--|------------|

Annexe 3

| | |
|--|------------|
| Analyses microbiologiques | 195 |
|--|------------|

Annexe 4

| | |
|----------------------|------------|
| Article | 199 |
|----------------------|------------|

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 0-1. Importations et exportations en millions de tonnes des pays membres du CEPI en 2009 (a) Papiers récupérés (b) Bois..... | 16 |
| Figure 0-2. Cycle de vie du papier | 17 |
| Figure 0-3. Concentration en arsenic total dans l'effluent traité par la station d'épuration de NSG rejeté dans la Moselle..... | 18 |
| Figure 1-4. Utilisation de papiers récupérés par les Etats membres du CEPI en 2009 | 22 |
| Figure 1-5. Cellules de flottation en série pour le désencrage des papiers..... | 25 |
| Figure 1-6. Exemple d'une machine à papier produisant du papier journal..... | 26 |
| Figure 1-7. Emissions d'arsenic et de ses composés par l'industrie papetière au Canada | 28 |
| Figure 1-8. Distribution des rejets industriels en fonction des flux d'arsenic mesurés (secteurs d'activité contribuant à plus de 10% des émissions industrielles totales de cette substance) en France..... | 28 |
| Figure 1-9. Diagramme Eh-pH des espèces d'arsenic solubles pour un système As/O ₂ /H ₂ O à 25°C et 1 bar..... | 30 |
| Figure 1-10. Spéciation de (a) l'arsénite et de (b) l'arséniate en fonction du pH..... | 30 |
| Figure 1-11. Différentes formes de l'arsenic : nom et structure chimique..... | 31 |
| Figure 1-12. Présence d'arsenic dans les eaux de surface..... | 33 |
| Figure 1-13. Présence d'arsenic dans le sol jusqu'à une profondeur de 50cm..... | 34 |
| Figure 1-14. Présence d'arsenic dans le sol à une profondeur de 50 à 200 cm..... | 35 |
| Figure 1-15. Carte des retombées en arsenic d'origine atmosphérique en Europe – campagne 1995/1996..... | 36 |
| Figure 1-16. Procédés à boues activées..... | 40 |
| Figure 1-17. Photographie montrant un floc formé de bactéries et d'EPS..... | 40 |
| Figure 1-18. Diagramme des différents procédés microbiens impliqués dans la biochimie de l'arsenic dans l'environnement | 45 |
| Figure 1-19. Représentation schématique des mécanismes intervenant dans un biosenseur lorsque des composés d'arsenic entrent dans la cellule résultant à l'obtention d'un signal..... | 53 |
| Figure 2-20. Implantation mondiale de Norske Skog..... | 55 |
| Figure 2-21. Contexte géographique de la papeterie Norske Skog Golbey | 56 |
| Figure 2-22. Plan du site de la papeterie Norske Skog Golbey | 57 |
| Figure 2-23. Procédé du traitement de l'eau brute | 58 |
| Figure 2-24. Procédé de mise en pâte thermomécanique (TMP) | 59 |
| Figure 2-26. Photographies de la calandre et de l'enrouleuse des machines à papier (a) 1 et (b) 2 | 63 |
| Figure 2-27. Schéma de la STEP de NSG..... | 64 |
| Figure 2-28. Procédé de filtration de l'effluent de la STEP rejeté à la Moselle..... | 67 |
| Figure 2-29. Réseau de distribution de l'eau de service filtrée dans la papeterie | 67 |
| Figure 2-30. Taux d'utilisation de l'ESF dans le procédé DIP | 68 |
| Figure 2-31. Schéma général du secteur énergie..... | 68 |
| Figure 2-32. Schéma de la chaudière | 69 |
| Figure 2-33. Schéma du filtre à manche..... | 69 |
| Figure 2-34. Schéma du laveur de fumées | 70 |
| Figure 2-35. Photographies (a) du pulpeur en mode flottation, (b) du rotor hélice, et (c) du rotor Delta équipé de la crépine..... | 72 |
| Figure 2-36. Points de prélèvements de la DIP | 73 |
| Figure 2-37. Schéma du traitement primaire..... | 75 |
| Figure 2-38. Schéma du traitement secondaire | 76 |
| Figure 2-39. Schéma du traitement tertiaire..... | 77 |
| Figure 2-40. Schéma du protocole d'expérience batch avec les boues activées | 78 |
| Figure 2-41. Droite d'étalonnage pour la mesure des polysaccharides | 81 |
| Figure 2-42. Courbe d'étalonnage pour la mesure des protéines (a) jusqu'à 160 mg/L et (b) jusqu'à 400 mg/L | 82 |
| Figure 2-43. Droite d'étalonnage de la mesure de l'aluminium..... | 85 |

| | |
|--|-----|
| Figure 2-44. Schéma de principe de l'ICPMS..... | 87 |
| Figure 2-45. Schéma d'un dispositif d'analyse par ICPMS équipé d'une cellule de collision/réaction | 91 |
| Figure 2-46. Comparaison des méthodes d'analyse (a) effluent de la STEP de NSG et (b) eau brute de la gravière..... | 92 |
| Figure 3-47. Utilisation des différentes parties du tronc d'un arbre..... | 93 |
| Figure 3-48. Concentration en arsenic dans les journaux de France en fonction du temps..... | 97 |
| Figure 3-49. Concentration moyenne en arsenic dans les journaux du monde | 98 |
| Figure 3-50. Concentration en arsenic dans les magazines | 99 |
| Figure 3-51. Schéma général de la papeterie Norske Skog Golbey | 100 |
| Figure 3-52. Variation du tonnage (a) des papiers achetés en France et au total et (b) des papiers importés..... | 102 |
| Figure 3-53. Variation du tonnage des papiers récupérés en France en fonction de leur qualité | 102 |
| Figure 3-54. Provenance par région (a) des rondins de bois et (b) des plaquettes de bois..... | 103 |
| Figure 3-55. Concentration en arsenic dans le bois et l'écorce d'épicéa et de sapin reçu à NSG en 2010 | 104 |
| Figure 3-56. (a) Schéma du parc à bois, la zone rouge étant la surface occupée par les rondins et (b) débits d'eau tombée sur les rondins et de l'effluent du parc à bois en entrée de STEP | 105 |
| Figure 3-57. Concentration en arsenic dans le lixiviat d'écorces, influence de la taille l des particules (a) Ecorces de rondins arrivés le jour même, (b) Ecorces de rondins stockés depuis plusieurs jours . | 106 |
| Figure 3-58. Variation de la concentration en arsenic dans l'eau de la gravière..... | 108 |
| Figure 3-59. Répartition des combustibles en termes de quantité consommée..... | 108 |
| Figure 3-60. Concentration en arsenic dans les boues urbaines et les boues produites par NSG..... | 109 |
| Figure 3-61. Concentration en arsenic dans les deux types de papiers produits par NSG | 110 |
| Figure 3-62. Concentration en arsenic dans le papier M&P2 entre le 16/08/10 et le 30/08/10, et concentration en arsenic dans le rejet Moselle | 110 |
| Figure 3-63. Proportion des résidus de combustion produits par le secteur énergie | 111 |
| Figure 3-64. Variation de la concentration en arsenic dans les résidus de combustion du secteur énergie | 111 |
| Figure 3-65. Variation de la concentration moyenne annuelle en arsenic dans le rejet atmosphérique | 112 |
| Figure 3-66. Concentration en arsenic dans l'effluent de la STEP rejeté à la Moselle, et sa moyenne calculée sur les périodes 1997-2003 et 2007-2010..... | 113 |
| Figure 3-67. Variation des flux d'arsenic des entrants pour 2008 et 2009 et flux moyens associés ... | 114 |
| Figure 3-68. Variation du flux d'arsenic des sortants pour 2008 et 2009 et flux moyens associés..... | 114 |
| Figure 3-69. Flux totaux d'arsenic entrant et sortant de la papeterie en 2008 et 2009..... | 115 |
| Figure 3-70. Evolution de 2 variables en entrée des bassins biologiques comparées à la concentration en arsenic dans le rejet Moselle..... | 118 |
| Figure 4-71. Schéma général de la papeterie avec les flux moyens 2008-2009 associés aux entrants et sortants | 120 |
| Figure 4-72. Contexte hydrogéologique et alimentation de la gravière | 121 |
| Figure 4-73. (a) Variation saisonnière et (b) Variation journalière de la concentration en arsenic total dans l'eau brute de la gravière..... | 122 |
| Figure 4-74. Variation de la concentration en arsenic total, en fer total, et en manganèse dans l'eau brute de la gravière | 123 |
| Figure 4-75. Relation entre la concentration en arsenic et la concentration en oxygène dissous..... | 123 |
| Figure 4-76. Elimination de l'arsenic total de l'eau brute (a) Prélèvements journaliers, 2008 (b) Campagne de 5 mois, 2005 | 124 |
| Figure 4-77. Variation des flux d'arsenic de l'eau brute de la gravière et de l'eau industrielle..... | 125 |
| Figure 4-78. Flux d'arsenic engendrés par l'eau brute de la gravière et le rejet de la STEP | 126 |
| Figure 4-79. Implantation de la filtration de l'effluent rejet Moselle à la sortie de la STEP | 127 |
| Figure 4-80. Variation de la concentration en arsenic avant/après filtration de l'effluent de la STEP (a) Série de novembre 2008 et (b) Série de juillet 2009 | 127 |
| Figure 4-81. Concentration en arsenic à l'entrée de la filtration | 129 |
| Figure 4-82. Flux d'arsenic retournant vers la totalité de la papeterie et vers le désencrage | 129 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4-83. Expériences de trituration/macération/flottation (a) Eau industrielle/papiers récupérés (b) Eau blanche/papiers récupérés | 131 |
| Figure 4-84. Production des trois lignes de désencrage | 132 |
| Figure 4-85. Concentration en arsenic dans le circuit de l'eau du procédé de désencrage | 133 |
| Figure 4-86. Concentration en arsenic dans la pâte à papier en fonction des étapes du désencrage (à gauche) et concentration moyenne en arsenic dans la boucle alcaline et dans la boucle neutre (à droite) | 134 |
| Figure 4-87. Concentration en matières totales de la pâte à papier en fonction des étapes du désencrage (à gauche) et concentration en MES dans la boucle alcaline et dans la boucle neutre (à droite) | 134 |
| Figure 4-88. Procédé de déshydratation Andritz | 135 |
| Figure 4-89. Concentration en arsenic dans la tour EB, dans l'ESF et dans le rejet DIP | 136 |
| Figure 4-90. (a) Variation des MES dans la tour Eau Blanche (EB) et la tour Eau Claire (EC), (b) Variation de la concentration en arsenic totale et soluble dans la tour EB et dans la tour EC, et (c) Taux d'arsenic soluble par rapport à l'arsenic total dans la tour EB | 137 |
| Figure 4-91. Photographie des slimes au niveau d'un filtre à disque | 137 |
| Figure 4-92. Concentration en matières en suspension dans les eaux blanches et les eaux claires du procédé de désencrage | 138 |
| Figure 4-93. Relation entre les MES des eaux blanches du procédé de désencrage et la concentration en arsenic dans le rejet Moselle | 139 |
| Figure 4-94. Valeurs de pH dans les filtrats des tambours de trituration, à la sortie des μ -flottations et dans les eaux claires | 139 |
| Figure 4-95. Combustibles : proportion en termes de quantité incinérée et de flux d'arsenic, et concentration en arsenic | 142 |
| Figure 4-96. Résidus de combustion : proportion en termes de quantité produite et de flux d'arsenic, et concentration en arsenic | 143 |
| Figure 4-97. Concentration en arsenic dans le rejet atmosphérique total, gazeux, et particulaire | 143 |
| Figure 4-98. Historique des défauts et réparations successives du filtre à manches | 144 |
| Figure 5-99. Images des boues activées (a) bio1 (b) bio2 (c) bio3 lors de la 1 ^{ère} campagne de prélèvements en juin 2009 à un agrandissement $\times 100$ | 147 |
| Figure 5-100. Images des boues activées bio3 de juin 2010 (a) agrandissement $\times 100$ et (b) et (c) agrandissement $\times 630$ | 147 |
| Figure 5-101. Variation de l'abondance filamenteuse dans chacun des bassins biologiques Bio1 Bio2 et Bio3 au cours d'une semaine en (a) juin et (b) août 2009 | 147 |
| Figure 5-102. Images des boues activées du bassin biologique 3 pour (a) le 15/06/09 et (b) le 16/06/09 | 148 |
| Figure 5-103. Variation dans le temps (a) de l'abondance filamenteuse et (b) de l'indice de Mohlman dans les bassins biologiques bio1/2 et bio3 | 148 |
| Figure 5-104. (a) Concentration en arsenic total et (b) ratio de la concentration en protéines sur les polysaccharides des EPS des boues activées bio1/2 et bio3 | 149 |
| Figure 5-105. Concentration en arsenic dans les boues activées des bassins biologiques 1/2 et 3 | 149 |
| Figure 5-106. Dendrogramme basé sur les matrices de similarités des profils d'empreinte moléculaire DGGE des communautés bactériennes | 150 |
| Figure 5-107. Ordination NMDS basée sur les matrices de similarités des profils d'empreinte moléculaire DGGE des communautés bactériennes | 150 |
| Figure 5-108. Dendrogramme basé sur les matrices de similarités des profils d'empreinte moléculaire DGGE des communautés fongiques | 151 |
| Figure 5-109. Ordination NMDS basée sur les matrices de similarités des profils d'empreinte moléculaire DGGE des communautés fongiques | 151 |
| Figure 5-110. Variation de la DCO dans les réacteurs (a) Bio1/2 et Bio1/2+As, (b) Bio3 et Bio3+As avec un ajout de 100 $\mu\text{gAs(V)/L}$ | 152 |
| Figure 5-111. Variation de la concentration en ammonium dans les réacteurs (a) Bio1/2 et Bio1/2+As, (b) Bio3 et Bio3+As avec un ajout de 100 $\mu\text{gAs(V)/L}$ | 152 |
| Figure 5-112. Variation de la DCO dans les réacteurs (a) Bio1/2 et Bio1/2+As et (b) Bio3 et Bio3+As avec un ajout de 5 $\mu\text{gAs(V)/L}$ | 153 |

| | |
|---|-----|
| Figure 5-113. Variation de l'arsenic biodisponible dans les réacteurs avec et sans ajout de 5 mgAs(V)/L | 153 |
| Figure 5-114. Débit moyen (2000-2008) de chacun des effluents entrants à la STEP..... | 154 |
| Figure 5-115. Concentrations en DCO soluble et en MES du 17/03/10 de chacun des effluents entrants à la STEP..... | 154 |
| Figure 5-116. Concentration en arsenic dans les effluents entrant à la STEP en 2003 et 2010 | 155 |
| Figure 5-117. Photographie du traitement primaire | 155 |
| Figure 5-118. Elimination des MES dans le traitement primaire | 156 |
| Figure 5-119. Variation des concentrations en arsenic total et soluble en entrée et sortie du traitement primaire | 156 |
| Figure 5-120. Variation des concentrations en arsenic total et des matières totales dans les boues primaires..... | 157 |
| Figure 5-121. Variation de la concentration en arsenic total dans les phases liquide et solide des boues primaires..... | 157 |
| Figure 5-122. Diagramme Eh-pH de l'arsenic et emplacements des échantillons des entrées et des sorties de l'épaississeur | 158 |
| Figure 5-123. Diagramme Eh-pH du système As-O-H-S-Fe-Ba à 25°C et 1 bar | 159 |
| Figure 5-124. Concentration en arsenic dans les entrées et les sorties de l'épaississeur..... | 159 |
| Figure 5-125. Photographie du traitement biologique..... | 160 |
| Figure 5-126. Concentration en arsenic total à l'entrée des réacteurs biologiques et à la sortie des clarificateurs 1 et 2 | 160 |
| Figure 5-127. Corrélations entre les concentrations en arsenic en entrée des bassins biologiques et à la sortie des clarificateurs des deux lignes du traitement biologique | 161 |
| Figure 5-128. Concentration et flux en arsenic total (t) et soluble (s) pour (a) le clarificateur 1 et (b) le clarificateur 2..... | 161 |
| Figure 5-129. (a) Concentration en arsenic total et (b) Concentration en aluminium total dans le traitement tertiaire | 162 |
| Figure 5-130. Concentrations en arsenic (total et soluble) et en aluminium à l'entrée du traitement biologique et au rejet Moselle | 163 |
| Figure 5-131. Concentrations en arsenic et aluminium dans le rejet Moselle..... | 164 |
| Figure 5-132. Evaluation de la capacité d'élimination de l'arsenic par la STEP | 165 |
| Figure 5-133. Contexte géographique de la Moselle..... | 166 |
| Figure 5-134. (a) Débit journalier et (b) Débit mensuel moyen de la Moselle à Epinal | 167 |
| Figure 5-135. Concentration en arsenic dans l'eau brute le long de la Moselle, d'amont en aval : Ramonchamp à Sierck..... | 167 |
| Figure 5-136. Concentration en arsenic dans les particules (< 2mm) des MES de la Moselle, d'amont en aval : Mereville à Sierck..... | 167 |
| Figure 5-137. Concentration en arsenic dans les particules (< 2mm) des sédiments de la Moselle, d'amont en aval : Chatel-Nomexy à Sierck..... | 168 |
| Figure 5-138. Flux d'arsenic de l'effluent de la STEP de NSG | 168 |
| Figure 5-139. Concentration en arsenic ajoutée à la Moselle au point de rejet de l'effluent de la STEP de NSG | 169 |
| Figure 5-140. Capacité moyenne d'élimination de l'arsenic dans la STEP de NSG en fonction des trois étapes de traitement avec la coagulation/floculation sur une ligne du traitement tertiaire..... | 170 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1-1. Production annuelle mondiale de papiers et cartons pour 2007 et 2008 | 21 |
| Tableau 1-2. Utilisation des matières premières pour la production de papier et carton | 21 |
| Tableau 1-3. Réception de bois par les papeteries françaises..... | 22 |
| Tableau 1-4. Utilisation des papiers récupérés par secteur dans les Etats membres du CEPI en 2009. 23 | |
| Tableau 1-5. Pollution caractéristique générée par les procédés papetiers | 27 |
| Tableau 1-6. Procédés de traitement des effluents papetiers..... | 27 |
| Tableau 1-7. Exemples de minéraux riches en arsenic..... | 29 |
| Tableau 1-8. Paramètres caractérisant la pollution des eaux usées | 41 |
| Tableau 1-9. Paramètres caractérisant les boues activées | 41 |
| Tableau 1-10. Concentrations en arsenic, soluble et total, dans l'effluent de trois STEP aux différentes étapes de traitement | 48 |
| Tableau 1-11. Protocole d'analyse en fonction de la nature de l'échantillon et de l'analyse effectuée 49 | |
| Tableau 1-12. Différentes techniques de spéciation de l'arsenic dans des échantillons d'eau..... | 52 |
| Tableau 2-13. Caractéristiques des deux machines à papier | 63 |
| Tableau 2-14. Analyses effectuées sur les effluents en fonction des étapes de traitement de la STEP. 83 | |
| Tableau 2-15. Conditions expérimentales des digestions en système ouvert et fermé..... | 87 |
| Tableau 2-16. Limites de détection des méthodes analytiques | 89 |
| Tableau 2-17. Evolution de la concentration en arsenic mesurée dans l'eau de la Moselle..... | 90 |
| Tableau 3-18. Concentration en arsenic dans les différentes parties de l'arbre | 95 |
| Tableau 3-19. Récapitulatif des analyses de journaux effectuées | 97 |
| Tableau 3-20. Concentration en arsenic dans les papiers récupérés utilisés par NSG | 102 |
| Tableau 3-21. Concentration en arsenic dans les plaquettes de scieries et dans les plaquettes de rondins | 104 |
| Tableau 3-22. Principaux produits chimiques utilisés dans la papeterie | 107 |
| Tableau 3-23. Concentration en arsenic dans les principaux produits chimiques utilisés dans la papeterie | 107 |
| Tableau 3-24. Concentration en arsenic dans les combustibles | 109 |
| Tableau 3-25. Récapitulatif des variables utilisées pour l'ACP | 117 |
| Tableau 3-26. Inertie et inertie cumulées des 3 premières valeurs propres de l'ACP | 118 |
| Tableau 4-27. Estimation de la concentration en arsenic dans l'eau industrielle | 124 |
| Tableau 4-28. Estimation de la concentration en arsenic lorsqu'il y a coagulation sur la ligne de traitement..... | 128 |
| Tableau 4-29. Bilan massique de l'arsenic des expériences de trituration/macération/flottation sur le procédé pilote de désencrage..... | 132 |
| Tableau 4-30. Analyse de la pâte à papier en triplicat du 20/05/09 | 134 |
| Tableau 4-31. Concentration et flux en arsenic du procédé Andritz | 135 |
| Tableau 4-32. Matières totales des boues, MES des filtrats et tonnages associés..... | 135 |
| Tableau 4-33. Concentration en arsenic dans les slimes du procédé de désencrage | 138 |
| Tableau 4-34. Comparaison des concentrations en arsenic dans l'eau, la pâte et les boues entre 2003 et 2009..... | 140 |
| Tableau 4-35. Teneur en cendres contenues dans divers journaux | 141 |
| Tableau 4-36. Teneur en cendres contenues dans la pâte à papier DIP et dans le papier NSG produit | 141 |
| Tableau 4-37. Concentration en arsenic dans différentes charges minérales | 141 |
| Tableau 4-38. Bilan massique de l'arsenic pour le secteur énergie..... | 144 |
| Tableau 5-39. Concentration en arsenic soluble dans l'effluent à la sortie du traitement primaire et dans le liquide interstitiel des boues primaires..... | 157 |

Introduction

L'industrialisation de la fabrication du papier a débuté lors de la révolution industrielle au XIX^{ème} siècle après l'invention de la première machine à papier par Louis Nicolas Robert en 1798 (Coste, 2004). Le développement des procédés de mise en pâte à partir de bois et de papier permettent de produire les quatre grandes familles de papier (papiers et cartons d'emballage, papiers graphiques, papiers à usage sanitaire et papiers spéciaux). En 2008, la production mondiale de papiers et cartons (sauf papiers spéciaux) représentait 390 912 milliers de tonnes, la production européenne représentait quant à elle 110 016 milliers de tonnes, et la production française 9 404 milliers de tonnes (COPACEL, 2009). Avec la mondialisation, les transferts de papiers récupérés et du bois entre les pays, de même qu'entre les continents (Figure 0-1), sont devenus un facteur majeur de l'économie du papier et des papiers récupérés. Les flux principaux entre les pays membres¹ du CEPI (confédération des industries papetières européennes) et le reste du monde en 2009 sont l'exportation de papiers récupérés vers l'Asie et l'importation de bois de la Russie.

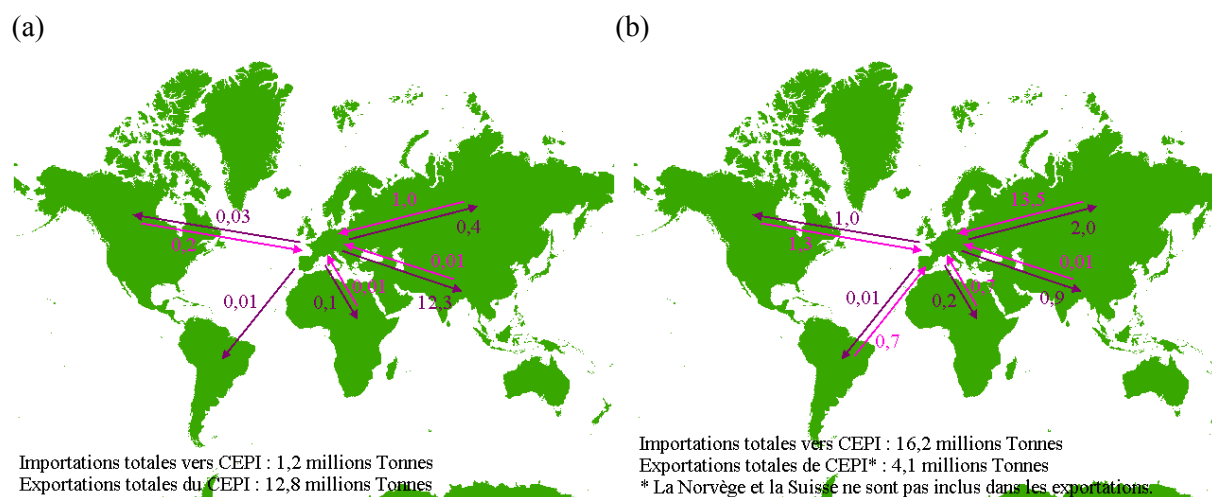


Figure 0-1. Importations et exportations en millions de tonnes des pays membres du CEPI en 2009 (a) Papiers récupérés (b) Bois (CEPI Key Statistics 2009)

Les procédés de mise en pâte et de fabrication du papier nécessitent une grande quantité d'eau et produisent différents rejets (dans l'air, dans l'eau, par les boues de désencrage et de station d'épuration et les écorces). Le cycle de vie du papier est présenté par la Figure 0-2. Depuis plusieurs années, la prise en compte de l'impact environnemental de l'industrie papetière est devenue un enjeu majeur. Des efforts importants ont été faits pour la diminution de la consommation en eau et des émissions dans l'air, pour le traitement des eaux usées, ou encore pour le traitement des déchets, notamment dans l'Union Européenne avec la directive n° 96/61/CE du 24/09/96 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution (PRIP). Le document de référence sur les Meilleures Techniques Disponibles dans l'Industrie Papetière a été édité en décembre 2001. En outre, une mise à jour de ce document est en cours et un document provisoire daté d'avril 2010 est disponible. Le document de référence couvre les aspects environnementaux de la fabrication de la pâte à papier et du papier à partir de différentes matières fibreuses dans des usines de pâte à papier et de papier, intégrées ou non. Il fait aussi état de la présence des métaux dans tous les procédés de mise en pâte en raison de leur présence dans le bois et les papiers récupérés. Tucker et Douglas (2001) ont effectué une étude très importante sur la présence des métaux dans les journaux et l'influence du désencrage sur l'environnement concernant un rejet éventuel de ces métaux. Skipperud *et al.* (1998) ont aussi étudié le devenir d'éléments traces dans l'industrie papetière.

¹ Les 19 pays membres du CEPI sont l'Allemagne, l'Autriche, la Belgique, l'Espagne, la Finlande, la France, la Hongrie, l'Italie, la Norvège, les Pays-Bas, la Pologne, le Portugal, la Slovaquie, la Slovénie, la République Tchèque, la Roumanie, le Royaume-Uni, la Suède, et la Suisse.

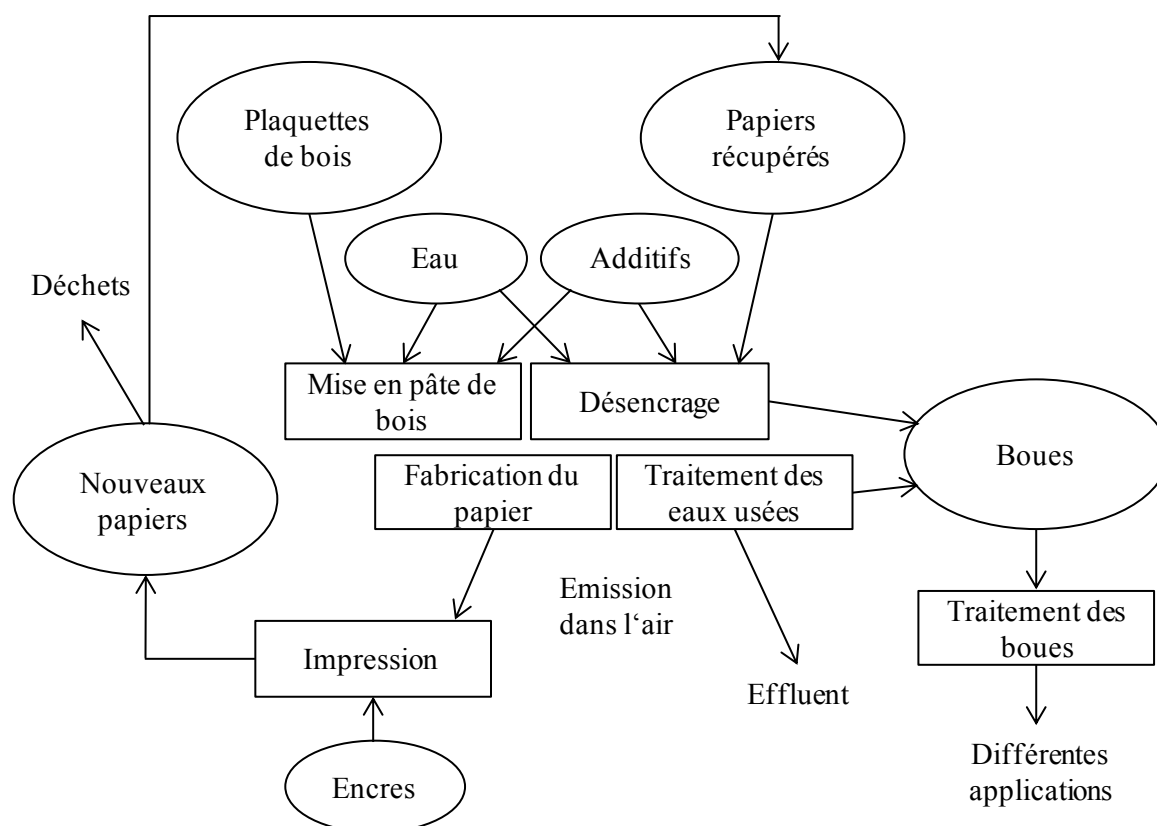


Figure 0-2. Cycle de vie du papier

Les métalloïdes, et en particulier l'arsenic, sont les éléments traces les moins étudiés dans l'industrie papetière. Pourtant plusieurs études mentionnent la présence de ce dernier dans les boues de désencrage (Ettala, 1993 ; Raitio, 1992), ou encore dans les rejets des effluents de la station d'épuration (rapport RSDE). En France, l'arrêté du 03/04/00 relatif à l'industrie papetière impose :

- pour les rejets dans les eaux superficielles une valeur limite de 50µg/L d'arsenic (et de ses composés minéraux) dans les effluents d'après l'article 12,
- pour les rejets atmosphériques (gazeux et particulaires) une valeur limite globale pour l'arsenic, le sélénium, et le tellure (et de leurs composés) de 1mg/Nm³ (exprimée en As + Se + Te) d'après l'article 11²,
- pas de valeur limite spécifique pour les déchets. En revanche, il peut y avoir une valeur limite en fonction du recyclage des déchets et de leur application.

Norske Skog Golbey (NSG) est une papeterie située au nord d'Epinal, en bordure de la Moselle. Le démarrage de la papeterie s'est fait en 1992, et la deuxième ligne de production en 1999. Cette papeterie produit du papier journal de 40 à 48,8 g/m². NSG possède sa propre station d'épuration (STEP) traitant ainsi tous les effluents produits par les divers procédés de la papeterie. L'effluent traité est ensuite rejeté dans la Moselle. La papeterie a amélioré son impact environnemental en passant de 16 m³ de rejet en 1992 à 10 m³ en 2009 par tonne de papier produit. Parmi ses limites de rejet dans l'effluent (DCO, MES, métaux, etc.), la limite de rejet en arsenic a été fixée à 20 µg/L en 1997, valeur inférieure à la limite de rejet en arsenic au niveau national de 50 µg/L. Cette limite basse est liée à l'utilisation de l'eau de la Moselle en aval du rejet pour la production d'eau potable, notamment pour la communauté urbaine de Grand Nancy (350 000 habitants). Or cette limite de rejet a été dépassée de façon répétée entre janvier 2003 et juin 2006, et de nouveau une fois en juillet puis en août 2010 mais de façon beaucoup moins importante (Figure 0-3).

² L'unité normo-mètre cube (Nm³) est le volume d'un gaz dans les conditions normales de température et de pression, soit 273°K et 1,013.10⁵ Pa.

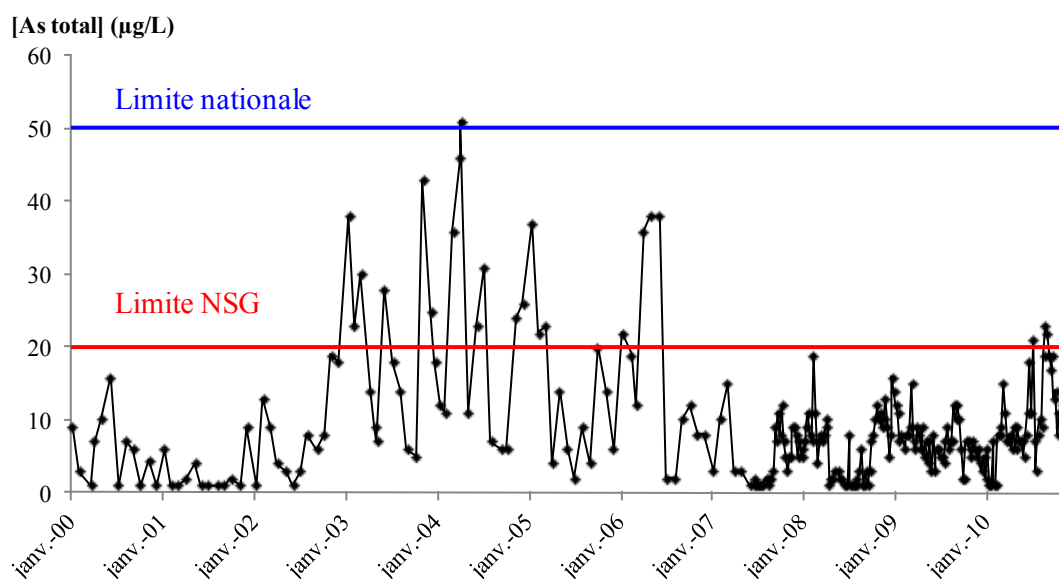


Figure 0-3. Concentration en arsenic total dans l'effluent traité par la station d'épuration de NSG rejeté dans la Moselle

Des études préliminaires, faites en 2003 puis en 2005, ont montré que le procédé de désencrage était la source majoritaire d'arsenic au niveau de la papeterie. En revanche, il n'y a pas eu de conclusion plus avancée permettant de comprendre ces dépassements, de même que la variabilité de la concentration en arsenic dans l'effluent de la station d'épuration (STEP). Les objectifs de cette thèse sont donc :

- d'expliquer les raisons de ces dépassements
- de comprendre la variabilité de la concentration en arsenic dans l'effluent de la station d'épuration
- de proposer des solutions pour maîtriser ce rejet en arsenic

Le premier chapitre de ce travail s'attache à faire une synthèse des différents sujets abordés. D'abord, l'industrie papetière, le contexte de cette étude, est détaillée : les types de papiers, les matières premières, les procédés de mise en pâte, la fabrication du papier, et finalement la pollution générée par cette industrie. Ceci nous amène à une synthèse concernant l'arsenic, ses différentes formes chimiques, sa présence dans les différents compartiments de l'environnement jusque dans le bois et les papiers. Ensuite, les étapes successives de traitements dans les stations d'épuration sont détaillées, et en particulier le traitement par boues activées. Une synthèse est faite des procédés d'élimination de l'arsenic et de son devenir dans une STEP. Enfin, les différentes techniques d'analyse de l'arsenic sont passées en revue.

Le deuxième chapitre de ce travail décrit en détail le matériel et les méthodes employées. Tout d'abord, la papeterie et ses procédés ainsi que les prélèvements effectués sont détaillés. Ensuite, les campagnes de prélèvements pour l'étude du procédé de désencrage et celle de la STEP sont décrites, ainsi que les méthodes utilisées pour la caractérisation des boues activées et des effluents de la STEP. Enfin, les protocoles d'analyse pour la mesure de l'arsenic total (et soluble), et biodisponible sont expliqués.

Le troisième chapitre de ce travail porte sur l'analyse globale de la papeterie afin d'établir le bilan massique de l'arsenic sur les années 2008 et 2009 de la papeterie. Il détaille les historiques de consommation des entrants, de génération des déchets et de production du papier, en compilant toutes les données disponibles concernant la concentration en arsenic mesurée dans ces différents composants à NSG. Ce travail a pour but de mettre en évidence les procédés impactant le plus le devenir de l'arsenic au sein de la papeterie. Par ailleurs, une analyse en composantes principales a été effectuée sur les variables de la station d'épuration pour déterminer les relations existantes ou non

entre la variation de la concentration en arsenic et des conditions particulières de fonctionnement de la STEP ou d'autres variables de contrôle de la STEP mesurées quotidiennement.

Le quatrième chapitre de ce travail porte sur une étude plus approfondie des procédés identifiés dans le chapitre précédent comme les plus impactant sur le devenir de l'arsenic dans la papeterie. De même, leur historique de fonctionnement a été revu pour déterminer si des changements ou des dysfonctionnements survenus dans les procédés pourraient être la ou les causes des dépassements.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre de ce travail porte sur la caractérisation des boues activées et sur leur capacité d'épuration en présence d'arsenic. Ensuite, le devenir de l'arsenic dans la station d'épuration est étudié en fonction des étapes du traitement (primaire, secondaire et tertiaire). Finalement, l'influence du rejet de l'effluent sur la qualité de la Moselle a été évaluée pour le cas de l'arsenic.

Une conclusion générale est donnée et les perspectives pour la continuité de ce travail sont suggérées.

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique

Ce premier chapitre est une synthèse bibliographique recouvrant les différents aspects rencontrés au cours de ce travail. La première partie est centrée sur le contexte général de l'étude, à savoir la filière papetière, et notamment les effluents générés par ce type d'industrie. Ceci nous amène ensuite à la deuxième partie concernant l'arsenic dans l'environnement, que ce soit de source naturelle ou anthropique, ainsi que dans le bois et les papiers. La troisième partie est consacrée aux différents traitements d'élimination spécifiques de l'arsenic, à l'interaction entre l'arsenic et les bactéries, et à son devenir dans une station d'épuration à boues activées. Enfin, la dernière partie concerne l'analyse de l'arsenic, de la préparation des échantillons à la mesure des différentes espèces de l'arsenic.

I. La filière papetière

a. Le papier

Le mot « papier » est issu du mot latin « papyrus », lui-même issu du mot grec « papuros ». Cette matière est fabriquée à partir de fibres cellulosiques végétales sous forme de feuille mince. La base du processus de fabrication du papier est composée de deux étapes : la désintégration de la matière première dans l'eau afin d'obtenir des fibres individuelles en suspension, et la formation de la feuille lorsque cette suspension est projetée sur une surface poreuse à travers laquelle l'eau peut s'égoutter et/ou être évaporée. Les quatre grandes « familles » de papier et carton sont (avec le pourcentage de la production française, COPACEL 2009) :

- Papiers à usage graphique (39,5 %) : supports de la communication, de la littérature, de la connaissance et de l'information. Il existe deux grandes catégories : le papier journal et magazine d'une part, et les papiers d'impression-écriture d'autre part (utilisés dans l'édition, la publicité, la bureautique, la correspondance...).
- Papiers et cartons d'emballage et de conditionnement (46,8 %) : utilisés pour la protection et la conservation des produits de grande consommation. Il existe trois grandes catégories : les papiers pour ondulé (fabrication du carton ondulé), les papiers d'emballage souple et les cartons. C'est dans ce secteur que l'on rencontre les plus forts taux d'utilisation de papiers et cartons récupérés. Les emballages sont recyclables et largement recyclés. Ils constituent donc eux-mêmes une matière première.
- Papiers à usage sanitaire et domestique (8,8 %) : la ouate de cellulose, également appelée « tissue », est le papier le plus couramment utilisé dans la fabrication du papier toilette, de l'essuie-tout, des produits d'essuyage industriel, des mouchoirs et serviettes à démaquiller... Destinés à l'hygiène de la personne comme au maintien de la propreté, les papiers d'hygiène sont à usage unique.
- Papiers industriels et spéciaux (4,9 %) : ils font appel à des techniques de fabrication de pointe pour différents types d'usage, tels les usages fiduciaires (papiers d'identité, billets de banque...), les usages graphiques spécifiques (papiers transferts...), les usages industriels (papiers pour stratifié, papiers abrasifs...), et d'autres usages spécifiques (papiers à cigarette, filtres...).

Le Tableau 1-1 montre la production mondiale de papiers et cartons pour 2007 et 2008 par type de papier. Le papier journal représente 9,5% de cette production.

Tableau 1-1. Production annuelle mondiale de papiers et cartons pour 2007 et 2008 (COPACEL, 2009)

| En milliers de tonnes | 1998 | 2007 | 2008 |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Papiers et cartons | 299000 | 393677 | 390912 |
| <i>dont</i> | | | |
| Papier journal | - | 38290 | 36925 |
| Impression-écriture | - | 117873 | 114565 |
| Papiers pour ondulé | - | 127973 | 128764 |
| Cartons | - | 50404 | 50245 |
| Papiers tissue | - | 26780 | 27681 |

- : donnée non disponible

En 2009, la France était le 10^{ième} pays producteur mondial de papiers et cartons, le 5^{ième} pays producteur européen de papiers et cartons, et le 24^{ième} pays consommateur par habitant dans le monde (COPACEL, 2009).

b. Les matières premières

Les matières premières utilisées pour la fabrication de papiers et cartons sont du bois, des papiers et cartons récupérés et recyclés, des charges, et de l'eau. Le Tableau 1-2 montre la quantité de matières premières utilisées en France pour la production de papiers et cartons.

Tableau 1-2. Utilisation des matières premières pour la production de papier et carton (COPACEL, 2009)

| En milliers de tonnes | 1999 | 2007 | 2008 | 2009 | Variation 2009/2008 (%) | Var. an. moyenne 2009/1999 (%) |
|---|------|------|------|------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Pâtes à papier de bois | | | | | | |
| Réceptions d'origine française | 2133 | 1886 | 1899 | 1368 | -28,0 | -4,3 |
| Importations | 2098 | 1989 | 2002 | 1952 | -2,5 | -0,7 |
| Consommation | 4224 | 3894 | 3902 | 3332 | -14,6 | -2,3 |
| Papiers et cartons récupérés | | | | | | |
| Réceptions d'origine française | 4163 | 5106 | 4834 | 4226 | -12,6 | 0,2 |
| Importations | 1097 | 853 | 851 | 710 | -16,7 | -4,3 |
| Consommation | 5276 | 5947 | 5677 | 4998 | -12,0 | -0,5 |
| Autres matières fibreuses | | | | | | |
| Réceptions d'origine française | 38 | 21 | 17 | 31 | ns | -19 |
| Importations | 23 | 19 | 19 | 19 | ns | -1,9 |
| Consommation | 59 | 40 | 36 | 50 | ns | -1,6 |
| Charges et divers : consommation | | | | | | |
| Talc | 107 | 86 | 86 | 75 | -13,0 | -3,5 |
| Kaolin | 293 | 196 | 153 | 121 | -20,6 | -8,4 |
| Autres charges, amidon, divers | 1009 | 1181 | 1126 | 919 | -18,4 | -0,9 |

Le bois

Les espèces de bois sont choisies en fonction des caractéristiques et de la qualité du papier produit. Il s'agit principalement de bois de résineux (pin, sapin, épicéa...), préférés pour leurs fibres longues, et de feuillus choisis pour leurs fibres courtes (chêne, peuplier, hêtre, eucalyptus, bouleau). Le Tableau 1-3 montre les quantités de bois reçues en fonction des espèces dans les papeteries françaises. On utilise principalement du bois d'éclaircie qui provient par définition de l'entretien des forêts cultivées (arbres chétifs, malades ou tordus, cimes...), et des sous-produits de l'industrie forestière comme les scieries par exemple. Le bois arrivant à la papeterie peut donc être sous forme de plaquettes ou de rondins.

Tableau 1-3. Réception de bois par les papeteries françaises (COPACEL, 2009)

| En milliers de tonnes | 1999 | 2007 | 2008 | 2009 | Variation 2009/2008 (%) | Variation an. moyenne 2009/1999 (%) | Répartition 2009 (%) |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| Bois français | 8585 | 7974 | 7836 | 5935 | -24 | -3,6 | 93,7 |
| Sapin/Épicéa | 1140 | 798 | 796 | 560 | -30 | -6,9 | 8,8 |
| Pins | 4145 | 4089 | 4231 | 3957 | -6,5 | -0,5 | 62,5 |
| Total résineux | 5285 | 4887 | 5027 | 4517 | -10 | -1,6 | 71,3 |
| dont % PCS ⁽¹⁾ | 41 | 39 | 38 | 32 | -15 | -2,4 | |
| Charme | 107 | 95 | 116 | 10 | -92 | -21 | 0,2 |
| Châtaignier | 306 | 161 | 135 | 56 | -58 | -15 | 0,9 |
| Hêtre | 514 | 794 | 548 | 117 | -79 | -14 | 1,8 |
| Tremble, peuplier | 356 | 354 | 400 | 272 | -32 | -2,6 | 4,3 |
| Autres feuillus | 2018 | 1683 | 1610 | 963 | -40 | -7,1 | 15,2 |
| Total feuillus | 3301 | 3087 | 2809 | 1418 | -49 | -8,1 | 22,4 |
| dont % PCS ⁽¹⁾ | 13 | 11 | 10 | 14 | 46 | 0,6 | |
| Bois étrangers | 669 | 659 | 577 | 396 | -31 | -5,1 | 6,3 |
| Résineux | 488 | 344 | 398 | 354 | -11 | -3,2 | 5,6 |
| Feuillus | 181 | 315 | 179 | 42 | -77 | -14 | 0,7 |
| Total général | 9254 | 8633 | 8413 | 6331 | -25 | -3,7 | 100 |

(1) PCS : Produits connexes de scieries (dosses³ + délignures⁴ + plaquettes)

Les papiers récupérés

Les types de papiers recyclés sont les journaux, les magazines et publicités, et les cartons. L'utilisation des papiers récupérés dépend essentiellement de leur nature (Tableau 1-4). En 2009, 26,2 % de la totalité des papiers récupérés était utilisé par la production de papiers à usage graphique, alors que 62,8 % l'était pour la production de papiers et cartons d'emballage. Les papiers sont essentiellement récupérés grâce aux collectes sélectives. Les circuits professionnels fournissent aussi des papiers récupérés comme des invendus de presse ou des chutes d'imprimerie. D'après les statistiques du CEPI (Confederation of European Paper Industries) de 2009, 91,6 % de la production des journaux provient de papiers récupérés qui sont à 98,1 % des journaux et des magazines. Parmi les Etats membres du CEPI, l'Allemagne est le pays utilisant le plus les papiers récupérés avec 32,9 %, suivi par la France, l'Italie et l'Espagne avec 11,1 %, 10,6 % et 10,2 % respectivement (Figure 1-4).

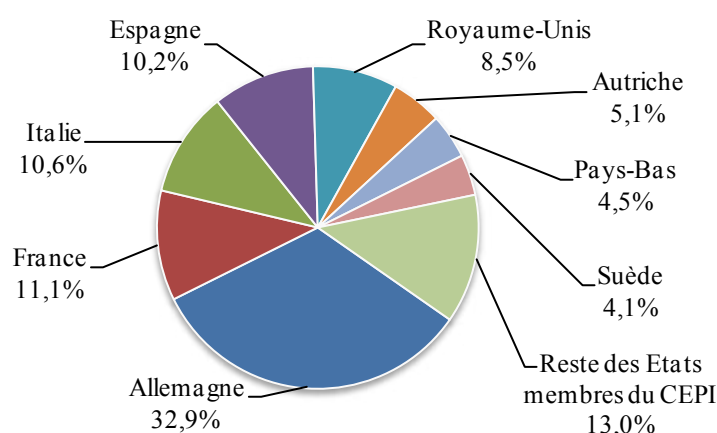


Figure 1-4. Utilisation de papiers récupérés par les Etats membres du CEPI en 2009 (CEPI Key Statistics 2009)

³ Les dosses sont composées de la partie extérieure arrondie de la bille, avec ou sans écorce, séparées lors du sciage par le premier trait de scie.

⁴ Les délignures sont les parties de la biomasse ligneuse apparaissant lors du délignage de planches (opération de sciage d'un bois destinée à rendre ses bords parallèles) et présentant un reste de la surface arrondie originale de l'arbre, avec ou sans écorce.

Tableau 1-4. Utilisation des papiers récupérés par secteur dans les Etats membres du CEPI en 2009 (CEPI Key Statistics 2009)

| Type de papier En milliers de tonnes | A Qualités mixtes | B Papiers kraft et ondulés | C Journaux et magazines | D Hautes qualités | E Total des papiers récupérés utilisés | F Utilisation par type ⁽¹⁾ % | G Total des papiers produits | E:G Taux d'utilisation ⁽²⁾ % |
|---|----------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------|---|--|---------------------------------|--|
| Journaux | 123 | 0 | 8405 | 42 | 8570 | 19,1 | 9352 | 91,6 |
| Autres Papiers Graphiques | 141 | 4 | 2611 | 458 | 3214 | 7,2 | 31077 | 10,3 |
| Total journaux + A.P.G | 264 | 4 | 11016 | 500 | 11784 | 26,2 | 40429 | 29,1 |
| Boîtes | 4545 | 15602 | 242 | 722 | 21111 | 47 | 22736 | 92,9 |
| Cartons | 1711 | 380 | 312 | 833 | 3235 | 7,2 | 7717 | 41,9 |
| Emballages et autres papiers de conditionnement | 1618 | 1672 | 159 | 406 | 3856 | 8,6 | 7349 | 52,5 |
| Total papiers de conditionnement | 7874 | 17654 | 713 | 1961 | 28202 | 62,8 | 37803 | 74,6 |
| Papiers à usage sanitaire et domestique | 295 | 58 | 786 | 2126 | 3264 | 7,3 | 6579 | 49,6 |
| Autres papiers | 293 | 1049 | 96 | 252 | 1691 | 3,8 | 3859 | 43,8 |
| Total | 8726 | 18766 | 12611 | 4838 | 44941 | 100 | 88669 | 50,7 |
| Pourcentage | 19,4 | 41,8 | 28,1 | 10,8 | 100 | | | |

(1) Utilisation par type : total des papiers récupérés utilisés par type en % par rapport au total des papiers récupérés utilisés

(2) Taux d'utilisation : papiers récupérés utilisés par type en % par rapport au total des papiers produits pour ce type de papier

L'eau

L'industrie papetière est réputée pour son grande consommation en eau. En effet, l'eau est indispensable au processus papetier car elle véhicule les fibres et facilite la liaison de ces fibres entre elles lors de la formation du produit. Aux USA, en 2000, une papeterie typique utilisait environ 15 à 45 m³ d'eau par tonne de pâte produite (EPA, Profile of the Pulp and Paper Industry, 2nd Edition). En France, il y a eu une réduction de la consommation en eau de 80 % en 30 ans dans l'industrie papetière. Par exemple, la papeterie de Norske Skog Golbey est passée de 16 m³ en 1992 à 10 m³ en 2009 par tonne de produit fini.

Les charges minérales

Des charges minérales sont introduites dans la pâte à papier, avant la formation du papier proprement dit. Elles favorisent notamment la blancheur et l'opacité de la feuille, ainsi que sa stabilité et son aptitude à l'impression. De plus, elles déterminent les propriétés optiques et de surface du papier. Le dioxyde de titane, le kaolin, le talc, et les carbonates de calcium (naturel ou précipité) sont les charges les plus souvent utilisées. L'annexe 1 décrit de manière plus détaillée ces charges minérales avec leur teneur possible en impuretés.

c. Procédés de fabrication de la pâte à papier et du papier

Procédés mécaniques de production de pâte à papier

- Pâte mécanique (Giguère *et al.*, 2001) :

La pâte mécanique est obtenue en déchiquetant les rondins de bois écorcés sur des meules abrasives. La pâte sera alors une pâte mécanique de défibreur (à pression atmosphérique (SGW) ou sous pression (PGW)). Un autre procédé est le déchiquetage de plaquettes de bois entre deux plaques rainurées en acier (tournantes ou l'une des deux stationnaire). La pâte obtenue est appelée pâte mécanique de raffineur (RMP). Cependant ces procédés endommagent les fibres et n'extraient pas la lignine de la pâte. Ce type de pâte est donc généralement utilisé pour la fabrication de produits qui nécessitent moins de résistance, comme le papier journal ou certains papiers hygiéniques.

- Pâte thermomécanique (Giguère *et al.*, 2001) :

La pâte thermomécanique (TMP) est obtenue en traitant à la vapeur les plaquettes de bois avant et pendant le raffinage sous pression. Ce procédé améliore la qualité de la pâte en préservant les fibres et permet de minimiser l'ajout de pâte chimique lors de la fabrication du papier journal.

Procédés chimiques de production de pâte à papier

- Pâte chimique (Giguère *et al.*, 2001) :

La pâte chimique est obtenue par le mélange de plaquettes de bois et de réactifs chimiques sous des conditions de hautes température et pression. La libération des fibres de bois se fait par dissolution de la lignine sous l'action de la chaleur et des produits chimiques. La solution obtenue est appelée liqueur de cuisson. Les deux principaux procédés sont le procédé au sulfate (pour la production de papier kraft) et le procédé au bisulfite. Les pâtes chimiques servent à la production de produits nécessitant une grande résistance, comme par exemple les papiers d'impression, les papiers fins, ou encore les papiers et cartons d'emballage.

- Pâte désencrée (Gilet, 2001) :

Les papiers récupérés doivent subir un procédé de désencrage composé de plusieurs étapes :

- ✓ La séparation de l'encre et des fibres par trituration : cela consiste à remettre en suspension dans de l'eau tous les composants des papiers récupérés (encre, contaminants et fibres), et à décrocher l'encre des fibres à l'aide de produits chimiques. Cela permet aussi d'éliminer les refus de trituration comme le plastique, le bois et la ferraille.
- ✓ L'élimination de l'encre : l'élimination de l'encre et des contaminants peut se faire par une combinaison de procédés reposants sur différentes caractéristiques des composants : différence de taille, différence de densité, ou encore différence des propriétés de surface des particules. Les procédés se basant sur la différence de taille sont le lavage (élimination des particules plus petites que les fibres, comme les charges et les petites particules d'encre) et le classage (élimination des particules plus grosses que les fibres, comme les plastiques, les colles, le vernis, le polystyrène). L'épuration hydrocyclonique est basée sur la différence de densité des particules en se servant de la force centrifuge, ce qui permet d'éliminer par exemple le sable, le verre, les agrafes, la colle ou le vernis. La flottation (Figure 1-5) est quant à elle basée sur la différence des propriétés de surface des particules, et permet ainsi d'éliminer les mousses, encres, et charges.

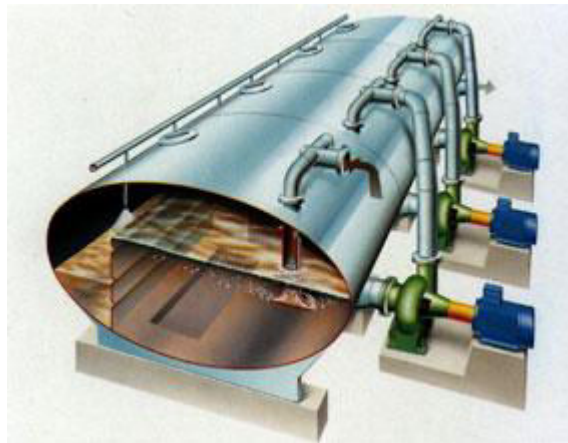


Figure 1-5. Cellules de flottation en série pour le désencrage des papiers (Coste G., 2005)

- ✓ La dispersion des particules non éliminées : elle permet de réduire la taille de celles-ci afin qu'elles ne soient plus visibles à l'œil dans le produit fini.
- ✓ Le blanchiment de la pâte : il sera nécessaire suivant les caractéristiques du produit fini. Les agents de blanchiment sont variés : peroxyde d'hydrogène, ozone, dithionite de sodium, FAS (dioxyde de thiourée ou acide aminoiminométhanesulfonique ou encore acide formamidine-sulfonique).

Procédé de fabrication du papier

Une machine à papier pour la production de papier journal est composée de deux parties principales (Lemaitre, 2003) (Figure 1-6) :

- la partie humide composée d'une zone de formation de la feuille et de la section presse : la zone de formation comporte la caisse de tête, où le jet de pâte est uniformément appliqué sur toute la largeur, et l'unité de formation, constituée de toiles qui tournent en continu et reçoivent le jet de pâte. La pâte a une humidité variant de 0,5 à 1,5 %. A la sortie de la zone de formation, la humidité de la feuille est comprise entre 14 et 22 %. La section presse permet de diminuer la quantité d'eau contenue dans la feuille par une action mécanique. A la sortie de la section presse, la humidité de la feuille est comprise entre 38 et 52 %.

- la partie sèche composée de la sècherie, divers procédés de traitement de surface de la feuille (enduction, couchage, lissage, calandrage, etc.) et finalement l'enrouleuse : la sècherie permet l'élimination d'une grande quantité d'eau par évaporation. La siccité finale de la feuille est atteinte à la sortie de la sècherie et est comprise entre 91 et 96 %. La feuille subit ensuite divers traitements de surface suivant les caractéristiques finales souhaitées.

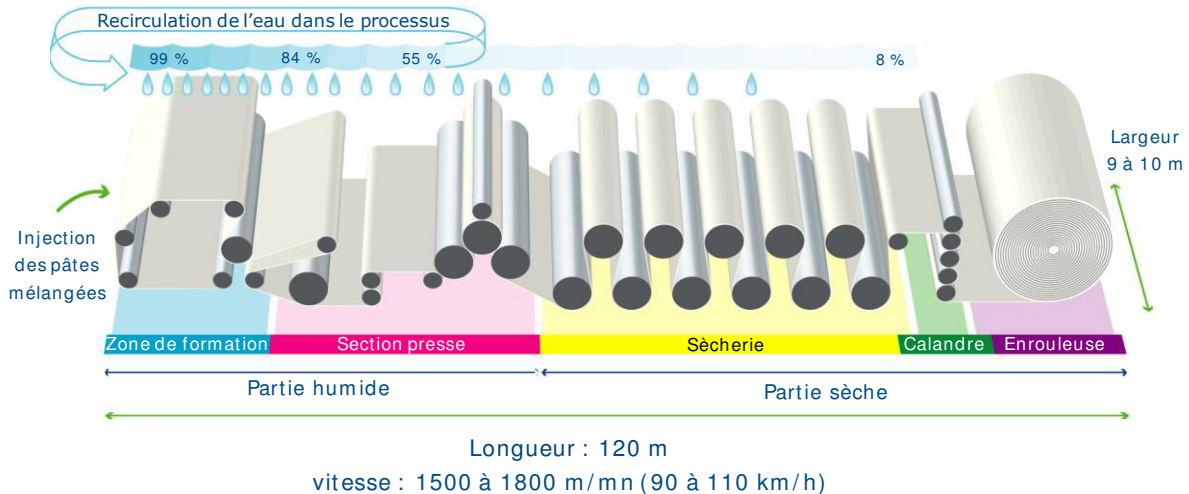


Figure 1-6. Exemple d'une machine à papier produisant du papier journal (source NSG)

d. Pollution générée par l'industrie papetière

La production de papier génère trois sortes de rejets : atmosphériques, solides, et aqueux. Le type de pollution générée dépend essentiellement des procédés mis en œuvre.

Déchets solides

Monte *et al.* (2009) ont réalisé une synthèse de la gestion des déchets produits par l'industrie papetière dans l'Union Européenne. Onze millions de tonnes de déchets seraient donc produits chaque année par l'industrie papetière européenne, dont 70 % seraient issus de la production de pâte désencrée. La production de papier à partir de pâte « vierge » (pâte de bois) produirait moins de déchets, mais de composition équivalente à celle de la pâte désencrée, bien que contenant moins de composés inorganiques. Cependant, les déchets générés sont très hétérogènes en composition tels que différents types de boues (boues primaires et secondaires de station d'épuration, boues de désencrage), des résidus d'utilisation de papiers récupérés ou de vieux cartons, des résidus alcalins générés par le procédé de fabrication de pâte au sulfate (kraft), ou encore des cendres (cendres volantes, cendres de grille). L'incinération avec un système de récupération d'énergie est devenue le traitement majoritaire des déchets par rapport à la mise en décharge du fait de la législation et des taxes croissantes.

Emissions atmosphériques

Les rejets atmosphériques de l'industrie papetière sont principalement dus à certains équipements du procédé de production des pâtes chimiques (pâte au sulfate, pâte au sulfite ou au bisulfite), et aux centrales thermiques. Les principaux contaminants émis sont les particules, les composés de soufre réduit totaux (SRT), le dioxyde de soufre (SO_2) et les oxydes d'azote (NO_x). De plus, des substances toxiques, telles que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les composés organiques volatils (COV), peuvent être émises par les fours à chaux des procédés au sulfate (kraft) par exemple.

Effluents aqueux

L'industrie papetière étant l'une des plus grandes consommatrices en eau, les papeteries possèdent en général une station d'épuration pour le traitement de leurs effluents aqueux (EPA, Profile of the Pulp and Paper Industry, 2nd Edition). Trois documents (Ali et Sreekrishnan, 2001 ; Thompson *et al.*, 2001 ; Pokhrel et Viraraghavan, 2004) présentent les pollutions caractéristiques des effluents papetiers générés par les différents types de procédés, de même que les traitements de ces effluents, synthétisés dans le Tableau 1-5 et le Tableau 1-6 respectivement. Les principaux polluants à traiter sont les matières en suspension (MES), la demande biochimique en oxygène (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO). A cela s'ajoute la toxicité (métaux lourds, et xénobiotiques) et la couleur des effluents. Les procédés de traitement des eaux papetières sont en général :

- la décantation en traitement primaire pour éliminer les matières en suspension ;
- les boues activées en traitement secondaire : bien que le problème de ce traitement soit le gonflement des boues, celui-ci est efficace pour l'élimination des polluants couramment rencontrés dans l'industrie papetière ;
- la coagulation/floculation en traitement tertiaire : les coagulants sont privilégiés pour l'élimination de la turbidité et de la couleur des effluents, bien qu'ils soient également capables de réduire la DCO, le carbone organique total (COT), et les composés organohalogénés absorbables (AOX).

Tableau 1-5. Pollution caractéristique générée par les procédés papetiers

| Procédés | Pollution générée |
|------------------------|---|
| Préparation du bois | MES, DBO, tannins |
| Mise en pâte | Acide résinique, acide gras, DBO, DCO, MES, AOX, COV |
| Lavage de la pâte | pH élevé, DBO, DCO, MES, couleur marron foncé |
| Blanchiment de la pâte | Lignine et ses dérivés (couleur), tannins polymérisés, glucide, DCO, AOX, composés halogénés, COV |
| Fabrication du papier | MES, composés organiques, colorants inorganiques, DCO |

Tableau 1-6. Procédés de traitement des effluents papetiers

| Tableau 1-6: Procédés de traitement des effluents papeteriers | | |
|--|------------------------------|---|
| Traitement | | Pollution traitée |
| Physico-chimique | Décantation/flottation | MES |
| | Coagulation et précipitation | DCO, COT, AOX, couleur, turbidité |
| | Adsorption | DCO, COD (carbone organique dissous), AOX, couleur |
| | Oxydation chimique | Couleur, SRT, composés phénoliques |
| | Filtration membranaire | MES, DCO, DBO, COT, AOX, couleur, métaux lourds |
| | Ozonation | DCO, COT, COD, AOX, couleur, toxicité |
| Biologique | Boues activées | DCO, DBO, AOX, composés chlorés |
| | Aérobie | DCO, DBO, COT, AOX, composés chlorés |
| | Réacteurs (batch, biofilm) | DCO, DBO, COT, AOX, acide résinique et lignine |
| | Anaérobie | DCO, DBO (inhibiteurs : acide résinique, acide gras, tannins, ammoniac, soufre) |
| Fongique | | DCO, DBO, AOX, couleur |
| Système hybride (combinaison de deux procédés de traitement ou plus) | | Voir ci-dessus |

En plus du traitement de la pollution caractéristique des effluents papetiers telles que la DCO, la DBO et les MES, le traitement et le devenir des métaux lourds sont de plus en plus étudiés dans les systèmes de traitement d'eaux usées de l'industrie papetière (Bryant et Pagoria, 2004), de même que dans les boues biologiques (Pöykiö *et al.*, 2007) ou les boues de désencrage (Beauchamp *et al.*, 2002). Skipperud *et al.* (1998) ont étudié le transfert, cheminement, enrichissement, et rejet d'éléments traces (Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Eu, Fe, La, Ni, Pb, Rb, Sc, Sm, Sr and Zn) d'une industrie papetière en Norvège.

Les matières premières (bois, écorces et eau douce) contiennent de faibles concentrations en éléments traces mais le volume important de ces matières fait que ce sont les sources majoritaires d'éléments traces dans les procédés. Relativement peu (< 20 %) du flux sortant global se retrouve dans les produits, alors que les rejets dans le fjord ont atteint jusqu'à 70 % en 1993, le restant se trouvant dans les déchets.

Parmi les éléments traces étudiés dans l'industrie papetière, l'arsenic reste peu étudié bien qu'il ait été identifié dans les différents rejets cités ci-dessus. Le rapport de l'EPA « Locating and estimating air emissions from sources of arsenic and arsenic compounds » montre que l'industrie papetière, et en particulier le procédé « kraft », est une source potentiel d'arsenic pour les émissions atmosphériques. Au Canada, l'arsenic et ses composés sont parmi les polluants sous surveillance pour l'industrie papetière. La Figure 1-7 montre que les émissions d'arsenic se font principalement par les effluents aqueux.

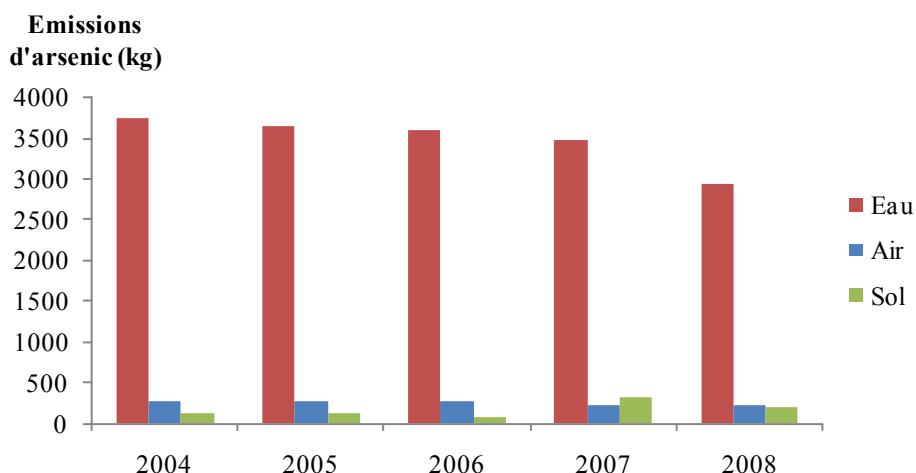


Figure 1-7. Emissions d'arsenic et de ses composés par l'industrie papetière au Canada (Environnement Canada)

De même, en France, le rapport demandé par le Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables, « Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains » (RSDE), montre que les industries chimiques, métallurgiques, et papetières sont les principales sources d'arsenic (Figure 1-8). Cependant, concernant l'industrie papetière, ce rapport pointe le fait que 57 % du flux mesuré en sortie des sites a une origine amont, et donc provient de l'eau d'alimentation de l'industrie.

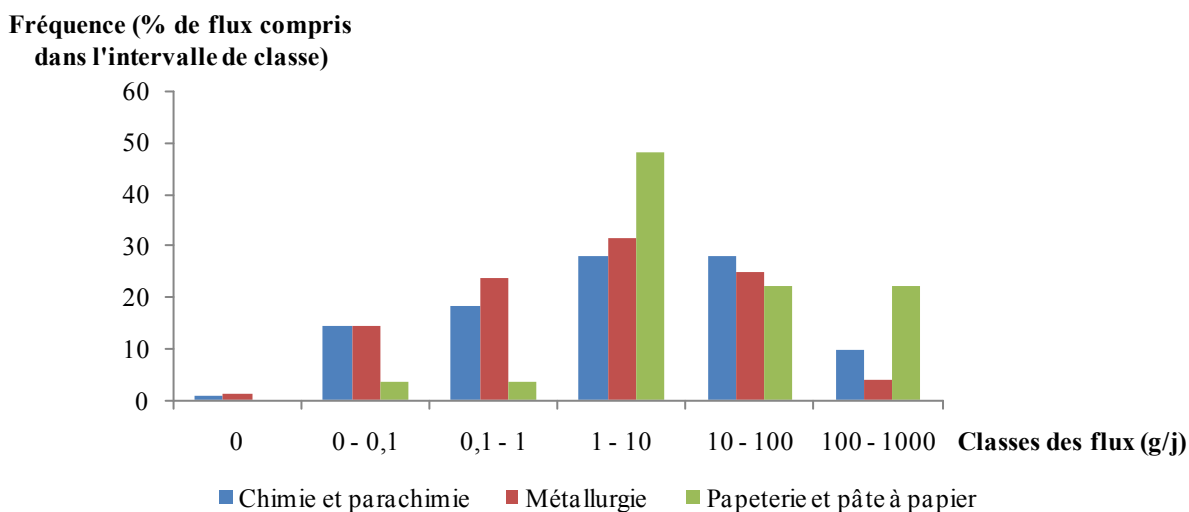


Figure 1-8. Distribution des rejets industriels en fonction des flux d'arsenic mesurés (secteurs d'activité contribuant à plus de 10% des émissions industrielles totales de cette substance) en France (Rapport RSDE 2008)

II. L'arsenic dans l'environnement

De nombreuses synthèses (Bhattacharya et al., 2007 ; Cullen et Reimer, 1989 ; Choong *et al.*, 2007 ; Jain et Ali, 2000 ; Kumar Mandal et Suzuki, 2002 ; Sharma et Sohn, 2009 ; Smedley et Kinniburgh, 2002) présentent les études relatives à la présence d'arsenic dans l'environnement. Les thèmes abordés sont l'interaction des composés de l'arsenic avec le biota (des micro-organismes jusqu'à l'Homme) ou plus généralement son ubiquité (présence dans les différents compartiments : atmosphériques, systèmes aquatiques, sédiments et sols) en fonction des sources naturelles et anthropiques.

a. Formes de l'arsenic

L'arsenic est un élément ubiquiste et est le 20^{ième} élément le plus abondant de la croûte terrestre. C'est un métalloïde, autrement dit un composé inorganique semi-conducteur. Il se situe dans la troisième rangée de la classification périodique, entre l'azote et le phosphore. Sa structure électronique est telle qu'il possède quatre états d'oxydation stables (-3 ; 0 ; +3 ; +5). L'arsenic neutre a pour configuration électronique $[\text{As}]3d^{10}4s^24p_x^14p_y^14p_z^1$.

Il existe plusieurs centaines de minéraux contenant de l'arsenic, présent sous forme d'arséniates, de sulfures, d'arsénites, d'arséniures, ou encore d'oxydes (Tableau 1-7).

L'altération de la roche-mère du sous-sol a produit des minéraux primaires arséniés. L'arsenic étant un élément chalcophile, il se combine au soufre pour former des sulfo-arséniures de Fe, Ni, Co ou Cu. Les espèces les plus fréquentes des minéraux primaires sont l'arsénopyrite, le réalgar, et l'orpiment. L'arsenic est souvent associé aux dépôts de Au, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Sn, U, W, et Zn. Il a donc été utilisé pour la prospection minière, et de l'or en particulier.

L'oxydation de ces minéraux conduit généralement à la libération de l'arsenic dans le milieu naturel. Cependant l'arsenic peut de nouveau être piégé dans des minéraux secondaires suivant les conditions physico-chimiques du milieu. Dans les milieux riches en fer, les minéraux arséniés peuvent être la scorodite ou la pharmacosidérite par exemple, alors que l'on retrouve les arséniates de calcium tel que la pharmacolite dans des milieux riches en calcium. Des oxydes de fer plus ou moins bien cristallisés peuvent aussi piéger plusieurs % d'As du fait de leur capacité d'adsorption (Matera, 2001).

Tableau 1-7. Exemples de minéraux riches en arsenic (Matera, 2001)

| Type | Présence | Exemple (nom, formule chimique) | |
|-----------|--|---------------------------------|--|
| Arséniate | Représente 60% des minéraux riches en As | Scorodite | $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| | | Pharmacosidérite | $\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| | | Pharmacolite | CaHAsO_4 |
| Sulfure | Stabilité en conditions réductrices, 20% des minéraux arséniés | Arsénopyrite | FeAsS |
| | | Orpiment | As_2S_3 |
| | | Réalgar | AsS |
| Arsénite | Stabilité en conditions thermodynamiques restreintes | Armangite | $\text{Mn}_3(\text{AsO}_3)_2$ |
| | | Finnemanite | $\text{Pb}_5(\text{AsO}_3)_3\text{Cl}$ |
| Arséniure | Surtout métallurgie extractive | Skutterudite | CoAs_3 |
| | | Löllingite | FeAs_2 |
| Oxyde | Forte solubilité, forme principale de commercialisation | Claudetite | As_2O_3 |
| | | Arsenolite | As_2O_3 |

Dans les eaux naturelles, l'arsenic se présente majoritairement sous les formes arsénite et arséniate. Smedley et Kinniburgh (2002) présentent l'état des connaissances de la source, du comportement, et de la distribution des espèces de l'arsenic dans les eaux naturelles. Les espèces inorganiques les plus abondantes sont l'arsénite, noté As(III), et l'arséniate, noté As(V). Les Figures 1-9 et 1-10 montrent l'influence du pH et du potentiel d'oxydoréduction sur ces deux espèces de l'arsenic.

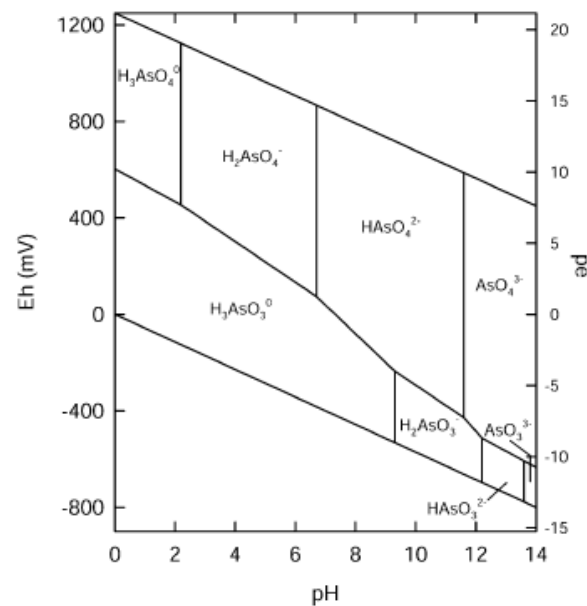


Figure 1-9. Diagramme Eh-pH des espèces d'arsenic solubles pour un système As/O₂/H₂O à 25°C et 1 bar (Smedley et Kinniburgh, 2002)

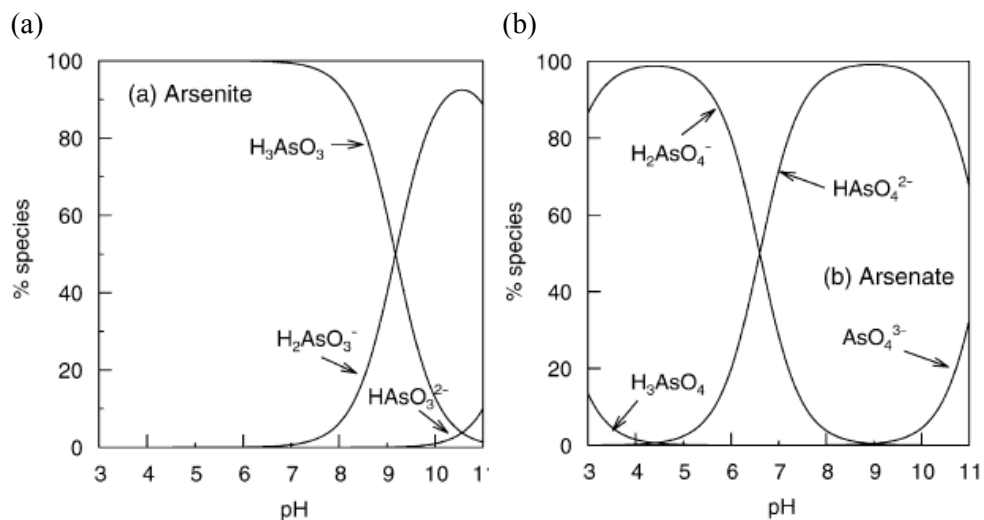


Figure 1-10. Spéciation de (a) l'arsénite et de (b) l'arsénate en fonction du pH (Smedley et Kinniburgh, 2002)

Cependant il existe plusieurs dizaines de composés d'arsenic, organiques ou inorganiques, dans le milieu aquatique. Différentes formes de l'arsenic (liste non exhaustive) sont présentées avec leur structure dans la Figure 1-11. L'activité bactérienne est aussi un des principaux facteurs, en plus des conditions physico-chimiques du milieu (pH, et potentiel d'oxydoréduction Eh), de spéciation de l'arsenic (oxydation/réduction, mais aussi méthylation/déméthylation). L'activité bactérienne est donc aussi responsable de la mobilité des espèces d'arsenic entre les différents compartiments de l'environnement.

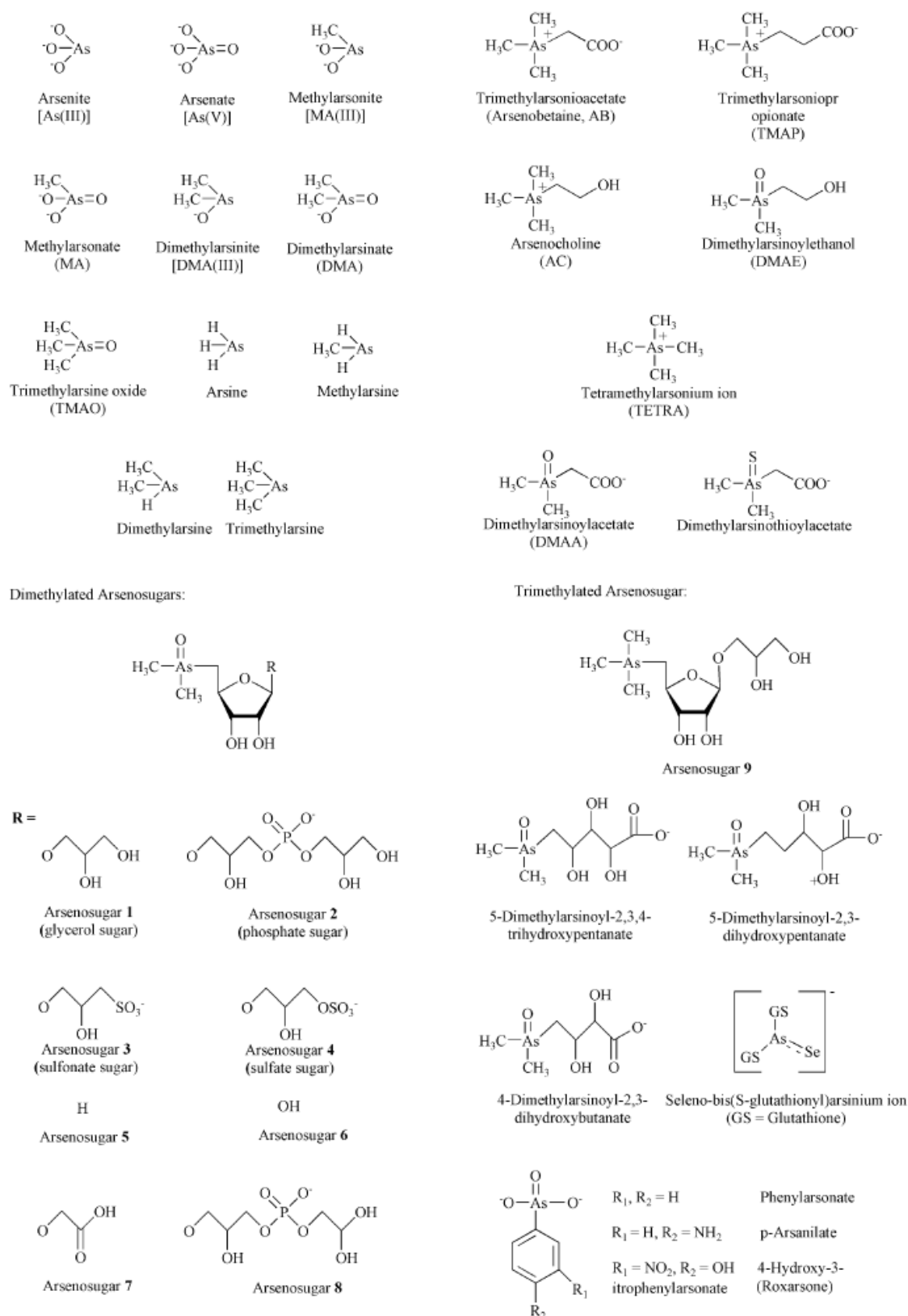


Figure 1-11. Différentes formes de l'arsenic : nom et structure chimique (Francesconi et Kuehnelt, 2004)

b. Sources naturelles

Comme cela a été dit précédemment, l'arsenic est un élément ubiquiste que l'on retrouve dans l'atmosphère, dans les milieux aquatiques, les sols, les sédiments et les êtres vivants. Il est largement

répandu dans la croûte terrestre mais avec une distribution non uniforme. Les teneurs vont de moins de 2 mg.kg⁻¹ (fond géochimique) à plus de 1000 mg.kg⁻¹ (anomalie géologique). Ces zones riches en arsenic sont caractérisées par la présence de sulfures, de plomb, d'argent, de cuivre, etc., et correspondent à quatre types d'environnement géologique (Laperche *et al.*, 2003) :

- Les franges externes de certains granites intrusifs,
- Les grandes fractures de plusieurs dizaines de kilomètres d'extension,
- Les niveaux sédimentaires du début du paléozoïque,
- Les marges sédimentaires de certains massifs cristallins.

En effet, l'arsenic se concentre en particulier dans les zones hercyniennes, c'est-à-dire dans les roches cristallines à refroidissement lent (granite) et métamorphiques (roches sédimentaires réchauffées) :

- Dans les roches cristallines, l'arsenic est en association avec le soufre pour former l'arsénopyrite (ou mispickel) FeAsS, le fer et divers autres métaux. Mais dans de rares cas, comme dans les Vosges (Sainte-Marie aux Mines), il peut être sous forme natif (As(0)).
- Dans les roches sédimentaires, les teneurs en arsenic sont de l'ordre de quelques mg.kg⁻¹, les roches les plus riches étant les argilites et les phosphates avec environ 11 mg.kg⁻¹. Toutefois, dans les calcaires du jurassique moyen de Lorraine les teneurs en arsenic sont plus élevées et peuvent atteindre jusqu'à 100-200 mg.kg⁻¹ (Chaussidon, 1992).

Le principal apport naturel d'arsenic dans l'environnement est le volcanisme. Il est estimé entre 2 800 et 8 000 t.an⁻¹ et est suivi par l'altération des roches (érosion éolienne).

Les données fournies par l'Atlas géochimique européen (Salminen *et al.*, 2005) permettent d'avoir une vision claire de la distribution de l'arsenic dans les différents compartiments de l'environnement en Europe : les eaux de surface (Figure 1-12), les sédiments, le sol (deux horizons prélevés) : horizon supérieur jusqu'à -50 cm (Figure 1-13), et horizon inférieur prélevé entre -50 et -200 cm (Figure 1-14).

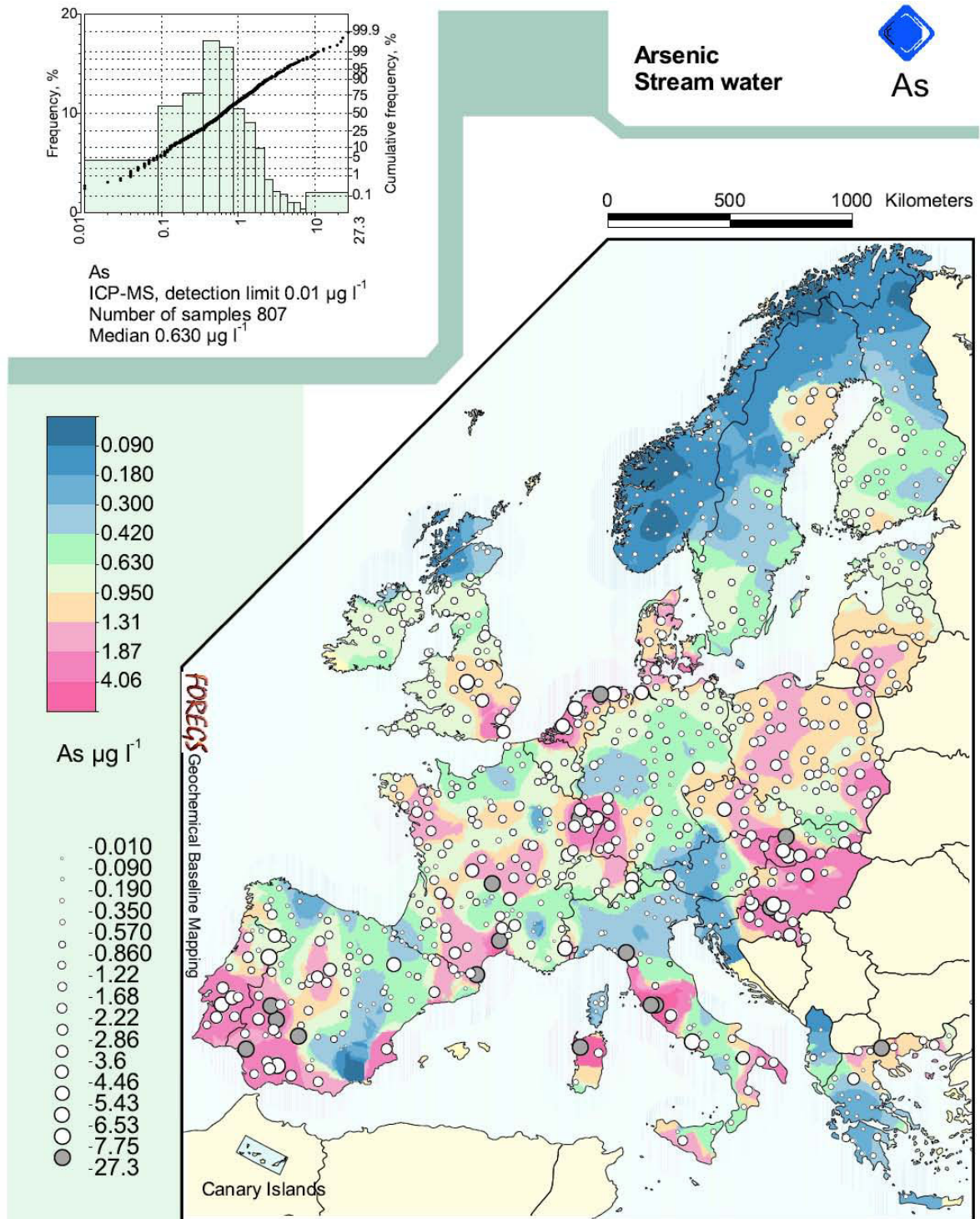


Figure 1-12. Présence d'arsenic dans les eaux de surface (Salminen *et al.*, 2005)

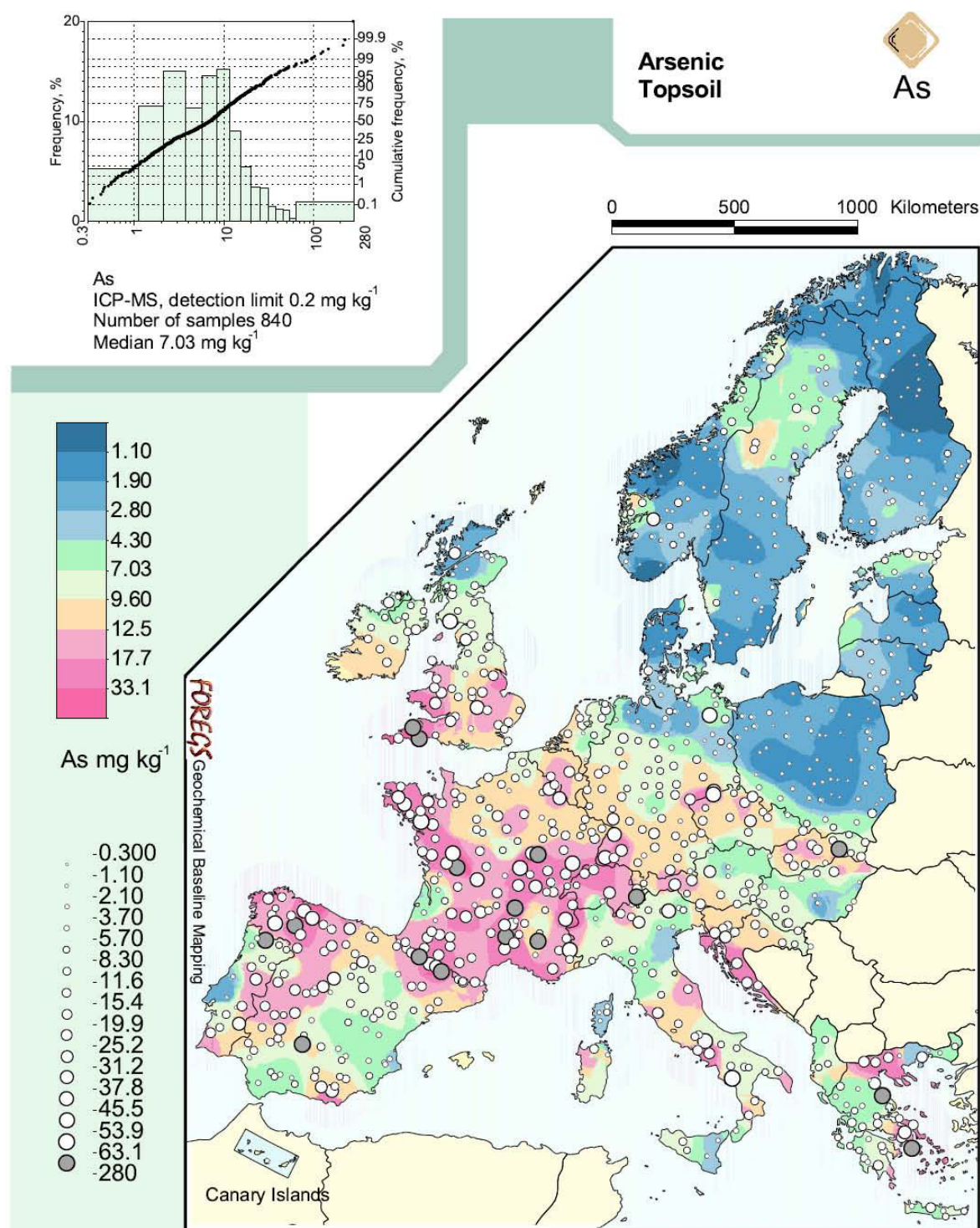


Figure 1-13. Présence d'arsenic dans le sol jusqu'à une profondeur de 50cm (Salminen *et al.*, 2005)

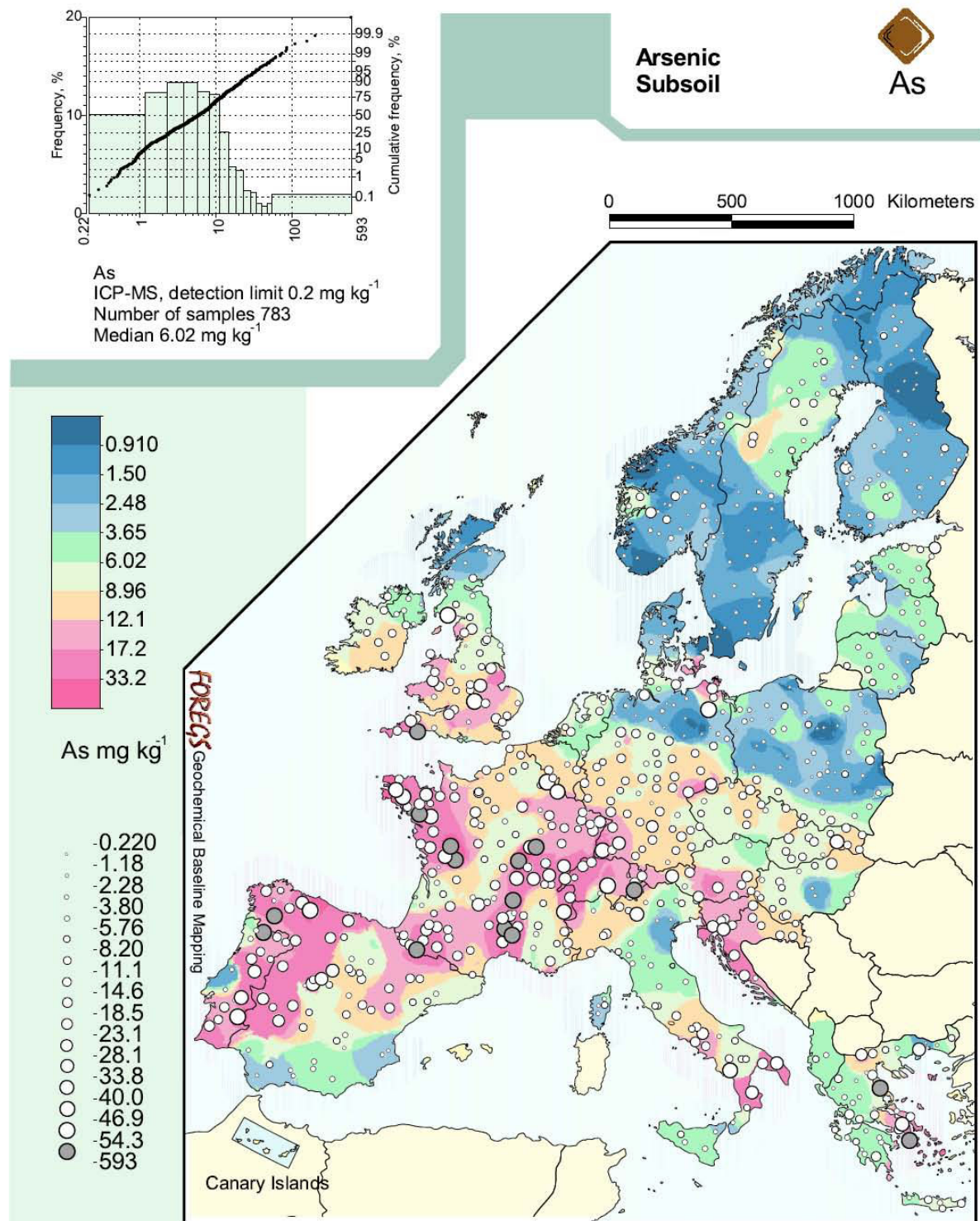


Figure 1-14. Présence d'arsenic dans le sol à une profondeur de 50 à 200 cm (Salminen *et al.*, 2005)

Grâce à un système de biosurveillance, les retombées (naturelles et/ou anthropiques) métalliques d'origine atmosphérique ont pu être mesurées en France mais aussi sur l'ensemble de l'Europe grâce à diverses campagnes depuis 1990. La Figure 1-15 montre les retombées d'arsenic d'origine atmosphérique sur l'ensemble de l'Europe (Rühling and Steinnes, 1998).

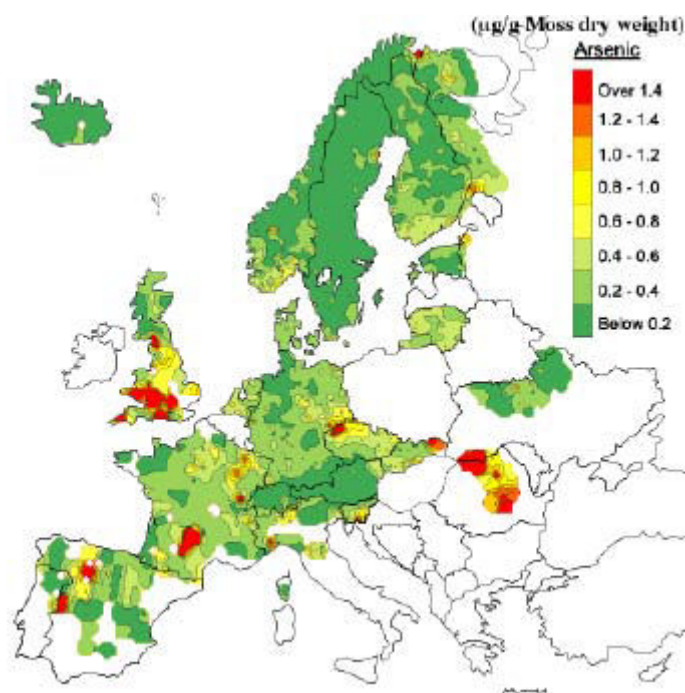


Figure 1-15. Carte des retombées en arsenic d'origine atmosphérique en Europe – campagne 1995/1996

c. Sources anthropiques

Les sources anthropiques d'arsenic proviennent des activités humaines des secteurs industriels tels que la fonderie, la combustion du charbon, les activités d'extraction et d'exploitation de minerais. Mais il a également été utilisé pour son pouvoir de blanchiment (industrie du verre, du cuir, du papier peint), de conservation (industrie du bois pour utilisation en extérieur) ou encore de son pouvoir toxique (industrie pharmaceutique) (Laperche *et al.*, 2003 ; Pichard *et al.*, 2006). Cependant, depuis que l'arsenic est reconnu comme un élément cancérigène de première catégorie par le Conseil européen, son utilisation est devenue plus restreinte (directive n° 2006/139/CE).

Concernant la conservation du bois, l'arsenic est utilisé sous forme de sels ou d'oxydes à base d' As_2O_5 tels que les CCA (Cuivre Chrome Arsenic), et des arsénates de plomb, de calcium et de sodium. Il est utilisé pour traiter des bois d'extérieurs qui sont soumis à la biodégradation lorsqu'ils sont exposés à la chaleur, à l'air et à des expositions répétées ou permanentes aux humidifications. Certaines espèces comme le cèdre et le séquoia résistent naturellement à la décomposition alors que d'autres espèces moins durables (sapin et pin) se détériorent plus rapidement. Cependant, l'utilisation de bois traité au CCA est en principe interdite dans les incinérateurs de papeteries car ces matériaux sont considérés comme dangereux. Les incinérateurs pour déchets dangereux sont spécifiques et suivent des prescriptions très contraignantes (Arrêté du 20/09/02 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux).

d. Présence d'arsenic dans le bois

La présence d'arsenic dans le bois de différentes espèces, de même que la relation entre la concentration dans le bois et celle du sol ont fait l'objet de plusieurs études dans la littérature (Ashton et Riese, 1989 ; Cheng *et al.*, 2007 ; Haug *et al.*, 2004 ; King *et al.*, 1984 ; Saarela *et al.*, 2005 ; Warren *et al.*, 1964 ; Wyttenbach *et al.*, 1997). Il semble que l'hétérogénéité de concentration en arsenic dans le bois (pour un même arbre, de même qu'au sein d'une même espèce ou entre espèces) soit communément admise. Cependant les conclusions concernant la relation entre la concentration en arsenic dans le bois et celle du sol sont parfois contradictoires.

Ashton et Riese (1989) ont étudiés la relation entre la géologie du lit rocheux d'un site avec une pollution d'or et d'arsenic assez étendue et la teneur de ces éléments traces dans les arbres et les sols. Ils ont trouvé que les anomalies de la concentration en arsenic dans les arbres correspondaient aux anomalies des sols, mais que ces anomalies (l'arsenic dans les arbres) apparaissaient être plus liées aux zones de contact du lit rocheux qu'au sol dans lequel ils ont poussé.

Wytenbach *et al.* (1997) ont étudié l'accumulation de l'arsenic (entre autres) dans les aiguilles d'épicéas poussés sur différents sites, peu voire non pollués. D'après leur étude, la concentration dans les aiguilles est une fonction linéaire par rapport au temps. De plus, la concentration dans les aiguilles de l'épicéa est très faible par rapport aux concentrations trouvées dans d'autres plantes terrestres, ce qui pourrait être dû soit : (1) du fait de l'espèce, ou (2) du fait de la concentration faible dans le sol, ou encore (3) du fait que l'élimination de la contamination de surface avant l'analyse n'est pas toujours faite ou incomplètement faite dans beaucoup d'études. Ils n'ont pas trouvé de corrélation significative entre la concentration dans le sol et celle des aiguilles, mais cela peut être dû au fait que la fraction extractible par l'eau dans un sol non contaminé a été évaluée à environ 1 % (Sadiq, 1986 ; Bajo *et al.*, 1991). Il n'y a donc qu'une petite relation entre les concentrations totale et extractible du sol, ce qui pourrait expliquer leur résultat.

Cheng *et al.* (2007) ont étudié la concentration de l'arsenic dans les anneaux de croissance annuels de plusieurs espèces de bois (deux espèces de chênes, une espèce de pin, et une espèce de caryer glabre) collectées sur des sites pollués ou non. La première conclusion de cette étude est que la concentration en arsenic peut fortement varier parmi les arbres d'une même espèce, ainsi que pour les différentes parties d'un même arbre concernant les sites pollués. Par contre, la gamme de variation de la concentration en arsenic semble plus faible pour les sites non pollués. Dans les deux cas, il est difficile de faire une comparaison de l'absorption d'arsenic entre les différentes espèces. Les concentrations moyennes d'arsenic dans le bois pour les sites pollués et ceux non pollués sont respectivement de $0,33 \pm 0,22$ mg/kgMS et de $0,05 \pm 0,02$ mg/kgMS. Cependant, pour les sites pollués, il semble qu'en moyenne la concentration en arsenic du bois soit plus faible que celle de l'écorce avec une concentration moyenne de $0,68 \pm 0,89$ mg/kgMS. Ceci serait dû aux poussières contaminées de l'air qui permettraient une absorption de l'arsenic par la surface externe en plus de l'absorption par les racines. Cependant, l'épaisseur de diffusion dans l'écorce reste très fine. Une contamination atmosphérique directe des écorces par des métaux lourds, ainsi que par l'arsenic, dans une région polluée a aussi été observée par Saarela *et al.* (2005). La seconde conclusion est qu'il y a, en général, une corrélation positive entre les concentrations de l'arsenic dans le sol et dans le bois ce qui est contradictoire avec les conclusions de Ashton et Riese (1989) et Wytenbach *et al.* (1997).

L'affinité du sapin de Douglas avec l'arsenic a été découverte par Warren *et al.* (1964). Ces auteurs ont trouvé des concentrations dans les aiguilles et le bois allant de 8 à 1550 mg/kg. King *et al.* (1984) ont trouvé des concentrations supérieures à 5000 mg/kg dans les racines, les branches et les aiguilles de sapins ayant poussés dans un sol enrichi en arsénopyrite. Haug *et al.* (2004) ont aussi étudié l'absorption de l'arsenic par le sapin de Douglas dans une région riche en arsenic. Leurs résultats montrent aussi que cette espèce a une grande affinité pour l'arsenic. Ils ont aussi trouvé que la concentration en arsenic dans les branches jeunes du sapin est supérieure à celle du tronc ou des branches mûres, c'est-à-dire 207 ± 2 mg/kgMS contre 78 ± 11 mg/kgMS respectivement. Par contre, le phénomène est inverse en ce qui concerne les aiguilles : 380 ± 10 mg/kgMS dans les aiguilles mûres contre 195 ± 8 mg/kgMS dans les jeunes aiguilles. Wytenbach *et al.* (1997) ont mené une étude sur différents conifères de la Forêt Noire en Allemagne. Les concentrations trouvées dans les aiguilles de classe d'âge 1⁵ sont les suivantes :

- épicéa: [As] = 0,06 mg/kg
- sapin pectiné: [As] = 0,08 mg/kg
- sapin de Douglas: [As] = 7,6 mg/kg

⁵ Les aiguilles de classe d'âge 1 signifient les aiguilles produites pendant l'année en cours au moment de l'échantillonnage.

Les résultats de ces études nous montrent aussi que la concentration en arsenic entre les différentes espèces peut être très variable, de même que pour une même espèce en fonction de l'âge et du lieu.

e. Présence d'arsenic dans les papiers et les encres

Contrairement au bois, l'analyse de l'arsenic dans les papiers est rarement réalisée (Spence *et al.*, 2000 ; McGaw *et al.*, 2009 ; Manso et Carvalho, 2009). L'étude de Manso *et al.* (2008) a révélé des concentrations très élevées en arsenic (1000-3000 mg/kg), en plus d'autres éléments comme le cobalt (Co), le nickel (Ni) dans les journaux néerlandais du XVIII^e et XIX^e siècle par une technique de fluorescence aux rayons X (EDXRF). Ces éléments sont issus de certains minéraux comme la Maltite (Co,Fe,Ni)As₂ ou la Schneebergite (Bi,Ca)(Co,Ni,Fe)₂[AsO₄]₂.2(OH,H₂O) présents dans très peu de régions en Europe, notamment en Allemagne. Cette forte contamination peut suggérer que les papeteries étaient situées proches de ces régions et que l'arsenic contenu dans ces papiers viendrait de la fibre de cellulose fabriquée à partir de bois. L'arsenic a aussi été détecté, avec le Co, dans des papiers américains produits entre 1770 et 1900 par la papeterie Thomas Amies à Philadelphie en tant qu'impureté dans le smalt (silicate de cobalt et de potassium) (Hanson, 1981 ; Rudin et Tanner, 1990). De même, de l'arsenic a été mesuré dans des journaux de 1919 et 1941 par EDXRF à des concentrations de 7 ± 4 mg/kg et 10 ± 1 mg/kg respectivement (Manso *et al.*, 2007). En revanche, la concentration en arsenic d'un journal de 2005 était en dessous de la limite de détection de 0,5 mg/kg (Manso et Carvalho, 2006).

Des pigments à base d'arsenic existent tels que le realgar As₄S₄, l'orpiment As₂S₃, ou encore le Vert de Paris (arsénite de cuivre) Cu₄(As₃O₆)₂(C₂H₃O₂)₂. Cependant, Manso *et al.* (2008) ont analysé des parties de papiers vierges d'encre et des parties de papiers imprimés. Les valeurs obtenues dans les deux parties du papier sont du même ordre de grandeur ce qui indique que la composition élémentaire de l'encre présente dans les journaux n'est pas à l'origine de la concentration en arsenic dans le papier. De plus, une liste d'exclusion pour les encres d'imprimerie et produits connexes (Liste d'exclusion EuPIA 6ème Edition, Octobre 2009) a été établie depuis 2001 par le Comité Technique Européen —Encres d'Imprimerie" d'EuPIA (European Printing Ink Association) pour l'industrie européenne des encres d'imprimerie. Les pigments à base d'arsenic font partie des matières premières exclues pour la fabrication des encres d'imprimerie en raison de leur toxicité. La quantité d'encre d'un papier imprimé ne représentant que quelques pourcents, et la présence d'arsenic dans l'encre ne pouvant être que sous forme de trace, l'encre n'est donc vraisemblablement pas à l'origine de la concentration en arsenic que l'on pourrait mesurer dans les papiers récents.

Tucker et Douglas (2001) ont étudié la présence de métaux lourds (Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Ti, Zn) dans les journaux de 1977 à 1998. Seul le cuivre est largement présent dans les encres, la plupart étant des encres bleues et vertes qui sont formulées à partir du phtalocyanine de cuivre. Le baryum peut être aussi présent dans quelques encres rouges, bien que la plupart des pigments rouges utilisés à cette période soient à base de calcium. Les sources possibles mentionnées pour les autres métaux lourds sont :

- les additifs lors de la production du papier (charges minérales),
- les impuretés dans les pigments,
- le bois,
- la corrosion dans la papeterie.

Une dernière source possible des métaux lourds dans les journaux peut être une contamination extérieure (dans les ménages, ou par le transport et la manipulation).

III. Traitement de l'arsenic dans une station d'épuration

a. Description d'une station d'épuration

Les stations d'épuration sont mises en place à l'extrémité d'un réseau de collecte (municipal ou industriel), juste en amont du rejet vers le milieu naturel. Une station est composée d'une succession de procédés physiques, chimiques, ou encore biologiques, successivement empruntés par les eaux usées. Chaque procédé d'épuration est conçu pour extraire au fur et à mesure les différents polluants contenus dans les eaux. La conception de la station d'épuration, et donc de la succession des différents procédés, est faite en fonction de la composition des eaux usées à traiter. En effet, les eaux usées urbaines et industrielles seront d'une nature différente. Les stations d'épuration associées seront donc adaptées au type de pollution à traiter. En général une station d'épuration est constituée d'un ou de plusieurs prétraitements, puis d'un traitement primaire physico-chimique, suivi par un traitement biologique.

Prétraitements

Les dispositifs de prétraitement sont installés dans toutes les stations d'épuration, quels que soient les procédés mis en œuvre par la suite. Les prétraitements ont pour objectif d'éliminer les éléments solides les plus grossiers pouvant gêner les traitements suivants ou endommager les équipements : déchets volumineux (dégrillage), sables (dessablage) et corps gras (dégraissage – déshuilage).

Traitements primaires et physico-chimiques

Après les prétraitements, la pollution de l'eau restante est composée de matières en suspension et de composés dissous. Les traitements primaires consistent à éliminer de l'eau les matières particulières décantables. Ces traitements sont de nature physico-chimique en agglomérant les particules par ajout d'agents coagulants et floculants (sels de fer ou d'alumine, chaux). La séparation floccs/eau est faite par décantation ou par flottation.

Traitements biologiques

Les traitements biologiques sont utilisés pour dégrader les polluants des eaux usées, essentiellement les matières organiques en utilisant l'action de micro-organismes capables de consommer ces matières. La sélection naturelle des espèces et leur concentration dans un bassin permet d'accélérer et de contrôler un phénomène qui se produit communément en milieu naturel. Il existe trois types de procédé biologique : le lagunage naturel, les systèmes à boues activées et ceux à biofilms. Par la suite, seul le procédé à boues activées sera vu en détail, puisque c'est le procédé utilisé dans la station d'épuration de la papeterie étudiée.

Dans un procédé à boues activées, les bactéries se développent grâce aux matières organiques apportées par les eaux usées à traiter utilisées comme sources de carbone et d'énergie (donneur d'électrons) et à l'oxygène apporté par l'aération du bassin biologique utilisé comme accepteur terminal d'électrons (Figure 1-16). La liqueur mixte est donc le mélange de l'eau brute à traiter avec les boues activées. Le fonctionnement du ou des bassins biologiques diffère suivant la pollution à traiter : carbonée, ou carbonée et azotée et/ou phosphorée. En pratique, il s'agit de favoriser le développement des espèces de bactéries hétérotrophes pour l'élimination de la pollution organique, autotrophes pour l'élimination de la pollution azotée par nitrification, ou encore des bactéries hétérotrophes de type *Acinetobacter* pour éliminer la pollution phosphorée par déphosphatation biologique. Dans tous les cas, la séparation de l'eau traitée et de la biomasse se fait dans le clarificateur. Pour conserver une concentration constante et suffisante de bactéries dans le bassin biologique, une grande partie des boues extraites du clarificateur est renvoyée en tête de bassin par une

recirculation des boues. Une petite partie des boues, correspondant à la croissance pendant une période donnée, est évacuée : cette fraction des boues constitue les « boues en excès ».

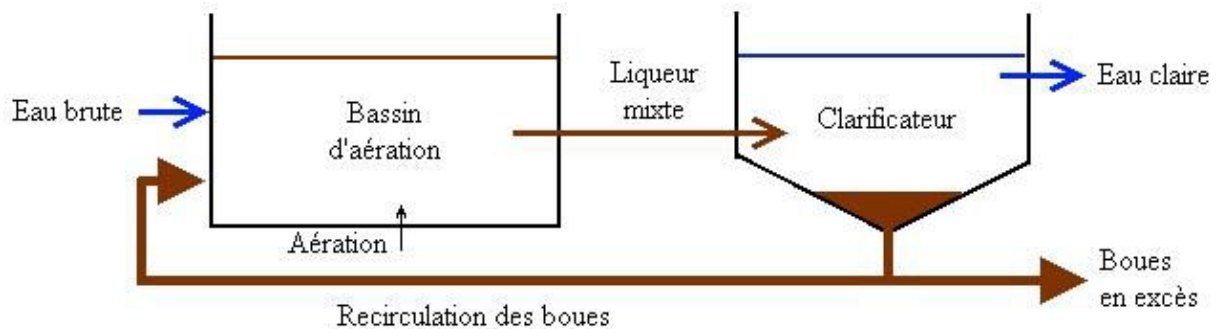


Figure 1-16. Procédés à boues activées

Les boues activées sont donc composées de bactéries de différentes espèces, qui sont regroupées sous forme de floccs par l'action de polymères extracellulaires (dits EPS pour exopolymeric substances). Les EPS sont excrétés par les bactéries des boues activées, mais sont aussi formés par la lyse cellulaire, ou encore par la matière organique présente dans les boues activées. Ce sont les constituants majoritaires des boues activées et ils sont la source de la cohésion des bactéries entre elles (Figure 1-17). Les fonctions des EPS sont nombreuses. Les EPS permettent entre autres la protection des bactéries contre des conditions environnementales difficiles telles qu'un changement brusque du milieu (pH, pression hydraulique, etc...) ou encore la présence d'antibiotiques ou de biocides (Wingender *et al.*, 1999) ; la digestion enzymatique de substances organiques polymériques en de plus petites molécules pouvant être assimilées par les bactéries est une autre fonction associée aux EPS des boues activées (Frølund *et al.*, 1995). Comme cela a été dit précédemment, les EPS permettent la cohésion des boues activées, ce qui influence de façon importante la décantation des boues activées dans le clarificateur. La composition des EPS peut être très variable suivant les boues activées étudiées (Flemming et Wingender, 2001) : polysaccharides (40-95 %), protéines (1-60 %), acides nucléiques (1-10 %), lipides (1-10 %), polymères d'acides aminés et autres substances excrétées par les bactéries. De plus, l'excrétion des EPS par les bactéries dépend aussi de l'espèce et de l'activité : les bactéries filamenteuses excrètent très peu d'EPS comparées aux bactéries en forme de coques ou de bacilles.

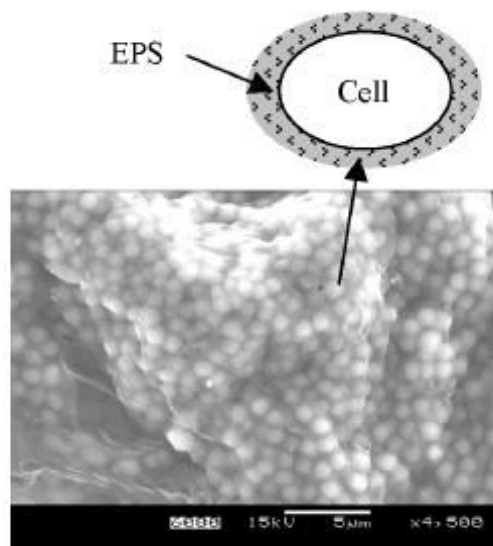


Figure 1-17. Photographie montrant un flocc formé de bactéries et d'EPS (Tian, 2008)

Dans le cas d'une toxicité dans le milieu due à la présence de métaux lourds, les EPS semblent pouvoir réduire cette toxicité en créant des liaisons avec les métaux lourds. De nombreuses publications ont pour objet d'étude la biorémediation des métaux lourds par les EPS (Guibaud *et al.*,

2009 ; Lei *et al.*, 2008 ; Muller *et al.*, 2007 ; Pal et Paul, 2008). Les métaux lourds étudiés pour la biosorption sur des EPS extraits des boues activées sont le plomb et le cadmium (Guibaud *et al.*, 2009) et le cadmium et le zinc (Lei *et al.*, 2008). Cependant il n'y a qu'une seule publication qui met en évidence la présence d'arsenic dans les EPS produites par *H. arsenicoxydans* se développant dans un milieu riche en arsenic (Muller *et al.*, 2007).

Paramètres caractérisant le fonctionnement d'une STEP

Plusieurs paramètres sont utilisés pour comparer les teneurs en polluants des eaux usées et des eaux épurées, exprimant ainsi la performance de l'épuration. Ces paramètres sont décrits dans le Tableau 1-8. Le bon fonctionnement d'une station d'épuration dépend d'une part de la qualité de la boue activée, c'est-à-dire de l'activité bactérienne, mais aussi de la qualité de séparation de la biomasse de l'eau traitée (Tableau 1-9). Les boues activées peuvent être caractérisées de façon très simpliste par les MES et les MVS. L'aération est un paramètre essentiel à contrôler en fonction du mode de fonctionnement de la STEP. D'autre part, l'indice de Mohlman reflète la qualité de décantation de la liqueur mixte.

Tableau 1-8. Paramètres caractérisant la pollution des eaux usées

| Paramètres | Unités |
|--|---|
| Les matières en suspension (MES) : matières minérales ou organiques non dissoutes | mg/L |
| Les matières organiques présentes sous forme particulaire et dissoute. On les mesure indirectement par : - la demande biochimique en oxygène (DBO) - la demande chimique en oxygène (DCO) - l'azote et le phosphore | mg O ₂ /L mg O ₂ /L mg N ou mg P/L |
| Les contaminants biologiques : bactéries, virus, parasites | nombre/mL ou npp ou nppuc (nombre le plus probable d'unités cytopathiques) |

Tableau 1-9. Paramètres caractérisant les boues activées

| Paramètres | Unités |
|--|----------------------|
| Les matières en suspension (MES) | g/L |
| Les matières volatiles en suspension (MVS) | g/L |
| Indice de Mohlman | mL/g |
| Aération | mg O ₂ /L |

Production de boues d'épuration

Une station d'épuration produit en plus d'une eau épurée rejetée dans le milieu naturel, un concentrat désigné sous le terme de "boues" ou "boues résiduelles" correspondant au mélange des boues produites à chaque étape d'épuration. Les boues physico-chimiques sont produites par les traitements physico-chimiques de coagulation/floculation. Les floculants minéraux ajoutés représentent une part importante de la quantité des boues produites. Les boues primaires résultent de la simple décantation des matières en suspension contenues dans les eaux usées brutes. Les boues secondaires sont formées des boues en excès produites lors de l'épuration biologique des eaux usées.

Il existe trois types de traitement des boues :

- la réduction de la teneur en eau des boues afin de diminuer le volume des boues ; les procédés utilisés sont l'épaississement, la déshydratation et le séchage.
- la stabilisation afin de réduire la fermentescibilité des boues pour atténuer ou supprimer les mauvaises odeurs ; cette stabilisation peut être de nature biologique (compostage), chimique (ajout de chaux), ou encore thermique (séchage).

- l'hygiénisation afin d'éliminer les micro-organismes pathogènes. Cependant ce traitement n'est mis en œuvre que dans des contextes particuliers.

b. Traitements spécifiques de l'arsenic

Les procédés physico-chimiques d'élimination de l'arsenic sont très nombreux. Ils peuvent avoir été conçus spécifiquement pour le traitement de l'arsenic, ou plus généralement pour le traitement des eaux. Il faut cependant distinguer le traitement des eaux destinées à la potabilisation et celui des eaux usées urbaines et industrielles. La composition de ces eaux étant différente, les procédés mis en jeu ne seront pas tout à fait les mêmes. Par la suite, seuls les procédés liés aux eaux usées seront décrits plus en détail.

Les procédés liés au traitement de l'arsenic des eaux usées sont l'adoucissement par la chaux, la coagulation/précipitation, l'adsorption sélective, la filtration membranaire, et les procédés biologiques.

Adoucissement par la chaux

L'adoucissement par la chaux est un procédé de précipitation (Bothe et Brown, 1999). L'arséniate précipite en présence de calcium pour former des arsénates de calcium peu solubles. Les précipités stables thermodynamiquement à pH élevé sont $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$, et $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ hydraté, classé en fonction d'un ratio Ca/As diminuant.

Coagulation/Précipitation

- Par les sels d'aluminium (Boisvert *et al.*, 1997 ; Duan et Gregory, 2003 ; Gregor, 2001) :

Les procédés basés sur la coagulation/floculation par les sels d'aluminium et de polymère anionique, suivis d'une étape de séparation liquide-solide (clarification et/ou filtration), sont efficaces pour l'élimination de l'arséniate soluble par adsorption ou co-précipitation avec les floes formés lors de la floculation. De même, les particules formées de composés d'arsenic sont efficacement piégées lors de la formation des floes et éliminées lors de la clarification. En revanche, ce procédé n'est pas efficace pour l'élimination de l'arsénite ce qui nécessite une pré-oxydation de l'arsénite en arséniate avant l'étape de coagulation/floculation et un maintien des conditions favorables à la stabilité de l'arséniate jusqu'à l'étape de séparation liquide-solide.

L'hydrolyse des sels d'aluminium permet la formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui précipite. La zone pH de prédominance de ce précipité est comprise entre 5,8 et 7,2. Cependant, c'est l'intermédiaire de réaction, polychargé positif $\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z$, qui est la véritable forme coagulante. Il y a, de plus, une perte d'alcalinité par consommation de HCO_3^- . Cette acidification peut perturber l'hydrolyse des sels d'aluminium et il est alors nécessaire d'ajouter de la soude, de la chaux ou du calcaire pour rester dans la zone de pH optimale.

Les sels d'aluminium sont les sulfates d'aluminium (appelé aussi alum ou alun, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), et les chlorures d'aluminium (AlCl_3). De ces composés dérivent les sels de poly-aluminium : les silicates-sulfates de poly-aluminium (PASS) et les chlorures de poly-aluminium (PAC) obtenus par neutralisation partielle des sels d'aluminium. Ces sels de poly-aluminium présentent de nombreux avantages en fonction de la nature de l'eau traitée : performance accrue du procédé global de coagulation-floculation-sédimentation, en particulier dans des conditions défavorables à la coagulation (faibles pH, alcalinité, température, présence de contaminants organiques, diminution de l'aluminium résiduel, réduction du besoin en polymère floculant).

- Par les sels de fer (Duan et Gregory, 2003) :

Le procédé est similaire à celui du traitement par les sels d'aluminium, et est reconnu plus efficace que ce dernier pour l'élimination de l'arséniate. Il y a hydrolyse des sels de fer(III) en $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La zone pH de prédominance se situe entre 5,5 et 8,3 et la perte d'alcalinité est moins importante que pour les sels d'aluminium.

De même que pour les sels d'aluminium, les sels de fer sont le sulfate de fer ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) et le chlorure ferrique (FeCl_3), et les polymères associés.

- Electrocoagulation (Hansen *et al.*, 2007 ; Gomes *et al.*, 2007 ; Ratna Kumar *et al.*, 2004) :

L'électrocoagulation consiste à la génération in situ de coagulants par la dissolution d'électrodes de fer ou d'aluminium. Il y a génération de cations métalliques au niveau de l'anode, et, en général, production de H_2 au niveau de la cathode.

Adsorption sélective

Une synthèse des adsorbants utilisés pour l'élimination de l'arsenic de l'eau ou des eaux usées est proposée par Mohan et Pittman (2007). Les composés d'arsenic forment des liaisons à la surface des adsorbants par des forces physiques et chimiques. La surface active de l'adsorbant, son énergie de surface et le pH de la solution ont une grande influence sur l'efficacité d'élimination de l'arsenic. Parmi les nombreux adsorbants étudiés pour l'élimination de l'arsenic de l'eau, nous pouvons citer les composés du fer tels que les oxyhydroxydes de fer FeOOH et oxydes de fer Fe_2O_3 (Vaclavikova *et al.*, 2008 ; Mercer et Tobiasson, 2008 ; Zeng *et al.*, 2008 ; Hsu *et al.*, 2008), l'alumine activée Al_2O_3 (Tripathy et Raichur, 2008), le charbon actif (Di Natale *et al.*, 2008), l'oxyde de manganèse MnO_2 (Ouvrard *et al.*, 2005), ou encore une combinaison d'adsorbants tels que l'alumine activée imprégnée par de l'alum (Tripathy et Raichur, 2008) ou du charbon actif modifié avec des oxydes de fer (Zhang *et al.*, 2007).

Filtration membranaire

Les procédés de filtration membranaire offrent l'avantage de produire une eau de grande pureté (EPA 2002, Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water). Cependant, pour les procédés membranaires physiques, les anions contaminants ne sont pas éliminés mais concentrés, et le traitement de ces eaux concentrées devient alors nécessaire.

Les procédés membranaires peuvent être classés suivant la force motrice permettant la séparation : la différence de pression (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, et microfiltration), la différence de potentiel chimique (dialyse et dialyse de Donnan), et la différence de potentiel électrique (électrodialyse). La différence majeure entre les deux premiers types de procédés est que le solvant (l'eau) passe à travers la membrane avec plus ou moins de rétention sélective des solutés dans les procédés par différence de pression, alors que les solutés passent à travers la membrane avec plus ou moins de transfert sélectif dans les procédés par différence de potentiel chimique.

Les procédés biologiques

- Élimination simultanée de métaux lourds par oxydation ou réduction biologique :

Cette technique utilise l'affinité de l'arsenic avec les oxydes et les sulfures de divers métaux pour une élimination par adsorption ou co-précipitation sans ajout de produits chimiques. Les oxydes sont produits par les bactéries ferro-oxydantes (Katsoyannis et Zouboulis, 2004) en présence de fer. Il y a alors oxydation d'As(III) en As(V) puis adsorption sur les oxydes de fer. Les sulfures sont produits par

les bactéries sulfato-réductrices (Jong et Pany, 2003) en présence de sulfate, fer, cuivre, nickel, zinc. De même, il y a adsorption ou co-précipitation de l'arséniate avec les sulfures métalliques.

- Biosorption de l'arsenic :

La biosorption de l'arsenic est une technique qui connaît un gain d'intérêt dû aux fortes capacités d'adsorption, du coût faible, et de la régénération des matériaux utilisés comme sorbants (Gravilescu, 2004). Les sorbants sont très variés : algues (Hansen *et al.*, 2006), levures méthylées (Seki *et al.*, 2005), boues activées méthylées (Kang *et al.*, 2007), champignons traités au FeCl_3 (Murugesan *et al.*, 2006), écailles de poisson (Rahaman *et al.*, 2008), graines de plantes (Kumari *et al.*, 2005), etc. En général, les sorbants sont conditionnés sous forme de poudre sèche, soit directement, soit après un traitement spécial tel que la méthylation, pour augmenter les capacités d'adsorption.

c. Tolérance/résistance à l'arsenic par les bactéries

Généralités sur la résistance microbienne

La toxicité et les effets physiologiques des ions métalliques nécessitent l'entrée des métaux lourds dans la cellule d'un micro-organisme (Nies, 1999). Or il existe toujours de grandes similarités entre les éléments, par exemple entre les cations divalents, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , ou encore Cu^{2+} . De même l'arséniate et le phosphate sont très semblables. Pour différencier deux composés structurellement semblables, il est alors nécessaire que les systèmes d'absorption soient très spécifiques en créant des liaisons étroites avec ces composés. Cependant, ce genre de liaison nécessite une certaine énergie et du temps. Pour contourner ce problème, les cellules possèdent deux types de systèmes d'absorption : l'un est non spécifique, rapide, et constitutivement exprimé ; l'autre a une grande affinité avec un substrat donné, et est plus lent et inductible. Lorsqu'un micro-organisme est dans un environnement pollué par des métaux lourds, le système d'absorption non spécifique, constitutivement exprimé, va permettre aux ions d'être transportés dans le cytoplasme quelle que soit sa concentration. C'est la première raison de la toxicité des cations métalliques.

Il n'existe que trois mécanismes possibles dans la résistance microbienne. Le premier mécanisme est l'expulsion en dehors de la cellule. Le second est plus spécifique aux ions ayant une grande affinité avec le soufre, qui peuvent être séquestrés dans des composés complexes par des molécules contenant des thiols. Le troisième mécanisme est la réduction ou l'oxydation de certains ions à un état d'oxydation moins toxique, et la formation de composés organométalliques moins toxiques. Finalement, la résistance et l'homéostasie implique pour beaucoup de métaux une combinaison des différents mécanismes.

Mécanismes de tolérance/résistance à l'arsenic par les bactéries

Les bactéries ont non seulement développés des mécanismes de résistance à l'arsenic mais certaines d'entre elles sont aussi capables de l'utiliser (voir la Figure 1-18 pour avoir une vue générale des différents procédés microbiens impliqués dans la biochimie de l'arsenic). En effet, ils peuvent utiliser l'arsenic pour la respiration (Macy *et al.*, 1996 ; Newman *et al.*, 1997 ; Stolz et Oremland 1999 ; Macy *et al.*, 2000 ; Silver et Phung 2005) et/ou comme donneur d'électrons (Santini *et al.*, 2000 ; Gihring et Banfield, 2001 ; Silver et Phung, 2005). En plus du changement de l'état d'oxydoréduction de l'arsenic, des bactéries peuvent aussi méthyler des espèces inorganiques (Qin *et al.*, 2006) ou déméthyliser leurs homologues organiques (Silver et Misra, 1984 ; Cullen et Reimer, 1989 ; Silver et Phung, 2005). Une telle activité bactérienne dans l'eau et les sédiments influence fortement la spéciation et la biodisponibilité de l'arsenic (Oremland et Stolz, 2005), participant activement à son cycle dans l'environnement.

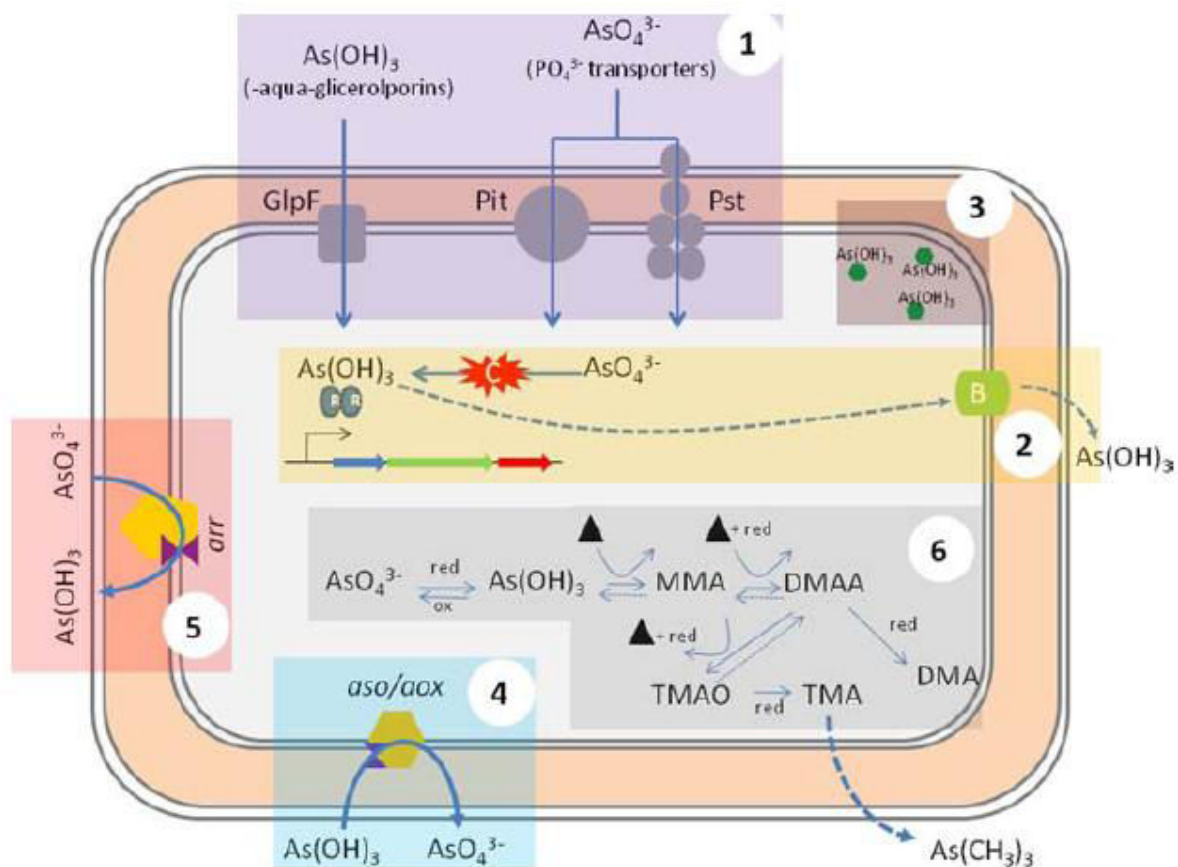


Figure 1-18. Diagramme des différents procédés microbiens impliqués dans la biochimie de l'arsenic dans l'environnement. (1) L'arsenic entre dans les cellules par différents transporteurs. (2) L'arséniate est réduit en arsénite par ArsC, qui est extrait de la cellule par la pompe spécifique ArsB. (3) L'arsénite peut aussi être détoxifié par complexation avec des peptides riches en Cys. (4) L'arsénite peut servir comme donneur d'électron par l'oxydation en arséniate. (5) L'arséniate peut être utilisé comme accepteur d'électron final de la chaîne respiratoire. (6) L'arsenic inorganique peut être transformé en espèces organiques dans une cascade de méthylation (Páez-Espino *et al.*, 2009)

Résistance cytoplasmique (Silver et Phung, 2005)

Dans le cytoplasme, la résistance aux différentes espèces de l'arsenic (arséniate et arsénite) est très largement répandue dans les bactéries Gram positif et négatif. En général, cette résistance se trouve sous la forme d'un opéron *ars* avec un minimum de trois gènes : *arsR* (déterminant le régulateur ArsR), *arsB* (déterminant la pompe d'efflux ArsB), et *arsC* (déterminant de l'enzyme arséniate réductase ArsC) (Xu *et al.*, 1998). L'opéron est alors sous la forme *arsRBC*. Cependant, il peut y avoir deux autres gènes associés, *arsA* et *arsD*, dans l'opéron *ars* des bactéries Gram-. L'ordre des gènes dans l'opéron *ars* est alors *arsRDABC*. Dans ce cas, la pompe d'efflux se compose de la protéine ATPase intracellulaire ArsA liée à la protéine ArsB de la membrane. La protéine ArsD a été identifiée comme un chaperon de l'arsenic pour la pompe d'efflux ArsAB, transférant l'arsénite à la sous-unité ArsA de la pompe (Lin *et al.*, 2007). En outre, des souches bactériennes possèdent un opéron *ars* avec un arrangement différent des gènes (Páez-Espino *et al.*, 2009). Un autre gène *arsH* est présent dans pratiquement toutes les bactéries Gram- pour lesquels l'opéron *ars* est présent, contrairement aux bactéries Gram+ pour lesquelles il n'y a pas d'évidence de la présence de ce gène. L'arrangement des gènes dans l'opéron peut être différent en fonction des souches bactériennes. Cependant, il n'a pas encore été établi de rôle définitif pour le gène *arsH* en connexion directe avec la résistance à l'arsenic.

L'opéron *ars* commence toujours par le gène *arsR*. Le régulateur ArsR est activé par la présence de l'arséniate, l'arsénite, l'antimonite, et le bismuth. La présence du gène *arsD* semble être toujours associée à celle du gène *arsA*. Lorsque la pompe d'efflux se compose seulement de la protéine ArsB, l'énergie nécessaire au rejet de l'arsénite est le potentiel de la membrane. Cependant, lorsqu'elle est

liée à l'ArsA, cette énergie provient alors de l'hydrolyse de l'ATP par le complexe ArsA /ArsB. La résistance à l'arséniate se fait par le gène *arsC*, qui est présent dans tous les opérons *ars*. L'arséniate réductase ArsC est une enzyme cytoplasmique qui réduit l'arséniate en arsénite, substrat de la pompe d'efflux. Le complexe ArsA/ArsB étant thermodynamiquement plus efficace que la protéine ArsB seule, l'opéron *ars* composé de cinq gènes donne alors une meilleure résistance à l'arsenic que l'opéron *ars* composé de trois gènes.

Résistance périplasmique

D'autres processus de résistance impliquent deux enzymes : l'arsénite oxydase respiratoire et l'arséniate réductase respiratoire. Elles sont toutes deux considérées comme des enzymes périplasmiques, car on les trouve à l'extérieur de la membrane interne, bien qu'associées à elle. L'arsénite oxydase est considérée comme un mécanisme de détoxification : oxydation de l'arsénite très toxique en arséniate, relativement moins toxique. L'arsénite oxydase utilise l'arsénite comme le donneur d'électron initial de la chaîne respiratoire. En revanche, l'arséniate réductase utilise l'arséniate comme accepteur d'électron terminal de la chaîne respiratoire, ce qui permet une croissance hétérotrophe anaérobie. Les gènes de l'arsénite oxydase sont appelés *aoxAB* (*asoBA* ou *aroBA*), ceux pour l'arséniate réductase *arrAB*. Silver et Phung (2005) ont décrits les mécanismes des réactions d'oxydoréduction.

Il est cependant surprenant que le système de résistance implique une réduction de l'arséniate en arsénite étant donné que l'arsénite est beaucoup plus toxique que l'arséniate. L'hypothèse faite est que lorsque l'atmosphère n'était pas oxydante, l'arsenic était principalement sous forme d'arsénite. Les bactéries ont donc d'abord développés un système de résistance à l'arsénite par une pompe d'expulsion spécifique. Ensuite lorsque l'atmosphère est devenue oxydante et que l'arsénite a été oxydé en arséniate, les bactéries ont adapté leur système de résistance déjà existant avec les enzymes arséniate réductases (Rosen, 2002).

Les transporteurs de l'arsenic

Il y a trois types de transporteurs (Rosen, 2002) :

- L'aquaglycéroporine GlpF :

C'est un transporteur de métalloïde trivalent, découvert dans la résistance à l'antimoine Sb(III). L'arsénite sous sa forme neutre $\text{As}(\text{OH})_3$ peut aussi entrer dans la cellule grâce à ce transporteur (Meng *et al.*, 2004). Initialement, les aquaglycéroporines sont des canaux multifonctionnels transportant des solutés organiques neutres, tels que le glycérol et l'urée.

- Transporteurs du phosphate (Rosen, 2002 ; Gebhard *et al.*, 2006) :

Il en existe deux types : Pit (inorganic phosphate transport) et Pst (phosphate specific transport). Les deux systèmes catalysent l'absorption de l'arséniate (étant donné la similarité entre le phosphate et l'arséniate), mais le système Pit semble être le système prédominant pour l'absorption de l'arséniate. En effet, Pit est un transporteur à faible affinité, constitutivement exprimé, et qui se sert de la force proton-motrice (gradient trans-membranaire de pH). En revanche, Pst est un transporteur inductible à haute affinité pour le phosphate inorganique. C'est un transporteur de type ATP-binding cassette (ABC) ATPase, noté PstSCAB, composé d'une protéine PstS liant le substrat, deux protéines trans-membranaires PstC et PstA, et une protéine ATPase PstB.

- La pompe d'efflux consistant en deux composés ArsA/B ATPase :

Cette pompe sert à l'expulsion de l'arsénite de la cellule. Comme décrit ci-dessus, cette pompe peut n'être formée que par la protéine ArsB, qui se sert du potentiel de membrane comme source d'énergie.

L'ArsA est une protéine ATPase intracellulaire qui se lie comme un dimère à la protéine ArsB. Lorsque la protéine ArsA est co-exprimée avec ArsB, la source d'énergie est alors l'ATP, ce qui est beaucoup plus efficace.

Méthylation de l'arsenic par les bactéries

La méthylation de l'arsenic est un phénomène très répandu dans la nature. Cependant, la méthylation de l'arsenic par les bactéries n'est toujours pas très bien connue contrairement à ce qui se passe chez les champignons et d'autres eucaryotes. Le schéma réactionnel de méthylation de l'arsenic proposé implique plusieurs étapes successives de réduction de la forme pentavalente de l'arsenic suivie par l'addition d'un groupe méthylé par oxydation (Dombrowski *et al.*, 2005). Ce schéma réactionnel permet une série croissante d'espèces méthylées de l'arsenic : méthylarsénite (MMA), diméthylarsénite (DMA-V), diméthylarsénite (DMA-III), et oxyde de triméthylarsine (TMAO). Les réactions de méthylation requièrent le S-adenosylmethionine (SAM) en tant que source des groupes méthyles, et un gène distinct (*arsM*) déterminant toutes les étapes de méthylation SAM-dépendante a été identifié dans plus de 120 espèces procaryotes incluant différentes archées (Qin *et al.*, 2006).

d. Arsenic et boues activées

Depuis plusieurs années maintenant, les recherches sur l'arsenic se sont principalement concentrées sur la pollution des eaux souterraines et de surface, des sols, ainsi que sur les différentes techniques d'analyse de l'arsenic (arsenic total et spéciation), les techniques d'élimination physico-chimiques dans le domaine de l'environnement, ou encore sur la résistance des bactéries et leur métabolisme dans le domaine de la microbiologie. En revanche, relativement peu de recherches ont été effectuées sur le comportement et l'élimination de l'arsenic pendant le traitement d'eaux usées (urbaines ou industrielles) par boues activées dans les stations d'épuration.

Devenir de l'arsenic dans une STEP

Goldstone *et al.* (1990) ont étudié le comportement de différents métaux lourds (Hg, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn) et métalloïde (As) dans une station d'épuration. Une étude précédente, réalisée par Firk (1989), rapportait une efficacité d'épuration de l'arsenic total par la décantation primaire de 35 %. Cependant, dans l'étude de Goldstone *et al.* (1990), cette efficacité atteint 75 %, et est la meilleure comparée aux autres métaux. L'arsenic total et l'arsenic soluble sont éliminés avec la même efficacité. Il y aurait donc co-précipitation ou adsorption de l'arsenic soluble sur les solides présents dans le décanteur primaire, dont les sulfures métalliques (l'arsenic ayant une grande affinité avec le soufre) qui sont vraisemblablement présents dans les liqueurs des boues activées retournées en tête de station. Pendant le traitement biologique, 34 % de l'arsenic total, dont une grande partie sous forme solide, est éliminé. Les concentrations en arsenic total dans l'effluent final et dans l'effluent décanté après le traitement primaire sont corrélées significativement. En revanche, la concentration en arsenic n'est pas corrélée aux paramètres de contrôle de la STEP (matières totales, matières totales volatiles, MES, MVS, DCO, demande chimique en oxygène soluble, et azote ammoniacal).

Aulenbach *et al.* (1987) ont aussi étudié l'élimination de divers métaux lourds et notamment l'arsenic dans trois STEP (numérotées 1, 2 et 3). Les STEP 1 et 2 sont composées d'un décanteur primaire et d'un traitement secondaire biologique. La STEP 3 n'a pas de décanteur primaire, mais le traitement biologique est suivi d'une filtration. Le Tableau 1-10 présente les concentrations en arsenic total et soluble mesurées à chaque étape de traitement dans les trois STEP. Pour les STEP 1 et 2, les décantations primaires permettent d'éliminer plus efficacement l'arsenic soluble et total que le traitement biologique au cours duquel l'arsenic n'est quasiment pas éliminé. La filtration de l'effluent à la STEP 3 après le traitement biologique n'élimine pas l'arsenic. Au contraire la concentration en arsenic augmente légèrement.

Tableau 1-10. Concentrations en arsenic, soluble et total, dans l'effluent de trois STEP aux différentes étapes de traitement (Aulenbach *et al.*, 1987)

| N° STEP | 1 | | 2 | | 3 | |
|---------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| [As] (µg/L) | soluble | total | soluble | total | soluble | total |
| Influent | 6,51 | 7,58 | 9,06 | 15,28 | | |
| Effluent primaire | 5,66 | 7,14 | 5,51 | 8,70 | 5,84 | 6,15 |
| Effluent secondaire | 5,63 | 7,51 | 5,24 | 7,91 | 5,29 | 5,62 |
| Effluent tertiaire | | | | | 6,77 | 6,21 |

Nriagu *et al.* (2004) ont étudié le comportement des oxy-anions de As, Se, et Mo dans une station d'épuration d'eaux usées. Le bilan de matière de l'arsenic montre que peu ou pas d'arsenic a été éliminé durant les procédés de traitement. Le système de traitement des boues de cette station est un digesteur anaérobie suivi d'une centrifugation. Il apparaît que plus de 60 % de l'arsenic total entrant dans le digesteur est recyclé vers le traitement primaire. L'arsenic tend à passer de la forme solide à la forme soluble dans le décanteur primaire puis dans le traitement biologique. En outre, l'arsenic est partiellement oxydé, passant d'As(III) à As(V) lors du traitement biologique.

Biotransformation de l'arsenic par les boues activées

Le faible pouvoir d'élimination de l'arsenic par les boues activées a aussi été constaté par Andrianisa *et al.* (2006). En effet, ils ont étudiés la biotransformation et l'élimination de l'arsenic dans un procédé batch par boues activées. Dans les conditions expérimentales de leur étude, l'efficacité d'épuration de l'arsenic total n'a pas dépassé 25 %. En revanche, les boues activées sont de bons catalyseurs pour les réactions d'oxydoréduction et les réactions de méthylation et déméthylation. En effet, dans des conditions aérobies, l'As(III) a été oxydé en As(V) en 9 h, une partie de MMA(V) a été méthylé en DMA(V), et une autre partie a été déméthylé en As(III) immédiatement oxydé en As(V). Dans des conditions anoxiques, l'As(V) a été réduit en As(III) pendant la même période de temps.

Toxicité de l'arsenic sur les boues activées

Stasinakis *et al.* (2003) ont étudié l'effet de l'arsenic sur la respiration des systèmes par boues activées. Comme il a été souvent mentionné dans la littérature, l'arsénite est plus toxique que l'arséniate (son coefficient d'inhibition est dix fois plus grand). En comparant leurs données avec celles de tests toxicologiques sur des cultures pures, il semblerait que la toxicité sur les boues activées soit plus faible, ce qui serait dû à une plus grande diversité de micro-organismes dans les boues activées, mais aussi parce que les micro-organismes peuvent créer des floes pouvant préserver les cellules.

Par ailleurs, la toxicité de l'arsenic baisse lorsque l'âge des boues augmente. En effet, l'augmentation de la concentration des polymères extracellulaires avec l'âge des boues donnerait plus de groupes fonctionnels pouvant servir de sites de liaison pour les inhibiteurs.

Enfin, l'inhibition varie en fonction du temps d'exposition. Pour l'arsénite, l'inhibition augmente pendant environ 18 h puis se stabilise. Cette stabilisation peut être expliquée par divers phénomènes : l'acclimatation des micro-organismes, l'adsorption des composés toxiques sur les floes des boues, ou encore par les réactions biologiques pendant l'exposition transformant un composé toxique en un composé moins toxique, ou éliminé du compartiment (précipité ou volatil). En revanche, pour l'arséniate, l'inhibition diminue et devient même plus faible que l'inhibition de l'expérience de contrôle au bout d'une heure. L'arséniate n'étant pas stable thermodynamiquement, il est alors rapidement méthylé par les boues d'où un effet de stimulation.

IV. Analyse de l'arsenic

Les recherches sur le dosage de l'arsenic dans des échantillons environnementaux peuvent aussi bien porter sur la préparation des échantillons, que sur l'analyse elle-même. Il n'y a pas de consensus sur le protocole de préparation et d'analyse, à part peut-être l'utilisation de matériaux de référence comme gage de qualité et de robustesse de l'analyse. Cependant, là encore, l'utilisation de matériaux de référence avec une concentration certifiée n'est valable que si ceux-ci se rapprochent en nature et en composition de l'échantillon considéré.

a. Préparation des échantillons pour analyse minérale

La préparation des échantillons avant l'analyse à proprement parlé est composée de diverses étapes en fonction de l'échantillon considéré et de la nature du ou des éléments à analyser (Hoenig et Thomas, 2002). En effet, le premier facteur influençant le protocole d'analyse est la nature physique de l'échantillon : solide, liquide ou gazeux. Ensuite, les différentes étapes telles que le broyage, séchage, minéralisation, extraction, dilution, filtration seront envisagées selon les cas. Un exemple du protocole d'analyse est proposé dans le Tableau 1-11.

Tableau 1-11. Protocole d'analyse en fonction de la nature de l'échantillon et de l'analyse effectuée

| Echantillonnage | | | | |
|-----------------|-------------------------|---------------------------------|-----------------|-------------------------|
| Solide ou boues | | Liquide | | |
| Arsenic total | Spéciation de l'arsenic | Arsenic total | | Spéciation de l'arsenic |
| Séchage | Extraction | Arsenic soluble et particulaire | Arsenic soluble | Arsenic soluble |
| Broyage | | Filtration | | Filtration |
| Tamissage | | Acidification | Acidification | Séparation |
| Minéralisation | | Minéralisation | Minéralisation | |
| Dilution | | Dilution | Dilution | Analyse |
| Analyse | Analyse | Analyse | Analyse | |

Sources d'erreurs

L'échantillonnage est l'une des étapes les plus importantes dans une analyse puisqu'il doit assurer la représentativité de l'échantillon étudié. De part son importance, il peut aussi induire une erreur sur le résultat final, que ce soit une erreur systématique ou bien aléatoire.

Le prélèvement et la conservation de l'échantillon est aussi un point essentiel dans le protocole d'analyse et qui peut être une source d'erreurs. Tout le matériel et les contenants doivent être soigneusement lavés et rincés avant le prélèvement. La conservation de l'échantillon se fait par ajout d'acide pour obtenir un pH inférieur à 1,5. Ceci permet d'éviter une adsorption des éléments traces sur la surface des contenants. Si l'analyse est faite sur la phase soluble, alors il est nécessaire de filtrer sur un filtre membrane de porosité 0,45 µm avant l'acidification de l'échantillon. En effet, l'acidification peut éventuellement entraîner une désorption voir une solubilisation partielle des matières en suspension et ainsi augmenter la concentration de l'élément étudié. Par ailleurs, il n'y a pas de consensus sur le protocole de conservation d'un échantillon dans le cas d'une analyse de la spéciation, que ce soit un échantillon liquide ou solide (Leermakers *et al.*, 2006).

Comme cela a été dit précédemment, la préparation des échantillons peut être composée d'une succession d'étapes telles le broyage, séchage, minéralisation, dilution, etc. Ces étapes peuvent être une source d'erreurs, et c'est pourquoi il est nécessaire de limiter autant que possible le nombre de ces étapes. Par ailleurs, lorsqu'il y a ajout de réactifs lors d'une étape de préparation, il est alors nécessaire

de quantifier la contamination éventuelle par la réalisation d'un blanc de procédure, ou bien d'utiliser des réactifs à haut degré de pureté. Le taux de recouvrement d'un élément peut être calculé sur la totalité de la procédure d'analyse à l'aide de matériaux de référence dont la composition et la concentration de l'élément étudié sont proches de celui de l'échantillon.

Minéralisation

La minéralisation permet la décomposition de la matière organique de l'échantillon. Cette étape de préparation peut être envisagée si l'analyse porte sur la totalité des espèces de l'élément étudié.

Voie sèche

La minéralisation par voie sèche consiste en une calcination de la matière organique à une température comprise entre 450 et 500 °C. Avant la calcination, les échantillons doivent être séchés à 105 °C et pesés dans le récipient de calcination. Après la calcination, les échantillons réduits en cendres sont remis en solution par un acide approprié (nitrique ou chlorhydrique). Bien que la minéralisation par voie sèche ait de nombreux avantages (concentration des éléments à doser, simplification maximale de la matrice, décomposition quantitative de la matière organique), les températures élevées atteintes pendant la calcination peuvent entraîner des pertes par volatilisation, ce qui est le cas pour l'arsenic, de même que pour le mercure et le sélénium. La minéralisation par voie humide est donc préférée pour ces trois éléments (Hoenig, 2002).

Voie humide

La minéralisation par voie humide peut comporter des dispositifs et des mélanges réactionnels très variés, et fait encore l'objet de recherches (Rodushkin *et al.*, 1999 ; Cai *et al.*, 2000 ; Suchavara et Suchara, 2006). En termes de dispositifs, il peut être fait en système ouvert à pression atmosphérique, ou en système fermé aidé par des micro-ondes (four à micro-ondes). Le deuxième dispositif est plus souvent utilisé de nos jours car il demande un temps de minéralisation plus court : de plusieurs heures en système ouvert à moins d'une heure en système fermé (Rodushkin *et al.*, 1999). Cependant, le taux de recouvrement dépend essentiellement de l'acide ou du mélange d'acides utilisé (Suchavara et Suchara, 2006). La minéralisation est considérée comme totale lorsqu'elle est effectuée à l'aide d'acides forts dont l'acide fluorhydrique qui est le seul acide capable de dissoudre des composés à base de silice. Ensuite, les attaques fortes sont réalisées à l'aide d'acides forts, excepté l'acide fluorhydrique. Il s'agit en général d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique. Des mélanges avec du peroxyde d'hydrogène sont aussi utilisés, de même qu'avec de l'acide borique, ou encore de l'acide fluoroborique. L'acide sulfurique est aussi un réactif minéralisant très bien la matière organique. Cependant sa forte viscosité entraîne des interférences de transport lorsque le système d'introduction des échantillons est la nébulisation.

Dans le cas de l'analyse d'arsenic par spectrométrie de masse couplée à un plasma d'argon, l'utilisation d'acide chlorhydrique est vivement déconseillée car l'élément Cl en s'associant à l'argon du plasma forme un polyatome $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ de masse atomique 75 ne pouvant être séparé de l'arsenic de même masse atomique ce qui crée donc une interférence dite polyatomique. Le problème des interférences sera plus amplement détaillé dans le chapitre II « Matériel et méthodes ».

Extraction

L'extraction est une technique utilisée lorsque l'analyse porte sur la spéciation de l'arsenic dans des échantillons environnementaux solides tels que le sol ou les sédiments, mais aussi dans les plantes. Il existe différentes techniques d'extraction selon les informations requises.

Des séries d'extraction séquentielle peuvent être appliquées sur l'échantillon donnant des informations de compréhension du cycle de l'arsenic dans l'échantillon considéré, autrement dit sur la fraction

hydrosoluble, fraction phosphate-échangeable, fraction organiquement liée, etc., et fraction résiduelle (Filgueiras *et al.*, 2002 ; Gonzalez *et al.*, 2003). Par ailleurs, des procédures d'extraction reliées à des techniques chromatographiques sont aussi utilisées (Pizarro *et al.*, 2003 ; Garcia-Manyes *et al.*, 2002; Montperrus *et al.*; Mir *et al.*, 2007). Dietz *et al.* (2007) ont comparé les stratégies d'extraction et de spéciation de l'arsenic. Ils listent notamment les différentes techniques utilisées entre 2001 et 2006 :

- Extraction par solvant
- Hydrolyse enzymatique
- Extraction sur phase solide
- Microextraction sur phase solide
- Extraction par solvant pressurisé
- Extraction assistée par micro-ondes
- Extraction par fluide supercritique

b. Mesure de l'arsenic total

L'arsenic total est considéré comme étant la totalité des espèces d'arsenic présentes dans l'échantillon considéré. La problématique principale est de connaître la gamme de concentration à mesurer. Dans les eaux potables, la concentration maximale recommandée étant de 10 µg/L, l'instrument de mesure doit être suffisamment précis pour mesurer des concentrations inférieures à cette recommandation. Dans le cas des eaux usées ou de solides, les concentrations rencontrées peuvent être du même ordre de grandeur, et même plus faibles. Après la préparation adéquate de l'échantillon, les différentes méthodes d'analyse de l'arsenic total peuvent être (Burguera et Burguera, 1997 ; Hung *et al.*, 2004) :

- la colorimétrie
- la fluorescence aux rayons X
- l'activation neutronique instrumentale (INAA)
- la polarographie
- la spectrométrie d'absorption atomique : flamme (F-AAS), four graphite (GF-AAS), atomisation électrothermique (ET-AAS), génération d'hydrures (HG-AAS)
- la spectrométrie de fluorescence atomique couplée à une génération d'hydrures (HG-AFS)
- la spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma d'argon (ICP-AES)
- la spectrométrie de masse couplée à un plasma d'argon (ICP-MS).

Néanmoins, certaines de ces méthodes ne sont pas appropriées à l'analyse en laboratoire pour différentes raisons : limites de détection trop élevées, difficulté de mise en œuvre, durée d'analyse trop longue. L'INAA est une méthode souvent utilisée comme technique de référence pour l'analyse des solides. Cependant elle nécessite l'accès à un réacteur nucléaire et la fluorescence aux rayons X, ce qui ne permet pas de l'utiliser couramment en laboratoire pour doser l'arsenic total (Hung *et al.*, 2004). La colorimétrie et la F-AAS, en raison de leurs limites de détection trop élevées (correspondant à plusieurs dizaines de µg/L), et la polarographie, qui nécessite une maîtrise technique relativement importante, ne sont généralement plus utilisées pour la mesure de l'arsenic total. En revanche, les techniques ICP (ICP-AES et ICP-MS), GF-AAS et HG-AAS sont couramment utilisées (Cai *et al.*, 2000 ; Mir *et al.*, 2007 ; Pizarro *et al.*, 2003 ; Rodushkin *et al.*, 1999 ; Suchavara et Suchara, 2006).

c. Spéciation de l'arsenic

L'analyse de la spéciation de l'arsenic est généralement réalisée sur les formes inorganiques d'état d'oxydation (+III) et (+V). Comme cela a été dit, la conservation des différentes formes de l'arsenic présentes au moment de l'échantillonnage est primordiale dans le cas d'une analyse de la spéciation. En effet, des réactions telles qu'un changement d'état d'oxydation, un changement induit par l'activité microbienne, ou encore des pertes par volatilisation ou adsorption, induirait un biais incontestable sur le résultat de l'analyse. Cependant, il n'existe pas de procédure standard pour la préservation des échantillons environnementaux. Une revue de l'influence de facteurs critiques pour la stabilité des

espèces d'arsenic (pH, température, lumière, et matériaux des flacons) ainsi que les protocoles pour la préservation de l'intégrité des espèces a été faite par Gómez Ariza *et al.* (2000). L'acidification, une température basse, et un stockage dans le noir sont quelques uns des traitements possibles de la préservation des échantillons environnementaux.

Les différentes techniques d'analyse de la spéciation de l'arsenic requièrent en général la séparation des différentes formes de l'arsenic couplée à la détection directe de l'arsenic. Plusieurs articles (Cullen et Reimer, 1989 ; Francesconi et Kuehnelt, 2004 ; Gong *et al.*, 2002 ; Hung *et al.*, 2004 ; Leermakers *et al.*, 2006) présentent les différentes techniques de séparation et de détection pour la spéciation de l'arsenic. Le Tableau 1-12 présente les différentes techniques analytiques avec leur limite de détection utilisées entre 1994 et 2004 pour l'analyse de l'arsenic inorganique.

Tableau 1-12. Différentes techniques de spéciation de l'arsenic dans des échantillons d'eau (Hung *et al.*, 2004)

| | Espèce | Pré-concentration / Séparation | Dérivation | Détection | Limite de détection (µg/L) |
|---------------------------|--------------|-----------------------------------|------------|-----------|-------------------------------|
| Spectrométrie atomique | As(III et V) | | HG | AAS | 0,6 + 0,5 |
| | As(III et V) | FI-SE | HG | AAS | 0,05 + 2 |
| | As(III) | FI | HG | AAS | 0,037 |
| | As(III) | FI-KR : PDC | HG | AFS | 0,023 |
| | As(III) | | HG | AFS | 0,67 |
| | As(III) | IC | HG | AFS | 4 |
| | As(III et V) | SPE | | GFAAS | 0,11 + 0,15 |
| | As(III) | PDC | | GFAAS | 0,02 |
| | As(III) | AE-résine : PDC | | GFAAS | 6,6 |
| | As(III) | SPE | | GFAAS | 0,04 |
| Techniques ICP | As(III) | | HG | ICP-AES | 0,7 |
| | As(III et V) | FI-KR | | ICP-MS | 0,021 + 0,029 |
| | As(V) | SPE | | ICP-MS | 0,008 |
| | As(III) | | HG | ICP-MS | 0,003 |
| | As(III) | HG-GF | | ICP-MS | 0,02 |
| | As(III) | HPLC | | ICP-MS | 0,02 |
| Techniques nucléaires | As(III et V) | PDC | | NAA | 0,01 |
| | As(III) | DE | | NAA | 0,02 |
| Electrochimie | As(III) | Polarographie | | CSV | 0,52 |
| | As(III) | Ampérométrie | | CA | 0,15 |
| | As(III et V) | Polarographie | | CCSA | 3 + 0,5 |
| | As(III) | Polarographie | | ASV | 0,19 |
| | As(III) | Polarographie | | SWCSV | 0,0045 |
| | As(III) | Polarographie | | ASV | 0,32 |

HG : génération d'hydrures ; AAS : spectrométrie d'absorption atomique ; FI : injection à flux constant ; SE : extraction solide ; KR : réacteur fermé ; PDC : complexe pyrrolidine dithiocarbamate ; AFS : spectrométrie de fluorescence atomique ; IC : chromatographie ionique ; SPE : extraction sur phase solide ; GFAAS : spectrométrie d'absorption atomique four ; AE : échange d'anions ; ICP : plasma d'argon induit ; AES : spectrométrie d'émission atomique ; MS : spectrométrie de masse ; GF : four graphite ; HPLC : chromatographie liquide haute performance ; NAA : activation neutronique instrumentale ; CE : échange de cations ; CSV : polarographie par redissolution cathodique ; CA : chrono ampérométrie ; CCSA : polarographie impulsométrique à courant constant ; ASV : polarographie par redissolution anodique ; SWCSV : polarographie par redissolution cathodique à impulsions carrées.

Peu d'études sont faites sur la quantification des deux espèces de l'arsenic (As(III) et As(V)) de façon simultanée. La plupart des méthodes concernent la quantification de l'As(III), la concentration en

As(V) pouvant être estimée par la différence avec la concentration en arsenic total (en supposant que la grande majorité des espèces d'arsenic présentes dans l'échantillon soient sous formes inorganiques).

d. Mesure de l'arsenic biodisponible

Alors que les technologies analytiques physiques et chimiques se développent continuellement pour la détection de polluants, la mise au point de biosenseurs permet non seulement la détection de la présence de polluants mais aussi la biodisponibilité et les effets biologiques. De tels biosenseurs peuvent être des bactéries génétiquement modifiées. En général, ces bactéries ont une protéine régulatrice permettant la détection de l'élément ciblé, combinée avec un gène rapporteur codant une protéine facilement détectable. Il existe plusieurs gènes rapporteurs utilisés pour les biosenseurs, tels que chloramphenicol acetyltransferase, β -galactosidase, bacterial luciferase, firefly luciferase, aequorin, etc. (Billard et DuBow, 1998 ; Daunert *et al.*, 2000 ; Keane *et al.*, 2002 ; Köhler *et al.*, 2000).

Le gène *arsR*, en l'absence d'arsenic, est lié au promoteur de l'opéron *ars*, ce qui empêche l'expression des autres gènes. Les composés d'arsenic se fixent à la protéine ArsR lorsqu'ils sont présents dans la cellule, ce qui entraîne sa dissociation du promoteur et l'expression de l'opéron. En utilisant des bactéries génétiquement modifiées comprenant un gène rapporteur situé en aval du gène régulateur *arsR*, l'arsenic biodisponible peut être mesuré en très faible quantité de façon très spécifique (Daunert *et al.*, 2000). En effet, il est possible d'introduire le promoteur de l'opéron *ars* et le gène *arsR* de façon à ce qu'ils précèdent le gène de la luciférase bactérienne utilisé comme rapporteur (Ramanathan *et al.*, 1997). La mesure de l'arsenic biodisponible se fait alors par mesure de la lumière émise par la souche bactérienne modifiée. La Figure 1-19 présente schématiquement les mécanismes intervenant dans un biosenseur lorsque des composés d'arsenic entrent dans la cellule.

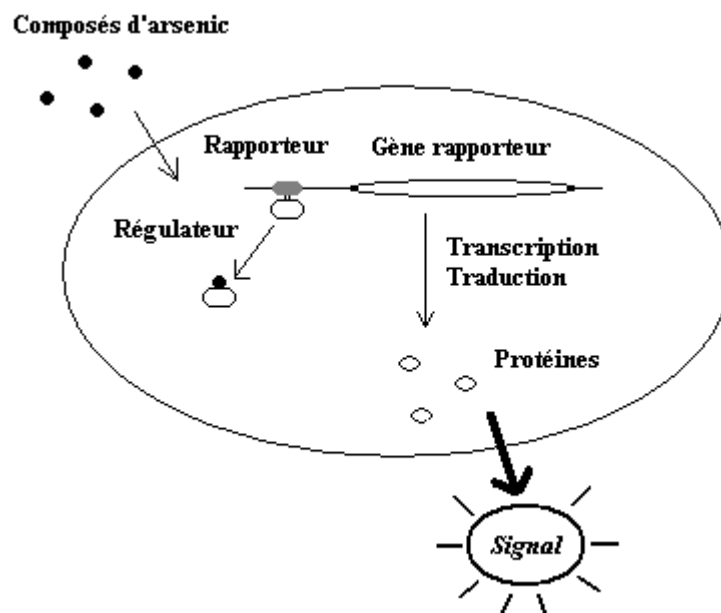


Figure 1-19. Représentation schématique des mécanismes intervenant dans un biosenseur lorsque des composés d'arsenic entrent dans la cellule résultant à l'obtention d'un signal

Conclusion de la synthèse bibliographique

La production de papier nécessite différentes matières premières telles que du bois, des papiers récupérés, des charges minérales et de l'eau. La nature de ces différentes matières premières dépend du type de papier à produire. Il existe deux grands types de procédés de mise en pâte : mécanique (bois) et chimique (bois et papiers récupérés). Les papeteries possèdent en général une station d'épuration (STEP) pour traiter les effluents produits dans les procédés papetiers. La présence de métaux dans les procédés et les STEP de papeterie a été étudiée à plusieurs reprises (Skipperud *et al.*, 1998 ; Tucker et Douglas, 2001). Les métalloïdes sont en revanche les éléments traces les moins étudiés dans ce domaine, et en particulier l'arsenic dont la présence dans les effluents de STEP et de boues de désencrage a été rapportée (Ettala, 1993 ; Raitio, 1992 ; rapport RSDE, 2008).

L'arsenic est un élément ubiquiste. Sa concentration dans le bois et les écorces peut varier fortement d'une espèce à l'autre en fonction des conditions environnementales (nature du sol, pollution atmosphérique, etc.). Par ailleurs, sa concentration dans les papiers n'a été que très peu étudiée. La concentration en arsenic présente dans les matières premières utilisées dans l'industrie papetière est donc assez peu connue, et son devenir dans une papeterie n'a jamais été étudié. De plus, la capacité d'élimination de l'arsenic au cours des traitements d'une STEP semble être spécifique au cas par cas, et n'a été étudié que dans des STEP urbaines (Aulenbach *et al.*, 1987 ; Goldstone *et al.*, 1990 ; Nriagu *et al.*, 2004).

Pour ces différentes raisons, le travail suivant présente le devenir de l'arsenic dans une papeterie, pour le cas particulier de la papeterie de Norske Skog Golbey.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

Le deuxième chapitre expose le matériel et les méthodes employés au cours de ce travail. La première partie présente en détail les procédés de la papeterie Norske Skog Golbey. Ensuite, la deuxième partie concerne l'étude du procédé de désencrage. La troisième partie détaille l'étude de la station d'épuration. Enfin, la dernière partie concerne l'analyse de l'arsenic total et biodisponible.

I. Présentation de la papeterie Norske Skog Golbey

a. Présentation du groupe Norske Skog

Le groupe Norske Skog trouve ses origines dans la société Nordenfjelske Treforedling AS, fondée le 1^{er} mars 1962 en Norvège. La première machine à papier a débuté sa production en 1966. En 1972, la compagnie a changé de nom pour Norske Skogindustrier AS. La consolidation de l'industrie norvégienne du bois s'est produite en 1989, année durant laquelle Norske Skog est née de sa fusion avec Follum Fabrikker en acquérant 50 % de ses actions. Saugbrugsforeningen a été acquise la même année. Le développement de la compagnie au niveau européen a débuté avec la construction de Norske Skog Golbey en France en 1990. La papeterie à Bruck en Autriche a été acquise en 1996, suivie par les papeteries Norske Skog Steti en République Tchèque en 1997, Walsum en Allemagne et Parenco au Pays-Bas en 2001. Le développement en dehors de l'Europe a commencé en 1998 avec l'acquisition de papeteries en Chine, Corée, Malaisie, et Thaïlande, et s'est poursuivie de façon plus intensive en 2000 avec le rachat de Fletcher Challenge Paper, incluant des papeteries en Australie, Nouvelle-Zélande, Chili, et Brésil. Aujourd'hui, Norske Skog compte 14 usines réparties dans 11 pays, et regroupant 5700 employés. La Figure 2-20 présente l'implantation mondiale de l'entreprise. C'est un acteur majeur de l'industrie des papiers de publication (journal et magazine). La capacité de production totale est de 4,5 MT dont 3 MT de papier journal. Le chiffre d'affaire en 2009 s'est élevé à 2,45 milliards d'euros.



Figure 2-20. Implantation mondiale de Norske Skog

b. Site de Norske Skog Golbey

Le site de Norske Skog Golbey (NSG) se situe dans la zone industrielle de Golbey (ville limitrophe d'Épinal) dans les Vosges. La Figure 2-21 présente le contexte géographique du site. La papeterie exploite une gravière pour sa fourniture en eau. Par ailleurs, l'effluent traité de la station d'épuration (STEP) est rejeté dans la Moselle.

La papeterie NSG a débuté sa production de papier journal en 1992 dans une nouvelle usine avec une capacité de production de 265 000 tonnes contenant 50 % de pâte désencrée. En 1999, une seconde ligne de production a démarré avec une capacité de production de 335 000 tonnes contenant 75 % de pâte désencrée. Avec l'installation de cette seconde ligne de production, la station d'épuration a été agrandie pour pouvoir traiter le supplément d'effluent avec la mise en place d'une seconde ligne de traitement biologique.

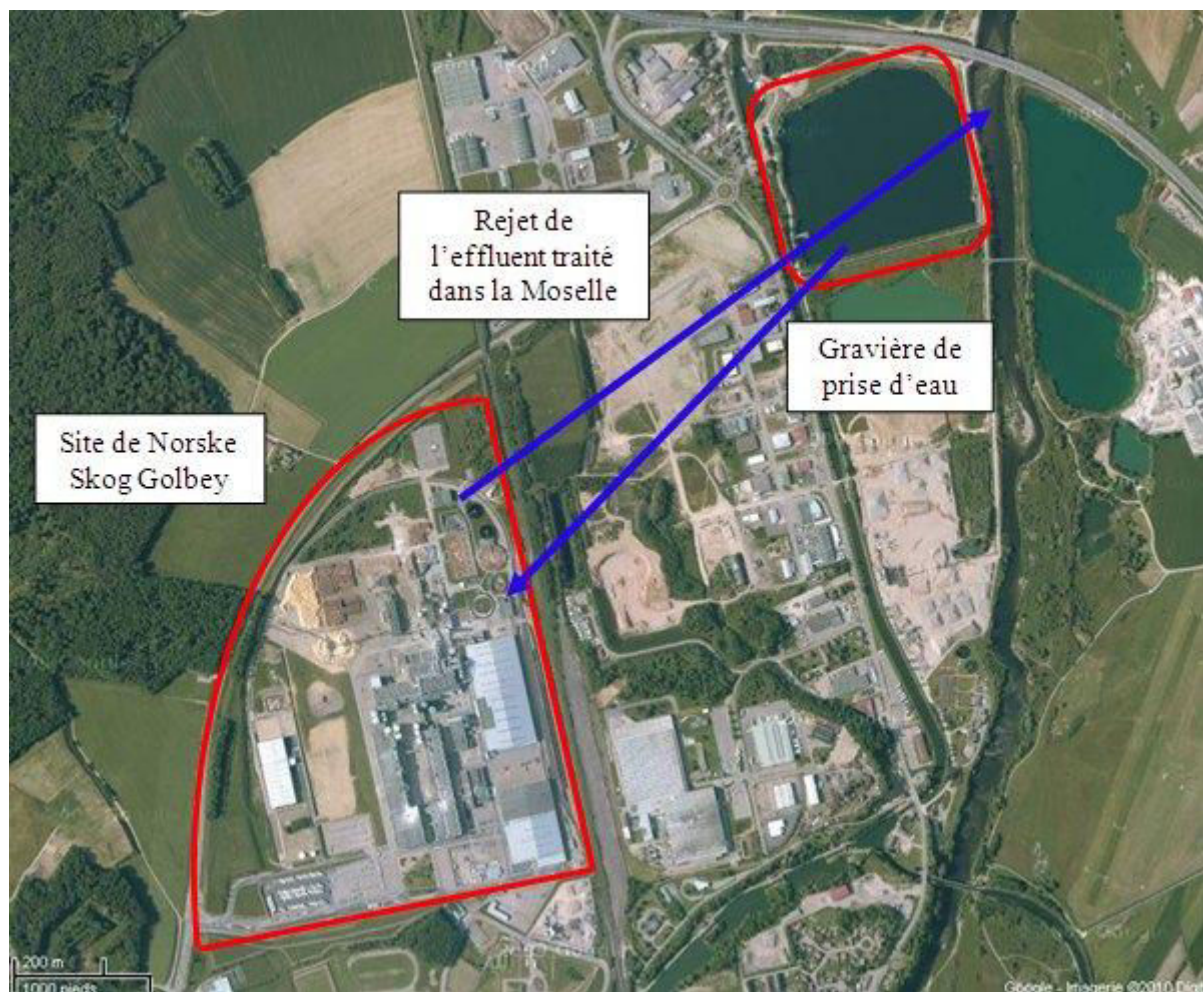


Figure 2-21. Contexte géographique de la papeterie Norske Skog Golbey

c. Description de la papeterie

La Figure 2-22 présente le plan du site de la papeterie NSG. Les éléments verts sont les composants entrant sur le site de la papeterie : bois et plaquettes de bois (épicéa et sapin pectiné), papiers récupérés (journaux et magazines), eau brute de la gravière, combustibles (écorces et broyats, plastiques provenant des papiers récupérés, bois, etc.), et produits chimiques. Les éléments bleus sont les composants sortant du site : papier journal produit, effluent de la station d'épuration rejeté dans la Moselle, résidus de combustion et rejet atmosphérique du secteur énergie. Les éléments rouges représentent les différents secteurs pour chaque type de procédé : le traitement de l'eau d'alimentation,

les pâtes à papier (bois, et désencrée), les machines à papier (MàP), le secteur énergie (chaudière et parc de stockage), la station d'épuration (STEP).



Figure 2-22. Plan du site de la papeterie Norske Skog Golbey

Gravière et traitement de l'eau d'alimentation

Description du procédé

La papeterie NSG exploite une gravière depuis 1991 pour son alimentation en eau. Cette gravière est bordée par la route nationale 57 au Nord, la Moselle à l'Est, le canal de l'Est à l'Ouest, et une autre gravière en cours de remblaiement au Sud (Figure 2-21). La superficie de la gravière est d'environ 16 hectares (375 sur 425 mètres). Sa profondeur moyenne est de 9 mètres, avec un marnage d'environ 1,5 mètres. Le volume d'eau disponible est estimé à environ $12 \times 10^5 \text{ m}^3$. Le pompage représente approximativement $20\,000 \text{ m}^3/\text{j}$, d'où un temps de séjour d'environ 60 jours. La crépine de prise d'eau est située à 1,5 mètres du fond et à environ 25 mètres du bord.

Le traitement de l'eau d'alimentation, appelée eau brute, est présenté dans la Figure 2-23. Il consiste d'abord au pompage de l'eau dans la gravière. L'ajout de dioxyde de chlore permet une oxydation des composés de fer et de manganèse, de même qu'une désinfection de l'eau, puis l'ajout de PAC (chlorure de polyaluminium) permet une coagulation des composés formés. Ces composés sont filtrés dans des filtres à sable, et l'eau filtrée, appelée eau industrielle, est envoyée vers une tour de stockage d'une capacité de 4000 m^3 avant son utilisation dans les différents procédés de la papeterie. Les filtres à sable sont nettoyés par l'envoi d'eau à contre-courant. Les boues produites sont flocculées et décantées dans un décanteur lamellaire, l'eau retournant en tête de procédé, alors que les boues sont envoyées à l'entrée de la STEP.

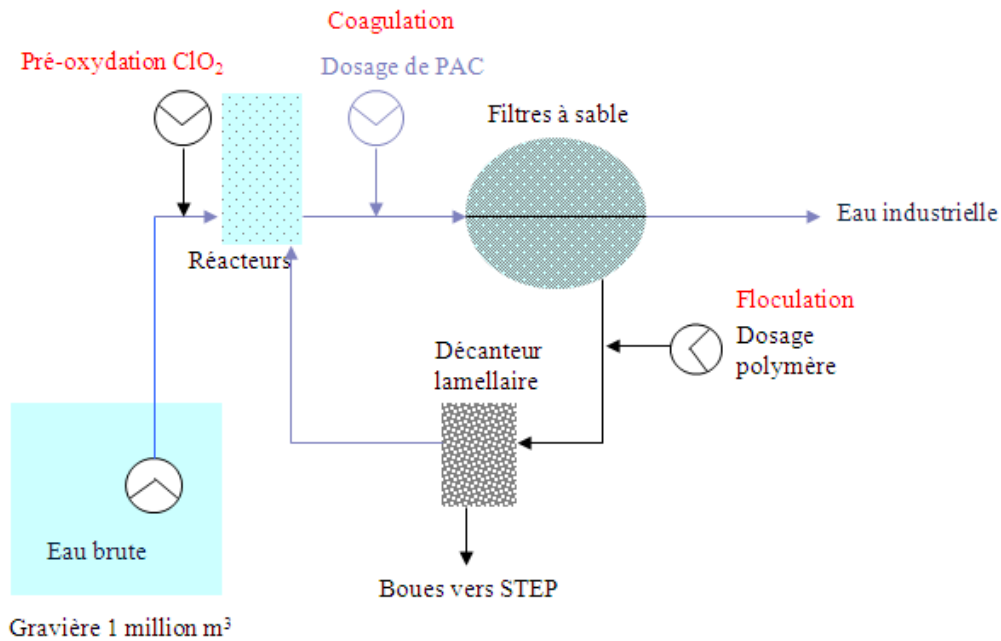


Figure 2-23. Procédé du traitement de l'eau brute

Campagnes de prélèvements

L'étude de la variation journalière de la concentration en arsenic dans l'eau brute de la gravière a été effectuée grâce à une campagne de prélèvements sur la période du 11/07/08 au 26/08/08. Les échantillons ont été prélevés de façon ponctuelle, la teneur en arsenic total a été mesurée.

Le traitement de l'eau brute a été étudié par une campagne de prélèvements sur la semaine du 8/11/08 au 14/11/08. Des échantillons d'eau brute, de même que des échantillons d'eau industrielle ont été prélevés de façon ponctuelle et ont été analysés pour mesurer la concentration en arsenic total.

Pâte à papier : bois

Description du procédé

Le procédé de mise en pâte du bois est un procédé thermomécanique, appelé TMP (thermomechanical pulp) représenté dans la Figure 2-24. Les plaquettes de bois subissent d'abord un lavage, puis passent dans une étuve. Elles sont ensuite envoyées successivement dans deux raffineurs, puis dans un cuvier de latence. La pâte subit ensuite un classage : la pâte acceptée est épaissie et envoyée dans le silo de stockage puis vers les machines à papier ; la pâte refusée est épaissie, raffinée, et subit de nouveau un classage avec une boucle de recyclage des nouveaux refus alors que la pâte acceptée est finalement envoyée vers l'épaississage puis le silo de stockage. Les effluents produits par le procédé thermomécanique sont générés par le lavage des plaquettes de bois, et les filtrats issus des filtres à disques pour l'épaississage de la pâte.

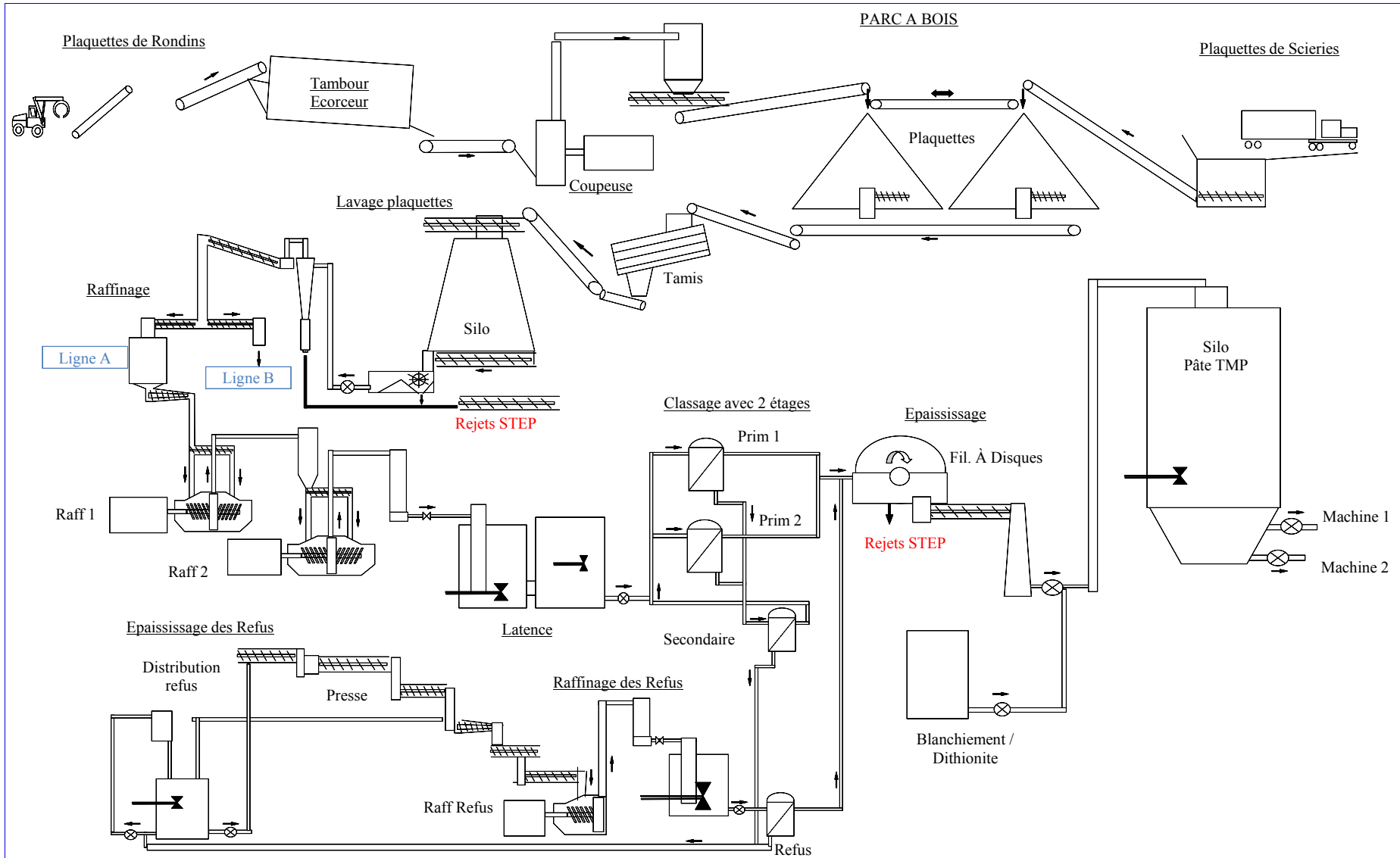


Figure 2-24. Procédé de mise en pâte thermomécanique (TMP), la ligne B est similaire à la ligne A

Campagnes de prélèvements

Le bois sous forme de rondin a été prélevé directement sur les camions arrivant à la papeterie. Les échantillons ont été identifiés en fonction de l'espèce (sapin pectiné ou épicéa) et de la provenance du camion. Les prélèvements ont été réalisés à la fréquence de deux échantillons par semaine pendant quatre semaines en 2010. Par ailleurs, des prélèvements ont aussi été réalisés sur les deux tas de plaquettes de bois, plusieurs échantillons étant pris à différents endroits du tas, en 2008 et 2009.

Des expériences de lixiviation de l'arsenic des écorces ont été réalisées afin d'estimer la quantité d'arsenic relarguée par les écorces quand les rondins sont arrosés avec de l'eau de service pour maintenir un taux d'humidité suffisante en période sèche. Tout d'abord, les écorces (un prélèvement d'écorces effectué sur les rondins arrivant à la papeterie, et un prélèvement d'écorces effectué sur des rondins stockés depuis plusieurs jours sur le parc à bois) ont été séchées à 105°C, puis broyées et tamisées pour obtenir 5 gammes de tailles de particules d'écorces différentes (< 0,2 mm ; 0,2 mm – 1 mm ; 1 mm – 2 mm ; 2 mm – 4 mm ; et > 4 mm). Un volume de 100 mL d'eau de service (effluent traité de la STEP) a été mis en contact avec les particules d'écorces sur une table d'agitation à 250 trs/min pendant 40 h (écorces des rondins du parc à bois) et 44 h (écorces des rondins arrivant à NSG). L'expérience a été faite en triplicat. Des échantillons (1 mL) de la phase liquide ont été prélevés à 4 h, 20 h, et 40 h ou 44 h, puis dilués à 3 mL et filtrés à 0,45 µm. Les échantillons ont été conservés à 4°C jusqu'à analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma d'argon (ICPMS).

Désencrage et procédé de déshydratation des boues de désencrage

La papeterie NSG possède deux procédés de désencrage : DIP1 et DIP2 (DIP = deinked pulp). Le procédé DIP1 a été le premier procédé de désencrage lors du démarrage de la papeterie. Le procédé DIP2 a été mis en place pour le lancement de la deuxième ligne de production en 1999. Depuis cette période, seul le procédé DIP2 est en fonctionnement, à l'exception de quelques rares et courtes périodes. Par la suite, seul le procédé DIP2 (noté DIP) sera détaillé.

Le procédé de désencrage DIP est composé de deux boucles principales : la boucle alcaline et la boucle neutre. La Figure 2-25 présente le procédé de désencrage, de même que le procédé de déshydratation des boues de désencrage (appelé procédé Andritz).

Partie pâte à papier DIP

La boucle alcaline est la première boucle d'épuration de la pâte à papier. Les papiers sont introduits dans les tambours avec les produits chimiques (silicate de sodium, savon, soude, et peroxyde d'hydrogène) et de l'eau de dilution (eau de service filtrée et eau blanche), et sont ensuite envoyés dans les tours de macération. Le cleaner HD et le classage primaire correspondent à une épuration primaire des papiers (élimination du verre, du sable, et des agrafes, puis des plastiques et du polystyrène). La préflottation élimine les premières mousses, encres, charges et fibres. Ensuite, le cyclotech et le classage fin permettent une épuration fine des papiers (élimination du verre, du sable, de la colle et des vernis ; puis des fibres carton, et du polystyrène). Le filtre à disque 1 et la presse à vis 1 permettent de concentrer la pâte de 1% à 30%. La concentration est ramenée à 1% au niveau du disperseur pour la postflottation, et de nouveau à 30% à la presse à vis 2, puis à 12% dans les silos de stockage. La postflottation et les étapes suivantes de concentration de la pâte constituent la boucle neutre.

Système de l'eau DIP

Les filtrats des différentes étapes sont recyclés dans le procédé. La tour eau blanche (tour EB) est la tour principale de stockage de l'eau de la boucle alcaline. Elle reçoit les filtrats de la boucle alcaline, de l'eau de service filtrée, et l'eau flottée de la flottation micro-rejet (utilisée assez rarement et en cas de problème, voir la partie suivante sur la déshydratation des boues de désencrage).

Les filtrats de la boucle neutre subissent une flottation, appelée micro-neutre. L'eau flottée est envoyée vers la tour eau claire (tour EC), tour de stockage principale de la boucle neutre. La boucle alcaline étant déficitaire en eau, des filtrats clairs de la boucle neutre sont injectés dans la boucle alcaline au niveau du disperseur, mais aussi dans le cuvier des filtrats clairs de la boucle alcaline.

Le cycle de fonctionnement du procédé est de quatre semaines. Quelques heures avant la vidange, les niveaux des cuiviers entre chaque étape du désencrage et des tours d'eau sont abaissés au plus bas pour limiter le volume apporté à la station d'épuration lors de la vidange.

L'injection de biocide dans le procédé de désencrage est utilisée pour lutter contre le développement de biofilm (appelé slime) et de la catalase consommant le peroxyde d'hydrogène. Jusqu'en mai 2005, le biocide utilisé était le glutaraldéhyde, puis du bromure d'ammonium l'a remplacé. L'injection se fait dans la tour EB principalement.

Déshydratation des boues de désencrage

Le procédé Andritz est une déshydratation mécanique des boues, après floculation pour une bonne séparation de l'eau des matières en suspension. Des boues épaissies de la STEP sont mélangées aux boues de désencrage en fonction de leur taux de fibre, soit à hauteur de $9,0 \pm 2,7$ % en moyenne entre les années 2004 et 2008. De plus, de la bentonite est rajoutée aux boues, de même que du polymère floculant. Une pré-déshydratation est d'abord effectuée grâce à des tables d'égouttage. Les filtrats produits par la pré-déshydratation des boues sont envoyés vers une flottation, appelée micro-rejet. L'eau flottée est envoyée en général à la STEP, mais elle peut aussi être parfois envoyée à la tour EB du procédé de désencrage, ou encore utilisée pour diluer les polymères de floculation. Ensuite, la déshydratation des boues est faite mécaniquement par des presses à vis. Les filtrats des presses à vis sont envoyés vers l'entrée de la STEP.

Campagnes de prélèvements

L'étude du procédé de désencrage fait l'objet de la partie II de ce chapitre.

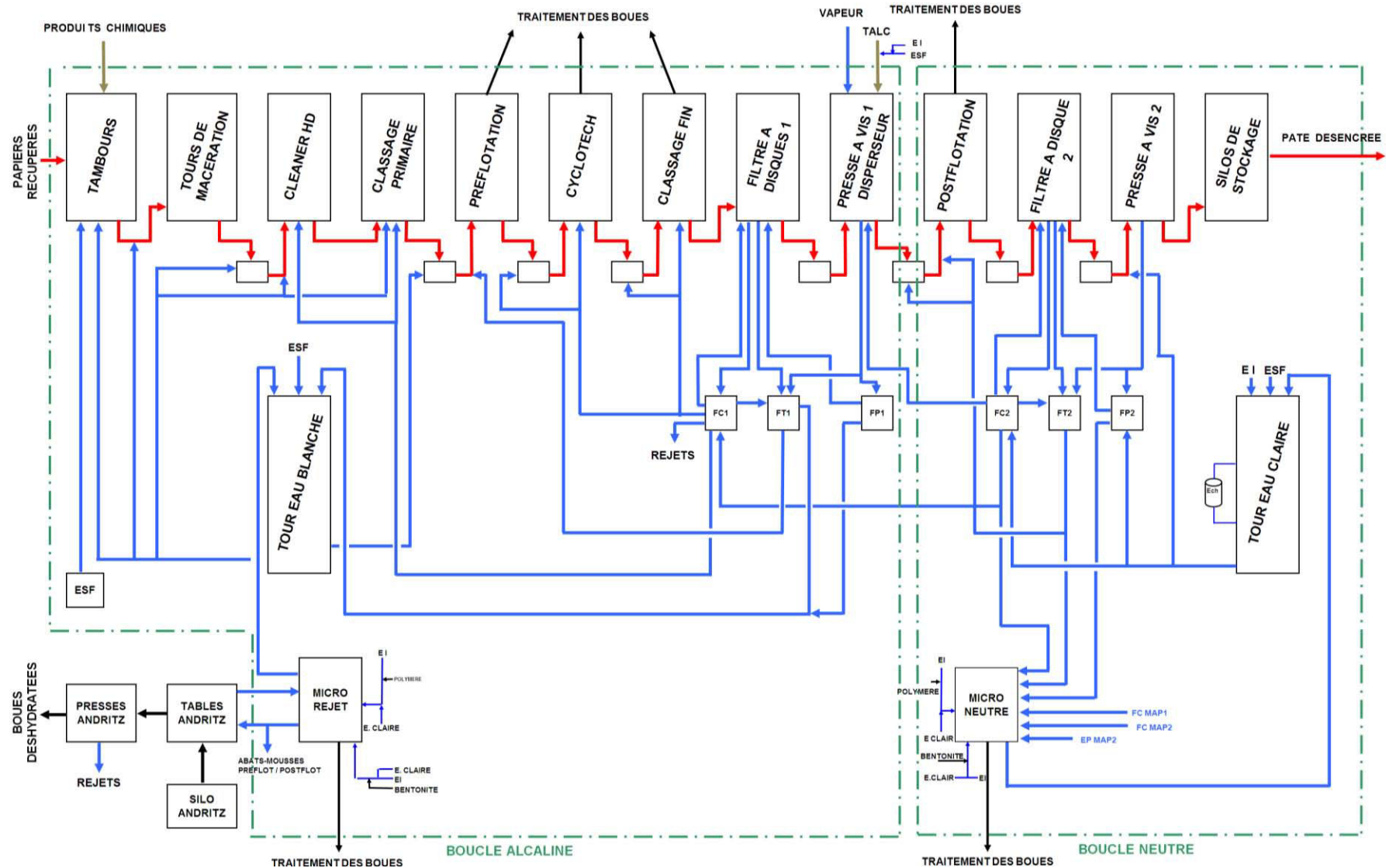


Figure 2-25. Procédé de désencrage (DIP) et de déshydratation des boues de désencrage (Andritz), FC/FT/FP = filtrats clairs/filtrats troubles/filtrats presses ; FC ou EP MAP = filtrats clairs ou eaux de presse de la machine à papier 1 ou 2 ; EI/ESF = eau industrielle/eau de service filtrée

Machines à papier

Description

La Figure 1-6 montre le schéma d'une machine à papier produisant du papier journal. A NSG, deux machines à papiers, nommées MâP1 et MâP2, produisent le papier journal (Figure 2-26). Cependant, leurs caractéristiques de fonctionnement sont quelque peu différentes, tant dans la vitesse de production que de la proportion de pâte DIP utilisée (Tableau 2-13). La MâP1 recycle ses eaux via sa propre flottation. Les eaux de la MâP2 sont envoyées à la flottation μ -neutre du procédé DIP.

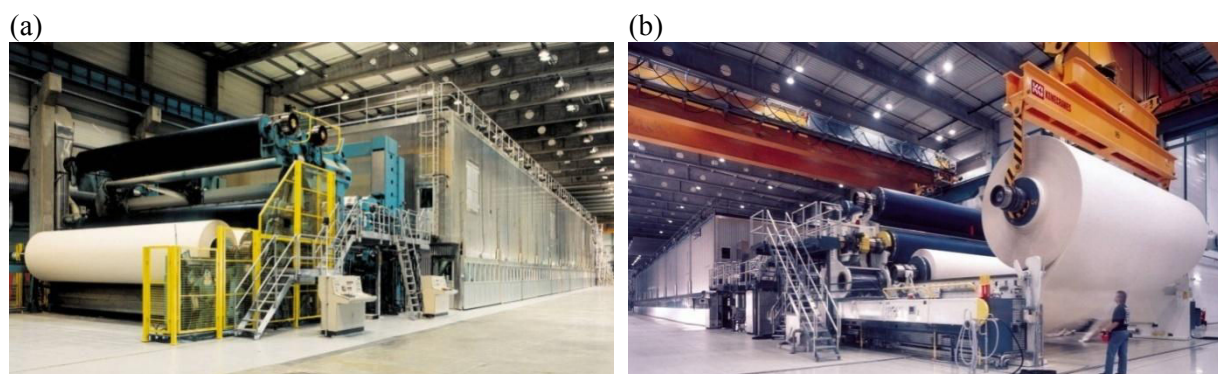


Figure 2-26. Photographies de la calandre et de l'enrouleuse des machines à papier (a) 1 et (b) 2

Tableau 2-13. Caractéristiques des deux machines à papier

| Caractéristiques | MâP1 | MâP2 |
|-------------------------|--------|--------|
| Constructeur | Beloit | Valmet |
| Laize formeur (m) | 9,4 | 10,3 |
| Laize à l'enrouleur (m) | 8,8 | 9,8 |
| Vitesse (m/mn) | 1500 | 1800 |
| Taux de pâte DIP (%) | 50 | 75 |

Campagnes de prélèvements

Des papiers produits par les deux machines à papier entre 1999 et 2010 ont été récupérés dans les archives de NSG, et pour lesquels la concentration en arsenic a pu être mesurée. En outre, du papier de la MâP2 a été récupéré trois fois par jour pendant deux semaines entre le 16/08/10 et le 30/08/10 pour évaluer la variabilité de la concentration en arsenic dans le temps.

Station d'épuration et déshydratation des boues de STEP (appelée Neyrtec)

La Figure 2-27 présente le schéma de la station d'épuration de NSG. Elle est composée de trois étapes de traitement : traitement primaire physico-chimique, traitement secondaire biologique, et traitement tertiaire physico-chimique. Une étape préliminaire de dégrillage est effectuée sur chacun des effluents avant leur envoi vers la STEP.

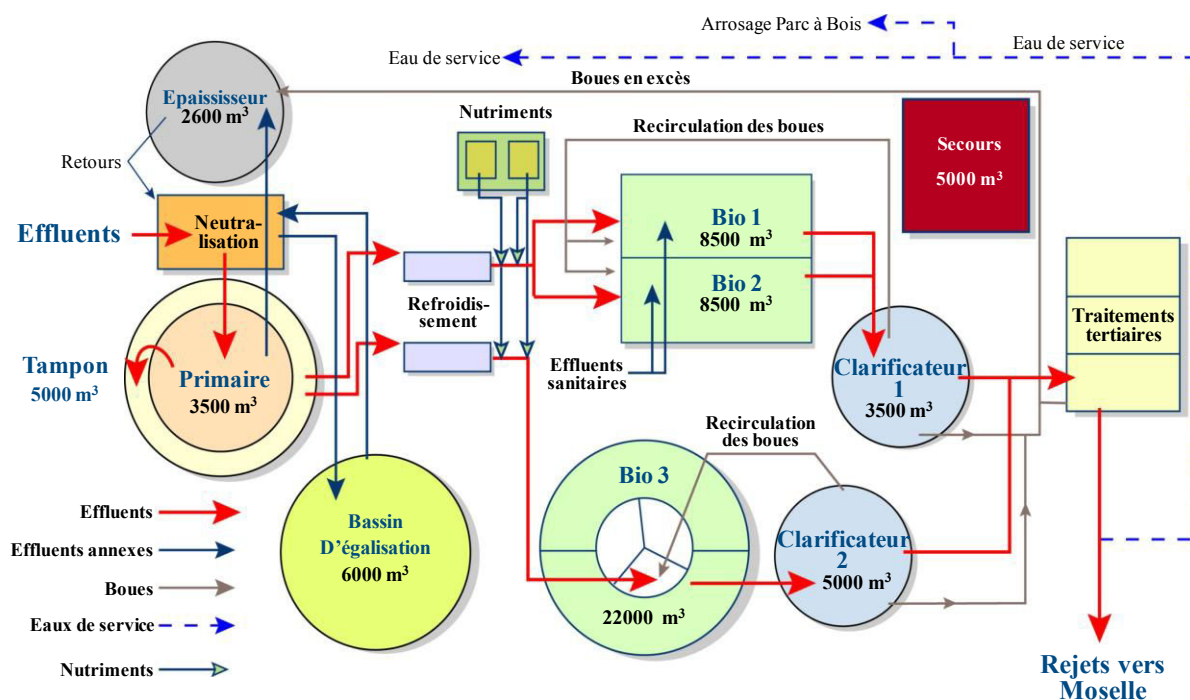


Figure 2-27. Schéma de la STEP de NSG

Traitement primaire physico-chimique

Tous les effluents provenant de la papeterie (procédé de pâte bois (TMP) et du parc à bois, procédés de désencrage (DIP1 et 2), machines à papier (MAP1 et 2), secteur énergie (chaudière), traitements de déshydratation des boues (Andritz et Neyrtec), et traitement de l'eau brute de la gravière entrent dans la STEP par le bassin de neutralisation. On y ajoute de la chaux Ca(OH)_2 pour ajuster le pH des effluents à environ 7,5. Cela aide aussi à la précipitation des sulfures et des acides gras volatils (AGV) avant les bassins biologiques. En effet, ces composés donnent un environnement favorable au développement des bactéries filamenteuses. Ensuite, les effluents sont envoyés au centre du décanteur primaire, équipé d'une hélice immergée, qui permet l'élimination des boues primaires par décantation, aidé par un pont racleur. Ces boues sont majoritairement envoyées vers l'épaississeur, une petite partie étant envoyée vers le cuvier des boues Andritz (boues de désencrage). Ces boues ont une concentration de l'ordre de 20 à 35 g/L. L'épaississeur permet, comme son nom l'indique, l'épaississement des boues par gravité. L'épaississeur reçoit les boues primaires (et les boues du bassin d'égalisation), les boues biologiques en excès et les boues tertiaires. Les boues épaissies ont une concentration comprise entre 60 et 80 g/L. La surverse de l'épaississeur est renvoyée par gravité vers le bassin de neutralisation. Du lait de chaux est injecté en continu dans l'épaississeur pour réguler le pH à 8,5 de façon à se prémunir des phénomènes de fermentation (production de H_2S et de thiols) et aide aussi à la déshydratation des boues, qui sont plutôt organiques, par l'apport d'une matière minérale. Les effluents décantés dans le décanteur primaire passent dans le bassin tampon par surverse. Ils sont brassés par deux aérateurs de surface, diamétralement opposés, permettant la circulation des effluents et évitant ainsi la sédimentation des matières en suspension. Ce bassin permet de réguler l'alimentation des bassins biologiques, et est généralement rempli entre 40 et 50 %. Des temps de séjour trop longs favorisent le développement des bactéries filamenteuses. De plus, une mauvaise aération de ce bassin peut engendrer des fermentations de fond, voir des phénomènes d'acidogénèse. Ces effluents passent par un système de refroidissement, diminuant ainsi leur température avant l'entrée dans les bassins biologiques. Ce système est composé de tours de refroidissement et d'échangeurs. Les six tours de refroidissement, fonctionnant en parallèle, ont pour objectif de maintenir l'eau de refroidissement des échangeurs à 25°C en transférant à l'air les calories à évacuer. Les échangeurs régulent la température des effluents à traiter à l'entrée des bassins biologiques. Il y a deux types d'échangeurs, des tubulaires qui traitent les effluents dirigés vers les bassins biologiques 1 et 2, et des platulaires vers le bassin biologique 3. Deux types de problème

existent pour les échangeurs : l'entartrage, empêchant l'échange de chaleur, et le développement de légionelles. Les effluents entrant dans les échangeurs sont à environ 45°C, et le rendement maximal des échangeurs est de 12°C. La température des effluents à l'entrée des bassins biologiques est donc d'environ 33°C.

Traitement secondaire biologique

Juste avant l'entrée des bassins biologiques sont injectés les nutriments nécessaires (azote sous la forme d'ammoniaque NH_4OH , et phosphore sous la forme d'acide phosphorique H_3PO_4) au traitement des effluents par boues activées. Le réglage de l'ajout d'ammoniaque et d'acide phosphorique se fait en fonction de la DBO_5 calculée automatiquement (valeur moyenne sur 24 h de la DCO de la journée précédente / 2,55), des teneurs en N et P des effluents à l'entrée des bassins biologiques pour obtenir un ratio optimal $\text{DBO}_5/\text{N}/\text{P}$ après injection égal à 100/4/0,6. Les bassins d'aération 1 et 2 sont symétriques, avec une alimentation étagée. Chacun des bassins fonctionnent comme un réacteur parfaitement agité (RPA), d'après les données d'une expérience de traçage réalisée par IRH Environnement. La liqueur mixte a une concentration comprise entre 6 et 7 g/L. Chaque bassin, ayant une forme rectangulaire, possède cinq aérateurs de surface pouvant être gérés manuellement. En général, trois ou quatre aérateurs fonctionnent en même temps, et le temps d'aération est d'environ 45 min sur une heure. Ces bassins d'aération sont reliés au clarificateur 1, qui sépare par décantation les boues biologiques de l'effluent. La majeure partie des boues est recyclée en tête des bassins biologiques 1 et 2, les boues en excès, ayant subi un premier épaisissement, sont envoyées à l'épaississeur. Le bassin biologique 3 a une forme circulaire, et est composé de cinq compartiments, l'entrée de l'effluent se faisant dans l'un des compartiments du milieu. Il se comporte comme deux RPA en série, d'après les données du traçage d'IRH Environnement. L'aération et le brassage se font par le fond du bassin, et la liqueur mixte a une concentration comprise entre 5 et 6 g/L. Le bassin biologique 3 est relié au clarificateur 2. De même que pour le clarificateur 1, les boues sont recyclées à l'entrée du bassin biologique 3 et les boues en excès sont envoyées dans l'épaississeur. L'eau clarifiée doit avoir une concentration en MES inférieure à 30 mg/L. Le temps de séjour des boues dans les clarificateurs doit être le plus court possible afin d'éviter l'anoxie, voire l'anaérobiose des boues qui doivent être recyclées le plus rapidement possible dans les bassins d'aération. Le temps de séjour dépend de la vitesse de sédimentation et du mode de collecte. La décantabilité des boues biologiques, pouvant être variable selon les conditions du milieu (charge polluante des eaux usées et température), est contrôlée par la valeur de l'indice de Mohlman, compris entre 80 et 150 mL/g pour une bonne décantabilité.

Traitement tertiaire physico-chimique

Le traitement tertiaire est composé de deux procédés de flottation en parallèle, appelés traitement Floteck et traitement Krofta. En moyenne (entre 2000 et 2010), les débits entrants de chacun des deux traitements sont quasiment équivalents : 51 % du débit des clarificateurs est envoyé vers le traitement Floteck, les 49 % restant vers le traitement Krofta.

Par ailleurs, il est possible d'effectuer une floculation ou une coagulation/floculation suivant la qualité de l'effluent, par l'ajout d'adjuvants chimiques (sulfate d'aluminium et polymère anionique) en amont des bassins de flottation. Le polymère (floculant) est utilisé lorsque la séparation des boues activées de l'effluent liquide dans les clarificateurs n'a pas été assez efficace et qu'il y a des dépôts de boues. De plus, lorsque la DCO de l'effluent est trop importante par rapport à la valeur acceptable pour la Moselle (en fonction de son débit), le sulfate d'aluminium (coagulant) est alors aussi utilisé en plus du polymère.

Le traitement Floteck est composé de deux cellules de flottation en parallèle. De l'air pressurisé est injecté en entrée de l'équipement. Les floes qui remontent à la surface sont évacués par un ensemble de racleurs, alors que les matières lourdes qui décantent sont raclées par le fond. L'eau claire s'écoule par gravité. Le traitement Krofta est, quant à lui, circulaire et le système de récupération des boues de

surface se fait à l'aide d'une écope. Les effluents sortant de chacun des deux procédés sont de nouveau mélangés pour former l'effluent rejeté à la Moselle.

Déshydratation des boues de la STEP

Le procédé de déshydratation des boues de la STEP, appelé Neyrtec, est un procédé mécanique de déshydratation. Des boues de désencrage sont mélangées aux boues de STEP pour apporter de la matière minérale. Le taux de boues de désencrage est de $23,7 \pm 7,4$ %. De même que pour le procédé Andritz, du polymère floculant est ajouté pour aider à la séparation des matières en suspension de l'eau. Le procédé Neyrtec est composé d'un tambour tournant percé permettant l'égouttage des boues, suivi par des presses à vis. Les filtrats produits sont envoyés vers l'entrée de la STEP.

Campagnes de prélèvements

L'étude de la STEP (les campagnes de prélèvements et les analyses faites) fait l'objet de la partie III de ce chapitre.

Filtration de l'effluent de la station d'épuration

La filtration de l'effluent de la STEP a été mise en place en juin 2005 sur la sortie du traitement tertiaire Floteck juste avant le mélange des effluents sortants des deux lignes du traitement tertiaire. La proportion d'eau filtrée par rapport à l'effluent sortant de la STEP est de $28 \pm 11\%$ en moyenne depuis sa mise en place. L'effluent filtré est appelé eau de service filtrée (ESF). Cela a permis une amélioration de la qualité des eaux de procédé car l'ESF remplace des eaux de procédé plus sales, et une diminution de la consommation globale d'eau industrielle.

Le procédé de filtration appelé « Hydrasand » est présenté dans la Figure 2-28. L'Hydrasand est un filtre à sable de forme conique et cylindrique à lit profond. La filtration de l'eau sortie du procédé Floteck s'effectue en continu par courant ascendant. Ce filtre a été développé pour obtenir une haute qualité de séparation liquide / solide par l'élimination des petites particules en suspension. L'effluent une fois réparti dans le lit de sable remonte au travers de celui-ci et est ainsi filtré. Les matières de petites dimensions sont piégées dans le sable. La capacité de filtration de l'installation est de $7500 \text{ m}^3/\text{j}$.

Le réseau de distribution de l'eau de service filtrée est présenté sur la Figure 2-29. L'ESF est utilisée au niveau de la déshydratation des boues de désencrage (Andritz), au niveau du secteur énergie au laveur de fumées, au niveau du procédé pâte à papier de bois (TMP), et pour finir au niveau du procédé de désencrage (DIP) qui représente la majorité que son utilisation (Figure 2-30).

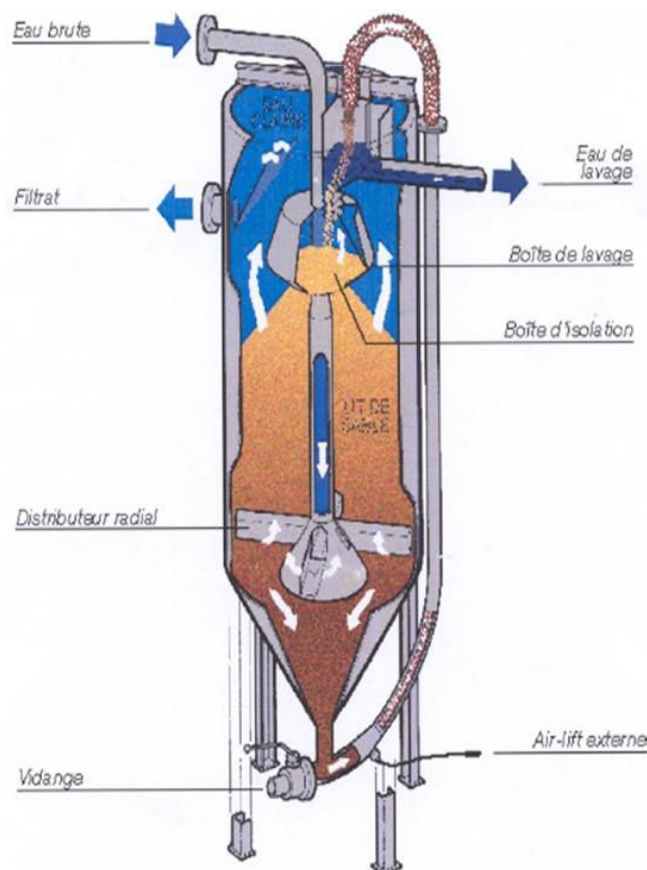


Figure 2-28. Procédé de filtration de l'effluent de la STEP rejeté à la Moselle

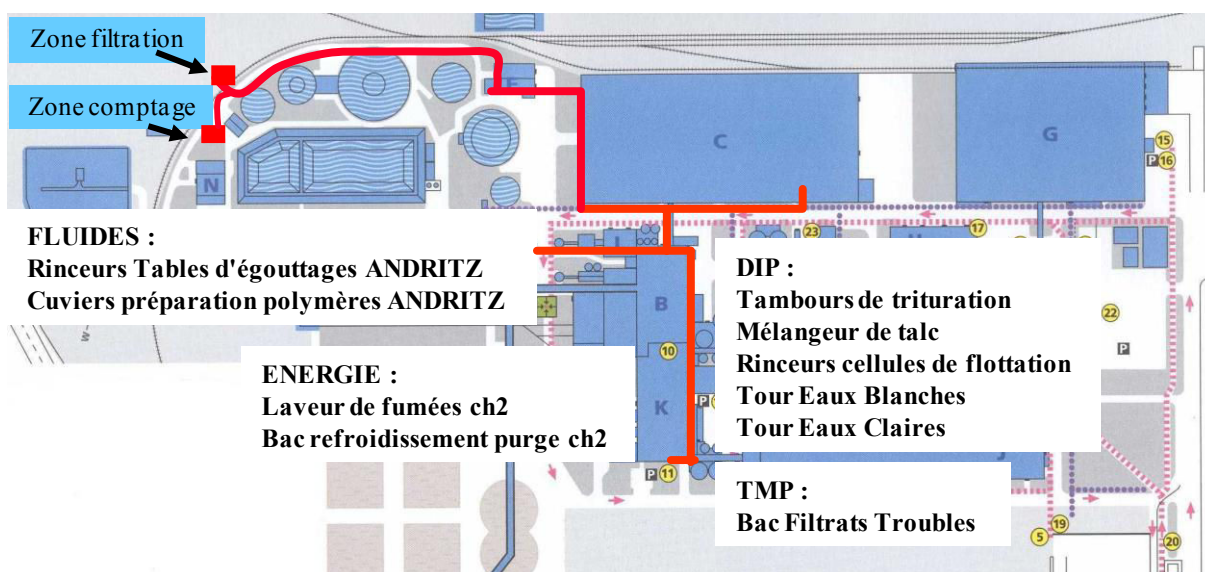


Figure 2-29. Réseau de distribution de l'eau de service filtrée dans la papeterie

Taux d'utilisation de l'ESF par la DIP

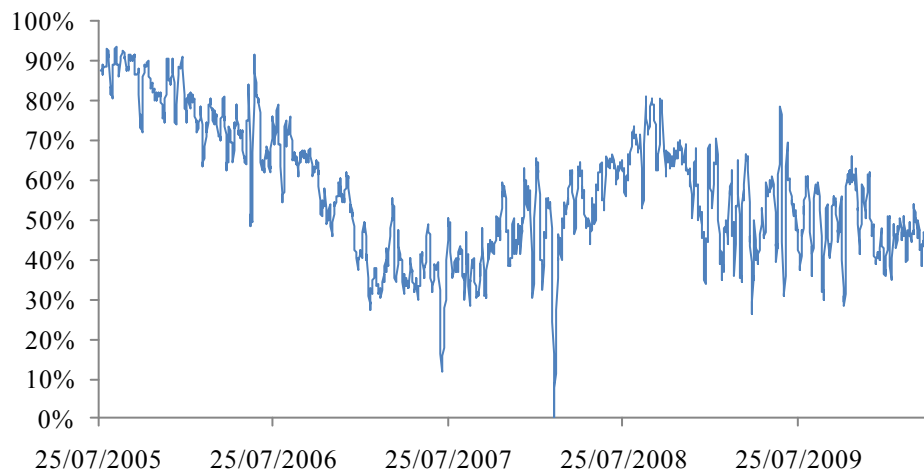


Figure 2-30. Taux d'utilisation de l'ESF dans le procédé DIP (moyenne mobile de période 7 jours)

Campagnes de prélèvements

Afin d'évaluer l'influence de la filtration sur la concentration en arsenic dans l'ESF, deux séries de prélèvements journaliers et ponctuels ont été effectuées sur l'effluent de la STEP et sur l'ESF entre le 08/11/08 et le 14/11/08, et entre le 04/07/09 et le 09/07/09.

Secteur énergie

Le secteur énergie est composé d'une chaudière dite à lit fluidisé bouillonnant, et d'un dispositif de traitement des fumées avec un filtre à manches et un laveur de gaz installé en pied de cheminée (Figure 2-31).

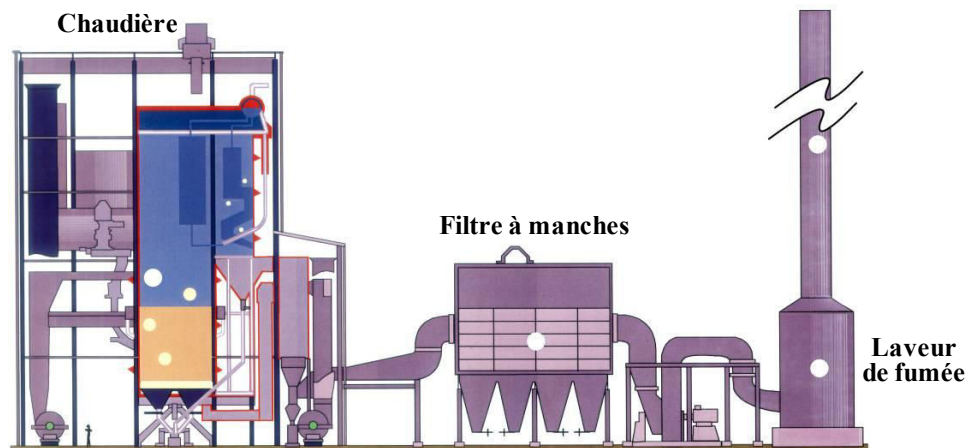


Figure 2-31. Schéma général du secteur énergie

La chaudière permet l'incinération à 850°C des combustibles dans un lit fluidisé bouillonnant permettant l'auto-inflammation des combustibles, et participant à leur combustion par frottement dans le lit (Figure 2-32). Une hauteur de lit et une distribution correcte de la taille des particules sont maintenues en introduisant régulièrement du sable neuf dans le foyer, afin de remplacer les particules extraites par le fond de la chaudière ou entraînées par les fumées. Le combustible solide est introduit dans la chaudière par des goulottes d'alimentation au-dessus du lit. Seules les particules les plus lourdes pénètrent dans le lit, les particules fines et la majeure partie des matières volatiles brûlent au-dessus du lit. L'incinération des déchets solides est aidée ponctuellement par la combustion de gaz naturel. La chaudière produit le premier des déchets de combustion : le mâchefer. Les particules les

plus grosses entraînées par les fumées sont extraites avant le filtre à manche : ce sont les cendres primaires. Un premier traitement des fumées par ajout d'ammoniaque permet de réduire la teneur en oxydes d'azote (NO_x). Le filtre à manches permet la filtration des fumées, ce qui produit un déchet de combustion : les cendres secondaires (Figure 2-33). Le filtre à manches est composé de 1760 manches en PTFE réparties sur huit sections. Le débit des fumées traversant le filtre est de $80 \text{ dm}^3/\text{dm}^2/\text{min}$.

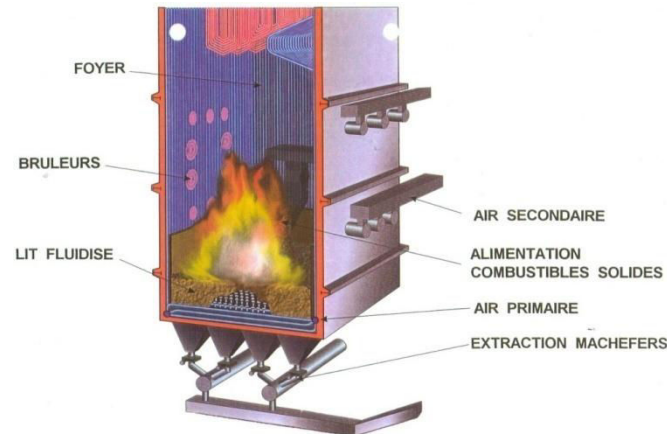


Figure 2-32. Schéma de la chaudière

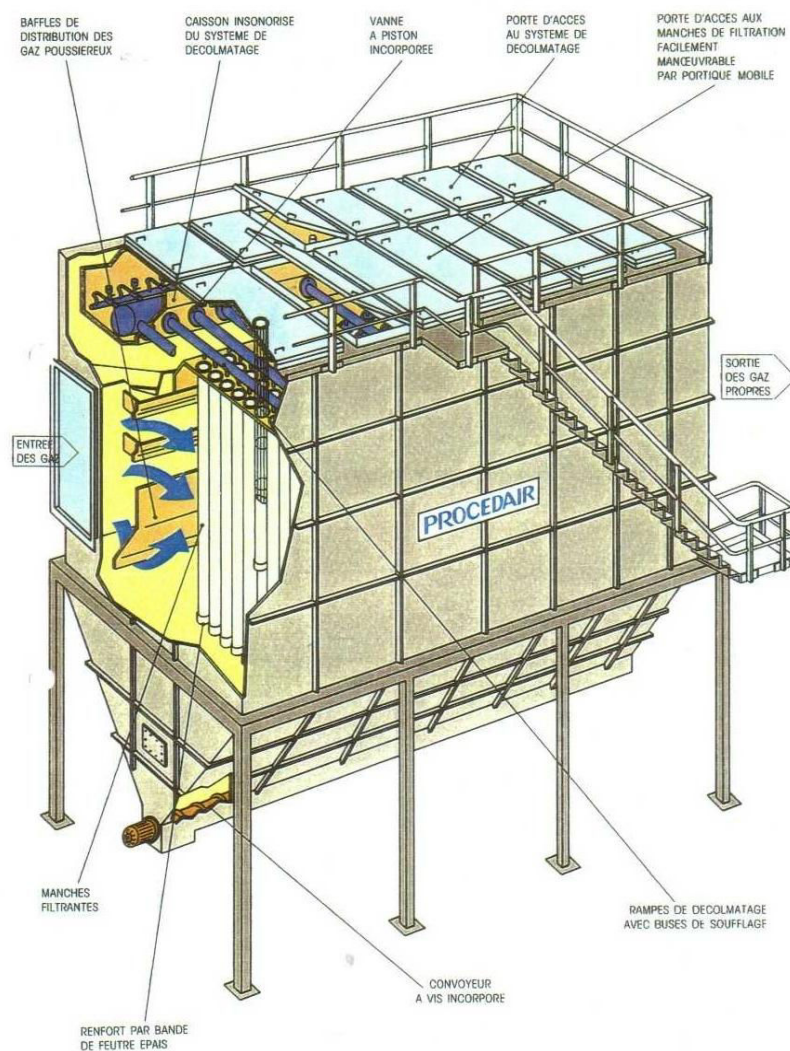


Figure 2-33. Schéma du filtre à manche

Les fumées sortant de la chaudière et passant ensuite par le filtre à manches sont refoulées vers le laveur de fumées (Figure 2-34). Afin d'optimiser la qualité des fumées, de l'eau de lavage (d'abord de l'eau industrielle, puis de l'ESF lors de sa mise en route) est pulvérisée dans le sens ou à contre-courant des fumées aux étages inférieur et supérieur du laveur. Cette eau va capter principalement les cendres qui vont retomber progressivement à la base du laveur par gravitation. Des anneaux de diffusion et des chicanes sont installés aux différents étages permettant ainsi de dispatcher au mieux l'eau et les cendres. L'ammoniaque en excès provenant du traitement des NO_x assure également la neutralisation des acides.

Une mesure de MES sur les effluents de lavage envoyés à la STEP est primordiale afin d'alerter le plus rapidement possible d'un problème en amont (manches percées ou rupture de manches sur le filtre à manches).

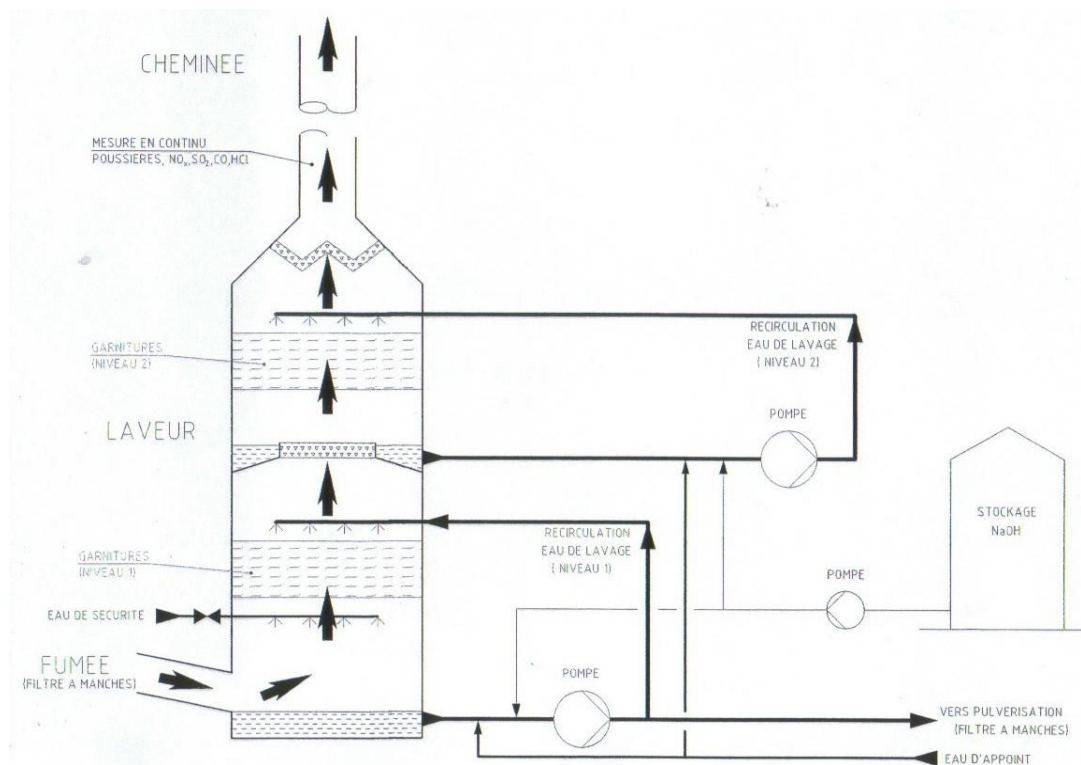


Figure 2-34. Schéma du laveur de fumées

d. Bases de données de NSG et analyse en composantes principales

Bases de données de NSG

Il existe plusieurs bases de données disponibles : Takoma, QIS et BrainCube. Seules les bases Takoma et QIS ont été utilisées.

Takoma est une base de fichiers (défini par thème) dont les groupes de variables sont déjà définies. Les fichiers utilisés sont « Eau industrielle 1 et 2 » et « Eau brute » pour l'étude de la gravière et du traitement de l'eau brute de même que l'étude de l'ESF, « Entrée STEP 1 et 2 » et « Rejet Moselle 1 et 2 » pour l'étude de la STEP. En général, le pas de temps des variables est journalier.

La base QIS est une base de données regroupées en fonction du produit considéré, par exemple les fluides, et du procédé, par exemple la STEP. L'extraction de données peut se faire sur l'ensemble des données regroupées sous une combinaison produit/procédé, ou sur une sélection de cet ensemble. Par ailleurs, cette base de données est fondée sur un pas de temps horaire. Les variables correspondant à des capteurs en ligne, tel que les MES dans le rejet Moselle, sont enregistrées chaque heure. En

revanche, les valeurs de débits et les mesures effectuées par le laboratoire NSG sont enregistrées de façon journalière ou plusieurs fois par semaine. D'autres mesures faites par des laboratoires extérieurs peuvent être enregistrées de façon plus aléatoire encore. Cette base de données est donc beaucoup plus riche en termes de variables que Takoma, mais avec un pas de temps hétérogène.

Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode d'analyse de données multi-variables. En considérant un ensemble de N variables associées à p observations (dans notre cas p jours de mesures), l'ACP, en étudiant les corrélations entre les variables, permet de produire des axes non corrélés entre eux par des combinaisons linéaires des variables originelles. Il est alors possible de choisir les n axes, avec $n < N$, ayant une inertie plus importante que les variables originelles. Ceci permet de réduire l'espace des N variables à n axes, ou encore composantes principales, tout en gardant un maximum de variance des variables de départ. Cependant, pour une bonne compréhension de la projection des individus dans le nouvel espace créé (de préférence à 2 ou 3 dimensions au plus), il faut pouvoir expliquer de façon logique ces composantes principales.

L'ACP se base sur les données fournies. Il est essentiel d'avoir une base de données homogènes et non biaisées (par exemple exemptes de valeurs de capteurs fausses). Nous avons donc fait une extraction des données enregistrées au cours des huit dernières années, et avons homogénéisé ces données :

- Elimination des données non enregistrées de manière régulière sur cette période
- Elimination des données dont il est connu que certaines valeurs sont fausses (mais on ne sait pas lesquelles) : tous les débits entrants dans la STEP des différents procédés de la papeterie ne sont pas pris en compte dans cette ACP, puisqu'ils induisent un trop fort biais sur les résultats.
- Changement avec décalage temporel en fonction des temps de passage dans la STEP afin que la mesure d'un paramètre en entrée de STEP corresponde à la mesure de ce même paramètre en sortie de STEP : prise en compte de deux jours de décalage entre l'entrée de la STEP (jusque dans les bassins biologiques) et la sortie des clarificateurs (jusqu'au rejet Moselle).
- Tri en fonction du jour de la mesure de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle.

La base de données est alors constituée de 46 variables pour 127 observations ou jours de mesures de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle obtenues entre le 29/07/2002 et le 31/12/2009. Sans être exhaustif, cette liste de variables comprend les valeurs de DBO_5 , DCO, MES, température, oxygène, débits de la STEP, concentration en aluminium, mesurées à divers points de la STEP. Les caractéristiques de ces variables sont fournies dans l'annexe 2.

L'ACP a été effectuée grâce au logiciel Scilab (INRIA). L'algorithme utilisé est décrit dans l'annexe 2 (Delmas et Salam, 2003). Les différentes étapes de calcul sont :

- Descriptifs des variables utilisées (moyenne, écart-type, minimum, maximum)
- Calcul de la matrice des corrélations
- Calcul des valeurs propres et de leur inertie (ce qui fixe le nombre de composantes principales)
- Calcul des vecteurs propres de chacune des composantes (ce qui permet de déterminer de quelles variables sont composées majoritairement les composantes)

L'ensemble des données peut ensuite être projeté dans le nouvel espace créée par les composantes principales ce qui permet de visualiser si des groupes de données se distinguent des autres.

II. Etude du procédé de désencrage

Le procédé industriel de désencrage de NSG a fait l'objet d'une étude particulière. Par ailleurs, une étude complémentaire a été faite sur le procédé pilote de désencrage de NSG.

a. Etude du devenir de l'arsenic dans le procédé pilote de désencrage

L'unité pilote de désencrage, le pulpeur Lamort Lam « Deink it », est composée d'une cuve de 36 L à utiliser avec le rotor hélice pour la trituration des papiers, ou avec le rotor Delta équipé d'une crépine et la couronne au dessus de la cuve pour récupérer les boues lors de la flottation (Figure 2-35).

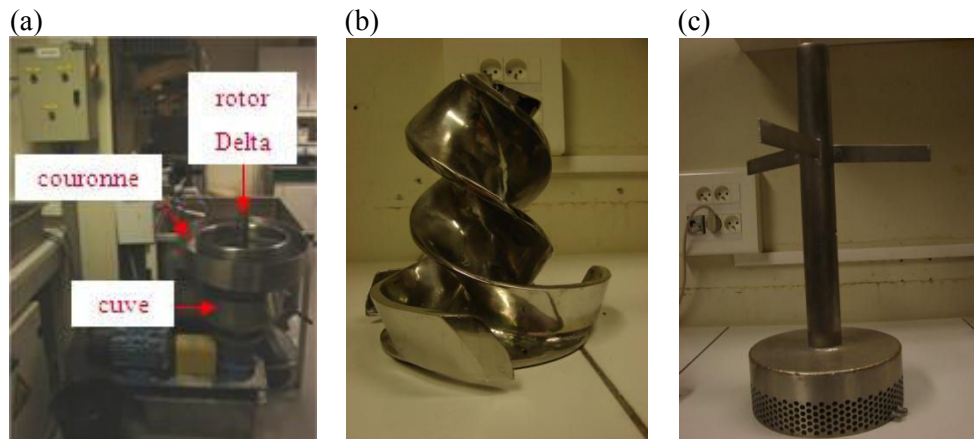


Figure 2-35. Photographies (a) du pulpeur en mode flottation, (b) du rotor hélice, et (c) du rotor Delta équipé de la crépine

L'eau de dilution pour la mise en pâte utilisée est soit de l'eau blanche utilisée dans le procédé de désencrage prélevée dans la tour Eau Blanche, soit de l'eau industrielle. Pour la trituration des papiers, on ajoute à 1,6 kg de papiers récupérés, soit 1,5 kgMS de papiers, de l'eau de dilution jusqu'à ce que la pâte soit homogène, puis les produits chimiques dans l'ordre suivant :

- Soude à 50% : $m = 3,52 \text{ g}$
- Silicate de sodium : $m = 14,40 \text{ g}$
- Savon : $m = 4,80 \text{ g}$
- Peroxyde d'hydrogène à 30 % : $m = 18,60 \text{ g}$

Après avoir ajouté le peroxyde d'hydrogène, la trituration dure 15 min. A la fin de la trituration, la concentration de la pâte est mesurée, puis la pâte est diluée avec l'eau de dilution pour obtenir une pâte à 4 % avec 440 g de pâte sèche. A la suite de cette dilution, la macération dure 30 min en dehors du pulpeur. Pour la flottation, le rotor Delta et la crépine sont mis en place après nettoyage de la cuve, de même que la couronne destinée à recevoir les mousses. La pâte macérée est de nouveau diluée à une concentration d'environ 1,2 % en remplissant totalement la cuve avec l'eau de dilution. La flottation dure 6 min à partir du moment où le moteur est mis en marche. Par ailleurs, les quantités d'eau de dilution ajoutées à chaque étape ont été enregistrées. Les échantillons prélevés sont :

- les papiers utilisés pour le désencrage
- l'eau de dilution
- la pâte après trituration
- la pâte après macération
- la pâte après flottation
- les boues de désencrage

La pâte prélevée est filtrée à $0,45\ \mu\text{m}$, et la mesure de la concentration en arsenic a été faite sur la pâte filtrée séchée et sur le filtrat. De plus, les boues ont été centrifugées, puis le surnageant a été filtré à $0,45\ \mu\text{m}$. La mesure de l'arsenic a été faite sur les boues centrifugées et séchées et sur le surnageant filtré.

b. Etude du devenir de l'arsenic dans le procédé de désencrage de NSG

Plusieurs campagnes de prélèvements ont été effectuées sur le procédé de désencrage pour différents objectifs :

- Etudier le devenir de l'arsenic dans le procédé de désencrage : trois séries de prélèvements ponctuels ont été effectuées le 8/12/08, le 5/02/09, et le 25/03/09, à différents points du procédé de désencrage (Figure 2-36) : la pâte à papier entre chaque étape de désencrage, le circuit de l'eau, les boues produites dans le procédé de désencrage et au niveau de la déshydratation Andritz.
- Etudier la variabilité de la concentration en arsenic dans la pâte à papier : un échantillon ponctuel de pâte à papier a été prélevé à trois reprises à deux heures d'intervalle le 20/05/09, à l'entrée de la préflottation, à la sortie de la presse à vis 1 et à la sortie de la presse à vis 2.
- Etudier l'influence de l'utilisation de l'ESF dans le procédé : une série de prélèvements ponctuels et journaliers sur la tour EB et sur le rejet de la boucle alcaline à la STEP (rejets DIP) a été effectuée entre deux vidanges du procédé de désencrage entre le 10/02/09 et le 09/03/09. La concentration en arsenic de l'ESF a été mesurée une fois par semaine.
- Etudier l'influence de la concentration en MES sur la concentration en arsenic dans le circuit de l'eau du procédé de désencrage : une série de prélèvements ponctuels a été faite sur l'eau blanche et l'eau claire des deux boucles du procédé : trois fois sur une journée (pendant la dernière journée de prélèvement), trois fois par semaine pendant deux semaines, puis une fois par semaine, le tout couvrant un mois environ (entre deux vidanges consécutives).
- La concentration en arsenic dans le biofilm se développant dans le procédé de désencrage, appelé slime, a été mesurée à plusieurs reprises. Le biofilm a été prélevé au niveau des filtres à disque de chacune des deux boucles.

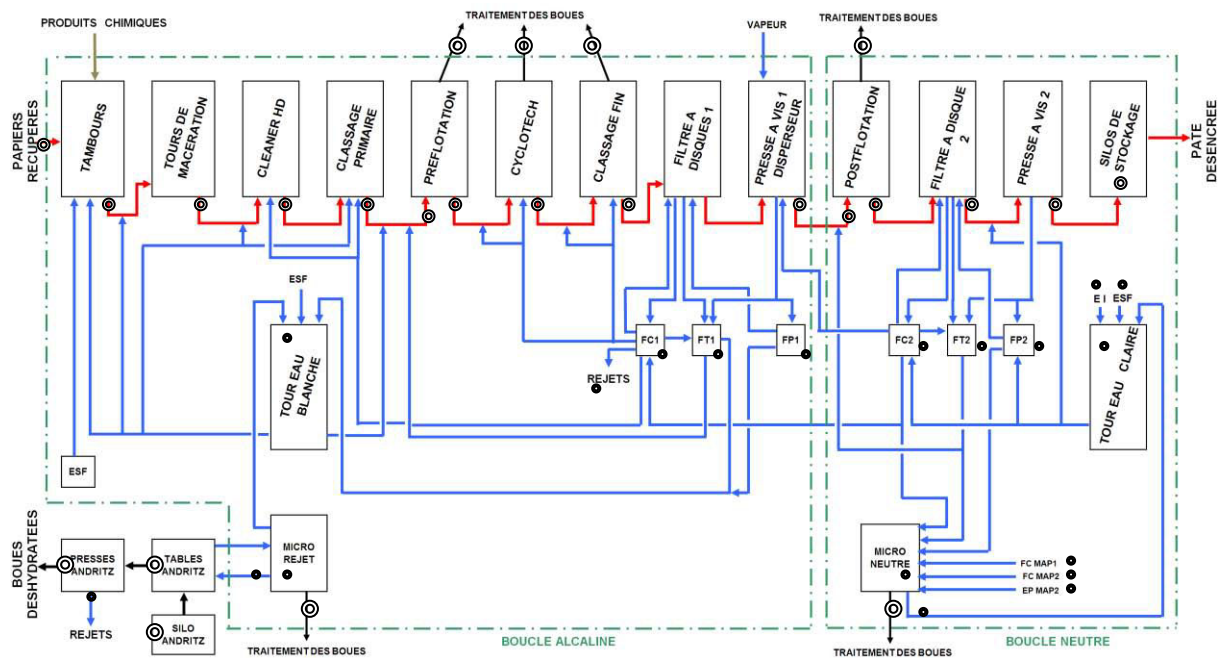


Figure 2-36. Points de prélèvements de la DIP (© boues ; • eaux ; ⊙ pâtes)

c. Taux de cendres

Le taux de cendres contenues dans les papiers permet de mesurer la teneur en charges minérales. Cela permet aussi d'estimer le taux de pâte recyclée du papier analysé. Le taux de cendres est mesuré après calcination à 525°C du papier sec, d'après l'équation (2.1) :

$$\% \text{cendres} = \frac{m_{\text{calcinée}}}{m_{\text{sèche}}} \times 100 \quad (2.1)$$

Le taux de cendres a été mesuré dans la pâte à papier prélevée à la macération, à la presse à vis 1 de la boucle alcaline, et à l'entrée du silo de stockage au niveau de la pompe moyenne concentration. Il a aussi été mesuré dans divers papiers journaux français et étrangers.

III. Etude de la STEP et des boues activées

L'étude du devenir de l'arsenic dans la STEP a été effectuée de la manière suivante. Tout d'abord, l'étude de la STEP a été divisée en fonction des différentes étapes de traitement (primaire, secondaire, tertiaire). Ensuite, pour étudier de façon plus précise l'influence de la présence d'arsenic sur la capacité d'épuration des boues activées, deux expériences en réacteur batch ont été réalisées. Par ailleurs, des analyses complémentaires à la mesure de la concentration en arsenic dans différents échantillons (liquide, boues activées) ont été effectuées au cours de ces études.

a. Campagnes de prélèvement sur la STEP

Effluents entrants dans la STEP

Les effluents entrants dans la STEP après le dégrillage (laveur de fumées, du parc à bois (de stockage), de la TMP, de la DIP, de MâP1, de MâP2, de Neyrtec et d'Andritz) ont été prélevé le 17/03/2010. En plus de l'arsenic total, les MES ont été mesurées et la DCO sur les échantillons filtrés sur filtre papier. Cette série de prélèvements en 2010 a pour objectif la comparaison avec cette même série de prélèvements effectués en 2003.

Traitement primaire

Neutralisation et décantation primaire

Le traitement primaire permet de neutraliser les effluents et d'éliminer les matières en suspension par décantation (Figure 2-37). La série de prélèvements a été faite sur cinq jours consécutifs entre le 31/01/10 et le 04/02/10. Les prélèvements moyens 24 h ont été faits pour les effluents dans le bassin de neutralisation après mélange des différents effluents de la papeterie, et en sortie du bassin tampon. Les boues primaires ont été prélevées de manière ponctuelle à heure fixe, et pour le 1^{er} jour de prélèvement toutes les 2 h pendant 24 h. Le traitement primaire ayant pour but d'éliminer les matières en suspension, les MES ont été mesurées en entrée et sortie du traitement, de même que la concentration des boues primaires. Les concentrations en arsenic total et soluble après filtration à 0,45 μm ont été mesurées pour chaque échantillon.

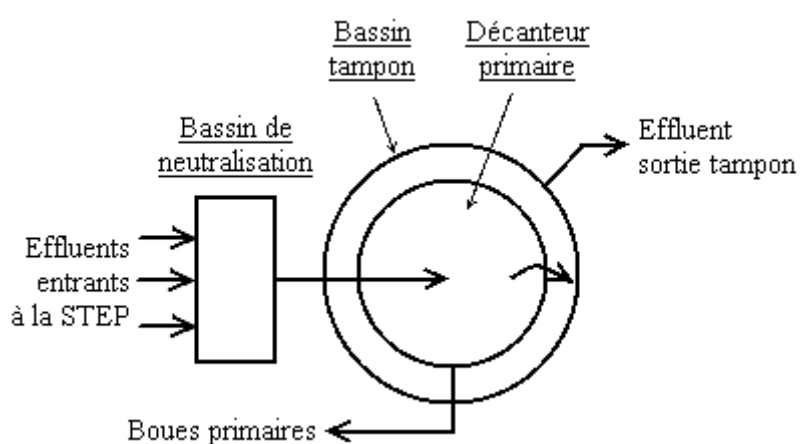


Figure 2-37. Schéma du traitement primaire

Epaississeur

L'épaississeur est constitué d'un bassin où les boues primaires, les boues biologiques en excès, et les boues d'égalisation sont épaissies par gravité. Le liquide surnageant est renvoyé par surverse à la neutralisation. Les boues épaissies sont envoyées au traitement de déshydratation Neyrtec.

Une série de prélèvements ponctuels a été effectuée en triplicat (matin, soir et nuit) sur chacun des entrants et des sortants de l'épaississeur le 8/06/10, le 10/06/10, et le 13/06/10. En plus de la mesure de l'arsenic total, le pH et le potentiel d'oxydoréduction ont été mesurés juste après avoir fait le prélèvement.

Traitement biologique

Le traitement secondaire est un traitement biologique à boues activées permettant d'éliminer une majeure partie de la matière organique dégradable (DCO, DBO₅). Elle est constituée de deux lignes de traitement en parallèle (Figure 2-38). Les effluents sortants des clarificateurs sont ensuite de nouveau mélangés.

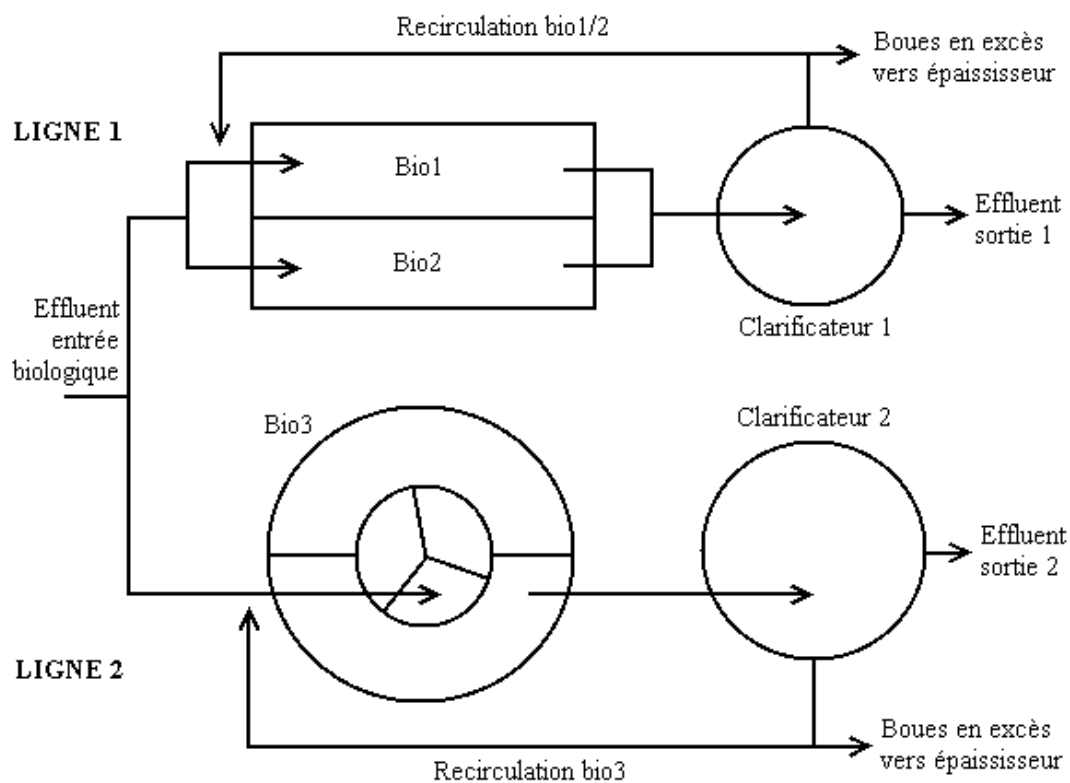


Figure 2-38. Schéma du traitement secondaire

Comparaison des deux lignes de traitement biologique

Plusieurs campagnes de prélèvements d'une durée d'une semaine environ ont été effectuées sur le traitement biologique. Les deux premières campagnes ont été effectuées en juin et août 2009. Ensuite, une campagne de prélèvement a été faite chaque mois entre février et juin 2010. A chaque fois, les prélèvements sont des échantillons moyens 24 h pour l'effluent entrée biologique, et les effluents sortie 1 et sortie 2. Les liqueurs mixtes de chaque bassin ont été prélevées de façon ponctuelle.

Les analyses effectuées sur les échantillons liquides sont la concentration en arsenic total, de même que les paramètres de contrôle de la STEP tels que la DCO et les MES. Pour les boues activées,

l'abondance des bactéries filamenteuses a été évaluée, et les exopolymères ont été extraits sur lesquelles ont été mesurées les concentrations en polysaccharides, en protéines, et en arsenic total. En outre, la diversité bactérienne et fongique a été observée.

Etude des clarificateurs

Des prélèvements ponctuels ont été effectués sur les clarificateurs le 10/12/09 (mesure de l'arsenic total et soluble). Les prélèvements se sont portés pour chacun des deux clarificateurs sur :

- la liqueur mixte en sortie des bassins biologiques,
- l'effluent sortant du clarificateur
- les boues activées recirculées

Traitement tertiaire

Comme cela a été indiqué dans la description de la station d'épuration, le traitement tertiaire possède deux lignes en parallèle : Floteck et Krofta (Figure 2-39). La série de prélèvements a été effectuée sur une période de sept jours entre le 7/10/09 et le 13/10/09, les trois premiers jours avec un ajout de sulfate d'aluminium et de polymère anionique sur la ligne de traitement Krofta, les quatre jours suivants sans ajout (autrement dit juste une flottation). Les effluents en entrée et sortie du traitement tertiaire, de même qu'à la sortie de chacun des procédés Floteck et Krofta, ont été prélevés de façon ponctuelle. De même, les boues produites lors de l'ajout d'adjuvants chimiques par le procédé Krofta ont été prélevées. Les concentrations en arsenic total et soluble ont été mesurées, de même que la concentration en aluminium résiduel dans l'effluent rejet Moselle.

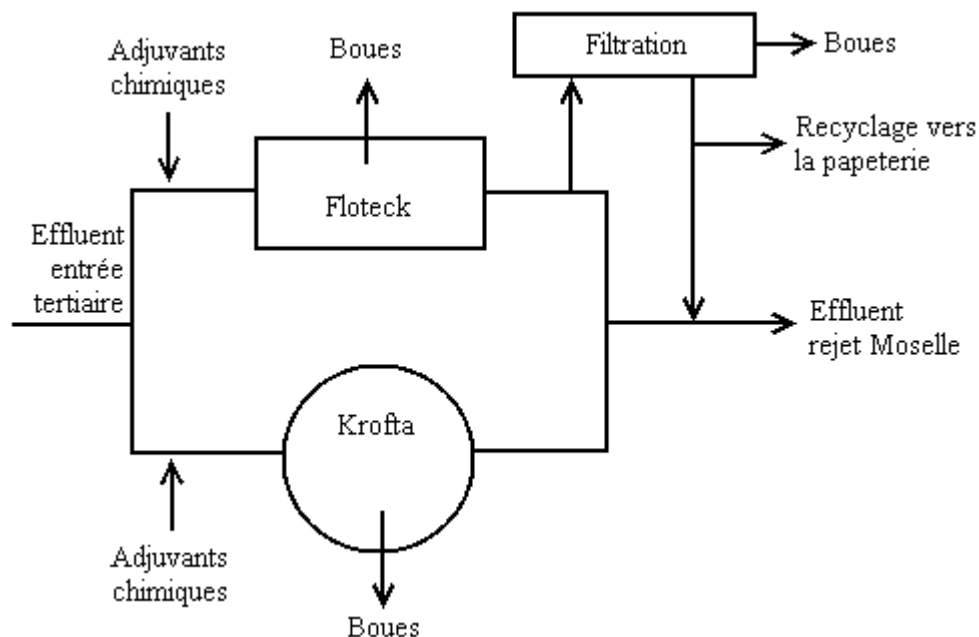


Figure 2-39. Schéma du traitement tertiaire

b. Etude de l'effet de l'arsenic sur les boues activées

Montage expérimental

Les réacteurs batch sont composés d'une cuve de 4 L équipée d'un aérateur fixé au fond (Figure 2-40). Des couvercles permettent d'éviter des projections de boues activées en dehors du réacteur. Cependant des orifices dans les couvercles permettent d'effectuer les prélèvements.

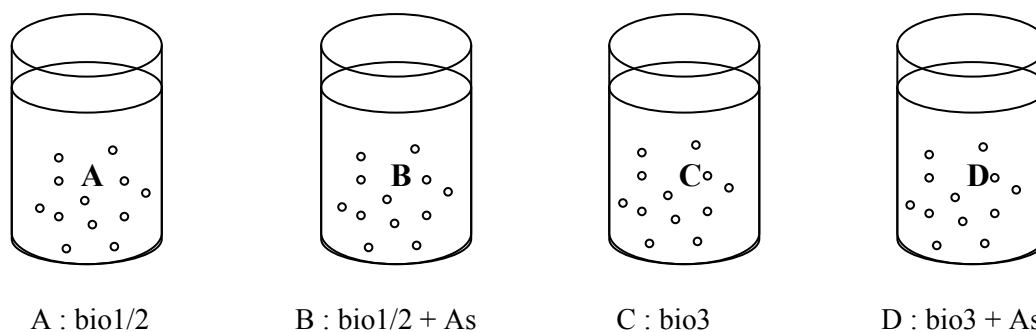


Figure 2-40. Schéma du protocole d'expérience batch avec les boues activées

Protocoles opératoires

La 1^{ère} expérience réalisée a pour but d'étudier l'influence de la présence d'arsenic sur l'épuration des effluents par les boues activées de chacune des lignes du traitement biologique de la STEP de NSG. Pour cela, une concentration réaliste de 0,1 mg/L d'une solution d'As(V) a été ajoutée sur deux des réacteurs batch (B et D), les deux autres servant de contrôle.

L'effluent en sortie du traitement primaire et avant ajout des nutriments a été prélevé ponctuellement, de même que les boues de recirculation des bassins biologiques 1/2 et 3. Le mélange a été fait avec 2 L d'effluent pour 1 L de boues de recirculation. Les matières totales dans chacun des réacteurs ont été mesurées pour déterminer la concentration exacte des liqueurs mixtes. Avant mélange, les nutriments (utilisés pour la STEP) ont été rajoutés à l'effluent : 10 μ L d'acide phosphorique (H_3PO_4 , 520 g/L) pour rajouter une concentration d'environ 1,7 mg/L, et 170 μ L d'ammoniaque (NH_4OH , 220 g/L) pour rajouter une concentration de 12,5 mg/L. Ces concentrations ont été choisies à partir du rapport DCO/N/P de 255/4/0,6 et en supposant une DCO de 1200 mg/L en entrée des bassins biologiques, ce qui donnerait des concentrations de 2,8 mgP/L et 18,8 mgN/L. Il a donc été décidé de rajouter environ 60 % des nutriments en supposant qu'une partie est déjà présente dans les effluents à traiter. De même, avant mélange, de l'arsenic (solution de As(+V), à 1 g/L) est ajouté à l'effluent pour les réacteurs B et D pour avoir une concentration ajoutée connue de 0,1 mgAs/L. Cette concentration a été choisie pour expérimenter une situation réaliste par rapport au rejet maximal de la STEP observé à 51 μ g/L. La durée totale de l'expérience est de 24 h, à partir du moment où les boues de recirculation sont mélangées à l'effluent et les aérateurs mis en route. Toutes les 2 h, un échantillon de 20 mL est prélevé puis filtré à 3 μ m pour séparer les boues activées du liquide. Les échantillons sont ensuite conservés à 4 °C. Les analyses effectuées sont la DCO et l'ammonium pour visualiser l'épuration des effluents.

La 2^{ème} expérience réalisée a pour but d'étudier l'adsorption ou l'absorption éventuelle de l'arsenic par les boues activées. Pour cela, de la liqueur mixte a été directement prélevée dans chaque ligne du traitement biologique, au plus proche des entrées des bassins biologiques. Un ajout d'une concentration de 5 mg/L d'une solution d'As(V) a été fait pour les réacteurs batch B et D (et donc aucun ajout dans les réacteurs A et C), concentration irréaliste par rapport aux concentrations que l'on pourrait rencontrer dans la STEP de NSG, mais qui pourrait éventuellement nous permettre de mettre en évidence des phénomènes plus difficilement observables à des concentrations de quelques μ g/L. La durée totale de l'expérience est de 24 h, à partir du moment où l'arsenic a été rajouté aux réacteurs B et D. Toutes les 2 h, un échantillon de 20 mL est prélevé puis filtré sur filtre papier pour la mesure de la DCO de la phase liquide (conservation des échantillons à 4°C), et à 0,45 μ m pour la mesure de l'arsenic biodisponible (conservation des échantillons à -18°C).

c. Caractérisation des boues activées

Les boues activées sont un mélange formé par des polymères extracellulaires (EPS), des bactéries, des champignons, de protozoaires, ou encore des fibres.

Les boues activées peuvent être analysées avec des paramètres physiques comme les matières en suspension (MES), les matières volatiles en suspension (MVS), l'abondance des bactéries filamenteuses dans le floc bactérien, en encore de manière microbiologique en déterminant les diversités bactérienne et fongique de la biomasse. Les EPS des boues activées peuvent être aussi analysées après extraction par rapport à la quantité de protéines et de polysaccharides.

MES/MVS

Les MES représentent la totalité des matières en suspension formant les floccs : bactéries, EPS et fibres. Les MES sont mesurées en filtrant 20 mL de l'échantillon (bien homogénéiser le milieu avant la prise d'échantillon) sur un filtre de 1,5 µm et séché à 105°C pendant au moins 24 h. La coupelle et le filtre doivent être préalablement séchés et pesés (masse P_1), la masse de l'échantillon séché sur le filtre et la coupelle étant P_2 . Les MES, exprimées en gMS/L, sont donc calculées par l'équation (2.2) :

$$MES = \frac{P_2 - P_1}{0,02} \quad (2.2)$$

Les MVS ne représentent que les matières volatiles, qui sont directement liées à la matière vivante autrement dit aux bactéries. On suppose donc que la présence de fibres de papier est négligeable. Les MVS sont mesurées à la suite des MES en les calcinant dans un four à 525 °C pendant 2 h. Les MVS sont donc la différence de poids avant et après la calcination. Avant de peser, il est nécessaire de laisser refroidir les échantillons dans un dessiccateur. La masse P_3 étant la masse de l'échantillon calciné, les MVS, exprimées en gMVS/L, sont calculées par l'équation (2.3) :

$$MVS = \frac{P_2 - P_3}{0,02} \quad (2.3)$$

Indice de Mohlman

L'indice de Mohlman permet d'évaluer la décantabilité des boues activées sur un temps donné. Le protocole de la mesure de l'indice de Mohlman est le suivant :

- Verser dans une éprouvette d'un litre X mL de liqueur mixte (le volume de liqueur mixte pris est fonction du pouvoir de décantation de celle-ci). Le volume occupé par la liqueur mixte après 30 min doit se situer entre 200 et 300 mL.
- Compléter à 1 L avec un prélèvement ponctuel d'effluent de la sortie du clarificateur correspondant aux boues activées considérés.
- Homogénéiser, puis déclencher le chronomètre pour un temps de 30 min.
- Au bout de 30 min, lire le volume occupé par la liqueur mixte.

L'indice de Mohlman (IM), en mL/g, est calculé par l'équation (2.4) :

$$IM = \frac{V_{B.A.} \times \text{facteur de dilution}}{MES \times V_{\text{final}}} \quad (2.4)$$

Avec $V_{B.A.}$ le volume occupé par les boues activées après décantation, les MES correspondantes à l'échantillon de liqueur mixte considéré, et V_{final} le volume après dilution soit 1 L.

Abondance en bactéries filamenteuses

L'abondance en bactéries filamenteuses a été estimée par analyse d'images à l'aide d'un microscope Zeiss et du logiciel d'analyse d'images Visilog version 5.2 (Da Motta *et al.*, 2001). Un volume de 100

μL de liqueur mixte est déposé sur une lame de microscope qui est ensuite séchée à température ambiante à l'abri de la poussière. Cette préparation à l'état sec de la liqueur mixte permet de figer la situation en tuant les micro-organismes sans en modifier leurs aspects morphologiques. A partir de cette lame, une cinquantaine de photographies sont prises à l'aide d'un microscope Zeiss et de la caméra monochrome qui l'équipe. Le programme utilisé par le logiciel Visilog détermine ensuite pour chaque photo la surface totale occupée par l'échantillon, la surface des floes et celle occupée par les filaments en fonction du nombre de pixels, puis la somme de chaque surface est calculée pour l'ensemble des photos. L'abondance filamenteuse est finalement estimée par l'équation (2.5) :

$$\% \text{filaments} = \frac{S_{\text{filaments}}}{S_{\text{totale}}} \times 100 \quad (2.5)$$

Avec $S_{\text{filaments}}$ la surface occupée par les filaments et S_{totale} la surface totale occupée par les floes et les filaments de l'échantillon de boues activées.

Les polymères extracellulaires (EPS)

L'importance des polymères extracellulaires dans les boues activées a été mise en évidence depuis une décennie. Les différentes fonctions attribuées aux EPS sont la cohésion des cellules bactériennes entre elles et donc les caractéristiques floculantes des boues activées, une protection contre des conditions environnementales difficiles, ou encore une ressource énergétique pour les bactéries si besoin. Cependant, les méthodes d'analyse, et notamment les méthodes d'extraction des EPS sont nombreuses mais non consensuelles et donnent des résultats différents en termes de composition, ou encore d'efficacité d'extraction (Park et Novak, 2007 ; Comte *et al.*, 2006).

Extraction des EPS

La méthode d'extraction choisie est l'extraction par résine échangeuse de cations (Frølund *et al.*, 1996). L'extraction a été faite sur des échantillons de boues de recirculation de chaque ligne du traitement biologique. Le protocole est le suivant :

- Mesurer les MVS des échantillons utilisées pour l'extraction des EPS.
- Centrifuger la liqueur mixte à 4500 G pendant 15 min. Noter le volume de liqueur mixte utilisé ($V_{\text{éch.}}$). Garder le culot pour l'extraction.
- Préparer une solution de NaCl à 0,2 M (soit 11,68 g de NaCl dans 1 L d'eau).
- Peser la résine échangeuse de cations : DOWEX MARATHON C., Na^+ form, strongly acidic. La proportion utilisée est 3 g de résine pour 5 g de boues activées centrifugées et 10 mL de la solution de NaCl à 0,2 M.
- Mettre en contact la résine avec la solution de NaCl, et laisser agiter au moins une heure.
- Ensuite, mettre les boues centrifugées dans le milieu préparé pendant 4 h à 4°C.
- Centrifuger de nouveau à 4500 G pendant 15 min. Noter le volume de surnageant récupéré (V_{EPS}).
- Filtrer le surnageant à 0,45 μm .

La mesure des polysaccharides et des protéines est faite sur les EPS extraits. Afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux, les concentrations en polysaccharides et en protéine ($[X]$) sont exprimées en fonction de la concentration de MVS des échantillons considérés, soit :

$$[X]_{\text{éch.}} = \frac{[X]_{\text{EPS}} \times V_{\text{EPS}}}{V_{\text{éch.}}} / \text{MVS} \quad (2.6)$$

Un des challenges de cette étude était de pouvoir mesurer l'arsenic dans les EPS extraits, en plus des protéines et des polysaccharides. Cependant, l'efficacité de séparation de la phase liquide des boues

activées par centrifugation était différente en fonction des échantillons utilisés. La centrifugation était très efficace pour la liqueur mixte provenant de la recirculation des bassins biologiques 1 et 2. En revanche, les boues activées provenant du bassin biologique 3 avec une abondance en bactéries filamenteuses plus importante ne pouvaient être séparées de la phase liquide de manière efficace : une partie de la phase liquide a donc été mélangée avec la résine et la solution de NaCl. La mesure de la concentration en arsenic dans les EPS extraites pour le bassin biologique 3 a donc été en partie biaisée par la teneur en arsenic de la phase liquide de la liqueur mixte.

Mesure des polysaccharides

Les polysaccharides ont été dosés par la méthode colorimétrique de Dubois *et al.* (1956). Cette méthode repose sur la déshydratation à chaud des oses en milieu sulfurique et la formation de l'hydroxyméthylfurfural. Ce dernier réagit ensuite avec le phénol pour donner un composé coloré absorbant à 490 nm. Le protocole de mesure est le suivant :

- la mesure a été faite en duplicat avec deux dilutions différentes : par 2 et par 10
- la droite d'étalonnage est faite grâce une solution mère de glucose de 103 mg/L
- placer 1 mL de l'échantillon dilué à analyser dans un tube de 10 mL, faire un blanc avec de l'eau déionisée
- ajouter 1 mL d'une solution de phénol à 5 % m/m
- puis ajouter très rapidement 5 mL d'acide sulfurique concentrée à 95,5 %, agiter à l'aide d'un vortex
- laisser reposer 20 min dans un bain thermostaté à 25°C
- lire l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre à 490 nm
- la concentration en polysaccharides est exprimée en mg glucose/L et calculée à partir de la droite d'étalonnage (Figure 2-41)

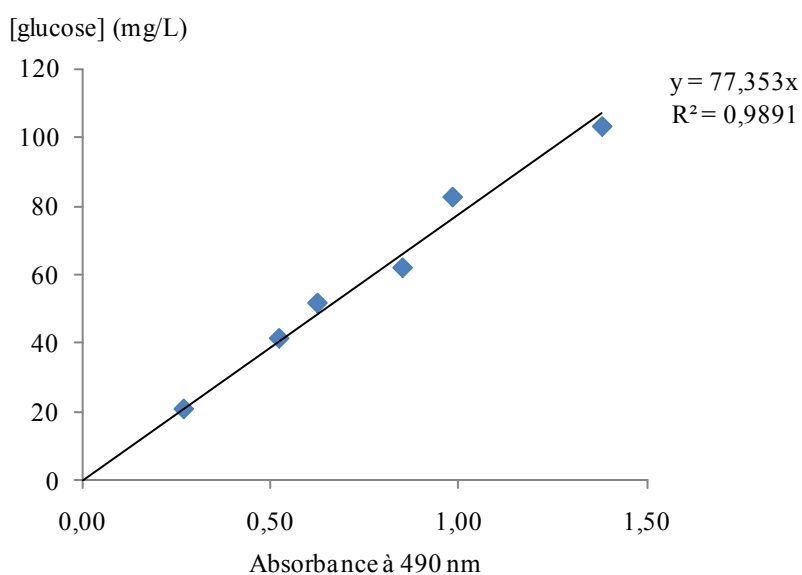


Figure 2-41. Droite d'étalonnage pour la mesure des polysaccharides

Mesure des protéines

Les protéines ont été mesurées grâce au kit commercial Sigma Diagnostics, Protein assay kit, basé sur la méthode de Lowry (Lowry *et al.*, 1951). Cette méthode repose sur la complexation entre un réactif alcalin de tartrate de cuivre et les liaisons peptidiques des protéines formant une couleur bleue violacée lorsque le réactif au phénol est ajouté. L'absorbance est ensuite mesurée à 750 nm. Le protocole de mesure est le suivant :

- la mesure a été faite en duplicat avec deux dilutions différentes : par 5 et par 10
- préparer les échantillons pour la droite d'étalonnage entre 0 et 400 mg/L grâce à une solution standard de sérum bovin à 400 mg/L
- placer 1 mL de l'échantillon dilué à analyser dans un tube de 10 mL, faire un blanc avec de l'eau déionisée
- ajouter 1 mL de la solution de réactif de Lowry et bien mélanger
- laisser reposer 20 min à température ambiante
- ajouter rapidement 0,5 mL de la solution du réactif de Folin & Ciocalteu de phénol et bien mélanger
- laisser reposer 30 min à température ambiante afin que la couleur se développe
- avant lecture de l'absorbance à 750 nm, ajouter 2,5 mL d'eau déionisée et bien mélanger
- finir la lecture de l'absorbance dans les 30 min
- la concentration en protéine est exprimée en mg protéine/L et calculée à partir de la droite d'étalonnage (Figure 2-42 (a))

La gamme d'étalonnage indiquée par le kit, comprise en 0 et 400 mg/L de protéine, ne correspond pas à une droite, mais plutôt à une courbe (Figure 2-42 (b)). Cependant, pour une gamme de concentration plus étroite, à savoir entre 0 et 160 mg/L, la droite d'étalonnage montre un coefficient de détermination de 0,99. Cette gamme de concentration a donc été choisie dans cette étude.

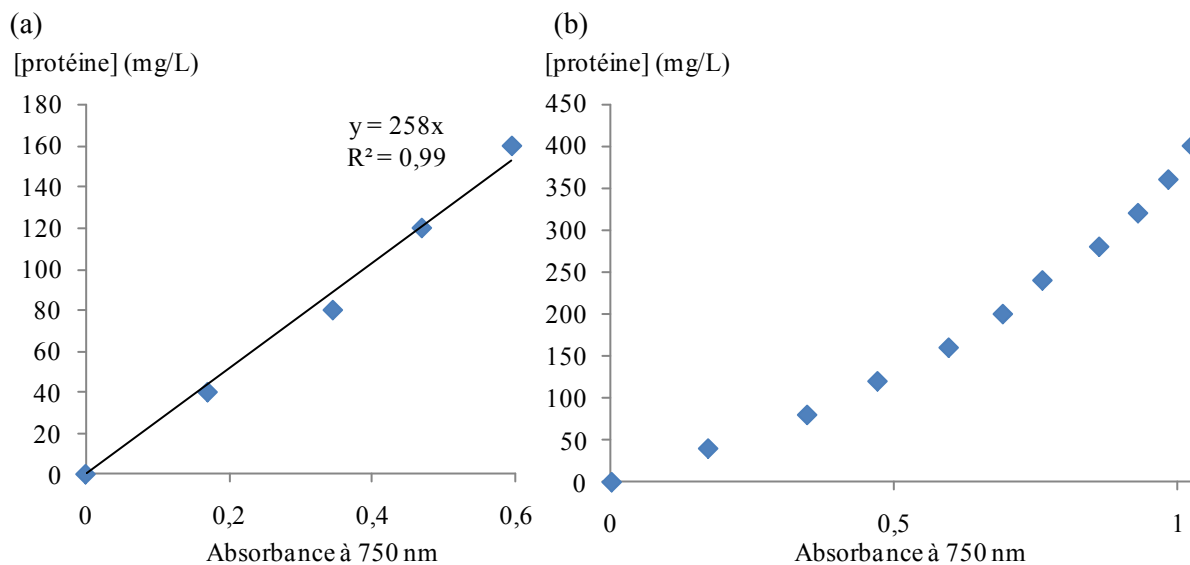


Figure 2-42. Courbe d'étalonnage pour la mesure des protéines (a) jusqu'à 160 mg/L et (b) jusqu'à 400 mg/L

Diversités bactérienne et fongique

La diversité bactérienne et fongique peut être évaluée par PCR-DGGE, initiales pour « polymerase chain reaction – denaturing gradient gel electrophoresis », après extraction de l'ADN génomique de l'échantillon considéré, qui est dans notre cas de la boue activée. Les échantillons d'ADN ont été extraits avec le PowerSoil DNA Isolation Kit (MO BIO Laboratories, Carlsbad, CA).

La PCR est une réaction permettant l'amplification partielle des gènes codant les ARN ribosomiaux 16S et 18S en utilisant respectivement une amorce universelle spécifique pour l'ADN bactérien 341F-GC/907R (Muyzer *et al.*, 1993, 1998) ou au contraire spécifique à l'ADN fongique NS1/EF3 puis NS1/FR1GC (Oros-Sichler *et al.*, 2006).

Les produits d'amplification PCR ont été contrôlés sur un gel d'agarose 1% et séparés par électrophorèse DGGE grâce au DCODE Mutation Detection System (Bio-Rad, Hercules, CA). Les

échantillons sont déposés sur un gel de polyacrylamide (7% pour les bactéries et 6% pour les champignons) avec un gradient dénaturant de 40 à 60% (bactéries) ou de 25 à 40% (champignons) (100% correspondent à 40% (vol/vol) de formamide et 7 M d'urée). Les échantillons ont migré dans le gel plongé dans du tampon TAE 1× à 65 V et 60°C pour les bactéries et 180 V et 58°C pour les champignons durant 16 h et ont été colorés au SYBR Green. Les profils d'empreinte moléculaires des communautés bactériennes et fongiques présents dans les échantillons analysés sont donc constitués d'une multitude de bandes, chaque bande représentant une communauté bactérienne spécifique dont l'intensité révèle de manière qualitative son importance au sein de l'échantillon considéré. L'analyse comparative des profils d'empreintes moléculaires a été faite par la méthode UPGMA (Unweighted Pair Group Method with Arithmetic mean) basée sur le coefficient de similarité de Dice. Des matrices de corrélations ont été générées pour chaque comparaison et les données ont été illustrées par ordinations NMDS (Non-metric Multidimensional Scaling) en utilisant le logiciel PAST Software (Hammer *et al.*, 2001). Les résultats représentés grâce à l'ordination NMDS permettent de mieux visualiser les similarités entre les différents échantillons, et par conséquent l'évolution et les changements intervenus au sein des bassins biologiques en termes de diversités bactérienne ou fongique au cours d'une période de temps défini. Le protocole détaillé est présenté dans l'annexe 3.

Pour les campagnes de prélèvements sur les bassins biologiques de la STEP de NSG en 2009, l'extraction d'ADN n'a été faite qu'avec une simple lyse mécanique, et le protocole de la PCR-DGGE a pu être réalisé sans encombre. En revanche, pour les campagnes de prélèvements de 2010, la mesure de la concentration en ADN après extraction ne comprenant qu'une lyse mécanique a révélé une concentration en ADN très faible comparée à celles obtenues en 2009, à savoir de quelques ng ADN/mL en 2010 contre plusieurs dizaines de ng ADN/mL en 2009. Par conséquent, une lyse thermique en complément de la lyse mécanique a été rajoutée pour l'extraction d'ADN des échantillons de 2010. La mesure de la concentration en ADN a révélé cette fois des concentrations légèrement plus élevées que pour la première extraction, mais avec de valeurs toujours inférieures à celles mesurées en 2009. En outre, les échantillons d'ADN extraits semblaient contenir un inhibiteur de PCR, empêchant l'amplification d'ADN. Ce problème a été résolu en diluant les échantillons d'ADN extraits, ce qui a permis de faire par la suite la PCR-DGGE.

d. Caractérisation des effluents de la STEP

La pollution dans les échantillons d'eaux usées industrielles ou urbaines peut être mesurée par différents paramètres tels que la DCO reflétant la pollution carbonée, le DBO₅ reflétant la pollution biodégradable, l'azote total (dont une partie sous forme d'ammonium) reflétant la pollution azotée, les matières en suspension (MES), les métaux lourds, etc... Pour une STEP industrielle, les deux principaux paramètres de la pollution sont la DCO et les MES. En effet, les effluents industriels de NSG ne contiennent quasiment pas de pollution azotée, d'où un apport d'azote sous forme d'ammoniaque pour le bon fonctionnement du métabolisme des boues activées.

En fonction des étapes de traitement de la STEP, différents paramètres de la pollution ont été mesurés en plus de l'arsenic. Le Tableau 2-14 récapitule les analyses effectuées en fonction des étapes de traitement de la STEP.

Tableau 2-14. Analyses effectuées sur les effluents en fonction des étapes de traitement de la STEP

| Etapes de traitement de la STEP | Paramètres mesurés |
|--|---|
| Traitement primaire | MES, arsenic total et soluble |
| Traitement biologique STEP | DCO, arsenic total et biodisponible |
| Expériences batch | DCO, NH ₄ ⁺ , arsenic biodisponible |
| Traitement tertiaire | Aluminium, arsenic total et soluble |

Nous ne détaillerons ici que les protocoles analytiques de la DCO, de l'ammonium, et de l'aluminium total, le protocole de mesure des MES étant le même que pour les boues activées, et celui de l'arsenic total et soluble étant détaillé dans la partie IV de ce chapitre.

Demande chimique en oxygène

La DCO est une mesure globale de la pollution chimique oxydable par un mélange sulfo-chromique. Elle représente la quantité nécessaire d'oxygène correspondante à la quantité de dichromate consommée lors de l'oxydation à chaud des composés de la pollution. Après réaction, la DCO, exprimée en mgO_2/L , est mesurée par spectrophotométrie. Le protocole analytique est le suivant :

- L'échantillon doit être éventuellement dilué pour que la DCO soit incluse dans la gamme de la solution de digestion utilisée, soit 0 à 1500 mgO_2/L .
- Un volume d'échantillon de 2 mL est mélangé à 1,5 mL de la solution de digestion, puis 3,5 mL d'une solution d'acide sulfurique concentré (et de sulfate d'argent agissant en tant que catalyseur) est rajoutée. La solution de digestion est un mélange de dichromate de potassium, oxydant fort, et de sulfate de mercure, permettant l'élimination d'interférences créées par la présence d'autres ions (chlorure). Un blanc a fait à chaque analyse avec de l'eau déionisée.
- Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 2 h à 147°C dans un four CSB/DCO Aqualytic Reactor AL31, puis est laissé refroidir.
- L'absorbance de l'échantillon est mesurée par spectrophotométrie visible à 620 nm. L'instrument utilisé est un Spectrophotometer HACH 2400. Quatre mesures successives sont prises en tournant le tube d'un quart de tour. La concentration est calculée à partir de la moyenne des quatre mesures.
- Finalement, la valeur de la DCO est obtenue par une droite d'étalonnage dont l'équation est $\text{DCO} = 3117 \times (\text{DO})$. L'incertitude est estimée à 3 %.

Ammonium

L'ammonium a été mesuré à partir de la méthode HACH 8038 (Hach Company, 2002) sur une gamme de 0 à 2,5 mg/L . Cette méthode, basée sur le réactif de Nessler, a été adaptée pour une prise d'échantillon de 10 mL sur des échantillons filtrés et dilués au 10^{ième} avec de l'eau déionisée, dont un blanc réalisé avec de l'eau déionisée. En présence d'ammonium, le réactif de Nessler (solution d'iodo-mercure de potassium alcalin) forme un composé de couleur jaune (iodure de dimercuriammonium), absorbant à 425 nm. La concentration en ammonium, exprimée en mg/L , est mesurée par spectrophotométrie grâce à une droite d'étalonnage d'équation $[\text{NH}_4^+] = 3,6517 \times (\text{DO})$. Quatre mesures successives sont prises en tournant le tube d'un quart de tour. La concentration est calculée à partir de la moyenne des quatre mesures. L'incertitude est estimée à 4 %.

Aluminium total

L'analyse de l'aluminium a été faite conjointement avec celle de l'arsenic, autrement dit la même procédure de préparation de l'échantillon (digestion par voie humide en système ouvert, pour plus de détails, se reporter à la partie IV de ce chapitre) a été appliquée pour la mesure de l'arsenic et celle de l'aluminium. En revanche, la mesure de la concentration en aluminium a été faite par spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma d'argon (ICPOES), alors que l'arsenic a été analysé par spectrométrie de masse couplée à un plasma d'argon (ICPMS). Comme l'ICPMS, l'ICPOES est une méthode d'analyse élémentaire. Cependant, l'ICPOES permet de mesurer des concentrations supérieures à l'ICPMS, la gamme de concentration utilisée étant de 0 à 3000 $\mu\text{g/L}$. La droite d'étalonnage est représentée par la Figure 2-43. La limite de détection de l'ICPOES pour la mesure de l'aluminium était égale à 1,8 $\mu\text{g/L}$ (trois fois l'écart-type du blanc). La lecture optique de l'aluminium a été faite aux longueurs d'onde de 167,0 nm et 396,1 nm. Cependant, nous avons retenu les résultats donnés par la longueur d'onde de 396,1 nm car les contrôles effectués tous les cinq échantillons analysés avec la solution standard de 1000 $\mu\text{g/L}$ ont été positifs avec une erreur inférieure à 10 %, contrairement à la seconde longueur d'onde dont les contrôles étaient négatifs avec une erreur de plus de 20%.

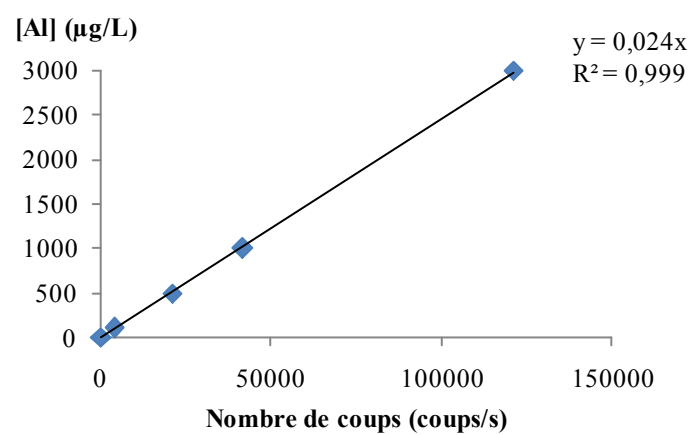


Figure 2-43. Droite d'étalonnage de la mesure de l'aluminium

IV. Méthodes d'analyse de l'arsenic

Comme nous l'avons montré dans la synthèse bibliographique, les méthodes d'analyse et de mesure de l'arsenic sont nombreuses. Dans cette étude, l'arsenic a été analysé sous différents états : total, soluble, et biodisponible ; et dans des matrices complexes : échantillons solides (boues déshydratées, cendres, bois, papiers), échantillons liquides (eau de gravière, eaux usées brutes et traitées, eau de procédé), échantillons de boues liquides (de STEP, de désencrage), échantillons de pâte à papier plus ou moins concentrés en fibres.

a. Mesure de l'arsenic par ICPMS

Échantillonnage et conservation des échantillons

Pour les échantillons liquides, de boues liquides ou de pâte à papier, l'échantillonnage a été fait en général de façon ponctuel. Cependant, pour les échantillons effectués sur la STEP, des préleveurs automatiques ont permis d'avoir des échantillons moyens sur 24 h (mais non indexés par le débit). Les flacons utilisés étaient en PVC, en général neuf, ou lavés et rincés à l'acide nitrique et à l'eau déionisée. Pour les échantillons liquides destinés à la mesure de l'arsenic soluble, une filtration à 0,45 μm a été effectuée juste après le prélèvement. Ensuite, pour la totalité des échantillons liquides, de l'acide nitrique concentré HNO_3 a été ajouté pour obtenir un pH inférieur à 2. Enfin, les échantillons ont été conservés dans une chambre froide à 4 °C.

Pour les échantillons solides, après séchage dans une étuve à 105 °C pendant au moins 24 h, les échantillons sont broyés (soit à l'aide d'un moulin à café pour le bois et les écorces, soit à l'aide d'un mortier pour les boues), et tamisés à 0,2 mm avant analyse. Ils sont conservés dans un endroit sec et à l'abri de la lumière.

Digestion par voie humide

La digestion par voie humide consiste à minéraliser les échantillons grâce à de l'acide nitrique concentré, puis du peroxyde d'hydrogène (permettant de catalyser la réaction). Les quantités des réactifs ont été fonction du système de digestion utilisé (ouvert ou fermé) et de la nature de l'échantillon (solide ou liquide), voir Tableau 2-15. En outre, un blanc de protocole d'analyse est fait pour chaque minéralisation.

- Système ouvert : La digestion en système ouvert a été effectuée dans des béchers en Téflon surmontés de verre de montre en Téflon, chauffés dans un bain de sable permettant ainsi un chauffage uniforme, à une température comprise entre 80 et 90 °C. Les solutions d'acide nitrique et de peroxyde d'hydrogène sont ajoutées au fur et à mesure de l'oxydation des matières organiques selon les quantités données dans le Tableau 2-15. Les échantillons sont ensuite sortis du bain de sable pour les laisser refroidir à l'air ambiant, puis sont transférés dans des fioles jaugées de 50 mL complétées avec de l'eau déionisée. Finalement, ils sont filtrés à 0,45 μm , et un volume de 9,49 mL d'échantillon est placé dans un tube de 10 mL pour analyse. Un volume de 500 μL d'une solution d'acide nitrique concentré supra-pur est rajouté, de même que 10 μL d'une solution d'indium (In) à 10 mg/L comme étalon interne. Le volume total de l'échantillon est donc de 10 mL, avec 5% d' HNO_3 et 10 $\mu\text{g/L}$ d'In. Les béchers et verres de montre sont rincés et conservés dans de l'eau acide à 10% en HNO_3 pour éviter l'adsorption d'éléments sur la surface du matériel.
- Système fermé : La digestion en système fermé a été effectuée par micro-onde (MILESTONE Start D Microwave Digestion System), dans des tubes en Teflon fermés hermétiquement, et donc mis sous hautes pression et température, cette dernière étant contrôlée dans l'échantillon « référence ». L'échantillon « référence » est celui étant le plus chargé en matières organiques, et pour lequel une sonde de température est placée afin de contrôler la température, et donc la pression. La digestion est effectuée pour une rampe de température indiquée dans le Tableau

2-15. On laisse ensuite les échantillons refroidir avant de les ouvrir. Ils sont ensuite transférés dans des fioles jaugées de 50 mL, complétées avec de l'eau déionisée. Finalement, ils sont filtrés à 0,45 μm , et un volume de 9,99 mL d'échantillon est placé dans un tube de 10 mL pour analyse. Un volume de 10 μL d'une solution d'indium à 10 mg/L est ajouté comme étalon interne. Le volume total de l'échantillon est donc 10 mL. Entre chaque minéralisation, un rinçage des tubes en Téflon est réalisé avec de l'eau acide à 50 % en HNO_3 pendant 20 min (rampe de température pendant 10 min jusqu'à 120 °C, puis température constante pendant les 10 dernières minutes). Ensuite, les tubes sont conservés dans de l'eau acide à 10 % en HNO_3 .

Les deux avantages de la digestion en système fermé sont le temps de digestion très court et le nombre d'échantillons par minéralisation : dix échantillons contre six échantillons pour le système ouvert.

Tableau 2-15. Conditions expérimentales des digestions en système ouvert et fermé

| Système | Echantillon | Quantité d'échantillon | Volume HNO_3 (mL) | Volume H_2O_2 (mL) | Temps de réaction | Température (°C) |
|---------|-------------|------------------------|----------------------------|------------------------------------|-------------------|--|
| Ouvert | liquide | 50 mL | 5 | 2 | 2 h | 90 °C |
| | solide | 1 g | 30 | 12 | 6 h | 90 °C |
| Fermé | liquide | 20 mL | 5 | 0 | 40 min | Programme : 10 min \rightarrow 120 °C |
| | solide | 0,5 g | 8,5 | 1,5 | 40 min | 15 min \rightarrow 180 °C 15 min = 180 °C |

Analyse de l'arsenic par ICPMS

Principe

L'ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) est une technique de quantification élémentaire basée sur l'analyse par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma induit. Le principe de l'ICPMS est présenté par la Figure 2-44.

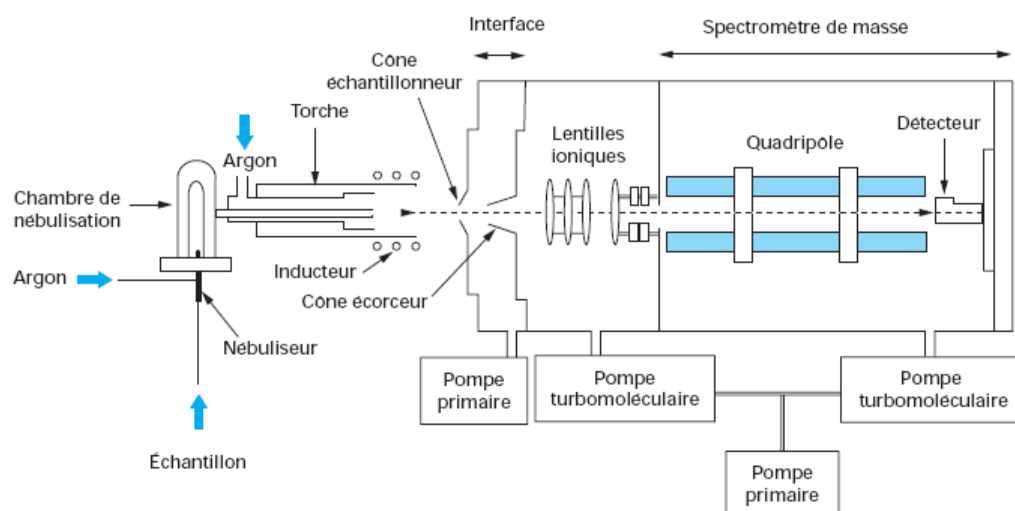


Figure 2-44. Schéma de principe de l'ICPMS (Potin-Gautier et Casiot, 2001)

L'analyse par ICPMS est divisée en quatre étapes : introduction-nébulisation, ionisation, séparation en masse, et détection.

Dans un premier temps, l'échantillon est introduit dans la chambre de nébulisation par un passeur automatique et une pompe péristaltique. Le nébuliseur permet de transformer l'échantillon en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes de quelques μm à l'aide d'argon gazeux. Cette chambre de nébulisation est refroidie par un système Peltier afin d'obtenir des gouttelettes bien homogènes.

Ensuite, l'aérosol est envoyé dans la torche à plasma d'argon à très haute température, suffisante pour ioniser complètement la plupart des éléments. Le potentiel de 1^{ère} ionisation de l'arsenic est assez élevé (9,79 eV) comparé à d'autres éléments (In : 5,79 eV ; Al : 5,99 eV ; Cr : 6,77 eV ; Mn : 7,43 eV ; Fe : 7,9 eV) ce qui explique la plus faible sensibilité de l'ICPMS le concernant.

Une partie de ce plasma (10 %) est échantillonnée par un premier orifice de 1 mm de diamètre environ au sommet d'un cône en nickel ou en platine (cône échantillonneur), puis se détend sous l'effet du vide modéré (1-2 mbar) qui règne dans une chambre de pompage différentiel (qui permet de passer de la pression atmosphérique au vide secondaire du spectromètre de masse) et passe ensuite dans un deuxième orifice (cône écorceur). Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques (aussi appelées lentilles ioniques) qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripolaire.

Le filtre de masse quadripolaire transmet seulement les ions présentant un rapport masse sur charge particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse. Les quatre barres cylindriques qui composent le spectromètre sont séparées en deux paires opposées et soumises à un courant continu (DC) et alternatif (RF). Les deux paires ont des tensions continues opposées et des tensions alternatives de même amplitude et de signe opposé. Dans le plan formé par la paire positive les ions légers sont trop déviés et heurtent les barres. L'ion à analyser et ceux ayant une masse supérieure restent entre les deux barres. Dans ce plan le quadripôle joue le rôle de filtre passe-haut. Dans le plan de la paire négative, ce sont les ions lourds qui sont déviés, ce qui équivaut à un filtre passe-bas. En combinant ces deux filtres, seuls les ions ayant le rapport m/z (masse/charge) désiré seront transmis au détecteur.

Les résultats sont transmis en termes de « coups/seconde », redéfinis en concentration (en µg/L) par la droite d'étalonnage construite avec au minimum quatre solutions standards : 0 - 1 - 10 - 20 - et parfois 50 µg/L. Pour chaque échantillon, la mesure s'effectue sur trois analyses successives, la moyenne, l'écart-type et le coefficient de variation (%RSD : relative standard deviation exprimé en pourcentage) étant calculés à partir de ces trois valeurs. Le %RSD est en général inférieur à 5%.

Limite de détection

Les limites de détection instrumentales sont généralement calculées à partir des recommandations de l'IUPAC (Currie, 1995) et définies de la manière suivante :

$$LDI = \frac{3 \times S_B}{S} \quad (2.7)$$

Avec LDI : limite de détection instrumentale

S_B : écart-type du signal du blanc

S : coefficient directeur de la droite d'étalonnage

La limite de détection instrumentale en arsenic a été calculée pour chaque analyse effectuée pour la droite d'étalonnage en début d'analyse. En général, la limite de détection est inférieure à 0,1 µg/L, avec une valeur moyenne de 0,03 µg/L.

La limite de détection de la méthode analytique a été déterminée en fonction du blanc du protocole d'analyse. Il n'y a pas de différence significative entre le blanc pour les échantillons liquide et solide, les réactifs utilisés étant suffisamment purs pour éviter une contamination importante. En moyenne, la concentration du blanc est de 0,1 µg/L. Nous avons considéré la concentration en arsenic de

l'échantillon analysé significativement supérieure si elle était trois fois supérieure à celle du blanc. Alors le calcul de la concentration de l'échantillon est :

$$[As]_{\text{éch.}} = ([As]_{\text{mesurée}} - [As]_{\text{blanc}}) \times d \quad (2.8)$$

Avec d : facteur de dilution (fonction de la méthode digestion et de la nature de l'échantillon)

Pour la limite de détection de la méthode analytique, nous avons donc :

$$LDM = (3 \times [As]_{\text{blanc}} - [As]_{\text{blanc}}) \times d = 2 \times [As]_{\text{blanc}} \times d \quad (2.9)$$

Les limites de détection des différentes méthodes utilisées sont montrées dans le Tableau 2-16.

Tableau 2-16. Limites de détection des méthodes analytiques

| Echantillon | Système ouvert | | Système fermé | |
|-------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| | Facteur de dilution | Limite de détection de la méthode | Facteur de dilution | Limite de détection de la méthode |
| Liquide | 1,05 | 0,22 µg/L | 2,50 | 0,51 µg/L |
| Solide | 0,05 | 0,01 mgAs/kg | 0,10 | 0,02 mgAs/kg |

Correction de la déviation de la sensibilité et de la ligne de base

Lors d'une série d'analyses, il se produit une déviation de la sensibilité de l'appareil. Pour corriger cette déviation, une droite d'étalonnage est faite au début et à la fin de chaque série. Par ailleurs, un contrôle pour une concentration de 10 µg/L des éléments mesurés est effectué tous les cinq échantillons. Si le contrôle est négatif, une droite d'étalonnage est automatiquement insérée dans la liste des échantillons à passer. Une régression linéaire du coefficient directeur est appliquée entre deux droites d'étalonnage successives en fonction du temps. On peut alors calculer un coefficient directeur corrigé pour chaque run de chaque échantillon de l'analyse. Le même type de correction est effectué pour les blancs associés aux courbes de calibration, permettant de construire une ligne de base corrigée sur l'ensemble de l'analyse.

Correction des interférences

L'arsenic est un élément mono-isotopique, de masse atomique 75. Il n'y a donc qu'une seule possibilité de mesurer l'arsenic avec l'ICPMS. Cependant, il existe des interférences qui peuvent fausser la mesure.

Il existe deux grands types d'interférence, les interférences spectroscopiques et non-spectroscopiques. Les interférences non-spectroscopiques sont engendrées par la matrice de l'échantillon (corrigée par un étalon interne) ou encore les dépôts dans l'ICPMS (temps d'absorption et de rinçage pour le passage d'un échantillon à optimiser). Les interférences spectroscopiques peuvent être de trois natures : les ions doublement chargés (puisque le filtre du spectre de masse se fait en fonction du rapport m/z), les ions polyatomiques (argides, hydrides, oxydes métalliques), ou encore tout simplement les ions à la même masse atomique.

Pour l'arsenic, l'interférence principale est celle engendré par la présence de chlore, formant avec l'argon un composé polyatomique $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ de masse totale 75, et qui n'est donc pas séparé par le spectromètre de masse. La mesure de l'arsenic est alors surestimée. Pour remédier à cette interférence, il existe plusieurs méthodes. La plus simple est d'appliquer des équations de correction grâce à la mesure d'autres isotopes. Pour l'arsenic, nous appliquons les équations suivantes :

$$^{75}\text{M} = ^{75}\text{As} + ^{75}\text{ArCl} \quad (2.10)$$

$$^{75}\text{ArCl} = x \times ^{77}\text{ArCl} \quad (2.11)$$

$$^{77}\text{M} = ^{77}\text{Se} + ^{77}\text{ArCl} \quad (2.12)$$

$$^{77}\text{Se} = y \times ^{82}\text{Se} \quad (2.13)$$

$$^{82}\text{M} = ^{82}\text{Se} + ^{82}\text{Kr} \quad (2.14)$$

$$^{82}\text{Kr} = z \times ^{83}\text{Kr} \quad (2.15)$$

Où $x = 3,127$, $y = 0,874$, et $z = 1,008$ sont les ratios isotopiques des éléments Cl, Se, et Kr (des isotopes en question) respectivement.

En combinant les équations (2.10) à (2.15), on obtient finalement l'équation (2.16) :

$$^{75}\text{As} = ^{75}\text{M} - x (^{77}\text{M} - y (^{82}\text{M} - z \times ^{83}\text{Kr})) \quad (2.16)$$

Cette méthode a donné des résultats a priori satisfaisants pour des échantillons tels que l'eau brute de la gravière et l'eau industrielle. Cependant, du bromure d'ammonium est utilisé dans les procédés de la papeterie en tant que biocide. Or l'hydridation partielle du brome engendre la formation d'un nouveau composé polyatomique BrH dont la masse atomique peut être égale à 82, puisque le brome a un isotope stable de masse 81. Ce composé est donc venu interférer dans les mesures des masses utilisées pour les équations de correction, notamment pour l'équation (2.14) qui s'écrit donc de la manière suivante :

$$^{82}\text{M} = ^{82}\text{Se} + ^{82}\text{Kr} + ^{82}\text{HBr} \quad (2.17)$$

Cela a engendré une sur-estimation de la concentration en arsenic pour les échantillons d'eaux usées de la STEP mais aussi pour l'eau de la Moselle, dont les résultats pour des échantillons d'eau en amont, en aval, et au rejet de NSG, sont illustrés dans le Tableau 2-17. Les résultats du nombre de coups pour la masse 81 montrent une augmentation significative au rejet Moselle due à la présence de brome, et qui se répercute à la masse 82 entraînant l'interférence dans les équations de correction.

Tableau 2-17. Evolution de la concentration en arsenic mesurée dans l'eau de la Moselle

| Echantillon | Nombre de coups | | | | | [As] (µg/L) non corrigé | [As] (µg/L) corrigé |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------|------------------------|
| | ⁷⁵ M | ⁷⁷ M | ⁸¹ M | ⁸² M | ⁸³ M | | |
| Saut du Broc | 698 | 86 | 4882 | 306 | 312 | 1,4 | 1,3 |
| Pont Canal | 704 | 79 | 5123 | 314 | 322 | 1,4 | 1,4 |
| Amont rejet NSG | 709 | 79 | 4786 | 280 | 290 | 1,5 | 1,4 |
| Rejet NSG | 1410 | 87 | 166721 | 2006 | 301 | 3,1 | 13,5 |
| Aval rejet NSG | 732 | 84 | 13017 | 368 | 290 | 1,5 | 1,9 |
| Barrage de Chavelot | 728 | 84 | 10495 | 337 | 302 | 1,5 | 1,6 |

Cellule de collision

La cellule de collision consiste à rajouter une cellule au niveau de l'optique ionique (Figure 2-45), et à injecter un gaz de collision formé d'un mélange He/H₂ (composé à 93% d'He). Ce gaz permet de produire des collisions entre les isotopes, et en particulier le composé polyatomique ArCl, et les atomes d'He ou d'H₂. Ce composé ArCl va donc être séparé en grande majorité, ce qui résout à la base l'interférence avec la mesure de l'arsenic à la masse 75. En revanche, ce gaz de collision ne permet pas de séparer le composé polyatomique BrH puisque l'hydrogène est un des composants du gaz, et donc les équations de correction restent faussées. Cependant, il n'y a plus besoin de ces équations de correction puisque l'interférant ArCl a été éliminé en grande majorité par ce gaz.

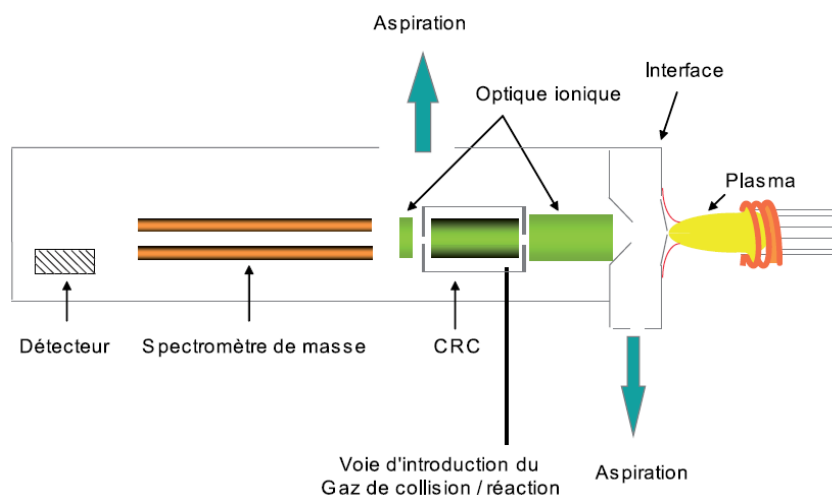


Figure 2-45. Schéma d'un dispositif d'analyse par ICPMS équipé d'une cellule de collision/réaction (Paucot, 2006)

Validation par des matériaux de référence certifiés

Les matériaux de référence certifiés ont été utilisés pour valider la méthode de digestion en système fermé. Trois matériaux de référence certifiés ont été analysés :

- échantillon d'aiguilles de pin (SRM 1575a) : $[As] = 0,039 \pm 0,002 \text{ mgAs/kgMS}$ (valeur de référence mesurée par INAA au NIST des USA). La valeur moyenne du triplicat mesurée est $0,043 \pm 0,004 \text{ mgAs/kgMS}$.
- échantillon de bois et d'écorces mélangés (NCS DC 73348) : $[As] = 0,95 \pm 0,12 \text{ mgAs/kgMS}$ (valeur certifiée par le Centre d'Analyse National de Chine). La valeur moyenne du triplicat mesurée est $1,071 \pm 0,033 \text{ mgAs/kgMS}$.
- échantillon d'eaux usées (BCR 713) : $[As] = 9,7 \pm 1,1 \text{ } \mu\text{gAs/L}$ (valeur certifiée par le Bureau Communautaire de Référence de la Commission Européenne). La valeur moyenne (sur six analyses) mesurée est $7,9 \pm 1,0 \text{ } \mu\text{gAs/L}$.

Les valeurs mesurées par ICPMS avec digestion en système fermé sont donc concordantes avec les valeurs certifiées.

La comparaison des méthodes de digestion entre système ouvert et système fermé sur des échantillons de la STEP de NSG (échantillons de liqueurs mixtes des deux bassins biologiques, et échantillons d'effluent en sortie de chacun des deux clarificateurs) ont montré une différence moyenne de 10% supérieure de la concentration en arsenic pour la digestion en système ouvert.

b. Mesure de l'arsenic biodisponible

L'arsenic biodisponible correspond à l'arsenic soluble sous les états d'oxydation +III et +V. L'arsenic biodisponible est par définition l'arsenic pouvant être absorbé par les bactéries des boues activées, autrement dit l'arsenic qui va engendrer la toxicité réelle pour les micro-organismes. Cette forme d'arsenic peut être quantifiée par bioluminescence créée par des bactéries génétiquement modifiées. Cette méthode d'analyse a été décrite dans la synthèse bibliographique des méthodes d'analyse de l'arsenic. La souche utilisée est *Escherichia coli* DH10B pUCD 615 pArsR Lux. La bioluminescence est mesurée grâce à un luminomètre Lumi Star BMG. La concentration en arsenic biodisponible est calculée par la méthode des ajouts dosés. Le protocole détaillé est présenté en annexe 3.

c. Mesure de l'arsenic total du rejet Moselle et de l'eau de la gravière

Dans le cadre de l'autocontrôle du rejet de la station d'épuration dans la Moselle, NSG prélève un échantillon moyen 24 h et l'envoie au laboratoire Aspect pour analyse des différents paramètres soumis à l'arrêté préfectoral. Concernant l'arsenic, la fréquence d'échantillonnage était mensuelle jusqu'en juin 2007, date à partir de laquelle les prélèvements ont été faits de façon hebdomadaire. La norme d'analyse utilisée pour la mesure de l'arsenic est la norme NF EN ISO 11885 depuis mars 2010, et était auparavant la norme NF EN ISO 15586. Cette dernière méthode d'analyse était la même depuis le début des analyses en 1997. Les changements observés sur l'amplitude de variation de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle entre janvier 2003 et juin 2006 ne sont donc pas dû à un changement dans le protocole d'analyse de l'arsenic total.

La norme NF EN ISO 15586 correspond au dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (FGAAS), et la norme NF EN ISO 11885 à celui d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES). La méthode de préparation des échantillons est restée la même pour les deux types d'analyse (minéralisation à l'eau régale ou acidification par HNO_3).

d. Comparaison des méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude donnent des résultats quelque peu différents, bien que du même ordre de grandeur (Figure 2-46). Ces différences dépendent essentiellement de l'échantillon considéré. Pour les échantillons de l'effluent de la STEP de NSG, la mesure de l'arsenic biodisponible donne en général des valeurs plus élevées que la mesure de l'arsenic total par les deux autres méthodes d'analyse qui donnent des résultats sensiblement identiques. En revanche, pour les échantillons de l'eau brute de la gravière, la concentration en arsenic biodisponible reste inférieure à la concentration en arsenic total. Les méthodes FGAAS et ICPMS donnent des résultats relativement concordants.

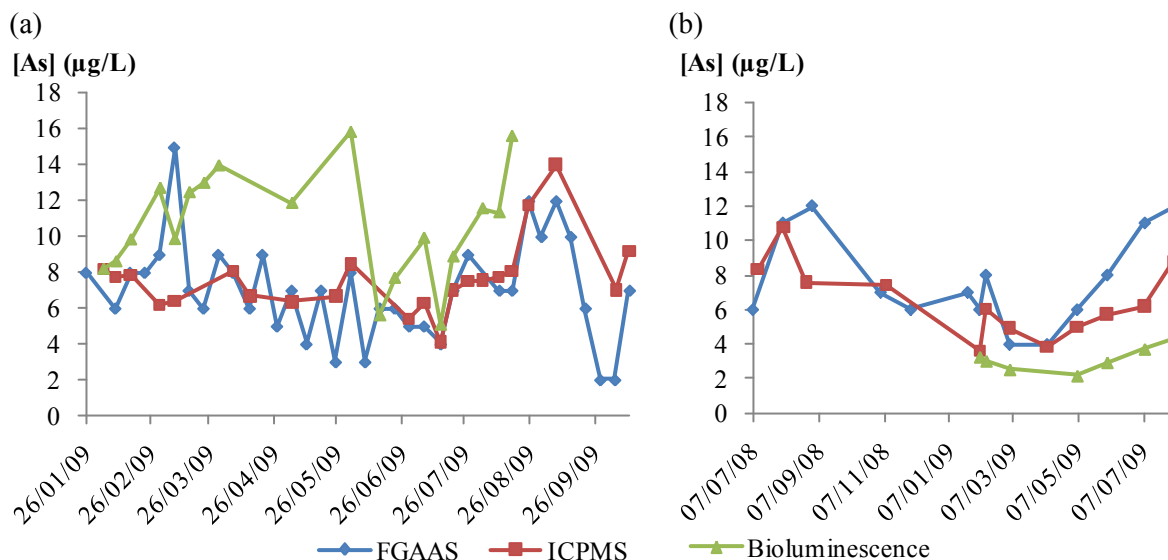


Figure 2-46. Comparaison des méthodes d'analyse (a) effluent de la STEP de NSG et (b) eau brute de la gravière

Chapitre 3

Etude Globale de la Papeterie

Ce troisième chapitre concerne l'étude de la présence d'arsenic dans la filière papetière, et plus particulièrement dans la papeterie Norske Skog Golbey. La première partie est une étude générale de la présence d'arsenic dans les matières premières utilisées dans la filière papetière, autrement dit dans le bois et deux types de papiers graphiques (papiers journaux et magazines). La deuxième partie de ce chapitre détaille les différents entrants et sortants de la papeterie, et présente le bilan de matière global en arsenic de la papeterie. La dernière partie est l'étude de données des paramètres de fonctionnement de la STEP par analyse en composantes principales pour évaluer l'influence des conditions de fonctionnement de la STEP sur la concentration en arsenic dans l'effluent rejeté à la Moselle.

I. Présence d'arsenic dans les matières premières utilisées par la filière papetière

a. Le bois

Le bois en tant que matière première

Le bois est la matière première de nombreuses industries telles que les scieries (bois d'œuvre), l'industrie papetière, ou encore pour la production d'énergie. La Figure 3-47 montre l'utilisation du bois en fonction des parties du tronc dont il provient.

Le bois arrivant dans les papeteries peut être sous deux formes :

- rondins de bois, de 2 à 8m avec un diamètre maximal de 45 cm
- plaquettes de bois, de dimension d'environ 3 cm × 2 cm × 0,5 cm.

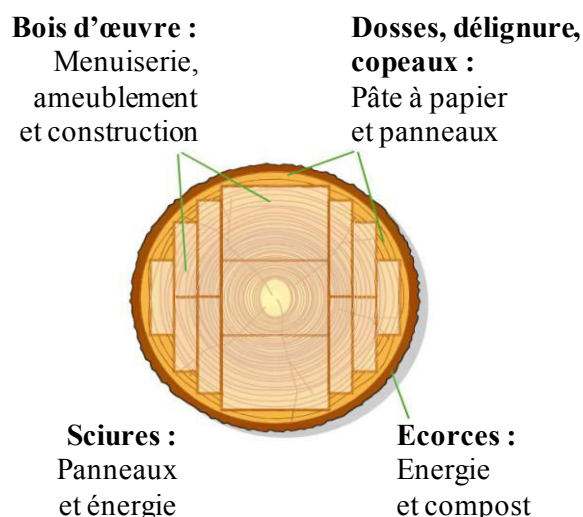


Figure 3-47. Utilisation des différentes parties du tronc d'un arbre

Teneur en arsenic dans les arbres

La teneur en arsenic dans les arbres peut être due à un apport par le sol et/ou par l'air. L'apport d'arsenic par le sol dépend essentiellement de la disponibilité de l'arsenic, qui est elle-même

dépendante des conditions physico-chimiques du sol telles que le pH, le potentiel d'oxydoréduction, etc... L'apport d'arsenic par l'air dû à des retombées atmosphériques modifie essentiellement les concentrations en arsenic de l'écorce et des aiguilles. Cependant, les mécanismes physiologiques gouvernant l'absorption, le transport, et le stockage de l'arsenic dans les arbres ne sont pas clairement identifiés (Cheng *et al.*, 2007).

La concentration en arsenic a été mesurée dans les différentes parties de l'arbre, pour diverses espèces et divers lieux de prélèvement (Tableau 3-18). La concentration en arsenic dans les arbres, tous sites et toutes espèces confondus, peut être extrêmement variable. La gamme de concentration en arsenic mesurée dans les échantillons prélevés a été de la limite de détection à environ 1 mgAs/kgMS.

Tout d'abord, nous pouvons constater que la concentration en arsenic peut être différente dans les différentes parties (écorces, bois et aiguilles) d'un même arbre, comme les résultats du Tableau 3-18 le montrent pour le sapin pectiné de Lormes ou encore le sapin de Douglas d'Epinal. Cette hétérogénéité de la concentration en arsenic dans un arbre a déjà été constatée par Saarela *et al.* (2005) et Cheng *et al.* (2007). En général, la concentration en arsenic est supérieure dans l'écorce que dans le bois du tronc, ce qui est conforme avec l'apport d'arsenic par l'air en plus de l'apport par le sol. En outre, cette hétérogénéité nous montre l'importance d'étudier le même type d'échantillon pour la comparaison de la teneur en arsenic de différentes espèces d'arbre.

Par ailleurs, il ne semble pas y avoir de différence de concentration en arsenic entre différentes espèces d'arbres provenant de la même forêt, que ce soit dans le bois (du tronc ou des branches), les écorces, ou encore les aiguilles. Il y a cependant un échantillon de bois d'une branche du chêne pédoncule montrant une concentration en arsenic significativement plus importante que les autres concentrations en arsenic pour ce type d'échantillon. Une concentration en arsenic plus élevée dans les jeunes tiges de sapin de Douglas a déjà été observée par Haug *et al.* (2004). Cependant, les jeunes tiges des arbres ne sont pas utilisées comme matière première de l'industrie papetière.

La concentration en arsenic dans différentes espèces, de même que pour une même espèce, peut être significativement différente en fonction du site de provenance. En effet, nous pouvons constater que pour l'épicéa ou encore le sapin pectiné, la provenance de l'échantillon est un facteur essentiel pour la concentration en arsenic (Tableau 3-18). Saarela *et al.* (2005) et Cheng *et al.* (2007) ont analysé les métaux lourds (mais aussi l'arsenic) dans les différents compartiments des arbres pour un site pollué et un site de référence « non pollué ». D'après l'étude de Chang *et al.* (2007), les concentrations moyennes d'arsenic dans le bois pour les sites pollués et ceux non pollués sont respectivement de $0,33 \pm 0,22$ mg/kgMS et de $0,05 \pm 0,02$ mg/kgMS. Si nous comparons les concentrations mesurées ici, la majorité des échantillons analysés proviendraient de sites non pollués. Seuls deux échantillons (d'épicéa et de sapin pectiné) provenant de la même forêt de Villars St Georges dans le Doubs en Franche-Comté montrent des concentrations significativement plus élevées, ce qui tendrait à montrer que le sol est riche en arsenic (pollué ou de façon naturelle). Malheureusement, nous n'avons pas les échantillons de sol correspondants pour confirmer cette hypothèse. Cependant, les cartes fournies par l'Atlas géochimique européen (Salminen *et al.*, 2005) montrent que le fond géochimique de la région de Villars St Georges dans le Doubs est riche en arsenic. La concentration en arsenic dans le sol (quelle que soit la profondeur) est estimée supérieure à 33 mgAs/kg.

Plusieurs études (Haug *et al.*, 2004 ; King *et al.*, 1984 ; Warren *et al.*, 1964) ont montré que le sapin de Douglas pouvait accumuler une quantité très importante d'arsenic, avec des concentrations de plus de 1000 mg/kg. Cependant, les analyses faites sur deux échantillons de sapin de Douglas n'ont pas révélé des quantités importantes d'arsenic, les concentrations mesurées étant du même ordre de grandeur que pour les autres espèces. En revanche, dans les études citées des prélèvements ont été effectués dans des zones contaminées à l'arsenic, ce qui n'est apparemment pas le cas des sites de notre étude.

Tableau 3-18. Concentration en arsenic dans les différentes parties de l'arbre

| Espèce | Lieu | [As] (mg/kgMS) | | | | Nombre d'analyse | Source des échantillons |
|------------------|-------------------------|----------------|---------------|----------------|----------------------|------------------|-------------------------|
| | | Ecorce | Bois (tronc) | Bois (branche) | Aiguilles / feuilles | | |
| Epicéa | Clefmont (52) | 0,141 ± 0,006 | 0,024 ± 0,012 | – | – | 3 | NSG |
| | Consigny (52) | 0,594 ± 0,075 | 0,083 ± 0,002 | – | – | 2 | NSG |
| | Villars St Georges (25) | 0,102 ± 0,002 | 0,340 ± 0,012 | – | – | 2 | NSG |
| | Montiers (55) | – | – | – | < 0,022 | 1 | INRA |
| | Cornimont (88) | – | – | – | < 0,022 | 1 | INRA |
| Sapin pectiné | Lormes (58) | 0,086 ± 0,030 | 0,017 ± 0,007 | – | 0,164 ± 0,067 | 3 | NSG |
| | Villars St Georges (25) | 0,463 ± 0,018 | 0,393 ± 0,014 | – | – | 2 | NSG |
| | Deycimont (88) | 0,035 ± 0,004 | 0,031 ± 0,002 | – | – | 2 | NSG |
| | Callong (11) | – | 0,021 | – | – | 1 | INRA |
| | Montiers (55) | – | – | – | < 0,022 | 1 | INRA |
| Sapin de Douglas | Epinal (88) | 0,943 ± 0,027 | 0,081 ± 0,007 | – | – | 3 | NSG |
| | Montiers (55) | – | – | – | 0,069 | 1 | INRA |
| Sapin Nordman | Vosges (88) | – | – | – | 0,098 | 1 | INRA |
| Bouleau | Montiers (55) | 0,029 | < 0,022 | – | – | 1 | INRA |
| | Surier (Alpes, Italie) | 0,118 ± 0,023 | – | – | – | 3 | LRGP |
| Charme | Montiers (55) | < 0,022 | < 0,022 | < 0,022 | – | 1 | INRA |
| Hêtre | Montiers (55) | < 0,022 | < 0,022 | < 0,022 | – | 1 | INRA |
| Tremble | Montiers (55) | < 0,022 | < 0,022 | – | – | 1 | INRA |
| Chêne pédoncule | Montiers (55) | 0,025 | < 0,022 | 0,069 | – | 1 | INRA |
| Erable champêtre | Montiers (55) | < 0,022 | < 0,022 | – | – | 1 | INRA |
| Erable sycomore | Montiers (55) | – | < 0,022 | < 0,022 | – | 1 | INRA |
| Chêne sessile | Bercé (72) | – | – | 0,061 | 0,032 | 1 | INRA |
| Pommier sauvage | Pulnoy (54) | – | – | 0,027 | – | 1 | INRA |
| Saule tortueux | Pulnoy (54) | – | – | < 0,022 | 0,048 | 1 | INRA |
| Mirabellier | Fléville-dt-Nancy (54) | 0,207 ± 0,023 | – | – | – | 3 | LRGP |
| Mélèze | Surier (Alpes, Italie) | 0,099 ± 0,009 | – | – | – | 3 | LRGP |

– : pas d'échantillon disponible

b. Les papiers récupérés

Les papiers récupérés en tant que matière première

Le recyclage de vieux papiers est un processus très ancien (Coste, 2005). Au XI^e siècle, des papiers connus sous le nom de « Kamiya-gami » au Japon étaient fabriqués à partir de vieux papiers. En revanche, la récupération des papiers afin de les revaloriser après un procédé de désencrage est plus récente. Les informations les plus anciennes à propos du procédé de désencrage par lavage datent de 1695 au Danemark. En 1800 apparaît le premier brevet concernant ce type de désencrage en Angleterre. Les premières références au désencrage par lavage aux USA datent de 1849. Elle reste la technique la plus utilisée en Amérique du Nord durant tout le XX^e siècle. La technique de désencrage par flottation apparaît en 1925. La première installation industrielle utilisant ce procédé est réalisée aux USA en 1950. Cette méthode est alors très utilisée en Europe après 1960.

Teneur en arsenic dans deux types de papiers graphiques

L'étude de l'arsenic dans les papiers récupérés a été faite dans le but d'estimer la variabilité temporelle et géographique de la concentration en arsenic dans les papiers. En effet, nous avons vu dans la synthèse bibliographique que des papiers du XVIII^e, XIX^e et XX^e siècle contenaient de l'arsenic allant de 7 mgAs/kg à 3000 mgAs/kg, la concentration en arsenic dans le journal datant de 2005 étant inférieure à la limite de détection de 0,5 mgAs/kg (Manso et Carvalho, 2006 ; Manso *et al.*, 2007 ; Manso *et al.*, 2008).

Cette étude s'est focalisée sur deux types de papiers graphiques : les journaux et les magazines. Par ailleurs, pour éliminer l'influence de la présence d'encre dans les papiers (bien que la synthèse bibliographique ait montré qu'il est peu probable que l'encre ait une influence significative sur la concentration en arsenic dans les papiers récents), l'analyse a été effectuée sur les parties vierges d'encre des papiers (autrement dit les marges).

Journaux

La concentration en arsenic a été mesurée dans plusieurs dizaines de journaux provenant du monde entier. Les journaux sont identifiés par le pays et par la date de parution. En revanche, cela ne signifie pas que le papier en question ait été produit dans ce pays et la date de production reste inconnue. La Figure 3-48 présente la concentration en arsenic dans les journaux parus en France. Une analyse d'un journal français dont la concentration en arsenic est significativement plus élevée que dans les autres journaux n'apparaît pas dans la Figure 3-48. Il s'agit du journal français DNA paru le 12/05/09 avec une concentration de 0,830 mgAs/kgMS. En outre, nous pouvons constater que pour un même journal, la concentration en arsenic peut être très variable, comme pour l'Est Républicain (de la limite de détection à environ 0,40 mgAs/kgMS) ou le Monde (de la limite de détection à environ 0,25 mgAs/kgMS) par exemple. Ceci peut être dû au fait qu'un journal peut être produit avec du papier provenant de différentes papeteries. La Figure 3-49 présente la concentration des journaux (ou la concentration moyenne si plusieurs échantillons d'un journal étaient disponibles) en fonction du pays de parution du journal. Un récapitulatif des analyses faites et des résultats est présenté par le Tableau 3-19. La plus grande hétérogénéité de la concentration en arsenic dans les journaux a été observée pour la France : de la limite de détection pour l'Est Républicain à 0,830 mgAs/kgMS pour le journal DNA. Cependant, c'est aussi le pays dont le plus grand nombre de journaux différents ont été analysés. La Chine présente aussi une grande variabilité du fait que seuls deux journaux ont été analysés dont un présentait une concentration en arsenic inférieure à 0,023 mgAs/kgMS alors que le deuxième journal avait une concentration de 0,216 mgAs/kgMS. De même, les Etats-Unis présentent une concentration en arsenic relativement variable avec une concentration maximale de 0,344 mgAs/kgMS pour le Rocky Mountain datant de l'automne 2009.

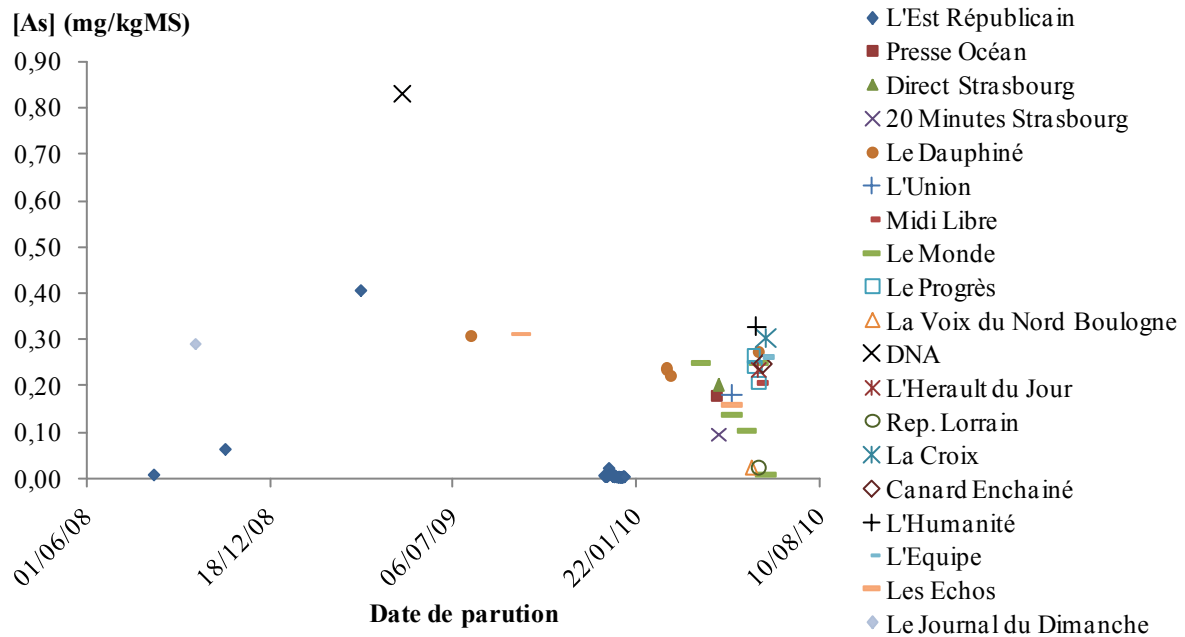
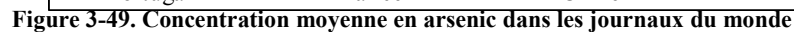


Figure 3-48. Concentration en arsenic dans les journaux de France en fonction du temps

Tableau 3-19. Récapitulatif des analyses de journaux effectuées

| Continent | Pays | [As] (mgAs/kgMS) | Ecart type | Nb de titres | Nb d'échantillons |
|------------------|-------------|---------------------|------------|-----------------|----------------------|
| Océanie | Australie | 0,063 | 0,036 | 1 | 12 |
| Amérique du Nord | Canada | 0,030 | 0,007 | 1 | 28 |
| | USA | 0,160 | 0,126 | 6 | 7 |
| Amérique du Sud | Brésil | 0,007 | 0,001 | 1 | 32 |
| Asie | Malaisie | 0,107 | 0,043 | 7 | 12 |
| | Chine | 0,120 | 0,137 | 2 | 2 |
| | Iran | 0,007 | 0,002 | 3 | 7 |
| Afrique | Egypte | 0,067 | 0,055 | 3 | 3 |
| Europe | Norvège | 0,029 | 0,029 | 3 | 7 |
| | Suède | 0,082 | 0,010 | 1 | 31 |
| | Belgique | 0,346 | 0,275 | 3 | 4 |
| | Serbie | 0,151 | 0,039 | 2 | 3 |
| | Royaume-Uni | 0,220 | 0,038 | 4 | 4 |
| | Italie | 0,118 | | 1 | 1 |
| | Espagne | 0,054 | 0,063 | 2 | 2 |
| | Allemagne | 0,537 | | 1 | 1 |
| | Luxembourg | 0,005 | | 1 | 1 |
| | Portugal | 0,188 | | 1 | 1 |
| | France | 0,133 | 0,156 | 20 | 53 |

Nb : nombre



Magazines

La concentration en arsenic a été mesurée dans cinq magazines européens, imprimés au Pays-Bas pour le magazine TIME, et en France pour le reste. Les magazines sont identifiés par la date de parution. En revanche, comme pour les journaux, cela ne signifie pas que le papier du magazine en question ait été produit dans le pays d'impression et la date de production reste inconnue. De plus, un magazine peut être composé de papiers produits par différentes papeteries, à différents moments. Les échantillons de papier magazine ont été découpés dans la marge de plusieurs feuilles intérieures, pour être représentatif du magazine analysé. La Figure 3-50 présente les résultats des cinq magazines par période de parution. La concentration en arsenic semble plus ou moins variable suivant les magazines, ce qui peut être dû à des utilisations de papiers de papeteries plus ou moins variées. En moyenne, la concentration en arsenic semble plus importante dans les magazines que dans les papiers avec une concentration moyenne de $0,274 \pm 0,127$ mgAs/kgMS contre $0,086 \pm 0,115$ mgAs/kgMS pour les journaux.

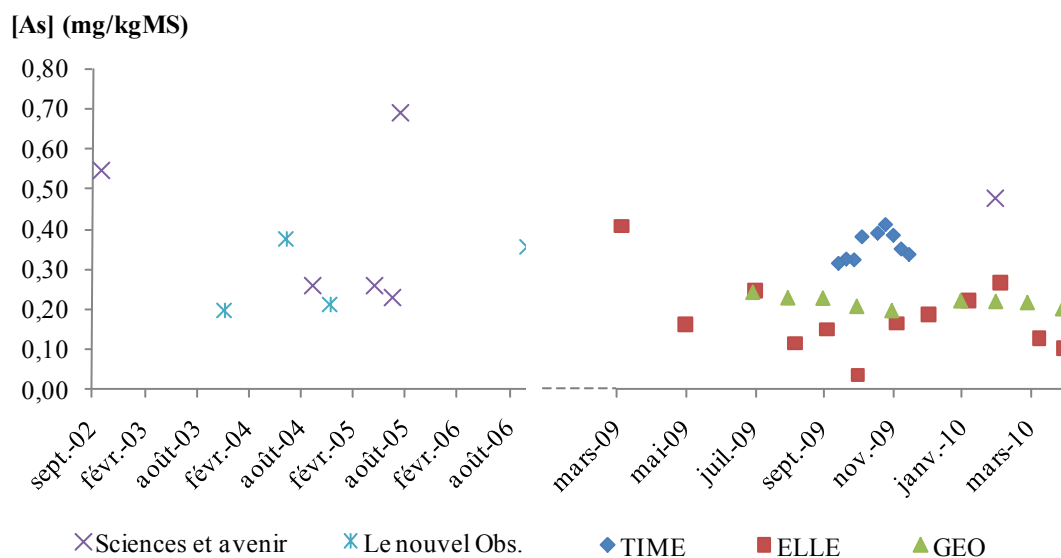


Figure 3-50. Concentration en arsenic dans les magazines

II. Bilan massique de l'arsenic de la papeterie

a. Description générale

Rappels : La papeterie NSG produit du papier journal à partir de deux matières premières : 31% de bois et 69% de papiers récupérés. Le bois est mis en pâte par le procédé thermomécanique, pâte dite TMP, alors que les papiers récupérés sont mis en pâte par désencrage, pâte dite DIP. Cette mise en pâte nécessite des produits chimiques, et une grande quantité d'eau. Cette eau est pompée dans une gravière qui, après un traitement de désinfection et de coagulation/floculation/filtration, est utilisée en tant qu'eau industrielle. La papeterie possède deux machines à papier utilisant des ratios pâte DIP/pâte TMP différents. La station d'épuration (STEP) permet de traiter tous les effluents de la papeterie. Une partie de l'effluent traité est filtrée et recyclée essentiellement dans le procédé de désencrage, le reste de l'effluent traité est rejeté dans la Moselle. Les boues produites par la STEP, de même que les boues produites par le procédé de désencrage sont déshydratées et incinérées par la chaudière dans le secteur énergie, en plus d'autres combustibles telles que des écorces, des refus de trituration, du bois énergie ou encore des boues urbaines. La Figure 3-51 présente les entrants (en vert), les sortants (en bleu), les différents procédés (en rouge), et les flux échangés (en noir) entre ces procédés.

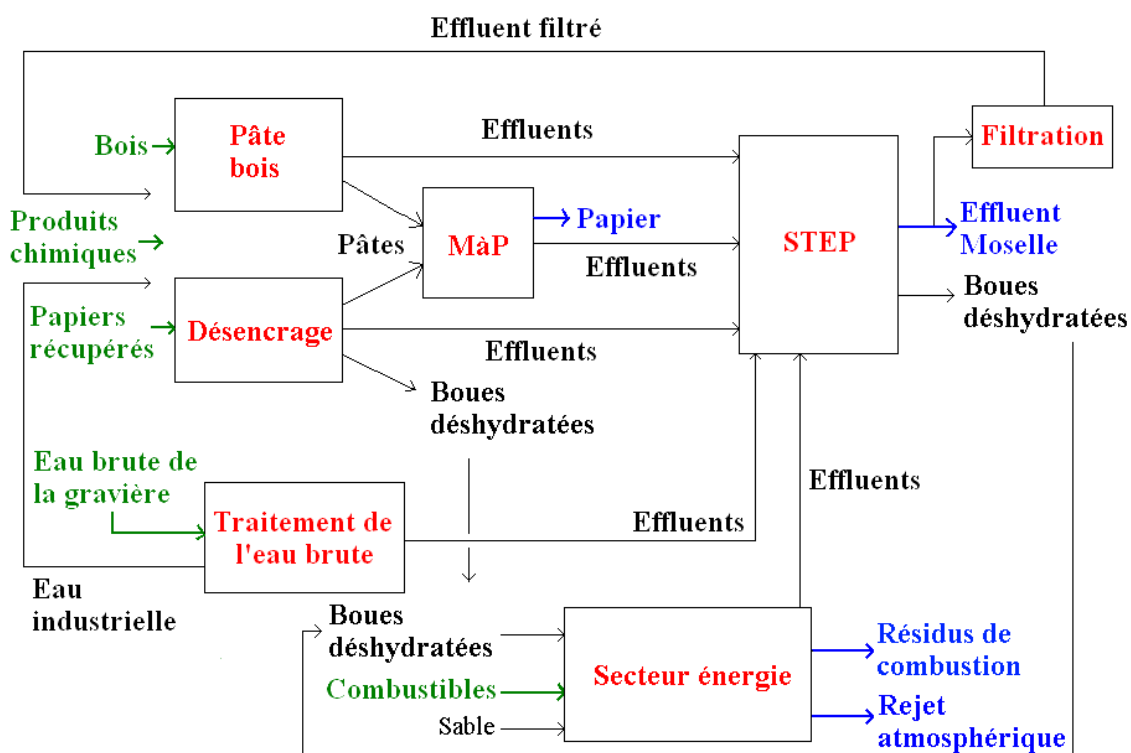


Figure 3-51. Schéma général de la papeterie Norske Skog Golbey (MÀP = machine à papier)

Pour effectuer le bilan massique de la papeterie, cette dernière a été représentée comme une boîte noire pour laquelle seuls les entrants et les sortants du site ont été considérés. Les recyclages internes tels que l'effluent filtré ou encore les boues déshydratées, ne sont pas de véritables entrants et donc n'ont pas été pris en compte dans le bilan massique global. Ce bilan massique a été effectué mensuellement pour les années 2008 et 2009. Pour cela, il est nécessaire de connaître les concentrations et les débits de chacun des entrants et sortants. En ce qui concerne les débits, ou les quantités consommées et produites, les données enregistrées par NSG ont été suffisantes. En revanche, seules les concentrations en arsenic de l'eau de la gravière et de l'effluent de la STEP ont été suivies mensuellement. Pour les autres entrants ou sortants les valeurs de la concentration en arsenic sont connues de façon ponctuelle. En général, des concentrations moyennes basées sur des mesures plus ou moins anciennes ont été prises pour compléter le bilan massique.

b. Les entrants

Les entrants sur le site de NSG sont les papiers récupérés, le bois, les produits chimiques, l'eau de la gravière, et différents combustibles utilisés pour la chaudière.

Les papiers récupérés

Comme nous l'avons vu dans le chapitre de la synthèse bibliographique, de nos jours, l'utilisation de papiers récupérés dépend essentiellement de leur nature définie en termes de qualité. L'identification de la qualité des papiers récupérés est classée selon cinq groupes (European list of standard grades of recovered paper and board, 2002) :

- Groupe 1 : qualité ordinaire (papiers mixtes de type journaux magazines et cartons)
- Groupe 2 : qualité moyenne (journaux, magazines, et cartons avec certaines spécifications)
- Groupe 3 : haute qualité (papiers très peu colorés ou blancs, etc...)
- Groupe 4 : qualité kraft (papiers kraft et ondulés)
- Groupe 5 : qualité spéciale (papiers à usage domestiques, requérant un désencrage spécial)

Les papiers récupérés à NSG appartiennent au groupe 1. Ils sont issus d'une part de la collecte sélective auprès des communes composés essentiellement de magazines (papiers récupérés de qualité 1.11), et d'autre part des invendus industriels composés principalement de journaux et de publicités (papiers récupérés de qualité 1.10).

Provenance

Les papiers récupérés proviennent principalement de France, le reste provenant essentiellement de pays européens limitrophes de la France (Figure 3-52). La part des papiers récupérés de type 1.11 a augmenté depuis 2002, contrairement aux papiers récupérés de type 1.10 dont l'achat a nettement baissé en 2009 (Figure 3-53). Les archives des données ne remontent que jusqu'à 2002. Néanmoins nous pouvons constater qu'il n'y a pas eu de changement radical dans la provenance des papiers récupérés, ce qui nous laisserait penser qu'il n'y a pas eu non plus de changement radical de la concentration en arsenic dans les papiers récupérés ces dernières années. Cependant, il est difficile de conclure de façon définitive car les importations et exportations des papiers récupérés sont devenues très importantes ces dernières années. Un papier récupéré en France ne signifie pas qu'il ait été produit en France, ou encore que ses matières premières soient issues de la France.

Concentration en arsenic dans les papiers

L'étude des matières premières de la filière papetière, et notamment les papiers récupérés montre la grande variabilité de la concentration en arsenic dans les journaux et les magazines, en fonction du lieu de production, mais aussi en fonction du temps. Le Tableau 3-20 présente les résultats des analyses faites sur les papiers récupérés. Les prélèvements de papiers récupérés représentent plusieurs kilogrammes, le mélange 1.10 et 1.11 étant représentatif des papiers récupérés utilisés le jour du prélèvement. Une grande quantité de papiers a été découpée puis mélangée, avant de faire sécher quelques grammes de ce mélange. La concentration en arsenic moyenne dans les papiers récupérés est égale à $0,44 \pm 0,33$ mgAs/kgMS. Cette concentration est relativement élevée par rapport à l'étude de la concentration en arsenic faite dans les journaux et magazines de la 1^{ère} partie de ce chapitre.

Calcul du flux d'arsenic engendré par les papiers récupérés

Il est impossible d'avoir une idée précise de la variation de la concentration en arsenic dans les papiers récupérés par NSG. Par conséquent, la concentration moyenne mesurée dans les papiers récupérés en 2008, 2009 et 2010 a été prise comme concentration moyenne pour toute la période 2008-2009. Le

flux d'arsenic engendré par les papiers récupérés est alors le produit de cette concentration par la quantité mensuelle de papiers récupérés consommés (qualités 1.10 et 1.11 confondues).

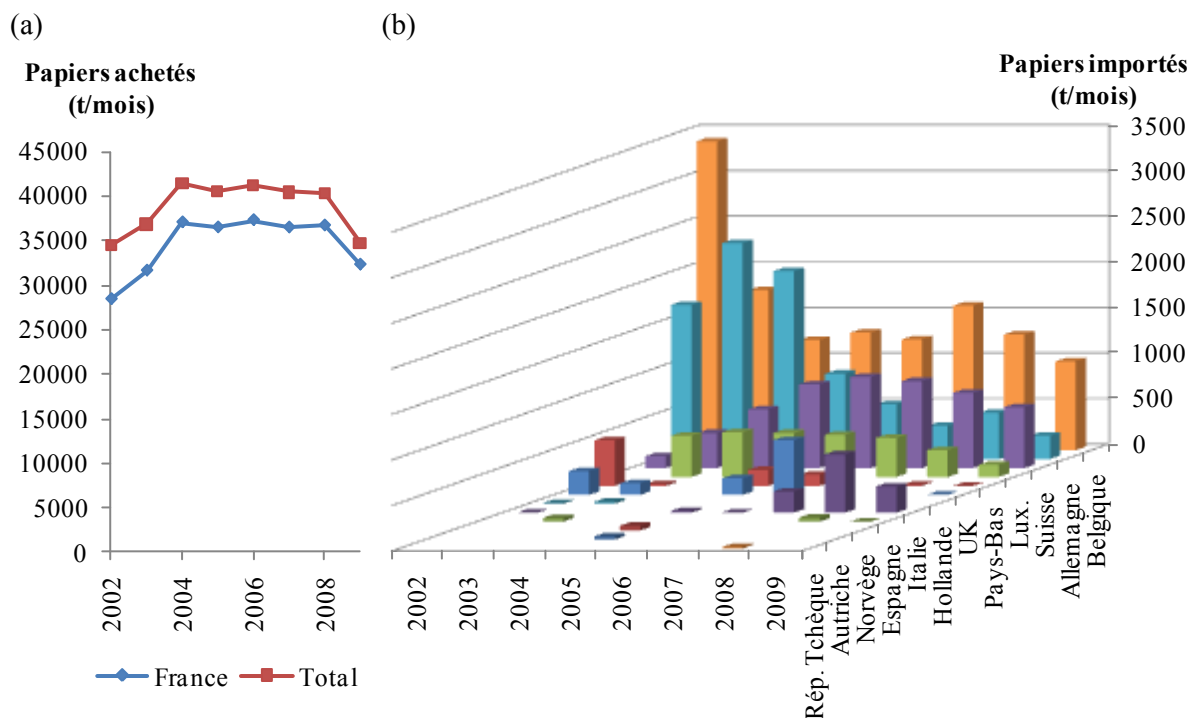


Figure 3-52. Variation du tonnage (a) des papiers achetés en France et au total et (b) des papiers importés

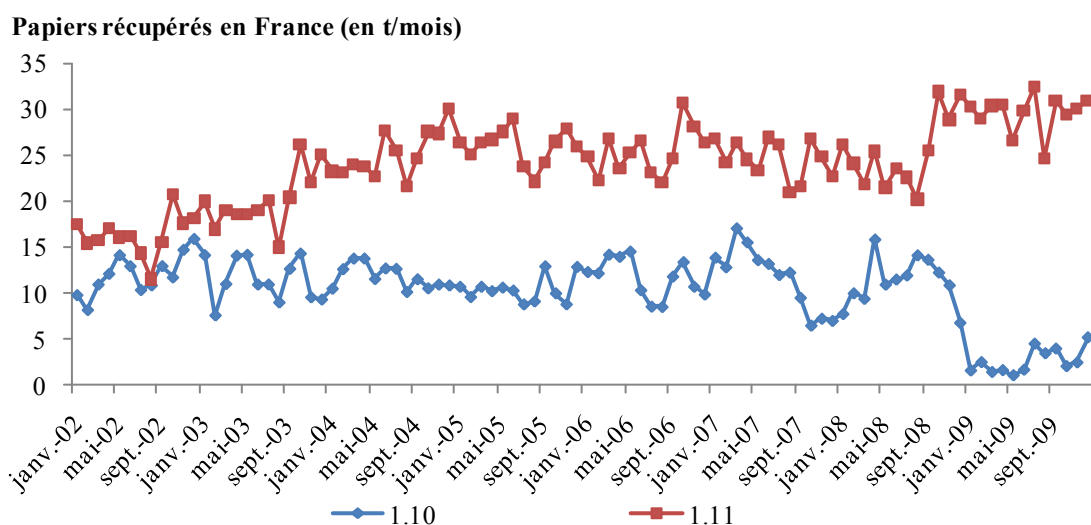


Figure 3-53. Variation du tonnage des papiers récupérés en France en fonction de leur qualité

Tableau 3-20. Concentration en arsenic dans les papiers récupérés utilisés par NSG

| Echantillon | Date | [As] (mg/kgMS) | Nombre d'analyse |
|----------------------|----------|----------------|------------------|
| 1.11 | 06/10/08 | 0,16 ± 0,03 | 3 |
| 1.10 | 06/10/08 | 0,24 ± 0,05 | 3 |
| Mélange 1.10 et 1.11 | 28/04/09 | 0,41 ± 0,08 | 2 |
| Mélange 1.10 et 1.11 | 30/04/09 | 0,56 ± 0,07 | 2 |
| Mélange 1.10 et 1.11 | 14/05/09 | 1,05 ± 0,05 | 2 |
| Mélange 1.10 et 1.11 | 05/05/10 | 0,24 ± 0,01 | 3 |

Le bois

Le bois utilisé à NSG est en général de deux espèces, l'épicéa et le sapin pectiné. Du sapin de Douglas a aussi été utilisé à hauteur de 4% en moyenne de l'approvisionnement total entre juin 2002 et mai 2003. Le bois est fourni soit sous forme de plaquettes (chute de scierie), soit sous forme de rondins qu'il faut écorcer avant transformation en plaquettes, en proportion 50/50 environ.

Provenance du bois

Le bois provient essentiellement de France. L'origine du bois sous forme de plaquettes reste inconnue. Seul le lieu géographique des scieries est connu. En revanche, l'origine du bois sous forme de rondins est connue précisément. La Figure 3-54 montre la provenance des rondins et des plaquettes en fonction des différentes régions de France, et du bois importé d'Allemagne et de Belgique. Pour les deux produits, la Lorraine et la Franche-Comté sont les deux régions procurant le plus de bois. Cependant, pour les rondins de bois, de plus en plus de bois est acheté en Franche-Comté, au détriment de la Lorraine. Le bois, provenant d'Alsace et importé d'Allemagne, est sous forme de plaquettes donc avec une origine inconnue.

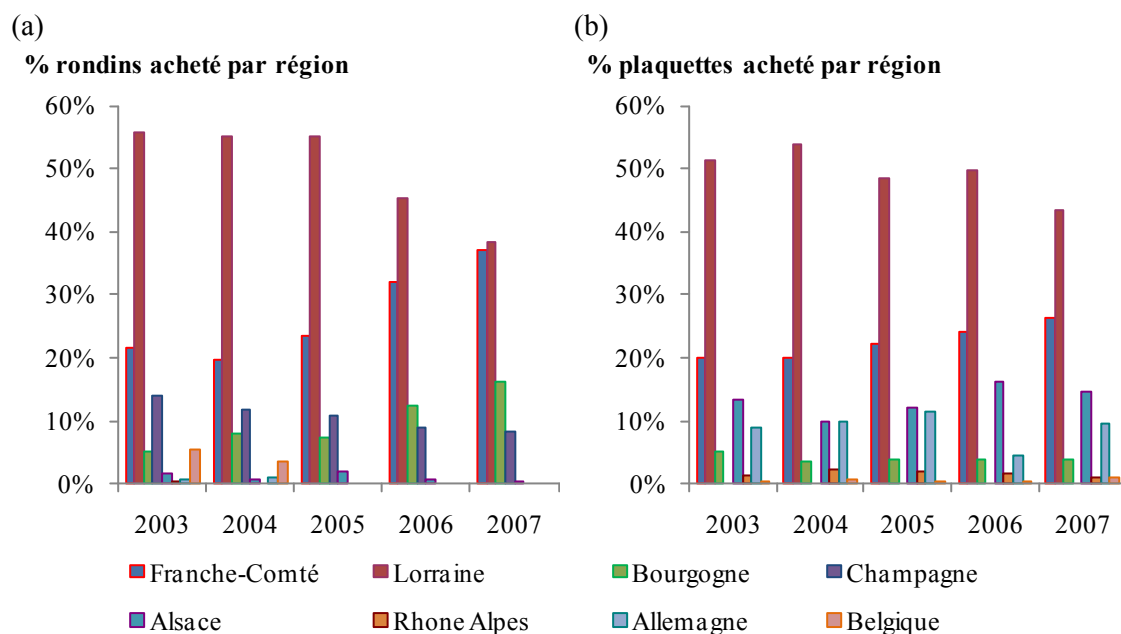


Figure 3-54. Provenance par région (a) des rondins de bois et (b) des plaquettes de bois

Concentration en arsenic du bois et des écorces

D'après la synthèse bibliographique, la concentration en arsenic n'est pas homogène dans les différentes parties d'un arbre. Par ailleurs, l'absorption de l'arsenic par les arbres dépend de la concentration dans le sol, mais aussi de l'espèce telle que le sapin de Douglas qui peut absorber de grande quantité d'arsenic. En revanche, l'épicéa et le sapin pectiné ne semblent pas être des espèces accumulatrices d'arsenic. La Figure 3-55 montre la variation de la concentration en arsenic dans le bois et l'écorce de chacune des deux espèces, pour des échantillons prélevés à l'arrivée à la papeterie. Sans surprise, la concentration en arsenic est en générale plus importante dans l'écorce que dans le bois. D'après les valeurs d'arsenic obtenues par Cheng *et al.* (2007), les valeurs inférieures à 0,1 mgAs/kgMS dans le bois pourrait provenir de site non pollué, alors que les valeurs de 0,3 voire 0,4 mgAs/kgMS sont comparables à celles mesurées sur des sites pollués. Des analyses comparatives entre les plaquettes produites par la papeterie et celles directement achetées ne montrent pas de différence significative (Tableau 3-21). La concentration du bois entrant a été estimée en moyenne

égale à $0,14 \pm 0,15$ mgAs/kgMS. La grande variabilité de la concentration en arsenic dans le bois entraîne un écart-type du même ordre de grandeur que la moyenne.

Par ailleurs, un échantillon de sapin de Douglas issu d'une forêt proche d'Epinal (provenant d'un des fournisseurs de NSG) a été analysé dans cette étude. La concentration en arsenic dans le bois était de $0,08 \pm 0,01$ mgAs/kgMS, et dans l'écorce de $0,94 \pm 0,03$ mgAs/kgMS. La concentration en arsenic dans le bois du sapin de Douglas analysé ne montre pas de différence significative par rapport aux deux autres espèces de bois, l'épicéa et le sapin pectiné. Un seul échantillon n'étant pas représentatif de l'ensemble des fournisseurs de sapin de Douglas pour NSG, les conséquences de la consommation de cette espèce sont difficilement évaluables pour la période incriminée.

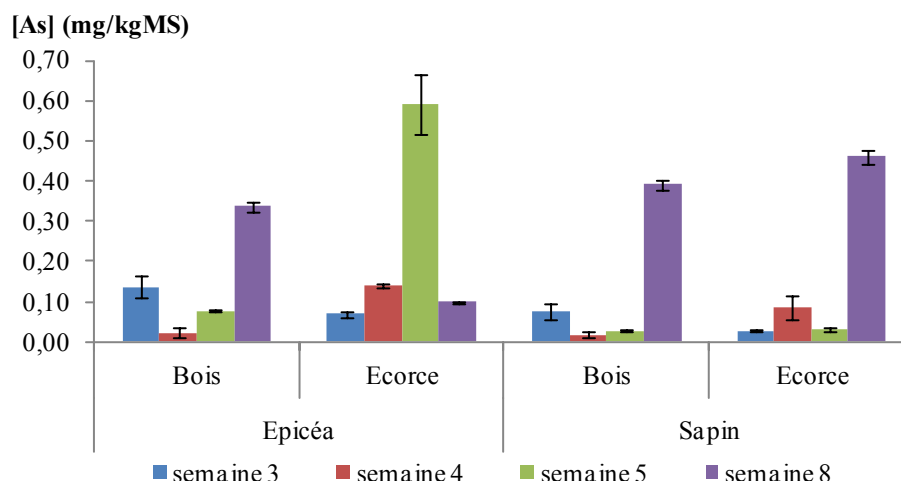


Figure 3-55. Concentration en arsenic dans le bois et l'écorce d'épicéa et de sapin reçu à NSG en 2010

Tableau 3-21. Concentration en arsenic dans les plaquettes de scieries et dans les plaquettes de rondins

| [As] (mg/kgMS) | Plaquettes de scieries | Plaquettes de rondins |
|----------------|------------------------|-----------------------|
| 2008 | $0,12 \pm 0,01$ | $0,11 \pm 0,02$ |
| 2009 | $0,18 \pm 0,02$ | $0,18 \pm 0,01$ |

Calcul du flux d'arsenic engendré par le bois

De même que pour les papiers récupérés, il est impossible d'avoir une idée précise de la variation de la concentration en arsenic dans le bois consommé par NSG. Par conséquent, la concentration moyenne mesurée dans le bois de rondins et de plaquette a été prise pour toute la période 2008-2009. Le flux d'arsenic engendré par le bois est alors le produit de cette concentration par la quantité mensuelle de bois consommé.

Lessivage des écorces du parc à bois

En arrivant à la papeterie, les rondins de bois sont stockés un certain temps sur le parc de stockage avant d'être écorcés. La pluie tombant sur les rondins stockés peut alors entraîner un lessivage des écorces, et les effluents de l'ensemble du parc à bois vont être récupérés et envoyés en tête de STEP. De plus, les rondins sont arrosés régulièrement avec l'effluent de la STEP pour maintenir une certaine humidité du bois lors de période sèche, pouvant de même entraîner un lessivage des écorces. Ces phénomènes engendrent une nouvelle entrée d'arsenic.

Pluie et effluent de la STEP ayant servi pour l'arrosage des rondins

Pour estimer le flux engendré par le lessivage des écorces, il est nécessaire de connaître la quantité d'eau tombée sur les rondins. Les seules données disponibles sont la surface du parc à bois, soit 49500

m^2 , et celle occupée par les rondins, soit $8600 m^2$ (Figure 3-56), la pluviométrie à Epinal, et le débit de l'effluent du parc à bois arrivant à la STEP. Le débit d'eau tombé pendant le mois i sur les rondins $Q_{total\ rondins, i}$ ($m^3/mois$), autrement dit la pluie et l'effluent de la STEP utilisé en période sèche pour l'arrosage des rondins, est en réalité le débit total du mois i de l'effluent du parc à bois $Q_{eff\ STEP, i}$ ($m^3/mois$) moins la pluie du mois i ($m/mois$) tombée sur la surface du parc à bois (m^2) autre que les rondins (surface hachurée de la Figure 3-56), soit :

$$Q_{total\ rondins, i} = Q_{eff\ STEP, i} - pluviométrie(i) \times surface\ hachurée \quad (3.1)$$

La pluviométrie a un impact très limitée sur le débit total d'eau tombée sur les rondins et la majorité de ce débit provient de l'arrosage en période estivale des rondins par l'effluent de la STEP (Figure 3-56).

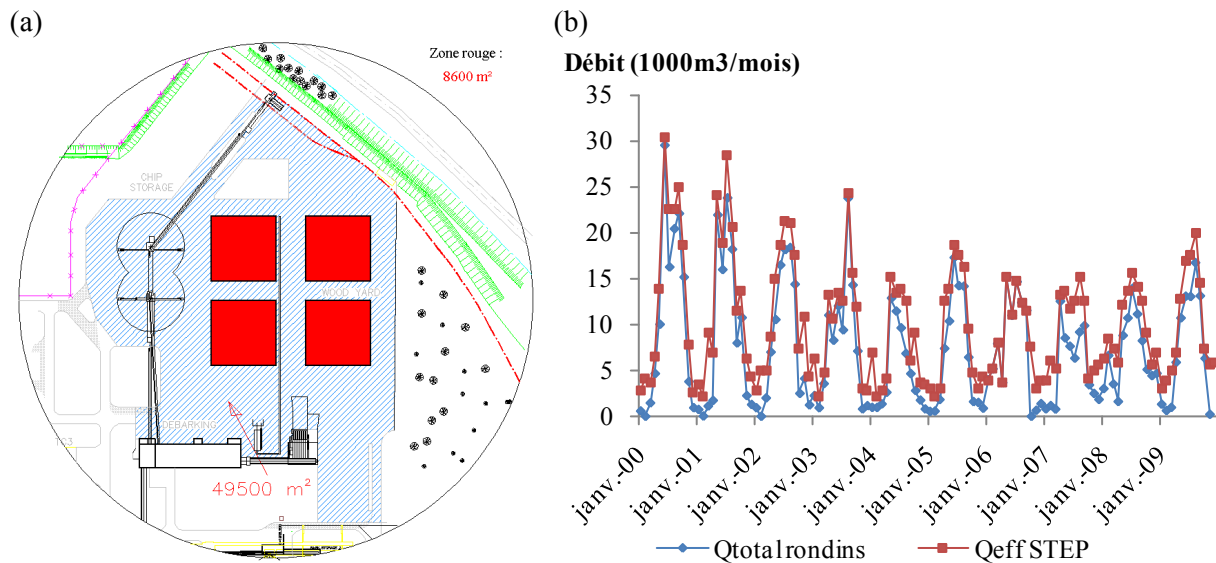
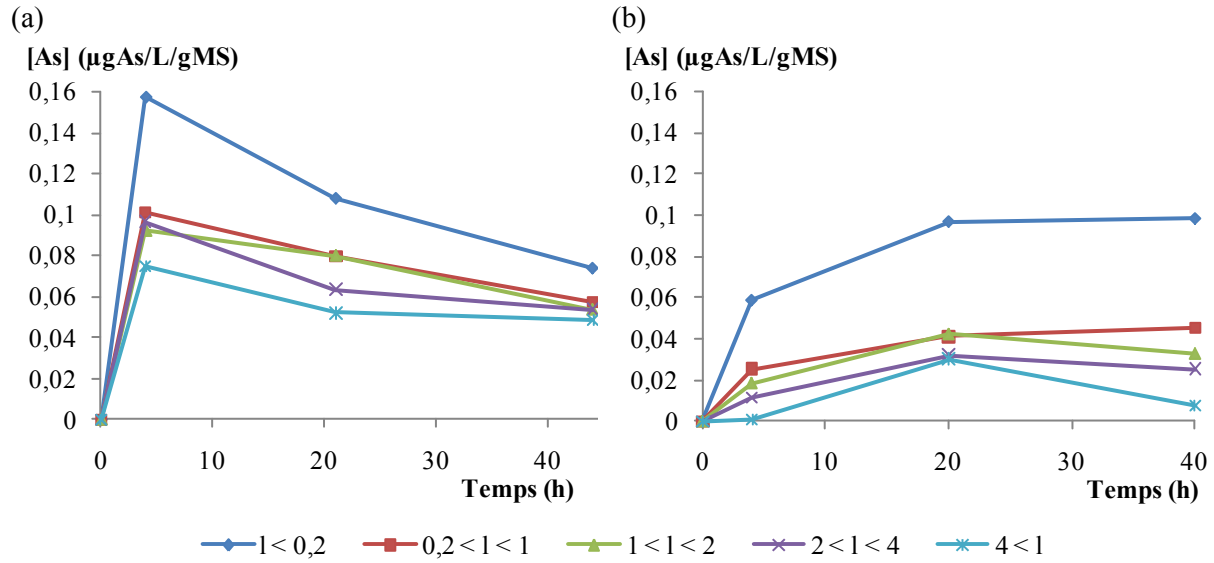


Figure 3-56. (a) Schéma du parc à bois, la zone rouge étant la surface occupée par les rondins et (b) débits d'eau tombée sur les rondins et de l'effluent du parc à bois en entrée de STEP

Estimation de l'arsenic relargué par les écorces

Pour estimer la quantité d'arsenic relarguée par les écorces lors de l'arrosage des rondins, nous avons effectué une expérience de lixiviation avec l'effluent de la STEP sur des écorces de rondins arrivés le jour même au parc de stockage, de même qu'avec des écorces de rondins stockés depuis plusieurs jours (Figure 3-57). Les écorces « nouvelles » semblent libérées plus vite l'arsenic, puis de nouveau l'absorber en plus faible quantité, alors que les écorces stockées libèrent l'arsenic de façon plus régulière pour arriver à l'équilibre après 20h.

En considérant que les expériences de lessivage des écorces ont été faites en réacteur batch et avec des tailles de particules d'écorces très fines par rapport à ce qu'est la réalité sur le parc à bois, à savoir que les écorces sont « intactes » (non broyées et toujours fixées sur le bois), il est très vraisemblable que la quantité d'arsenic relarguée par les écorces ait été très surestimée par ces expériences.



Calcul du flux d'arsenic engendré par le lessivage des écorces

Le flux d'arsenic $F_{As, \text{écorces}, i}$ (kgAs/mois) engendré par le lessivage des écorces pendant le mois i est dépendant de la quantité d'arsenic libérée par les écorces $[As]_{\text{moy,lix.}}$ ($\mu\text{gAs/L/gMS}$), de la masse d'écorces présente sur le parc de stockage $m_{\text{écorces}, i}$ (tMS), et du débit d'eau tombée sur les rondins pendant le mois i $Q_{\text{total rondins}, i}$ (m^3/mois) calculé précédemment :

$$F_{As, \text{écorces}, i} = [As]_{\text{moy,lix.}} \times m_{\text{écorces}, i} \times Q_{\text{total rondins}, i} \quad (3.2)$$

D'après les coefficients de conversion du memento 2008-2009 de l'Institut Technologique Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement (FCBA), le taux d'écorce massique pour l'épicéa-sapin est de 7%, et une tonne sèche sous écorce équivaut à $3,01 \text{ m}^3$ sur écorce, soit :

$$m_{\text{écorces sèches}} = m_{\text{boissous écorce}} \times 0,07 \quad (3.3)$$

$$m_{\text{boissous écorce}} = \frac{V_{\text{boissur écorce}}}{3,01} \quad (3.4)$$

$$V_{\text{boissur écorce}} = S_{\text{rondins}} \times \text{hauteur utile de bois arrosé} \quad (3.5)$$

$$\text{D'où } F_{As, \text{écorces}, i} = \frac{[As]_{\text{moy,lix.}} \times Q_{\text{total rondins}, i} \times 0,07 \times S_{\text{rondins}} \times \text{hauteur}}{3,01} \quad (3.6)$$

Par ailleurs, la hauteur utile de bois arrosé a été prise égale à 1cm, soit juste la première couche d'écorce des tas de rondins. La surface occupée par les rondins S_{rondins} est égale à 8600 m^2 . Nous avons estimé à 10% la quantité d'arsenic libérée par les écorces par rapport à celle libérée au bout d'une heure lors des expériences batch (pondérée à 99% par la quantité libérée par les écorces stockées depuis plusieurs jours), soit une quantité d'arsenic libérée égale à $0,00009 \mu\text{gAs/L/gMS}$.

Les produits chimiques

Les produits chimiques sont utilisés dans tous les procédés de la papeterie (Tableau 3-22), ce qui représente environ 2130 t/mois en moyenne (2000-2009).

Tableau 3-22. Principaux produits chimiques utilisés dans la papeterie

| Procédé | Produits chimiques utilisés |
|---------------------------|---|
| Traitement de l'eau brute | Soude, acide chlorhydrique, sel, chlorite de sodium, polychlorure d'aluminium |
| TMP | Dithionite de sodium |
| DIP | Peroxyde d'hydrogène, soude, acide gras ⁶ , silicate de sodium, dithionite de sodium, anti-mousse, talc, polymères, bentonite, javel |
| MàP 1 et 2 | Soude, agents de rétention, biocides, anti-mousse, bentonite |
| STEP | Chaux, ammoniacque, acide phosphorique, sulfate d'aluminium, polymères, acide sulfurique |
| Secteur énergie | Ammoniacque |

Concentration en arsenic dans les produits chimiques

Les concentrations en arsenic données dans le Tableau 3-23 sont celles des principaux produits chimiques utilisées dans le procédé de désencrage, du traitement de l'eau brute, du secteur énergie et de la STEP. Ces valeurs ont été données par les fournisseurs des produits chimiques. D'autres produits chimiques sont utilisés dans les divers procédés de la papeterie mais les concentrations en arsenic sont inconnues. En termes de quantité, ces neuf produits chimiques représentent 69 ± 8 % de la consommation totale des produits chimiques de la papeterie.

Tableau 3-23. Concentration en arsenic dans les principaux produits chimiques utilisés dans la papeterie

| Produits chimiques | Unité | [As] | [As] prise pour calcul du flux |
|----------------------|-------|-------|--------------------------------|
| Soude caustique | mg/kg | < 0,1 | 0,1 |
| Peroxyde d'hydrogène | µg/l | < ldd | 1 |
| Savon | mg/kg | 2-3 | 3 |
| Silicate | mg/kg | < 1 | 1 |
| Anti-mousse | mg/kg | < 5 | 5 |
| Talc | mg/kg | 0,7 | 0,7 |
| Eau ammoniacale | µg/l | < 1 | 1 |
| Acide phosphorique | mg/kg | 0,1 | 0,1 |
| Sulfate d'aluminium | mg/kg | 0,5 | 0,5 |

Calcul du flux d'arsenic engendré par les produits chimiques

Seul le flux engendré par les neuf produits chimiques cités dans le Tableau 3-23 a été utilisé dans le bilan global, les concentrations en arsenic prises pour le calcul étant parfois majorées.

L'eau de la gravière

Concentration en arsenic dans l'eau de la gravière

L'eau utilisée dans les procédés de la papeterie est pompée dans une gravière puis traitée. La concentration en arsenic dans l'eau brute a été mesurée mensuellement jusqu'à aujourd'hui, et présente une variation saisonnière avec en général des concentrations plus élevées en été (Figure 3-58).

⁶ L'acide gras et la soude utilisés pour la fabrication du savon ont été remplacés fin 2009 par du silicone modifié.

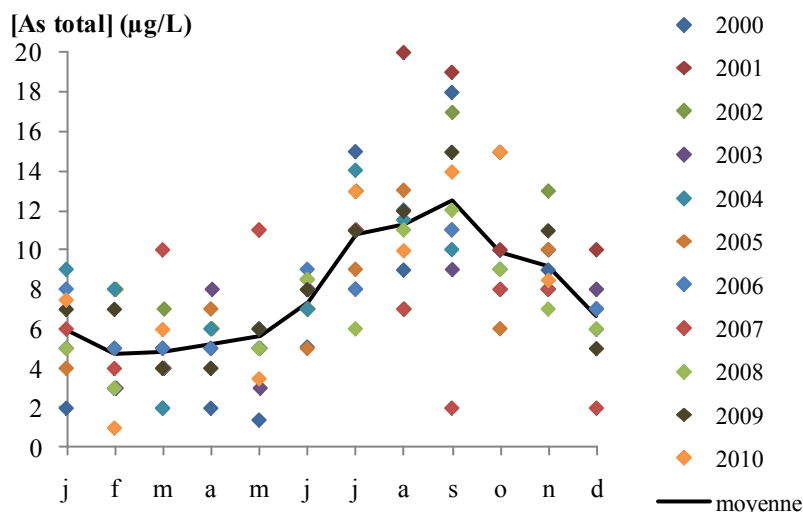


Figure 3-58. Variation de la concentration en arsenic dans l'eau de la gravière

Calcul du flux d'arsenic engendré par l'eau de la gravière

La concentration en arsenic et le débit d'eau pompée à la gravière étant connus, le flux d'arsenic engendré par l'eau de la gravière est simplement le produit de ces deux variables.

Les combustibles

Concentration en arsenic dans les combustibles

Les combustibles utilisés dans le secteur énergie sont d'une part produits par la papeterie et d'autre part achetés ou récupérés pour l'incinération sur le site de NSG. Les combustibles produits par les procédés de la papeterie sont les boues déshydratées produites par la STEP (nommées Neyrtec), et par le procédé de désencrage (nommées Andritz), les écorces provenant de l'écorçage des rondins de bois, et les refus de trituration des papiers récupérés. Les combustibles achetés sont principalement des écorces. A partir de 2004, d'autres combustibles ont été achetés ou récupérés en plus des écorces, mais en plus faible proportion (déchets plastiques nommés Raflatac, boues sèches urbaines, broyats de bois non traité). Les proportions de chaque combustible sont présentées dans la Figure 3-59. Les concentrations en arsenic dans les combustibles sont très variables, principalement dans les boues et les écorces (Tableau 3-24). Par ailleurs, les boues urbaines sont plus concentrées en arsenic que les boues produites par NSG (Figure 3-60).

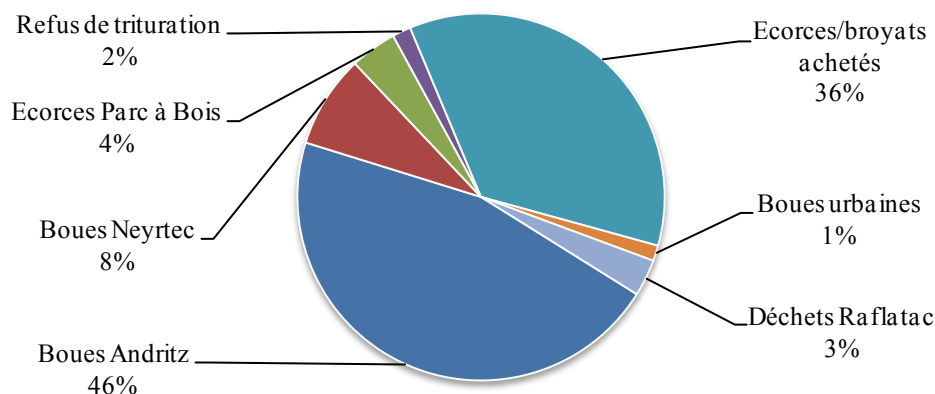


Figure 3-59. Répartition des combustibles en termes de quantité consommée (moyenne 2008 - 2009)

Tableau 3-24. Concentration en arsenic dans les combustibles

| Echantillon | Nombre d'échantillons | Période d'analyse | [As] (mg/kgMS) |
|---------------------------|-----------------------|-------------------|----------------|
| Ecorces | 12 | 2004-2010 | $1,1 \pm 1,5$ |
| Broyats - bois non traité | 8 | 2008-2010 | $1,1 \pm 1,7$ |
| Refus de trituration | 10 | 2008-2010 | $1,9 \pm 1,3$ |
| Déchets Raflatac | 6 | 2008-2010 | $1,4 \pm 1,0$ |
| Boues Neyrtec | 16 | 1999-2010 | $3,3 \pm 2,2$ |
| Boues Andritz | 16 | 1999-2010 | $2,1 \pm 1,9$ |
| Boues urbaines 1 | 10 | 2008-2009 | $7,5 \pm 4,7$ |
| Boues urbaines 2 | 48 | 2008-2009 | $11,4 \pm 6,5$ |

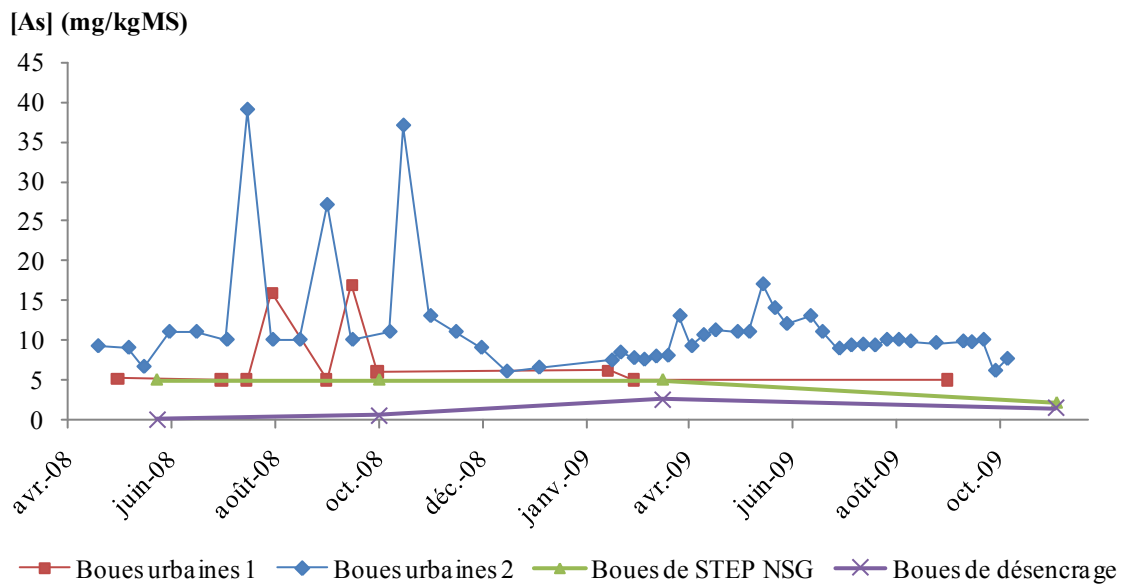


Figure 3-60. Concentration en arsenic dans les boues urbaines et les boues produites par NSG

Calcul du flux d'arsenic engendré par les combustibles

Les boues Andritz et Neyrtec ne sont pas considérées comme de véritables entrants puisque ce sont des flux internes à la papeterie, de même que les refus de trituration. Seules les écorces (achetées et produites par l'écorçage), les broyats (bois non traité), et les boues urbaines sont considérés dans le bilan massique global.

Ici encore, seules les concentrations moyennes sont prises pour calculer le flux engendré par les combustibles entrants sur le site.

Le flux d'arsenic engendré par les combustibles est donc la somme des flux de chacun des combustibles, produits de la concentration en arsenic moyenne par les quantités incinérées chaque mois.

c. Sortants

Les sortants du site sont les papiers produits par les deux machines à papier, les résidus de combustion (cendres primaire et secondaire et mâchefer), le rejet atmosphérique, et l'effluent traité de la STEP rejeté à la Moselle.

Les papiers produits

Concentration en arsenic dans les papiers produits

Deux machines à papier produisent du papier journal à NSG, la deuxième ayant été mise en place en janvier 1999. Elles possèdent un ratio différent entre la pâte désencrée et la pâte de bois. Par ailleurs, la Figure 3-61 montre que le papier produit par la machine 2, ayant un ratio de pâte désencrée plus élevé par rapport à la machine 1 (75% contre 50%), possède aussi en général une concentration en arsenic légèrement plus élevée, avec une concentration moyenne de $0,22 \pm 0,05$ mgAs/kgMS contre $0,16 \pm 0,04$ mgAs/kgMS respectivement. Cependant, la concentration en arsenic ne dépend pas seulement du taux de recyclage, mais aussi de la concentration en arsenic dans les matières premières, en particulier du bois et des papiers récupérés.

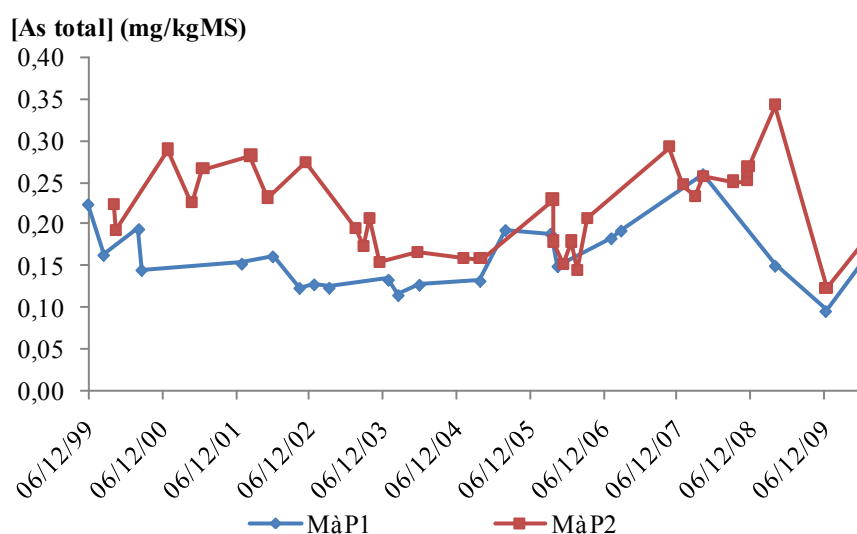


Figure 3-61. Concentration en arsenic dans les deux types de papiers produits par NSG entre 2000 et 2009

La variabilité de la concentration en arsenic dans les papiers produits a été évaluée sur une période où la concentration en arsenic dans le rejet Moselle a montré une augmentation importante jusqu'à $23 \mu\text{g/L}$ en août 2010 (Figure 3-62). En outre, le traitement tertiaire fonctionnait avec la coagulation au sulfate d'aluminium donc la concentration en arsenic dans le rejet Moselle aurait pu être supérieure à $19 \mu\text{g/L}$ sans ce traitement. La concentration en arsenic dans le papier produit par la MâP2 reste relativement stable, avec une concentration moyenne de $0,24 \pm 0,01$ mgAs/kgMS.

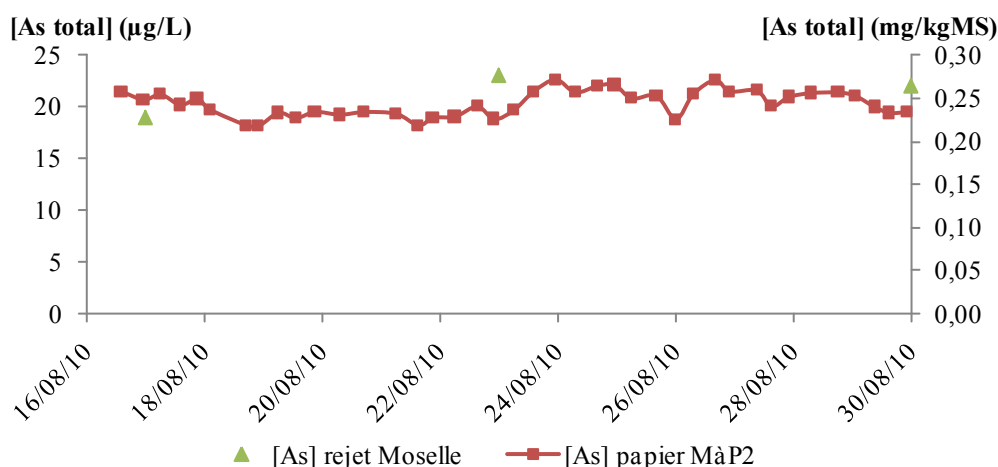


Figure 3-62. Concentration en arsenic dans le papier MâP2 entre le 16/08/10 et le 30/08/10, et concentration en arsenic dans le rejet Moselle

Calcul du flux d'arsenic engendré par les papiers produits

Pour le calcul du flux d'arsenic engendré par les papiers produits en 2008-2009, la moyenne sur la période 2000-2010 de la concentration en arsenic a été choisie pour chacun des deux papiers multipliée par la production de papier mensuelle.

Les résidus de combustion

Concentration en arsenic dans les résidus de combustion du secteur énergie

Les résidus de combustion produits par le secteur énergie représentent 5496 ± 1320 tonnes/mois en moyenne sur la période 2008-2009. Les cendres secondaires, récupérés au niveau du filtre à manche, sont les principaux résidus de combustion produits par le secteur énergie (Figure 3-63). Cependant, les autres résidus, le mâchefer et les cendres primaires, ne sont pas à négliger dans le bilan massique puisqu'ils en représentent 21 %.

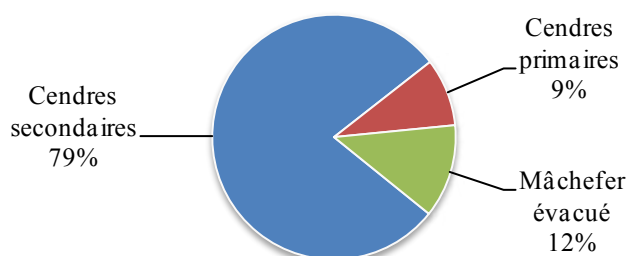


Figure 3-63. Proportion des résidus de combustion produits par le secteur énergie (moyenne 2008 – 2009)

Par ailleurs, la concentration en arsenic dans les cendres secondaires semble très variable d'après les analyses effectuées entre 1999 et 2006 avec une valeur maximale de 91 mgAs/kgMS et une concentration moyenne de $12,5 \pm 20,5$ mgAs/kgMS (Figure 3-64). En revanche, les concentrations dans le mâchefer et dans les cendres primaires semblent moins variables, et plus faibles que celle des cendres secondaires, avec des concentrations moyennes de $3,5 \pm 1,4$ mgAs/kgMS et $7,5 \pm 1,6$ mgAs/kgMS respectivement.

Des analyses sur les cendres secondaires ont données des concentrations en arsenic de 5,0 mgAs/kgMS en novembre 2009 et 1,5 mgAs/kgMS en juin 2010.

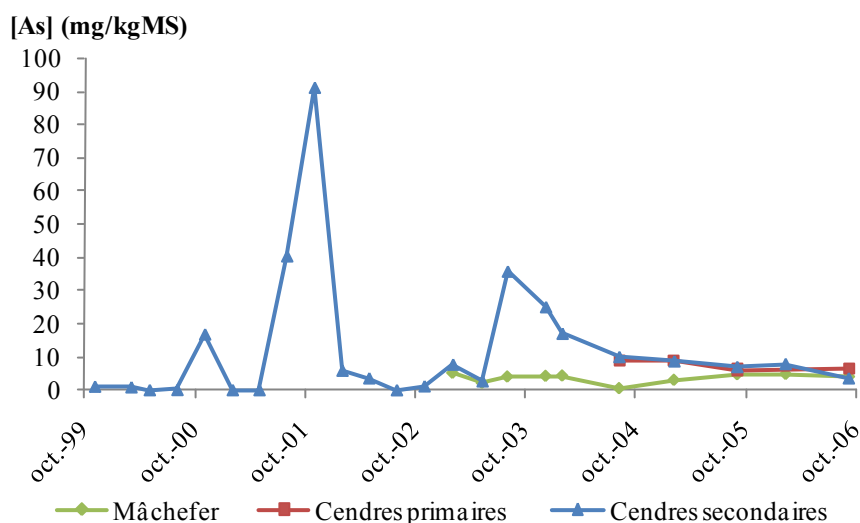


Figure 3-64. Variation de la concentration en arsenic dans les résidus de combustion du secteur énergie

Calcul du flux engendré par les résidus de combustion

Le problème du calcul du flux d'arsenic engendré par les résidus de combustion est l'importante variabilité de la concentration en arsenic dans les cendres secondaires, alors que ce sont les résidus majoritairement produits par le secteur énergie. Par ailleurs, la concentration moyenne en arsenic des cendres secondaires est relativement élevée à cause de quelques échantillons montrant des concentrations supérieures à 20 mgAs/kgMS. Il a donc été décidé de prendre la valeur médiane de 5,0 mgAs/kgMS pour les cendres secondaires. La même concentration en arsenic a été choisie pour les cendres primaires. Enfin, la concentration moyenne de 3,5 mgAs/kgMS a été prise pour le mâchefer.

Le rejet atmosphérique

Concentration en arsenic dans le rejet atmosphérique

La mesure de la concentration en arsenic dans le rejet atmosphérique a été faite tous les trimestres, sur le rejet gazeux et le rejet particulaire, le rejet atmosphérique total étant la somme des rejets gazeux et particulaire. La Figure 3-65 présente la concentration moyenne annuelle en arsenic.

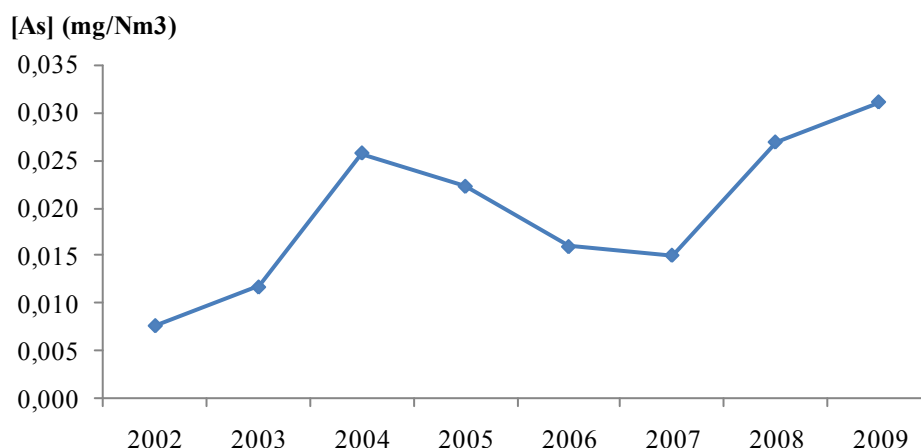


Figure 3-65. Variation de la concentration moyenne annuelle en arsenic dans le rejet atmosphérique

Calcul du flux d'arsenic engendré par le rejet atmosphérique

Le flux d'arsenic engendré par le rejet atmosphérique a été calculé à partir des concentrations moyennes annuelles des années 2008 et 2009, multipliées par le débit moyen annuel, le tout étant ensuite ramené à un flux mensuel.

L'effluent rejeté à la Moselle

Concentration en arsenic dans l'effluent de la STEP

La mesure de la concentration en arsenic dans l'effluent traité rejeté à la Moselle a été faite mensuellement jusqu'en juin 2007, date à partir de laquelle les mesures ont été faites de manière hebdomadaire. Excepté la période de fortes variations entre 2003 et 2006, la concentration en arsenic dans l'effluent de la STEP rejeté à la Moselle est en général inférieure à 10 µg/L (Figure 3-66). La valeur moyenne (toujours excepté la période 2003-2006) est de 6,8 µg/L.

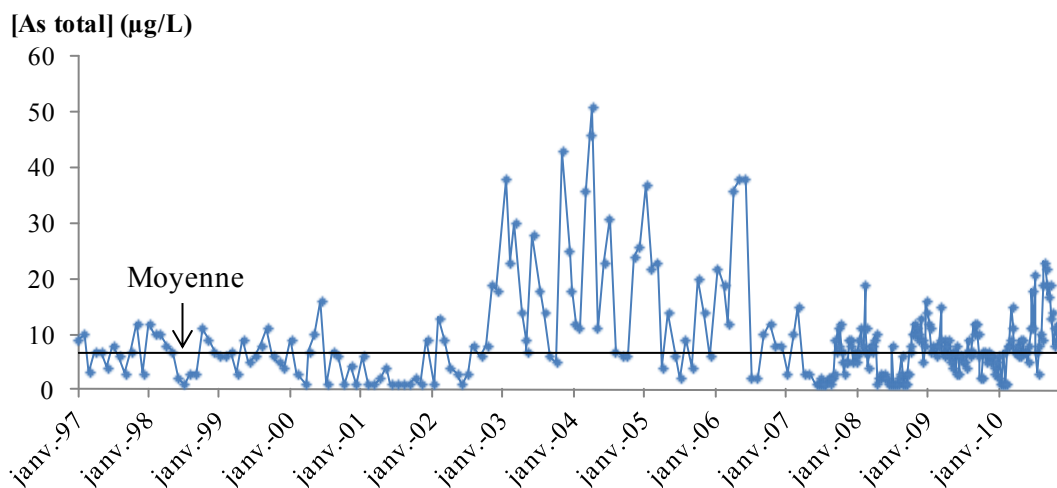


Figure 3-66. Concentration en arsenic dans l'effluent de la STEP rejeté à la Moselle, et sa moyenne calculée sur les périodes 1997-2003 et 2007-2010

Calcul du flux engendré par l'effluent de la STEP

Puisque les flux d'arsenic ont été calculés de manière mensuelle, les concentrations d'arsenic moyennes mensuelles ont été calculées en fonction des valeurs hebdomadaires pour les années 2008 et 2009. Par ailleurs, la concentration en arsenic et le débit d'effluent rejeté à la Moselle étant connus, le flux d'arsenic engendré par l'effluent de la STEP est simplement le produit de ces deux variables.

d. Les flux d'arsenic entrant et sortant de la papeterie

Flux d'arsenic entrant

A l'exception du flux de l'eau de la gravière, tous les autres flux ont été calculés avec des concentrations moyennes sur la période 2008-2009. Les variations des flux sont donc dues aux variations des quantités consommées. D'après la Figure 3-67, on constate que les papiers récupérés et les combustibles sont les sources majoritaires d'arsenic dans la papeterie, suivie par l'eau de la gravière, alors que le bois, les produits chimiques et le lessivage du parc à bois restent des sources minoritaires. En outre, les flux ont été calculés à partir de concentrations moyennes. Or du fait de la grande variabilité de la concentration en arsenic dans les entrants, l'écart-type et la moyenne sont en général du même ordre de grandeur. Les variations visualisées dans la Figure 3-67 ne sont dues qu'aux variations des quantités consommées, et pourraient donc avoir une amplitude plus importante en réalité à cause des variations de concentration. En revanche, le flux d'arsenic engendré par l'eau de la gravière est totalement connu, mais la variation saisonnière de ce flux est noyée dans le flux total d'arsenic entrant sur le site.

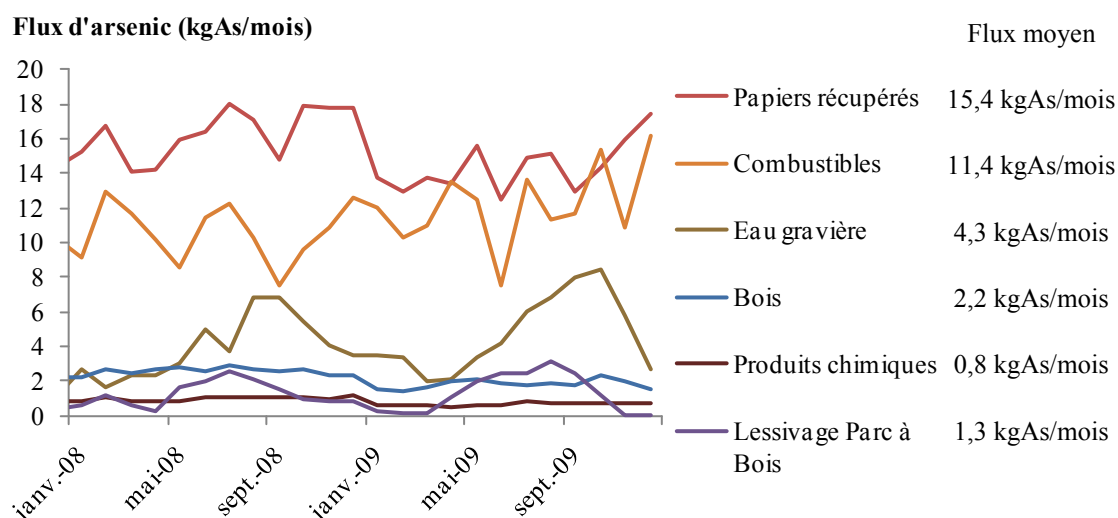


Figure 3-67. Variation des flux d'arsenic des entrants pour 2008 et 2009 et flux moyens associés

Flux d'arsenic sortant

De même que pour les entrants, à l'exception du flux de l'effluent traité de la STEP rejeté à la Moselle, tous les autres flux ont été calculés avec une concentration moyenne 2000-2010 pour le papier produit, et les fumées, une concentration médiane sur la période 2000-2009 pour les cendres primaires et secondaires, et une concentration moyenne 2000-2006 pour le mâchefer. Les variations des flux sont donc dues principalement aux variations des quantités produites, en particulier pour les cendres secondaires avec de fortes variations du tonnage en 2009 (Figure 3-68). Le flux engendré par ces cendres semble être la sortie ultra-majoritaire d'arsenic de la papeterie, d'autant que la concentration moyenne utilisée dans le calcul a peut-être été sous-estimée. En outre, les papiers produits semblent aussi être une sortie majoritaire. Les flux engendrés par l'effluent de la STEP, les fumées, les cendres primaires et le mâchefer sont du même ordre de grandeur.

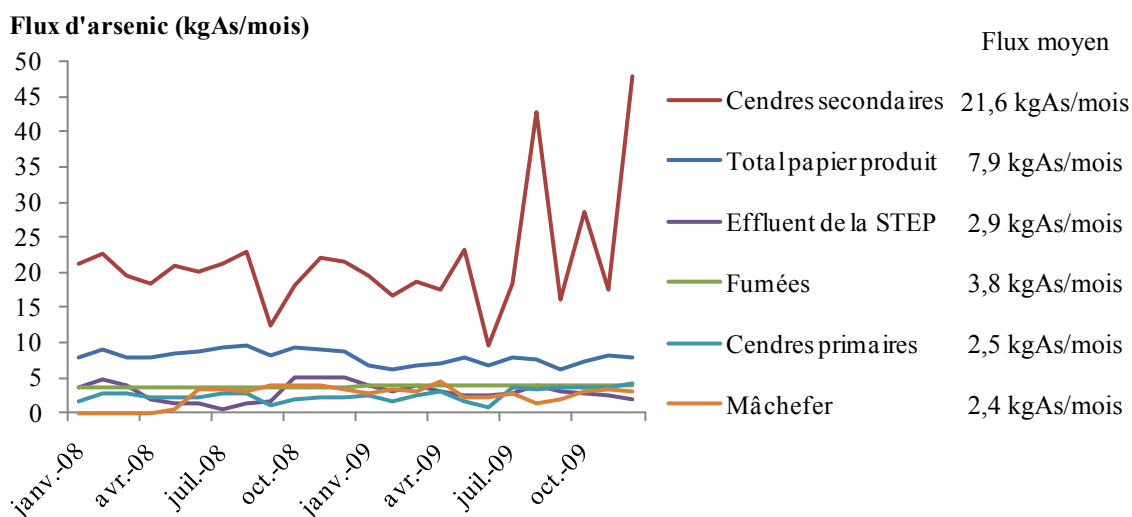


Figure 3-68. Variation du flux d'arsenic des sortants pour 2008 et 2009 et flux moyens associés

Bilan global

La Figure 3-69 présente les flux totaux entrant et sortant de la papeterie. Le flux calculé sortant est supérieur de 12% en moyenne au flux entrant, ce qui est raisonnable vu les estimations faites sur les concentrations en arsenic. Les principales sources d'erreurs sont les flux majoritaires entrants et sortants, autrement dit les papiers récupérés, les combustibles, et les cendres secondaires. En effet,

nous avons pu constater que les écart-types sont en général du même ordre de grandeur que les moyennes, ce qui peut entraîner de fortes variations sur le flux engendré.

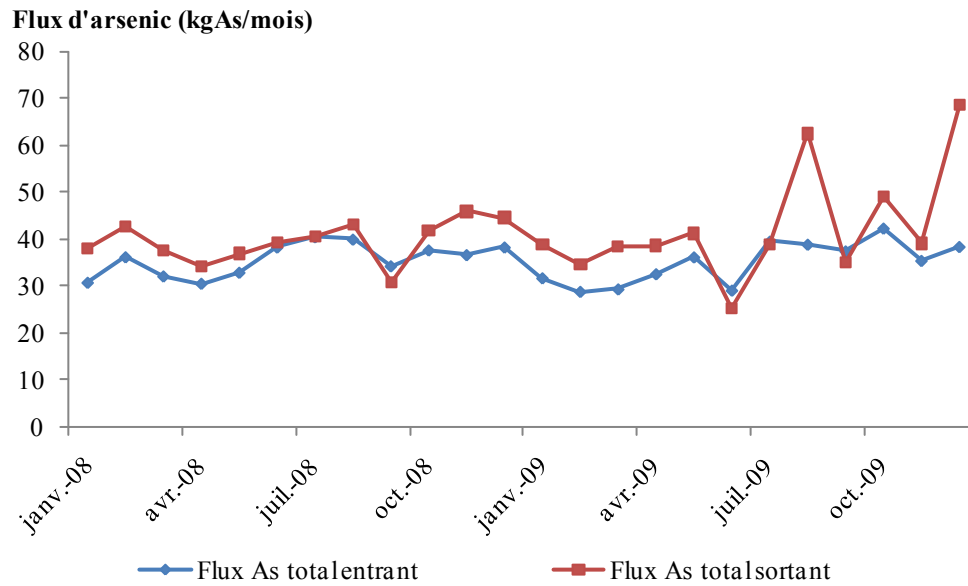


Figure 3-69. Flux totaux d'arsenic entrant et sortant de la papeterie en 2008 et 2009

III. Analyse en composantes principales des données de la STEP

L'étude des flux entrants et sortants de la papeterie a permis de déterminer les principales sources et sorties d'arsenic. Par ailleurs, aucune variation des entrants sur la période 2003-2006 ne peut expliquer la grande variabilité de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle à cette période. Une analyse en composantes principales (ACP) a été effectuée sur les données de la station d'épuration afin de déterminer si les événements conduisant à une grande variabilité de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle sur la période 2003-2006 était dû à des conditions particulières de fonctionnement de la STEP.

Comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, la base de données a été construite à partir des données mesurées et enregistrées par NSG, en effectuant une homogénéisation temporelle (prise en compte du temps de passage dans la STEP) et en éliminant les données dont il manquait trop de valeurs aux dates de mesure de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle. Cette base de données est alors constituée de 46 variables pour 127 jours de mesures de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle obtenues entre le 29/07/2002 et le 31/12/2009. Le Tableau 3-25 présente les variables utilisées pour l'ACP.

D'après les résultats de l'ACP, la concentration en arsenic n'est corrélée de manière significative à aucune des variables utilisées, et qui sont pour l'essentiel les paramètres de contrôle de la STEP. Par la suite, nous ne pourrions donc pas utiliser l'une de ces variables comme indicateur de la variation de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle.

Par ailleurs, bien que les coefficients de corrélation soient inférieurs à 0,6, il semble que la concentration en arsenic soit liée à huit variables de la STEP :

Avec un coefficient de corrélation positif :

| | |
|---|--------|
| Azote Kjeldahl entrée bassins biologiques | (0,42) |
| Température sortie échangeur 1 | (0,32) |
| MES de l'eau du laveur de fumées | (0,31) |

Avec un coefficient de corrélation négatif :

| | |
|---|---------|
| DCO entrée traitement tertiaire | (-0,35) |
| DCO sortie clarificateur 2 | (-0,29) |
| DCO sortie clarificateur 1 | (-0,25) |
| [Al] sortie traitement tertiaire Krofta | (-0,29) |
| Température sortie STEP | (-0,24) |

Les cinq dernières variables avec un coefficient de corrélation négatif sont reliées à la mise en marche du traitement par coagulation/floculation du traitement tertiaire de la STEP qui a un effet sur la concentration en arsenic dans le rejet de la STEP (le traitement tertiaire est étudié dans le chapitre 5). Pour la température de l'effluent à la sortie de la STEP, cela est dû à un phénomène saisonnier puisque le fonctionnement du traitement tertiaire correspond en général aux périodes d'étiage de la Moselle, autrement dit pendant la période estivale.

Tableau 3-25. Récapitulatif des variables utilisées pour l'ACP

| Variables | Etapas de la STEP | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------------|--------------------|---------------------|-------|-------|------------------|------------------|------------------|---------------|----------------|---------------|
| | Entrée STEP | Bassin décantation | Entrée bassins bio. | Bio ½ | Bio 3 | Sortie clarif. 1 | Sortie clarif. 2 | Entrée tertiaire | Sortie Krofta | Sortie Floteck | Rejet Moselle |
| Arsenic | | | | | | | | | | | × |
| DCO | × | | × | | | × | × | × | | | × |
| DBO ₅ | × | | × | | | | | | | | × |
| MES | × | | × | | | × | × | × | | | × |
| Azote Kjeldahl (NTK) | | | × | | | | | | | | × |
| Concentration boues | | × | | × | × | | | | | | |
| Débit | | | | × | × | × | × | | × | × | × |
| Température | | | | × | | | | | | | × |
| Aluminium | | | | | | | | | × | × | × |

Autres variables

DCO ad2 et DBO₅ ad2 entrée STEP ; DCO ad2 rejet Moselle ; DCO ajoutée Moselle ; NH₄ rejet Moselle

Oxygène bio3 ; MES recirculation bio1&2 ; MES recirculation bio3

Température : vers échangeurs, bac refroidissement, sortie échangeur 1, sortie échangeur 2

MES de l'eau du laveur de fumées

ad2 : après décantation 2H

Les MES du laveur de fumées semblent aussi avoir joué un rôle. Cependant, il est à noter que pour cette variable, les jours pour lesquels la mesure a été faite ne correspondaient pas, et même pratiquement jamais, avec les jours de mesure de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle. Or il nous a semblé essentiel de maintenir cette variable dans l'ACP afin de prendre en compte le dysfonctionnement du laveur de fumées pendant la période incriminée. La valeur de la mesure des jours manquants a donc été estimée en prenant la moyenne des mesures faites avant et après le jour considéré. En revanche, si l'intervalle de temps dépassait quatre jours entre deux mesures successives alors aucune valeur n'a été mise pour le jour considéré.

L'azote Kjeldahl NTK en entrée des bassins biologiques est principalement dû à l'azote contenu dans les filtrats de presse Neyrtec, procédé de déshydratation des boues de la STEP. Par ailleurs, la température à la sortie échangeur 1 pourrait avoir une incidence sur les boues activées puisque les boues activées sont sensibles à la température de l'effluent à traiter. La Figure 3-70 montre la relation de ces variables avec la concentration en arsenic dans le rejet Moselle. Cette figure nous permet de voir que même s'il y a une certaine corrélation, ces deux variables ne sont pas à l'origine de l'augmentation brusque de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle.

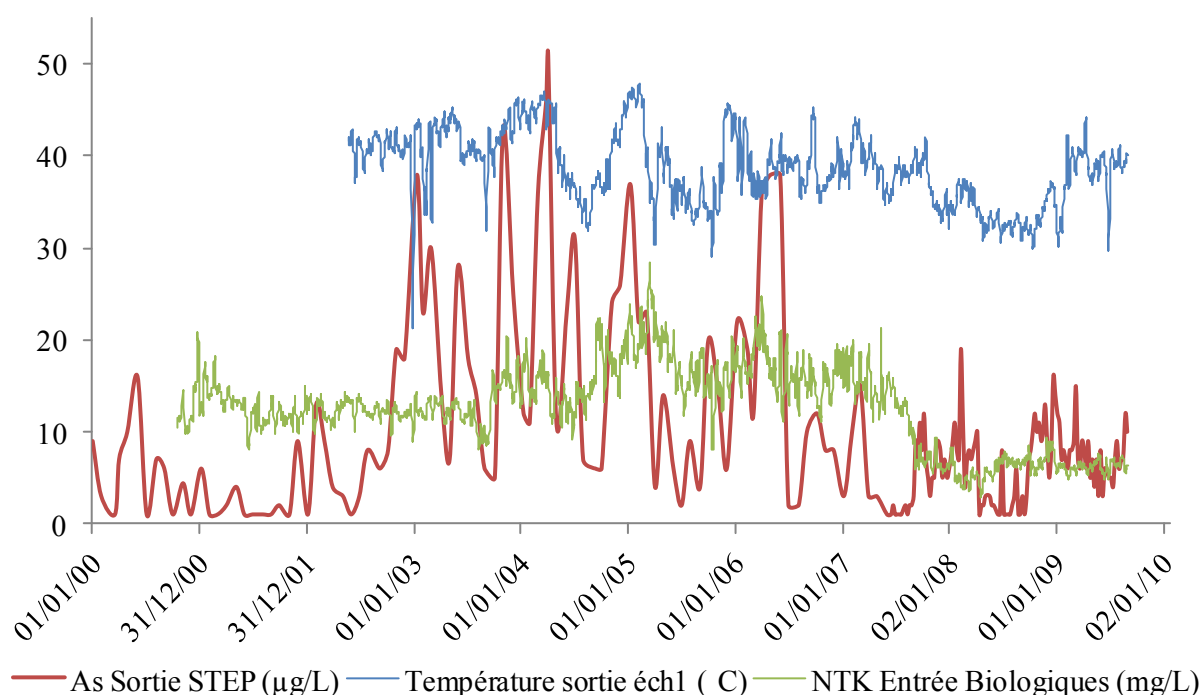


Figure 3-70. Evolution de 2 variables en entrée des bassins biologiques (moyennes mobiles sur 7 jours) comparées à la concentration en arsenic dans le rejet Moselle

Concernant la suite des résultats, chaque variable de départ possède une inertie de 2,17% (=100/46). Les axes définissant les composantes principales seront donc ceux associés aux valeurs propres possédant une inertie supérieure à celle des variables de départ. Dans notre cas, l'ACP définit 13 composantes principales pour une inertie cumulée de 77,40% des variables originelles. Par ailleurs, les deux premières composantes ne représentent à elles seules que 28,34%, ce qui ne permet pas de visualiser efficacement les données dans le plan formé par les deux premières composantes principales (Tableau 3-26). Ces résultats ne permettent pas d'aller plus loin dans l'analyse des données de la STEP.

Tableau 3-26. Inertie et inertie cumulées des 3 premières valeurs propres de l'ACP

| Axe | Valeur propre | Inertie (%) | Inertie cumulée (%) |
|-----|---------------|-------------|---------------------|
| 1 | 8,05 | 17,49 | 17,49 |
| 2 | 4,99 | 10,85 | 28,34 |
| 3 | 3,64 | 7,91 | 36,24 |

Conclusion de l'étude globale de la papeterie

L'étude de la concentration en arsenic dans les matières premières utilisées par la filière papetière nous a permis d'estimer la variabilité de cette concentration dans le bois, les journaux et les magazines.

L'étude des flux entrants et sortants de la papeterie a permis de déterminer les principales sources et sorties d'arsenic. Les principales sources d'arsenic dans la papeterie NSG sont les papiers récupérés, suivis par les combustibles. En outre, l'eau de la gravière est aussi une source non négligeable. De plus, les cendres secondaires semblent être la sortie ultra-majoritaire de l'arsenic de la papeterie.

Aucune variation dans les quantités consommées ou la provenance des entrants de la papeterie, de même qu'un fonctionnement particulier de la STEP sur la période 2003-2006, ne peuvent expliquer la grande variabilité de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle à cette période. Cette variabilité est donc peut être due à des changements internes ou à des dysfonctionnements dans les procédés de la papeterie. A la suite de cette étude, il a semblé pertinent d'étudier les procédés impactant le plus le devenir de l'arsenic au sein de la papeterie à savoir, entre autres, le procédé de désencrage des papiers récupérés, le traitement de l'eau brute de la gravière, et le secteur énergie.

Chapitre 4

Etude des Procédés de la Papeterie

Le chapitre 3 « Etude globale de la papeterie » nous a permis de déterminer les entrants et sortants majoritaires de la papeterie. La Figure 4-71 rappelle le schéma général de la papeterie, avec les flux moyens 2008-2009 associés aux entrants et sortants du site. Il est difficile de dire que l'arsenic a un chemin préférentiel au sein de la papeterie ; chaque entrant apporte une certaine quantité d'arsenic, puis ces flux se répartissent et s'échangent entre les procédés. Il y a donc un transfert permanent entre les procédés, tant au niveau des effluents liquides que des produits solides (boues déshydratées produites au niveau du désencrage). Ce chapitre se focalise sur une étude plus approfondie des procédés les plus impactés par l'arsenic, autrement dit :

- le traitement de l'eau brute,
- la filtration de l'effluent de la STEP,
- le procédé de désencrage,
- le secteur énergie.

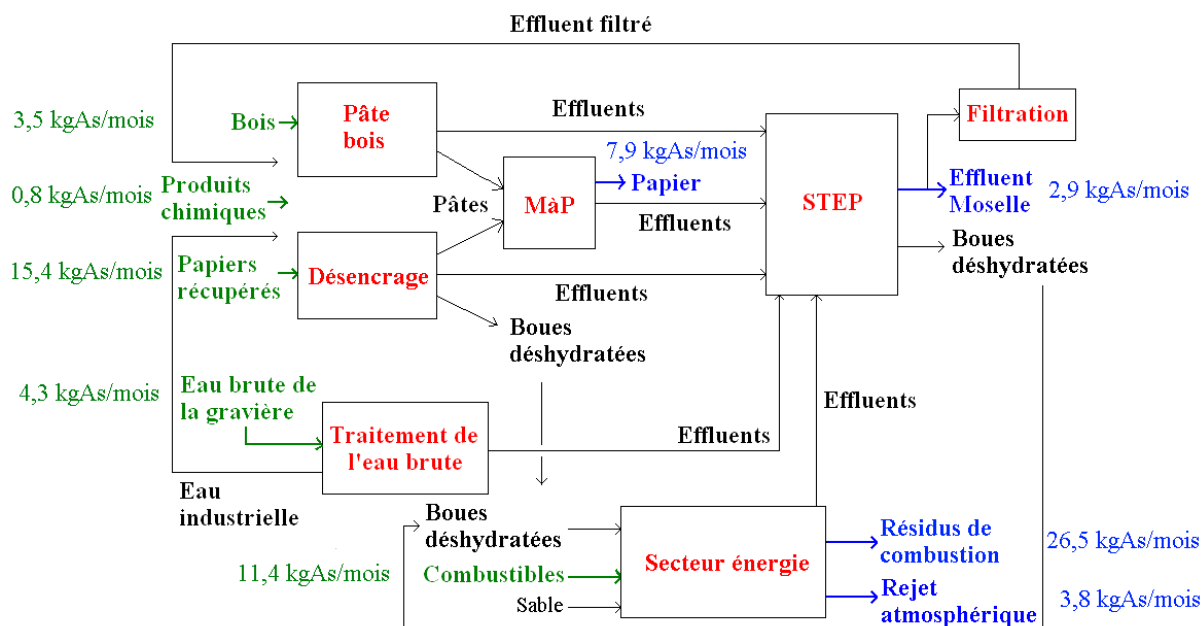


Figure 4-71. Schéma général de la papeterie avec les flux moyens 2008-2009 associés aux entrants et sortants

I. Traitement de l'eau brute

a. Description de la gravière

Le contexte géologique de la gravière est celui de la basse plaine de la Moselle constitué d'alluvions modernes (Fz), sur une épaisseur de 13 à 15 mètres, déposés par la Moselle et caractérisés par un mélange de sable, de graviers et de galets, avec une présence plus ou moins forte d'argile. Le substratum est constitué de « Calcaire à Cératites » du Muschelkalk supérieur, correspondant au t5' de la carte géologique avec alternance de bancs de calcaires massifs et de niveaux de marnes noires feuilletées. Les couches de marnes sont riches en gypse, composé de sulfate de calcium.

Muller (2000) a étudié les aspects hydrogéologiques et analytiques de la gravière de Chavelot, située de l'autre côté de la route nationale N57 au Nord de la gravière exploitée par NSG. L'alimentation de

la gravière de Chavelot s'effectue par infiltration directe des précipitations efficaces, par drainage de la nappe circulant dans les alluvions anciennes, et celle circulant dans les alluvions modernes, et localement et/ou temporairement par la Moselle lorsque la nappe est rabattue par pompage ou que la Moselle est en crue ». La gravière exploitée par NSG jouxtant la gravière de Chavelot, il est probable que son alimentation soit similaire (Figure 4-72).

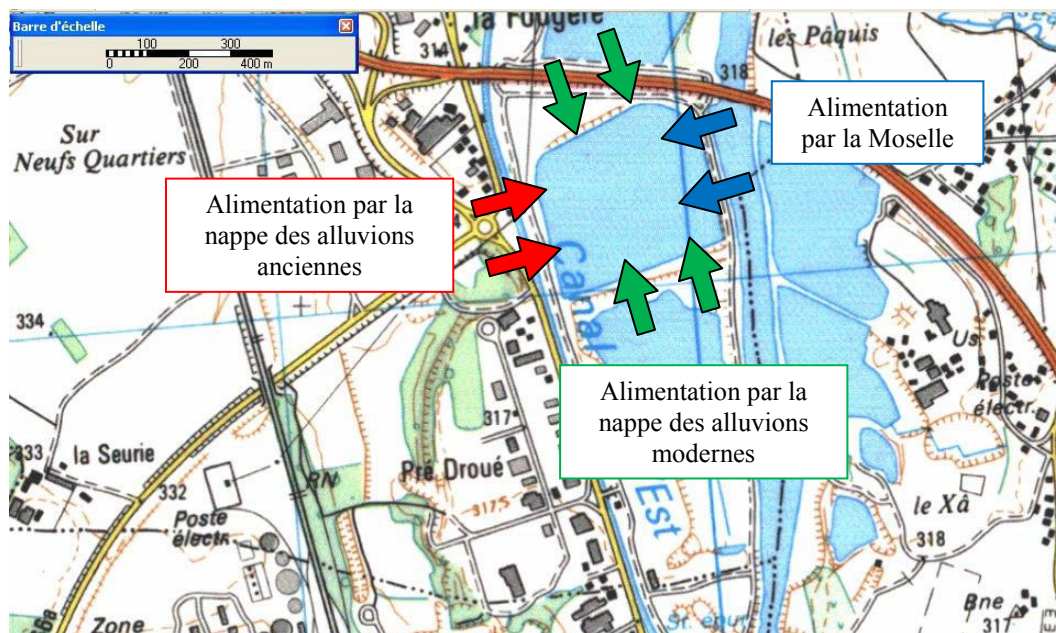


Figure 4-72. Contexte hydrogéologique et alimentation de la gravière

Pendant la période estivale, la Moselle est en étiage et n'alimente plus la nappe des alluvions modernes ainsi que la gravière ; au contraire, la nappe alluviale soutient les débits de la Moselle comme en atteste le marnage observé dans la gravière (diminution de 1m50 en été). A cette période, la gravière est principalement alimentée par la nappe des alluvions anciennes. Par conséquent, la nature gypsifère du substratum de la gravière ainsi que son mode d'alimentation complexe ont une influence sur la composition chimique de l'eau.

Valente *et al.* (2004) ont effectué un suivi hydrobiologique de la gravière d'alimentation de NSG. D'après cette étude, la gravière subit une stratification estivale thermique et chimique (les paramètres mesurés sont l'oxygène dissous et le pH) depuis le début du suivi de la gravière en 2000. La stratification est observée d'avril à septembre/octobre. Globalement, la gravière présente des eaux claires, peu chargées en matières en suspension. Ceci peut s'expliquer par le mode d'alimentation de la gravière qui s'effectue principalement par des eaux de nappe (nappe des alluvions modernes et anciennes) et par la Moselle, ces eaux étant filtrées par les alluvions. Pendant la période de stratification, les eaux au fond de la gravière sont peu oxygénées et fortement minéralisées. Cette minéralisation provient de la dissolution du substratum riche en sulfate de calcium (gypse).

La qualité de l'eau pompée à la gravière est suivie en termes de concentrations en arsenic, en fer, et en manganèse (entre autres) avec des prélèvements mensuels. En moyenne, la concentration en arsenic total subit une variation saisonnière avec des valeurs hautes pendant la période estivale (Figure 4-73 (a)). Cependant, la concentration en arsenic dans l'eau brute de la gravière peut fortement varier au cours d'un mois (Figure 4-73 (b)).

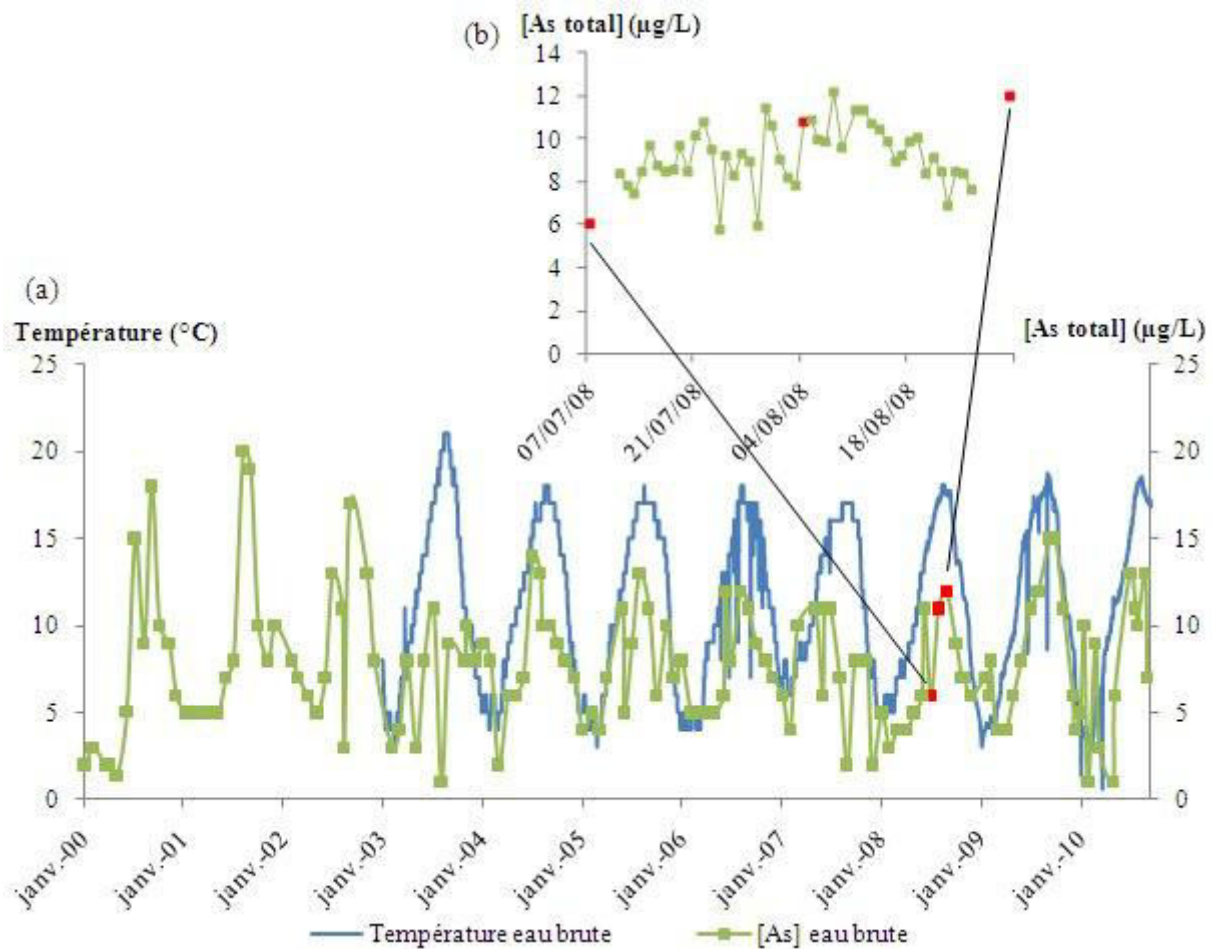


Figure 4-73. (a) Variation saisonnière et (b) Variation journalière de la concentration en arsenic total dans l'eau brute de la gravière

Par ailleurs, la concentration en arsenic total semble être liée aux concentrations en fer total et en manganèse (Figure 4-74). La température plus haute associée à une activité bactérienne accrue pendant la période estivale permettrait une plus grande minéralisation du substratum contenant de l'arsenic, du fer et du manganèse. De plus, la stratification permettrait une augmentation de la concentration plus forte au fond de la gravière. Au mois de septembre/octobre, le brassage des eaux associé à une alimentation plus importante par la Moselle et une diminution de la température induit une diminution de la concentration en arsenic, puis une stabilisation entre janvier et mai. La concentration en arsenic augmente de nouveau avec le début de la stratification dans la gravière. Ce cycle de stratification puis de brassage des eaux peut être visualisé par la concentration en oxygène dissous de l'eau brute de la gravière (donc pompée dans les eaux du fond) représentée dans la Figure 4-75.

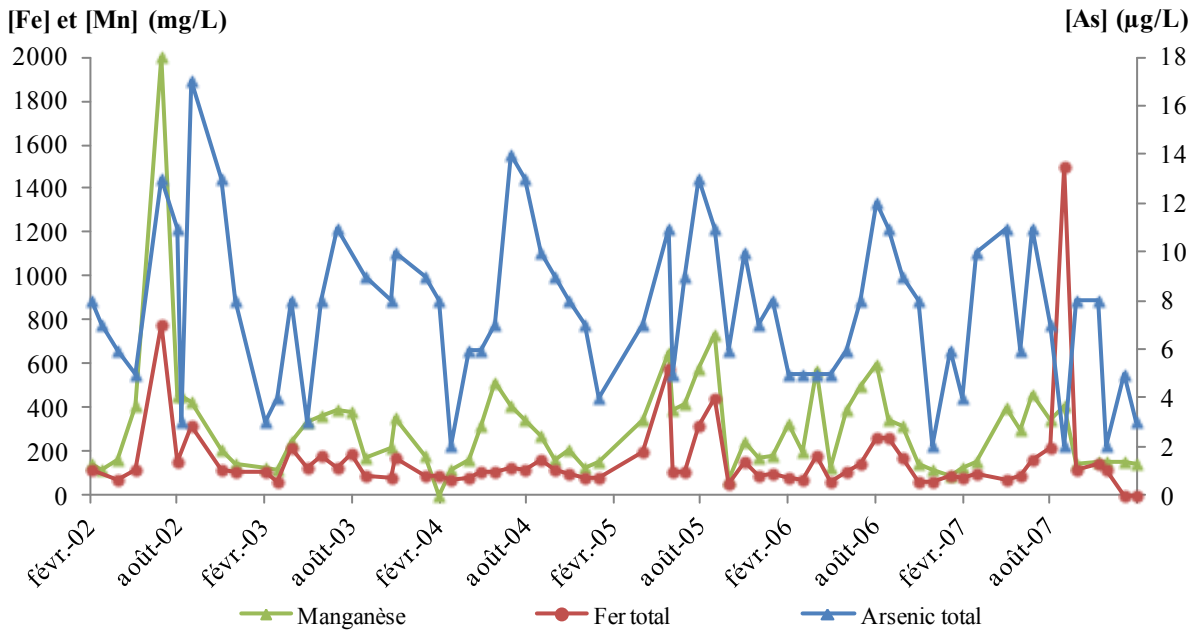


Figure 4-74. Variation de la concentration en arsenic total, en fer total, et en manganèse dans l'eau brute de la gravière

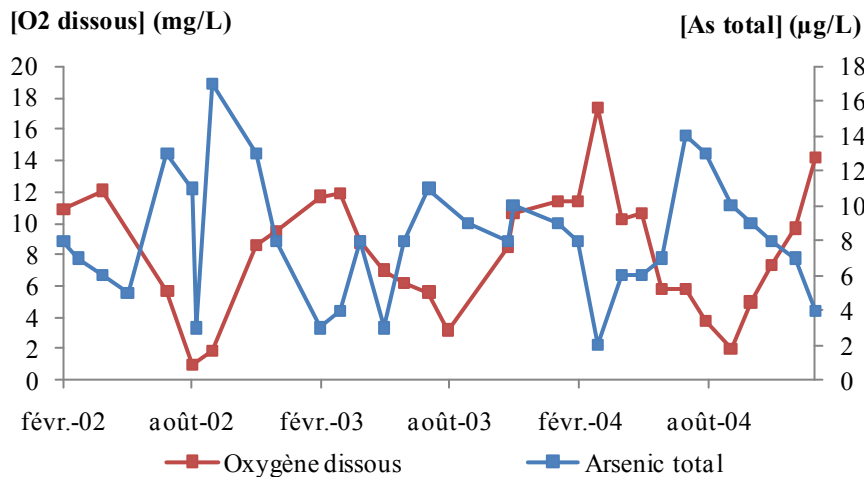


Figure 4-75. Relation entre la concentration en arsenic et la concentration en oxygène dissous

b. Traitement de l'eau brute

Pour rappel, le traitement de l'eau brute est composé d'une oxydation des composés de fer et de manganèse contenus dans l'eau brute par ajout de dioxyde de chlore ClO_2 (qui permet de même une désinfection de l'eau), suivi par une coagulation des oxydes formés par ajout de polychlorure d'aluminium (PAC). Les floes sont ensuite filtrés dans des filtres à sable. L'eau filtrée, appelée eau industrielle, est ensuite stockée avant d'être utilisée dans les procédés de la papeterie. Les filtres à sable sont nettoyés par l'envoi d'eau à contre-courant, les boues produites sont floculées et décantées dans un décanteur lamellaire. L'eau de lavage retourne en tête de procédé alors que les boues sont envoyées à l'entrée de la STEP à la neutralisation.

La formation d'oxydes de fer et de manganèse de même que la coagulation par l'ajout de PAC sont deux procédés permettant une élimination de l'arsenic de l'eau brute de la gravière. En effet, il peut y avoir adsorption et/ou co-précipitation des composés d'arsenic (et de l'arséniate en particulier) sur les oxydes de fer et de manganèse ainsi que sur les composés formés par la coagulation du PAC (Chapitre 1, Traitements spécifiques de l'arsenic). L'eau industrielle est donc très peu concentrée en arsenic total, avec une concentration moyenne de $1,5\mu\text{g/L}$ (Figure 4-76 (a)). Cette élimination de l'arsenic de

l'eau brute a aussi été observée dans l'étude d'IRH Environnement en 2005 (Figure 4-76 (b)). Bien que la concentration en arsenic dans l'eau brute ait varié entre 1 et 13 $\mu\text{g/L}$, l'eau industrielle ne contenait en général qu'une concentration en arsenic inférieure à 2 $\mu\text{g/L}$. Seul un prélèvement de l'eau industrielle présente une concentration égale à 4 $\mu\text{g/L}$ correspondant à un pic de la concentration dans l'eau de la gravière. Cette possible augmentation de la concentration en arsenic dans l'eau industrielle doit donc être prise en compte pour l'évaluation du flux d'arsenic de l'eau brute et de l'eau industrielle.

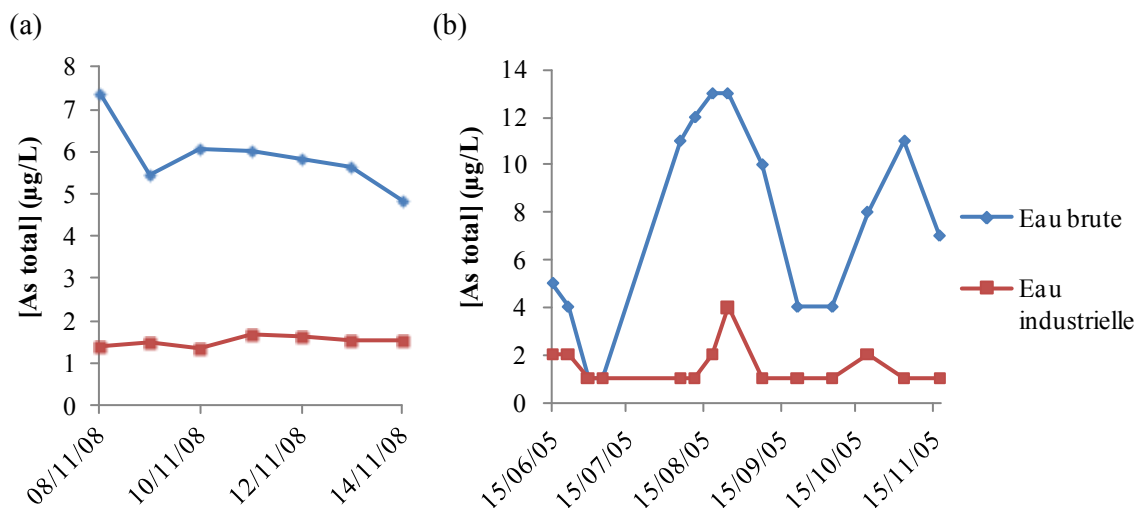


Figure 4-76. Elimination de l'arsenic total de l'eau brute (a) Prélèvements journaliers, 2008 (b) Campagne de 5 mois, 2005 (IRH Environnement, 2005)

Cette étude a aussi montré que l'état d'oxydation de l'arsenic pouvait varier dans l'eau brute de la gravière avec un ratio d'As(III) variant de 30,4 % à 50,0 % pour des prélèvements faits le 15/12/2005 et le 04/04/2006 respectivement. Cependant l'oxydation préalable au ClO_2 avant la coagulation devrait permettre l'oxydation partielle voir totale de l'arsenic, et donc une meilleure élimination puisque les traitements en question permettent l'élimination de l'As(V).

c. Flux d'arsenic de l'eau brute et de l'eau industrielle

Le flux d'arsenic est le produit de la concentration en arsenic de l'eau par le débit. Le débit d'eau pompé à la gravière peut fortement varier d'un jour à l'autre, et est égal en moyenne à $19303 \pm 2836 \text{ m}^3/\text{j}$. Le débit d'eau industrielle produite est égal en moyenne à $17440 \pm 2659 \text{ m}^3/\text{j}$. Pour prendre en compte cette variation journalière, il est nécessaire d'estimer la concentration en arsenic dans l'eau brute de la gravière au jour le jour. Cette concentration a donc été calculée en effectuant une régression linéaire entre chaque point de mesure mensuelle, bien que l'on sache que cette concentration peut en réalité varier fortement au cours d'un mois. De plus, l'estimation de la concentration en arsenic dans l'eau industrielle a été faite en prenant en compte les variations de la concentration en arsenic de l'eau brute. Le Tableau 4-27 détaille la procédure suivie pour l'estimation de la concentration en arsenic dans l'eau industrielle.

Tableau 4-27. Estimation de la concentration en arsenic dans l'eau industrielle

| Gamme de $[\text{As total}]_{\text{eau brute}} (\mu\text{g/L})$ | $[\text{As total}]_{\text{eau industrielle}} \text{ correspondante } (\mu\text{g/L})$ |
|---|---|
| 0 à 5 | 1 |
| 5 à 10 | 2 |
| 10 à 15 | 3 |
| 15 à 20 | 4 |

La Figure 4-77 présente les flux calculés pour l'eau brute de la gravière et pour l'eau industrielle. La différence entre les deux courbes représente le flux d'arsenic contenu dans les boues produites

envoyées directement à la STEP. Ce flux représente 157 ± 56 gAs/j en été et 77 ± 31 gAs/j en hiver. Cependant cette variation se fait de manière graduelle, sans véritable choc pour la STEP.

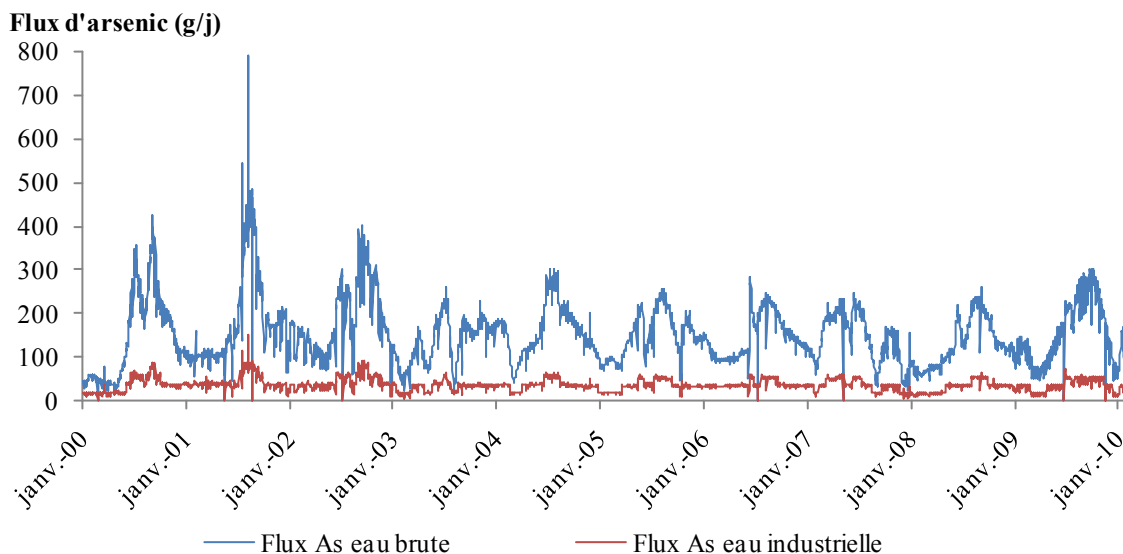


Figure 4-77. Variation des flux d'arsenic de l'eau brute de la gravière et de l'eau industrielle

d. Historique du traitement de l'eau brute

Le traitement de l'eau brute a subi une évolution depuis sa mise en place lors de la construction de la papeterie en 1991.

L'oxydation du manganèse et du fer contenus dans l'eau brute de la gravière a débuté en juin 2002 avec l'utilisation de permanganate de potassium. Ensuite, l'oxydation au dioxyde de chlore a été mise en place en mai 2003. Le changement de l'oxydant n'a sans doute pas changé l'élimination de l'arsenic de l'eau brute de la gravière. Cependant, avant juin 2002, seule la coagulation était en place pour l'élimination des algues de l'eau. Les coagulants utilisés étaient le PAC et le WAC HB (polychlorosulfate d'aluminium). Dans les deux cas, les coagulants sont à base d'aluminium et donc permettent l'élimination de l'arséniate de l'eau traitée après filtration dans les filtres à sable. L'arsénite, en revanche, n'était alors sûrement pas éliminé. Avant juin 2002, le flux d'arsenic de l'eau industrielle devait donc être supérieur à celui estimé ci-dessous en fonction de la teneur en arsénite de l'eau brute.

Le décanteur lamellaire a été mis en place en décembre 2003 pour séparer les boues produites des eaux de lavage. Avant sa mise en place, les boues non décantées étaient envoyées à l'entrée de la STEP. Cependant, en termes de flux d'arsenic, cela n'a pas eu de changement significatif. En effet, aujourd'hui, les boues sont plus concentrées mais avec un débit nettement plus faible.

Finalement, la Figure 4-78 montre que le flux d'arsenic engendré par l'utilisation de l'eau de la gravière ne peut expliquer l'augmentation du flux d'arsenic du rejet de la STEP, puisqu'il n'y a ni concordance temporelle ni concordance en termes de quantité.

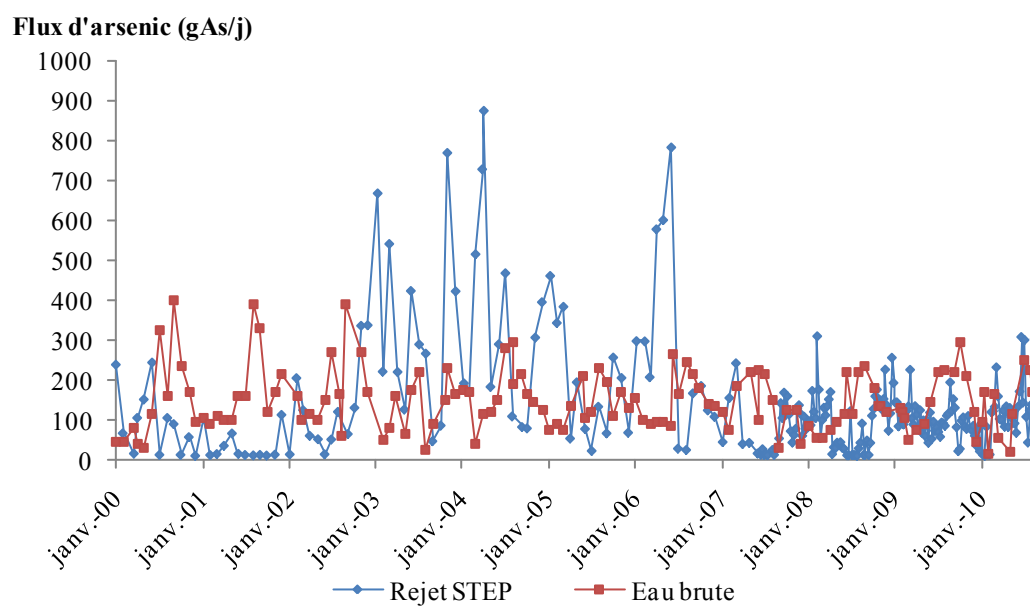


Figure 4-78. Flux d'arsenic engendrés par l'eau brute de la gravière et le rejet de la STEP

II. Filtration de l'effluent de la STEP

a. Description du procédé de filtration

Le procédé de filtration par filtres à sable, appelé Hydrasand, est un procédé de haute qualité de séparation liquide / solide par l'élimination des petites particules en suspension. Il a été mis en place à la sortie du traitement Floteck du traitement tertiaire de la STEP (Figure 2-28). La capacité de filtration de l'ensemble des filtres est de 7500 m³/j. Une partie de l'effluent filtré est envoyée vers les procédés de la papeterie alors que le reste de l'effluent filtré est de nouveau mélangé avec l'effluent rejeté à la Moselle.

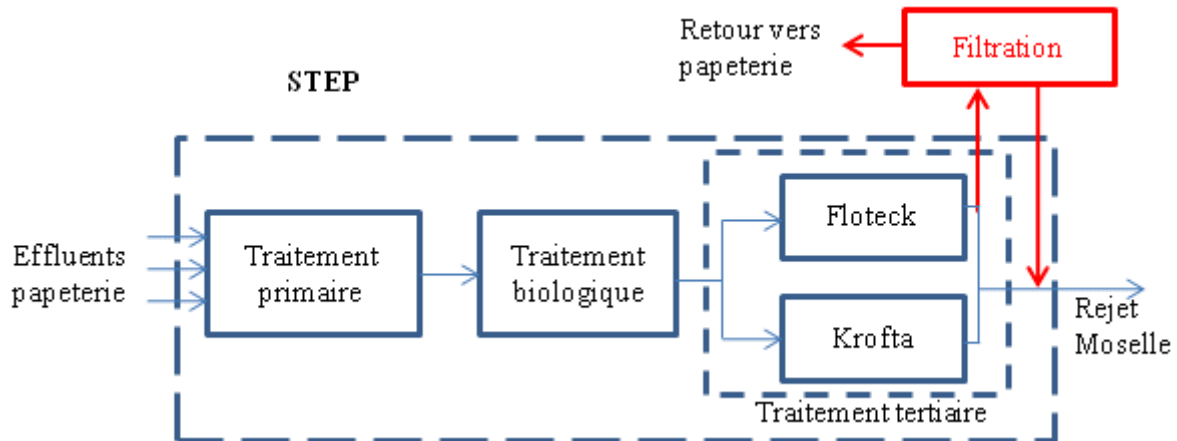


Figure 4-79. Implantation de la filtration de l'effluent rejet Moselle à la sortie de la STEP

b. Filtration et élimination de l'arsenic

Deux séries de prélèvements ont été effectuées en novembre 2008 et juillet 2009 (Figure 4-80). La filtration permet d'éliminer une partie de l'arsenic total. Cependant, l'élimination de l'arsenic ne semble pas corrélée avec les matières en suspension de l'effluent du rejet Moselle. Ce sont peut être des réactions d'adsorption sur le sable ou un développement de biofilms qui retiennent une partie de l'arsenic dans le filtre. La première série a un rendement d'élimination de $14 \pm 3\%$, alors que la deuxième a un rendement de $17 \pm 8\%$. En moyenne, 16% de l'arsenic total est éliminé par la filtration de l'effluent.

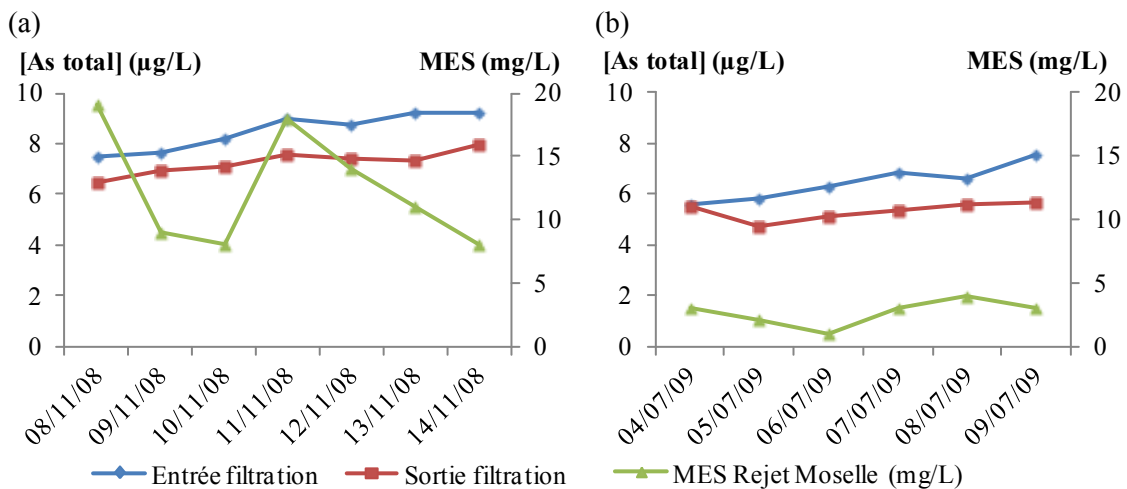


Figure 4-80. Variation de la concentration en arsenic avant/après filtration de l'effluent de la STEP (a) Série de novembre 2008 et (b) Série de juillet 2009

c. Evaluation de l'apport d'arsenic dans la papeterie par l'eau de service filtrée

Pour évaluer la concentration en arsenic dans l'eau de service filtrée, il n'est pas suffisant de prendre comme valeur la concentration en arsenic dans le rejet Moselle pour deux raisons :

- la filtration retient une partie de l'arsenic,
- l'eau de service est prise à la sortie du traitement tertiaire Floteck de la STEP. La concentration en arsenic du rejet Moselle peut être différente si le procédé de coagulation/floculation est en fonctionnement avec l'ajout de sulfate d'aluminium sur l'une ou l'autre (ou les deux) des lignes du traitement tertiaire (voir Chapitre 5).

Dans un premier temps, la concentration en arsenic à l'entrée de la filtration est estimée :

- Si le procédé tertiaire ne fonctionne qu'en flottation, alors

$$[As]_{\text{entrée ESF}} = [As]_{\text{rejet Moselle}} \quad (4.1)$$

- Si le procédé tertiaire fonctionne en coagulation/floculation,
 - Si ajout d' $Al_2(SO_4)_3$ sur les deux lignes, alors

$$[As]_{\text{entrée ESF}} = [As]_{\text{rejet Moselle}} \quad (4.1)$$

- Si ajout d' $Al_2(SO_4)_3$ sur la ligne Krofta seule, alors

$$[As]_{\text{entrée ESF}} > [As]_{\text{rejet Moselle}} \quad (4.2)$$

- Si ajout d' $Al_2(SO_4)_3$ sur la ligne Floteck seule, alors

$$[As]_{\text{entrée ESF}} < [As]_{\text{rejet Moselle}} \quad (4.3)$$

Les deux cas de figures majoritaires sont l'ajout sur les deux lignes de traitement, ou sur la ligne Krofta. L'ajout d' $Al_2(SO_4)_3$ sur la seule ligne de traitement Floteck ne s'est produit que pour le prélèvement du rejet Moselle du 02/04/2007.

Comme les débits des deux procédés sont quasiment équivalents, la concentration du rejet Moselle est la moyenne des concentrations en sortie des deux procédés. Donc nous avons :

$$[As]_{\text{rejet Moselle}} = \frac{[As]_{\text{Krofta}} + [As]_{\text{Floteck}}}{2} \quad (4.4)$$

Par ailleurs, la concentration en arsenic en sortie de la ligne de traitement sur laquelle il y a ajout d' $Al_2(SO_4)_3$ est estimée en fonction de la concentration en arsenic du rejet Moselle (Tableau 4-28).

Tableau 4-28. Estimation de la concentration en arsenic lorsqu'il y a coagulation sur la ligne de traitement

| $[As]_{\text{rejet Moselle}} \text{ (}\mu\text{g/L)}$ | $[As] \text{ après la coagulation (}\mu\text{g/L)}$ |
|---|---|
| 1 à 2 | 0,1 |
| 3 à 5 | 1 |
| 6 à 10 | 3 |
| 11 à 15 | 4 |
| 16 < | 5 |

La Figure 4-81 présente la concentration en arsenic de l'effluent à la sortie du procédé Floteck juste avant la filtration. Les points rouges sont les concentrations en arsenic corrigées par rapport à la valeur du rejet Moselle.

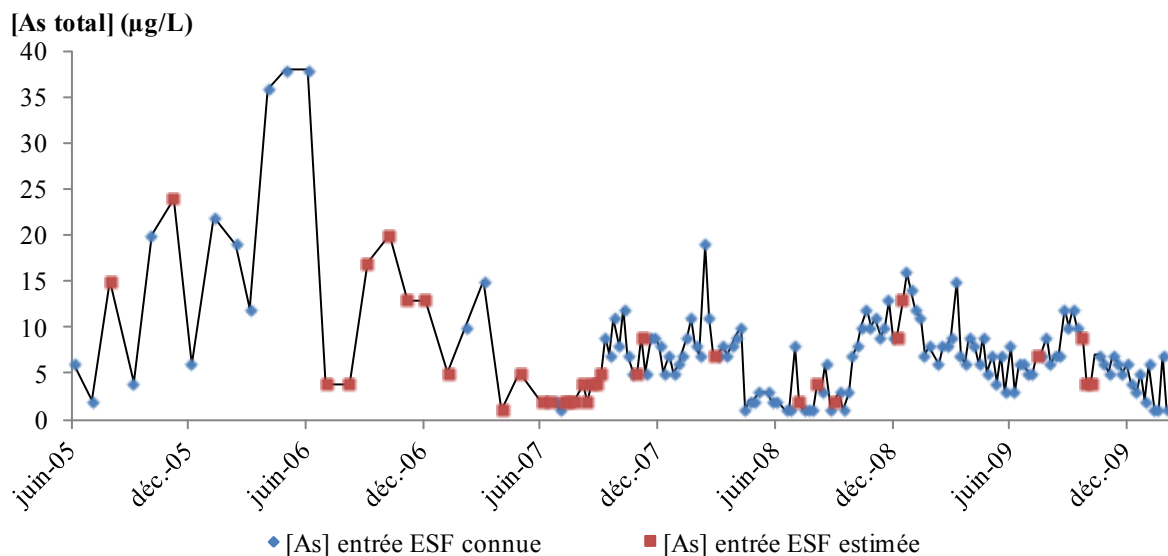


Figure 4-81. Concentration en arsenic à l'entrée de la filtration

Dans un deuxième temps, la concentration en arsenic de l'eau de service filtrée est calculée en supposant que 16% de l'arsenic a été retenu dans le filtre.

La Figure 4-82 montre le flux en arsenic retournant vers la totalité de la papeterie, de même que le flux d'arsenic retournant dans le procédé de désencrage. Le flux a été relativement élevé sur la période 2005-2006, avec un retour important au niveau du désencrage. Nous pouvons donc nous poser la question de l'impact à cette période d'un tel retour dans le procédé de désencrage. En revanche, depuis mi-2007, le flux total de l'ESF est inférieur à 60 gAs/j avec une moyenne de 16,5 gAs/j.

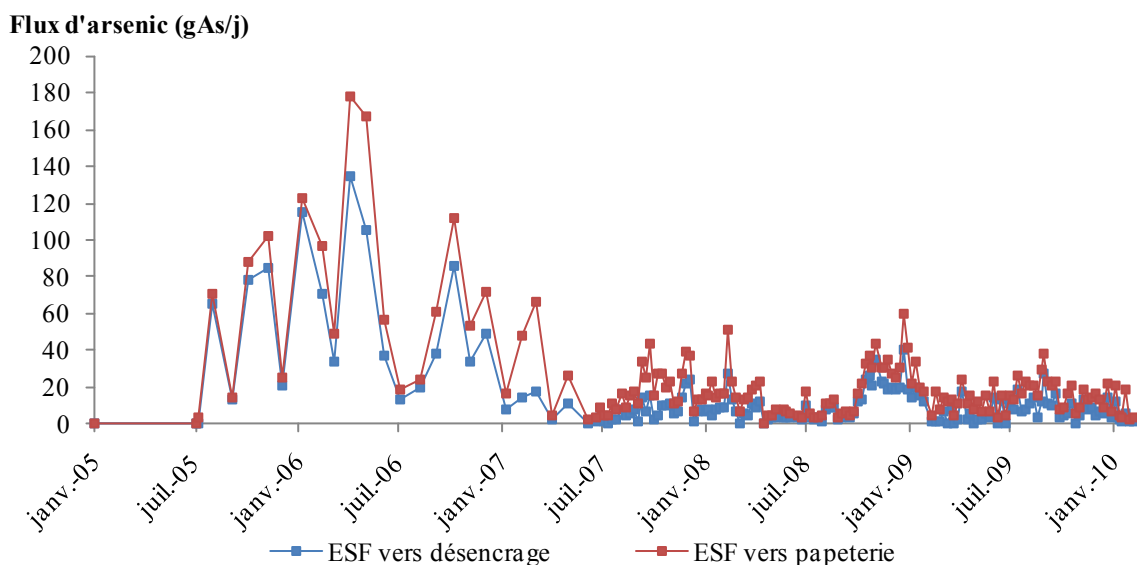


Figure 4-82. Flux d'arsenic retournant vers la totalité de la papeterie et vers le désencrage

III. Etude du procédé de désencrage

a. Etude du procédé pilote de désencrage

Le procédé pilote de désencrage permet d'effectuer les étapes de trituration, de macération et de flottation. La trituration et la macération consiste à remettre les fibres, l'encre et les charges en suspension dans de l'eau dans le pulpeur, avec une chimie adaptée au désencrage (ajout de soude, d'eau oxygénée, de silicate de sodium et de savon). La soude a pour rôle de fournir un milieu basique propice au gonflement des fibres, ce qui favorise le décrochage de l'encre. En revanche, elle a l'inconvénient de jaunir la pâte, ce qui est compensé par le peroxyde d'hydrogène. Le silicate de soude a un effet tampon et dispersant, stabilisant le peroxyde d'hydrogène. Par ailleurs, des agents tensio-actifs sont aussi ajoutés pour décrocher l'encre de la surface de fibres. La flottation consiste à éliminer les différents contaminants, soit l'encre et les charges. La flottation se base sur les différences de propriétés de surface où les particules hydrophobes sont éliminées. Des bulles d'air sont injectées dans la pâte à papier diluée et entraînent avec elles à la surface de la cellule de flottation les particules hydrophobes (encres, vernis et particules adhésives). Le savon permet d'améliorer l'efficacité du procédé et l'accrochage des particules d'encres par les bulles d'air. La taille de particules éliminées se situe dans ce cas entre 50 et 150 μm (Gilet, 2001).

L'étude du désencrage avec le procédé pilote s'est portée sur l'influence de la nature de l'eau de dilution utilisée, et de la nature des papiers. La Figure 4-83 (a) et (b) présente les deux expériences de trituration / macération / flottation effectuées sur le procédé pilote de désencrage en fonction de l'eau de dilution utilisées : de l'eau industrielle (contenant une quantité négligeable d'arsenic) ou de l'eau blanche provenant du procédé industriel de désencrage (concentration en arsenic égale à 15,3 $\mu\text{g/L}$). Le Tableau 4-29 présente le bilan massique sur la phase liquide, solide et totale de chacune des deux expériences. L'erreur sur les bilans reste relativement faible, excepté celle de la flottation de l'expérience réalisée avec l'eau blanche.

La majorité de l'arsenic reste dans la pâte après flottation, avec 84% pour l'expérience réalisée avec de l'eau industrielle contre 71% pour l'expérience réalisée avec l'eau blanche.

- Concentration en arsenic dans les filtrats :

Les filtrats de la trituration et de macération sont plus concentrés en arsenic que l'eau de dilution (en particulier pour l'expérience réalisée avec l'eau industrielle), il y a donc un transfert de l'arsenic de la phase solide à la phase liquide (Tableau 4-29). La concentration en arsenic dans les filtrats diminue au fur et à mesure avec la dilution de la pâte, et elle est équivalente dans le surnageant des boues de désencrage et dans le filtrat de la pâte flottée. Au final, après flottation, 20% de l'arsenic est soluble pour l'expérience réalisée avec l'eau industrielle, contre 48% pour l'expérience réalisée avec de l'eau blanche.

- Concentration en arsenic dans la pâte filtrée et la boue centrifugée :

Pour l'expérience (a), la concentration en arsenic dans la pâte filtrée diminue pour la trituration et la macération, puis augmente après la flottation. On retrouve le même phénomène pour l'expérience (b). Cependant, au final, la concentration en arsenic est plus grande dans la pâte flottée produite avec de l'eau blanche qu'avec de l'eau industrielle.

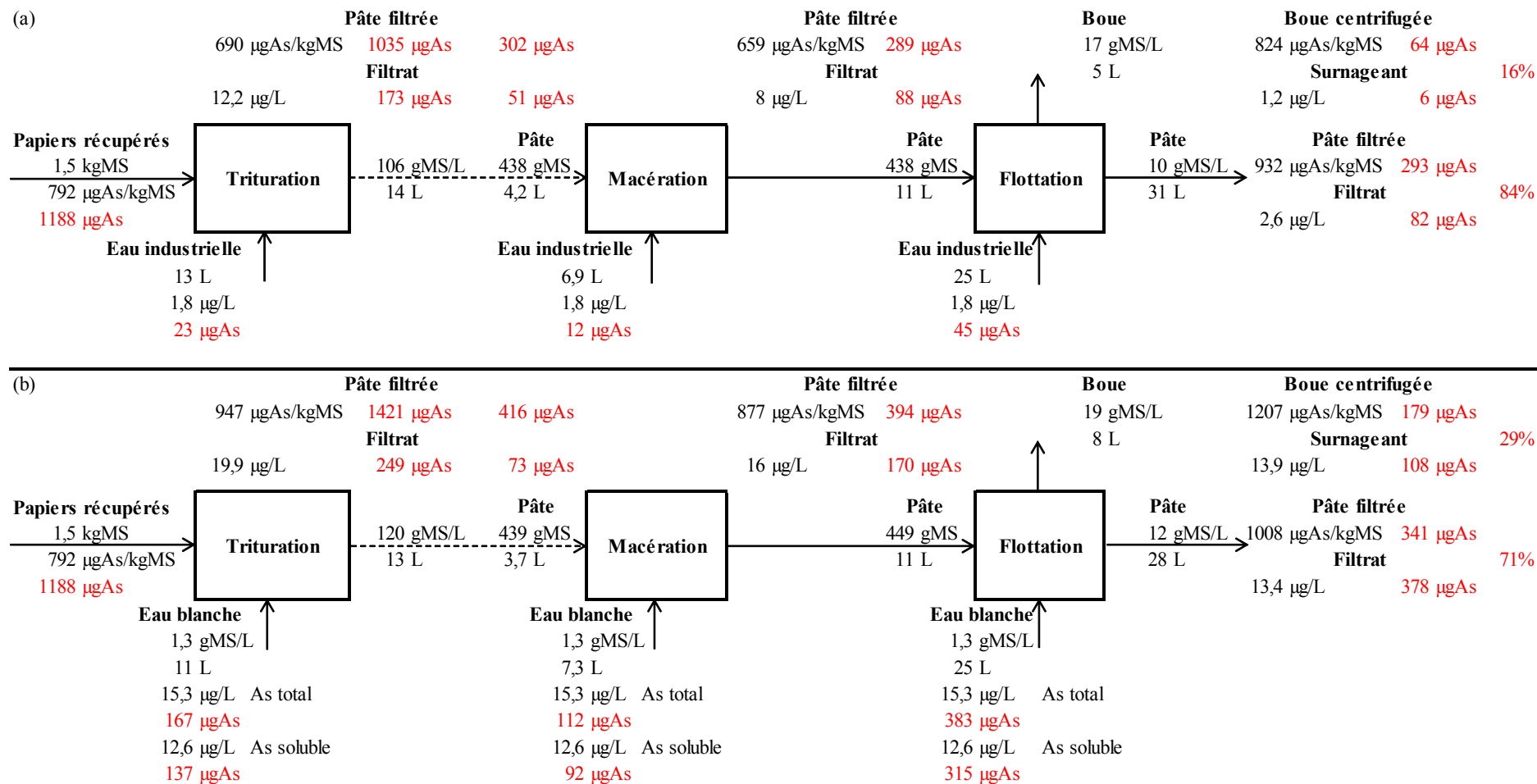


Figure 4-83. Expériences de trituration/macération/flottation (a) Eau industrielle/papiers récupérés (b) Eau blanche/papiers récupérés

Tableau 4-29. Bilan massique de l'arsenic des expériences de trituration/macération/flottation sur le procédé pilote de désencrage

| Phase | Expérience papiers récupérés / eau industrielle | | | | | | Expérience papiers récupérés / eau blanche | | | | | |
|----------------|---|------|------------|-----|------------|-----|--|------|------------|-----|------------|------|
| | Trituration | | Macération | | Flottation | | Trituration | | Macération | | Flottation | |
| | E | S | E | S | E | S | E | S | E | S | E | S |
| Liquide | 23 | 173 | 63 | 88 | 133 | 87 | 137 | 249 | 165 | 170 | 485 | 486 |
| Solide | 1188 | 1035 | 302 | 289 | 289 | 357 | 1217 | 1421 | 436 | 394 | 461 | 520 |
| Total | 1211 | 1208 | 365 | 377 | 422 | 444 | 1355 | 1669 | 601 | 564 | 947 | 1006 |
| Erreur | 0% | | 3% | | 5% | | 23% | | -6% | | 6% | |
| %As phase liq. | 2% | 14% | 17% | 23% | 32% | 20% | 10% | 15% | 27% | 30% | 51% | 48% |

E : entrée ; S : sortie ; Erreur = $(E - S) / E$

b. Etude du procédé industriel de désencrage

La papeterie Norske Skog Golbey possède deux procédés de désencrage : DIP1 et DIP2. Le procédé DIP2 a été mis en place avec la machine à papier 2 en 1999. Ce procédé possède deux lignes de production, les lignes 2 et 3, la ligne de production 1 étant la DIP1. Cependant, la ligne 1 n'est en fonctionnement que très rarement depuis octobre 2003 (Figure 4-84). Ce procédé n'a donc pas été étudié plus en détails.

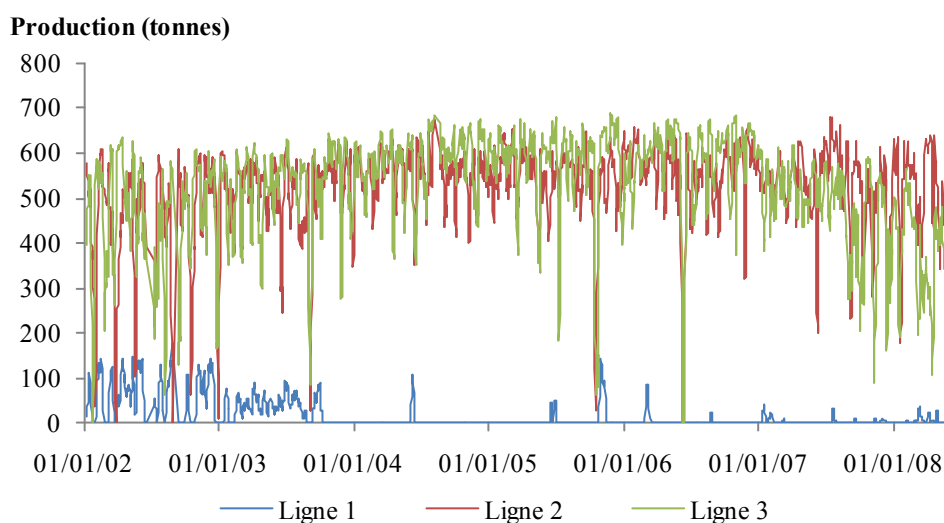


Figure 4-84. Production des trois lignes de désencrage (moyenne mobile sur sept jours)

Etude globale du procédé

Le premier prélèvement a été effectué 4 jours après la vidange du procédé de désencrage, alors que le deuxième prélèvement a été effectué 2 jours avant la vidange. Enfin, le troisième prélèvement a été fait dans une période d'arrêts fréquents du procédé. De plus une des deux machines à papier (numéro 2) était à l'arrêt. Les résultats détaillés de chaque prélèvement sont présentés dans l'annexe 4.

Circuit de l'eau

La concentration en arsenic total est relativement homogène dans chacune des deux boucles. La Figure 4-85 présente la concentration moyenne en arsenic et l'écart-type sur les trois prélèvements successifs de la boucle alcaline et de la boucle neutre. Sur la période de prélèvements, nous pouvons constater

que la concentration en arsenic dans la boucle alcaline est deux fois plus importante que la boucle neutre. Il peut y avoir deux explications à cette différence de concentration :

- l'enrichissement de la boucle alcaline est dû à l'utilisation de l'ESF qui est injectée dans les tambours de trituration et dans la tour eau blanche.
- la boucle alcaline est la première boucle d'épuration de la pâte à papier, et l'eau de procédé appelée eau blanche est plus concentrée en matières en suspension que l'eau claire de la boucle neutre : ce sont les matières en suspension qui apportent une quantité d'arsenic plus importante dans la boucle alcaline.

Ces deux hypothèses ont fait l'objet d'études explicitées ci-dessous.

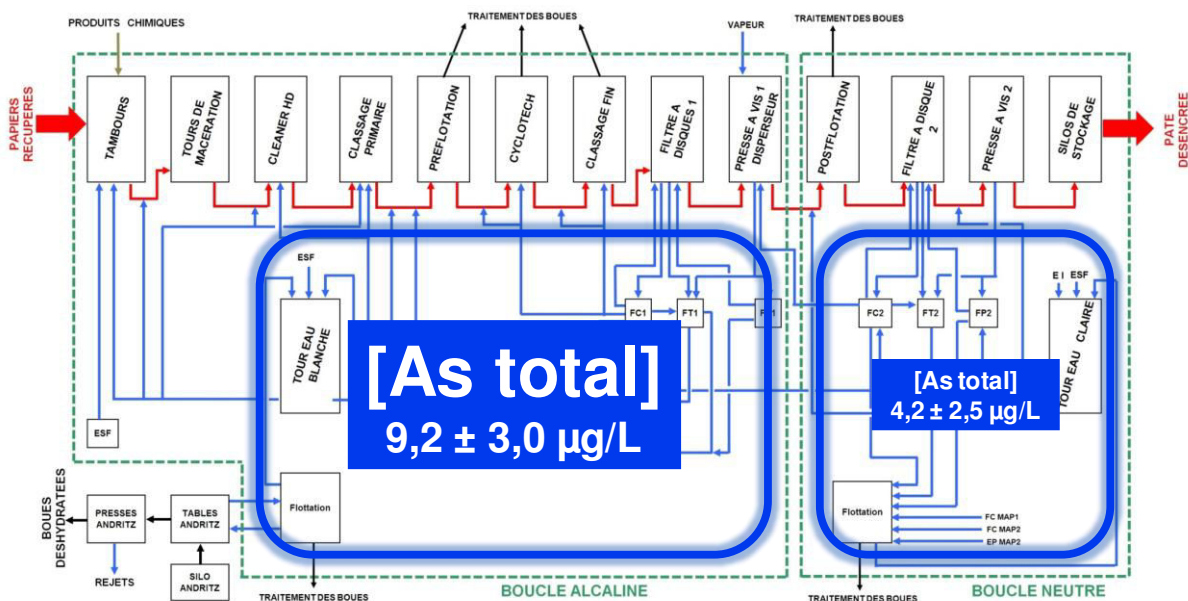


Figure 4-85. Concentration en arsenic dans le circuit de l'eau du procédé de désencrage

Circuit de la pâte à papier

La Figure 4-86 montre la variation de la concentration totale en arsenic dans la pâte à papier en fonction des étapes du procédé de désencrage, et la concentration moyenne en arsenic dans le circuit de l'eau de la boucle alcaline et de la boucle neutre. Nous pouvons constater que les trois séries de prélèvements ne montrent pas de tendance commune. Les deux premières séries montrent une variation plus importante des concentrations en arsenic le long du procédé de désencrage. Cela peut être dû à la différence de concentration de l'eau de procédé, puisque lorsque la pâte est plus concentrée au niveau du filtre à disque 1, à la presse à vis 2, ou encore à la pompe moyenne concentration (comme le montre la Figure 4-87), la concentration en arsenic est relativement la même dans la pâte à papier. Cependant, il semble que la concentration en arsenic dans la pâte à papier ait tendance à être plus faible à la sortie qu'à l'entrée du procédé de désencrage.

La variabilité de la concentration en arsenic dans la pâte à papier a été évaluée en prélevant trois fois un échantillon ponctuel à deux heures d'intervalle. Sur quatre heures d'intervalle, la concentration en arsenic ne montre pas de différence significative (Tableau 4-30).

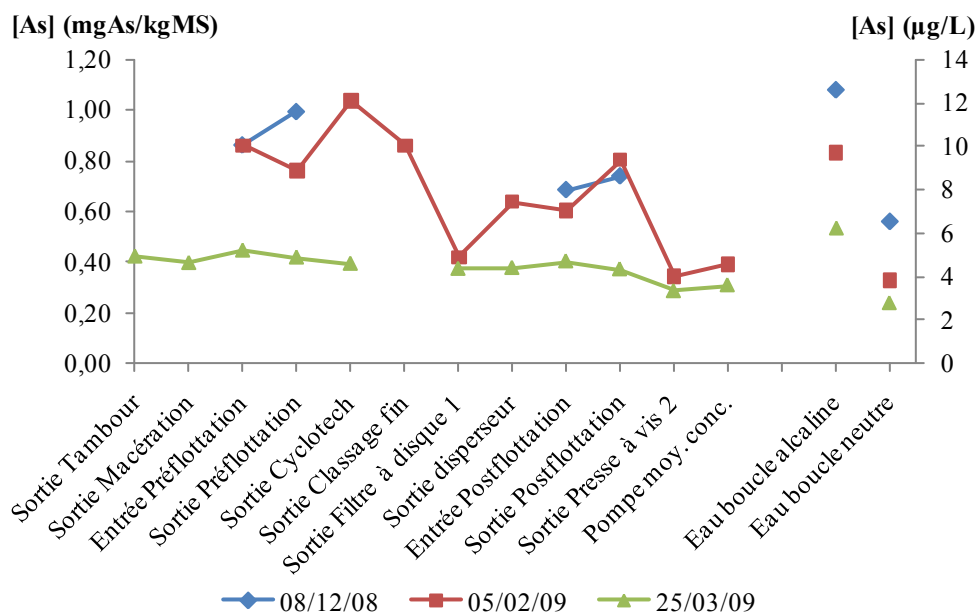


Figure 4-86. Concentration en arsenic dans la pâte à papier en fonction des étapes du désencrage (à gauche) et concentration moyenne en arsenic dans la boucle alcaline et dans la boucle neutre (à droite)

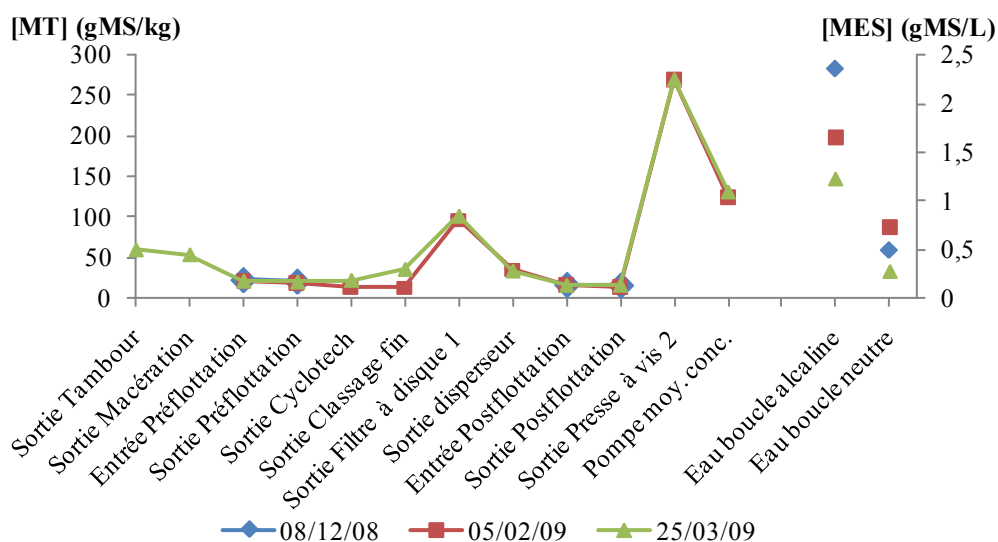


Figure 4-87. Concentration en matières totales de la pâte à papier en fonction des étapes du désencrage (à gauche) et concentration en MES dans la boucle alcaline et dans la boucle neutre (à droite)

Tableau 4-30. Analyse de la pâte à papier en triplicat du 20/05/09

| N° | Echantillon pâte | [As] (mgAs/kgMS) | Moyenne | Ecart-type | MES (gMS/kg) |
|----|----------------------|---------------------|---------|------------|-----------------|
| 1 | Entrée préflottation | 0,96 | 0,98 | 0,03 | 20 |
| 2 | Entrée préflottation | 1,01 | | | 20 |
| 3 | Entrée préflottation | 0,96 | | | 20 |
| 1 | Entrée PàV1 | 0,78 | 0,76 | 0,02 | 105 |
| 2 | Entrée PàV1 | 0,74 | | | 99 |
| 3 | Entrée PàV1 | 0,78 | | | 103 |
| 1 | Sortie PàV2 | 0,67 | 0,66 | 0,02 | 263 |
| 2 | Sortie PàV2 | 0,64 | | | 282 |
| 3 | Sortie PàV2 | 0,67 | | | 293 |

Procédé Andritz de déshydratation des boues de désencrage

Le procédé Andritz est rappelé par la Figure 4-88. La concentration et le flux en arsenic des trois séries de prélèvements sont présentés dans le Tableau 4-31. La concentration en arsenic de même que le flux d'arsenic dans les filtrats de presse sont plus importants que dans les filtrats des tables d'égouttage. Cependant, la grande majorité de l'arsenic reste dans les boues Andritz qui sont ensuite incinérées dans la chaudière du secteur énergie de la papeterie.

En outre, la concentration en arsenic dans les boues peut être très variable au cours du temps (Tableau 4-31), de même que la concentration en matières totales ou encore le tonnage (Tableau 4-32). En comparant le procédé Andritz et le procédé de désencrage DIP, nous pouvons remarquer que :

- la concentration en arsenic dans les filtrats des tables d'égouttage est similaire à celle de l'eau de la boucle alcaline, ce qui est en concordance avec les expériences du procédé pilote pour lesquelles la concentration en arsenic dans les filtrats des boues et de la pâte à papier était aussi similaire.
- une concentration en arsenic plus importante dans les filtrats correspond à une concentration en arsenic plus faible dans les boues.

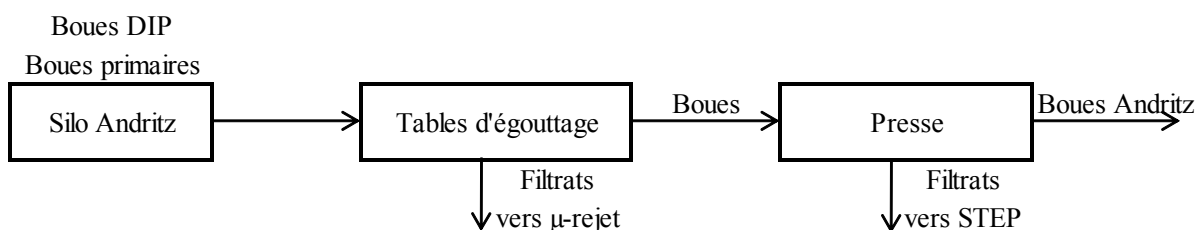


Figure 4-88. Procédé de déshydratation Andritz

Tableau 4-31. Concentration et flux en arsenic du procédé Andritz

| | | 08/12/08 | 05/02/09 | 25/03/09 | 08/12/08 | 05/02/09 | 25/03/09 |
|-------------|---------|----------------------------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|
| | | [As] (µgAs/kgMS ou µgAs/L) | | | Flux en arsenic (gAs) | | |
| Boue séchée | Silo | 707 | 1404 | 2221 | 331 | 563 | 382 |
| Boue séchée | Tables | 744 | 1266 | 2160 | 346 | 505 | 370 |
| Filtrats | | 11,8 | 9,1 | 7,8 | 33 | 25 | 4 |
| Erreur | | | | | -14% | 6% | 2% |
| Boue séchée | Presses | 784 | 1205 | 2236 | 324 | 447 | 329 |
| Filtrats | | 14,5 | 12,9 | 10,0 | 149 | 121 | 65 |
| Erreur | | | | | -43% | -1% | -3% |

Tableau 4-32. Matières totales des boues, MES des filtrats et tonnages associés

| | | 08/12/08 | 05/02/09 | 25/03/09 | 08/12/08 | 05/02/09 | 25/03/09 |
|-------------|---------|----------------------------|----------|----------|--------------|----------|----------|
| | | MT (gMS/kg) ou MES (gMS/L) | | | Tonnage (TS) | | |
| Boue séchée | Silo | 42 | 38 | 31 | 468 | 401 | 172 |
| Boue séchée | Tables | 290 | 198 | 229 | 465 | 399 | 171 |
| Filtrats | | 1,1 | 0,7 | 1,3 | 3 | 2 | 1 |
| Boue séchée | Presses | 658 | 680 | 748 | 413 | 371 | 147 |
| Filtrats | | 5,1 | 3,0 | 3,7 | 52 | 28 | 24 |

Comparaison du circuit de l'eau des deux boucles du procédé

Utilisation de l'ESF dans le procédé de désencrage

L'influence de l'utilisation de l'ESF dans le procédé de désencrage a été étudiée en effectuant des prélèvements journaliers de l'eau blanche et des prélèvements hebdomadaires de l'ESF. En effet, la tour eau blanche permet d'avoir une bonne représentativité de la concentration en arsenic dans la boucle alcaline, boucle la plus chargée en arsenic. Par ailleurs, des prélèvements ont aussi été faits sur le rejet du procédé DIP pour évaluer la variabilité de la concentration en arsenic du rejet vers la STEP. La Figure 4-89 présente la variation de la concentration en arsenic dans l'eau blanche, dans l'ESF, et dans le rejet DIP. Les points manquants correspondent à des jours où il y a eu arrêt du procédé. Il ne semble pas que l'utilisation de l'ESF entraîne une accumulation de l'arsenic dans la boucle alcaline du procédé de désencrage. En effet, la concentration en arsenic dans l'eau blanche est significativement haute dès le premier jour après la vidange, alors que les tours EB et EC sont remplies avec de l'eau industrielle, autrement dit quasiment exempte d'arsenic. Cependant, bien que la vidange permette de vider et nettoyer les cuiviers, il reste une partie des eaux coincées dans les tuyaux. La vidange ne peut donc qu'avoir un effet de dilution une fois le procédé remis en marche, et non une élimination de l'arsenic des eaux du procédé. De plus, la concentration en arsenic de l'ESF a été inférieure à celle de l'eau blanche pendant la durée de prélèvement. Donc l'ESF n'est pas le principal apport d'arsenic dans les eaux de procédé, et notamment dans la boucle alcaline. Par ailleurs, la concentration en arsenic dans le rejet de la boucle alcaline (rejets DIP), qui est un des principaux effluents entrant de la station d'épuration, peut fortement varier d'un jour à l'autre.

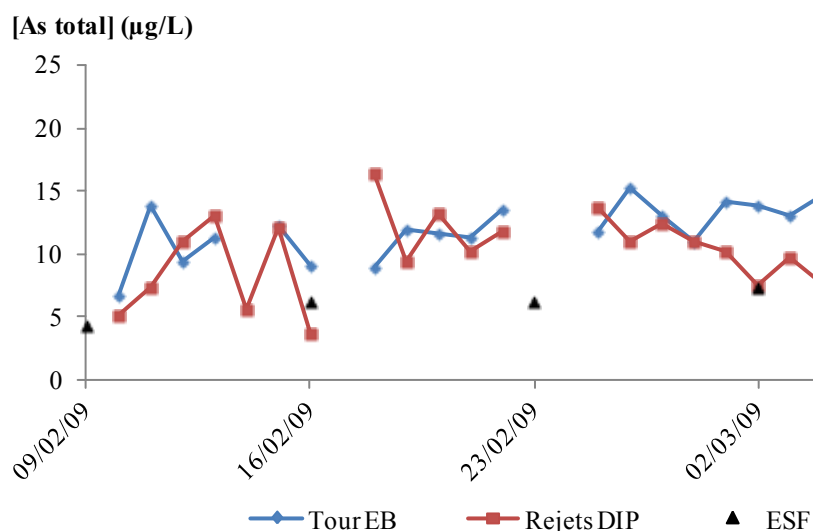


Figure 4-89. Concentration en arsenic dans la tour EB, dans l'ESF et dans le rejet DIP

Etude de l'influence des matières en suspension sur la concentration en arsenic

La différence de concentration entre la boucle alcaline et la boucle neutre peut provenir des matières en suspension plus importantes dans la première boucle (Figure 4-90 (a)). Les deux tours eau blanche et eau claire sont chacune le pivot des deux boucles du procédé. Une série de prélèvements ponctuels sur chacune des deux tours entre deux vidanges du procédé a été effectuée pour évaluer la part apportée par ces matières en suspension. La Figure 4-90 (b) montre les résultats de cette comparaison. Comme il a été remarqué précédemment, la concentration en arsenic total est plus élevée dans la boucle alcaline que dans la boucle neutre. De plus, nous pouvons faire le même constat pour la concentration en arsenic soluble plus importante dans la première boucle. Par ailleurs, les MES de cette boucle apporte une quantité non négligeable d'arsenic vu la différence de concentration entre l'arsenic total et soluble. De plus, ces trois variables montrent la même évolution (coefficients de corrélation de 0,81 et de 0,87 entre les MES et l'arsenic total et entre l'arsenic total et l'arsenic soluble respectivement), il pourrait donc y avoir un transfert de l'arsenic contenu dans les MES vers la phase

liquide. En outre, le taux d'arsenic soluble par rapport à l'arsenic total augmente au fur et à mesure, passant de 42% à 62% (Figure 4-90 (c)).

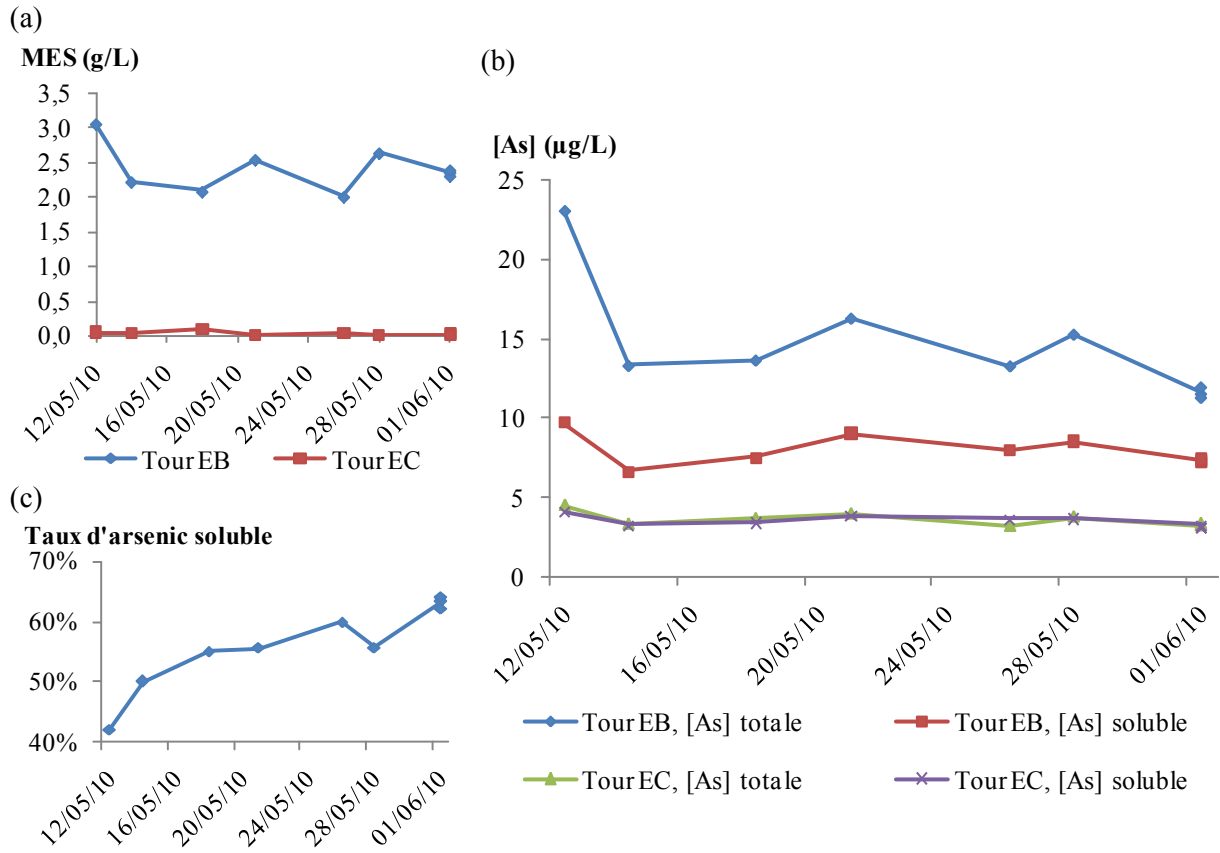


Figure 4-90. (a) Variation des MES dans la tour Eau Blanche (EB) et la tour Eau Claire (EC), (b) Variation de la concentration en arsenic totale et soluble dans la tour EB et dans la tour EC, et (c) Taux d'arsenic soluble par rapport à l'arsenic total dans la tour EB

Etude des slimes

Les slimes sont des biofilms se développant dans le procédé de désencrage (Figure 4-91). Les supports de ces slimes sont des fibres de papier. Par ailleurs, la concentration en arsenic dans les slimes est de l'ordre de grandeur voire légèrement supérieure à celle mesurée dans la pâte à papier (Tableau 4-33).



Figure 4-91. Photographie des slimes au niveau d'un filtre à disque

Tableau 4-33. Concentration en arsenic dans les slimes du procédé de désencrage

| Echantillon | Date de prélèvement | [As] (mgAs/kgMS) |
|--------------------------------------|---------------------|------------------|
| Filtre à disque 2 | 19/10/2009 | 0,82 |
| Filtre à disque 2 | 04/11/2009 | 0,90 |
| Filtre à disque 1, ligne 2 en marche | 10/12/2009 | 1,03 |
| Filtre à disque 2, ligne 2 en marche | 10/12/2009 | 1,03 |
| Filtre à disque 1, ligne 3 arrêtée | 10/12/2009 | 1,08 |
| Filtre à disque 2, ligne 3 arrêtée | 10/12/2009 | 0,61 |

Afin de combattre le développement de ces slimes, des biocides sont injectés dans le procédé de désencrage afin de les détacher des parois. Les injections du biocide dans la tour EB et dans les filtrats clairs de la boucle alcaline se font en continu, mais il peut aussi y avoir une injection choc si le traitement ne se fait plus assez efficace. Ces injections choc peuvent entraîner un détachement brutal des slimes accumulés dans le procédé, relarguant d'un coup une certaine quantité d'arsenic contenue dans ces slimes. Cependant, il est impossible d'estimer cette quantité, ni quel est l'impact réel sur le devenir de l'arsenic dans le procédé.

c. Historique du procédé de désencrage

La Figure 4-92 montre les concentrations en MES des eaux blanches et des eaux claires au cours des dernières années. En général, les MES dans les eaux claires restent relativement constantes avec une concentration médiane de 24 mg/L, avec quelques valeurs très hautes (jusqu'à 1518 mg/L), notamment sur la période fin 2007 – début 2008 correspondant aussi à une augmentation des MES dans les eaux blanches. En revanche, nous pouvons distinguer deux périodes distinctes pour les MES des eaux blanches, avec une première période d'augmentation régulière jusqu'en mars-avril 2007, puis une diminution plus rapide avec une certaine stabilisation à partir de mi-2008.

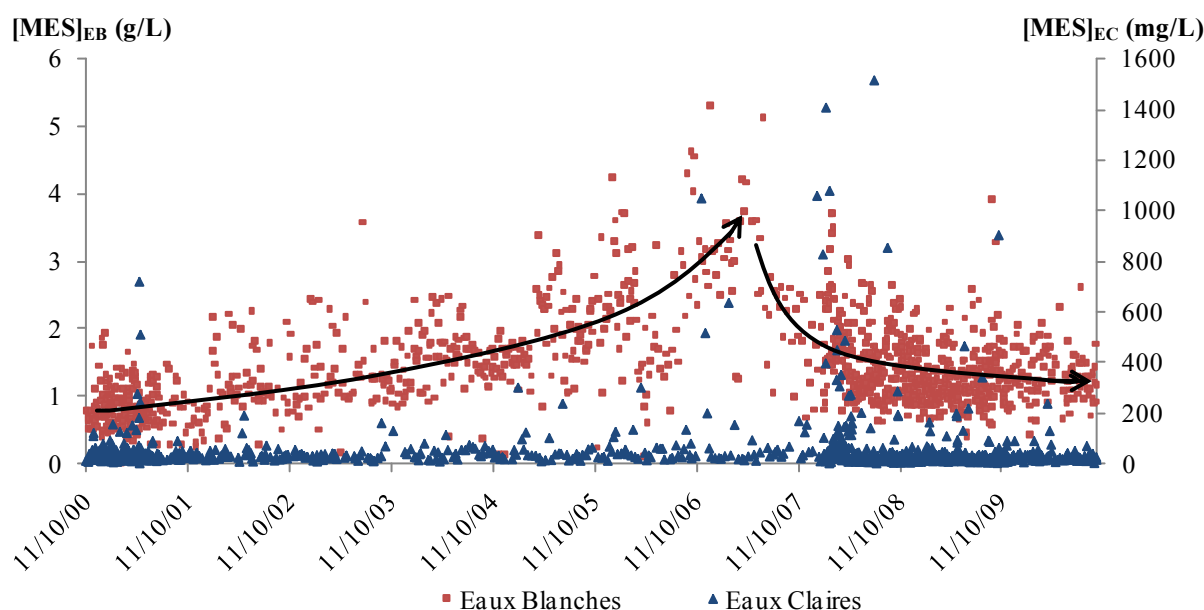


Figure 4-92. Concentration en matières en suspension dans les eaux blanches et les eaux claires du procédé de désencrage

La Figure 4-93 montre la variation de la concentration en MES dans les eaux blanches du procédé de désencrage ainsi que la concentration en arsenic dans le rejet Moselle. Il ne semble pas y avoir de corrélation directe entre ces deux variables.

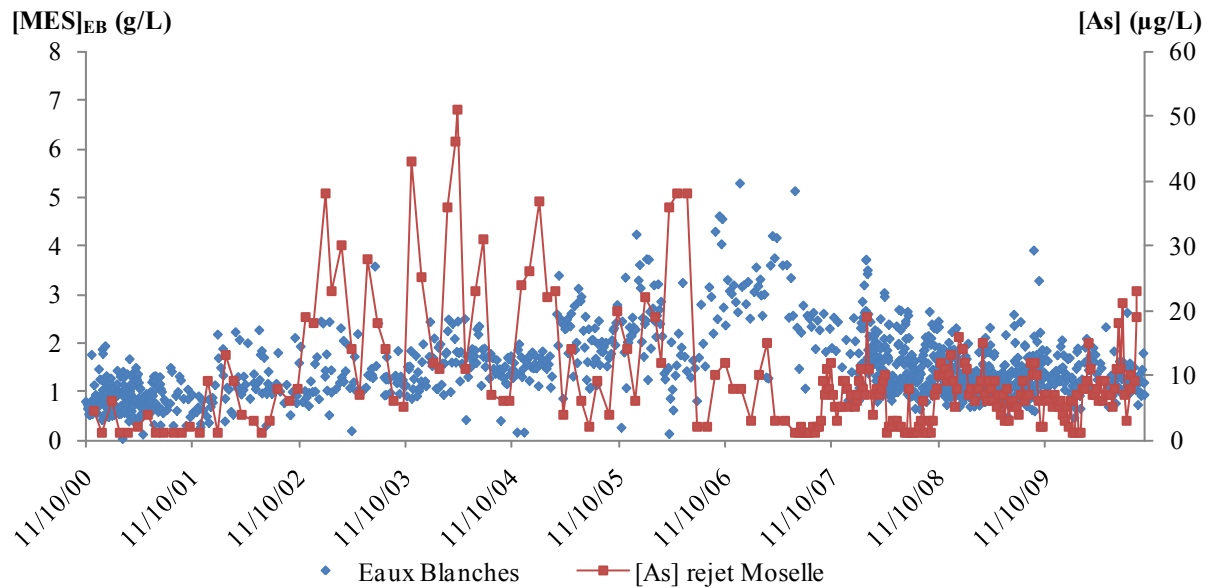


Figure 4-93. Relation entre les MES des eaux blanches du procédé de désencrage et la concentration en arsenic dans le rejet Moselle

Changements survenus dans le procédé de désencrage

De multiples changements ont eu lieu sur le procédé de désencrage DIP depuis les années 2000, notamment sur le circuit de l'eau et sur l'utilisation des biocides.

Avant l'utilisation de l'ESF dans le procédé de désencrage au niveau de la boucle alcaline (mise en place en juin 2005), le rejet de la flottation μ -rejet était utilisé pour compenser le manque d'eau de cette boucle. Or la flottation μ -rejet traite les filtrats issus des tables d'égouttage du procédé de déshydratation des boues de désencrage Andritz, et peuvent contenir une quantité non négligeable d'arsenic.

Jusqu'en 2005, le biocide utilisé était le glutaraldéhyde. Les premiers essais avec un autre biocide, le bromure d'ammonium, ont débuté en mai 2005. Ce changement de biocide a peut être entraîné un changement des conditions physico-chimiques (pH et potentiel d'oxydoréduction notamment) du désencrage. Cependant, les mesures de pH dans les filtrats des tambours de trituration n'ont débuté qu'en février 2006, nous ne pouvons donc pas vérifier cette hypothèse (Figure 4-94). Ceci aurait pu avoir une incidence sur le transfert de l'arsenic entre la pâte à papier et les eaux de procédé.

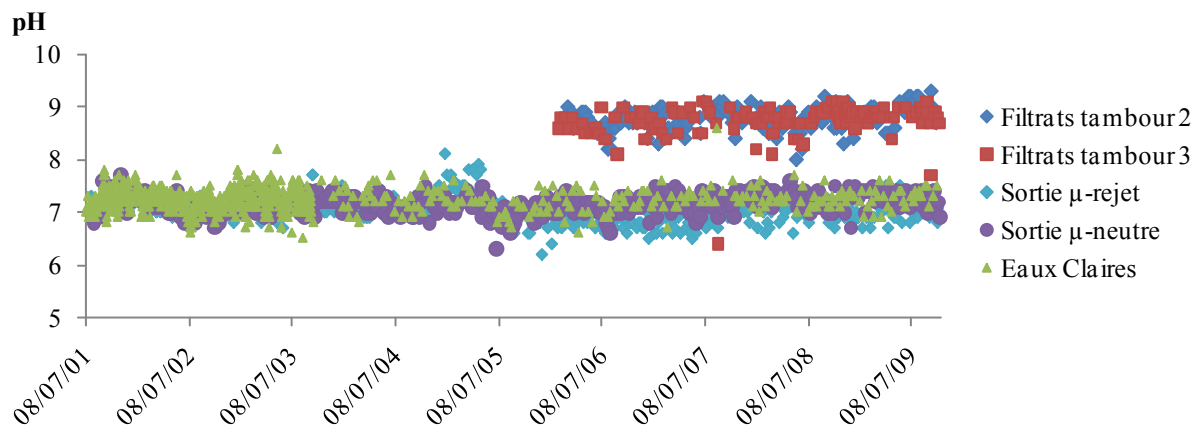


Figure 4-94. Valeurs de pH dans les filtrats des tambours de trituration, à la sortie des μ -flottations et dans les eaux claires

En outre, il est impossible de savoir quel a été l'impact de ces changements sur le devenir de l'arsenic dans le procédé de désencrage puisqu'il n'y a pas eu d'étude précise à ce sujet. En revanche, après les premiers dépassements de la limite de concentration en arsenic dans le rejet Moselle, une première étude faite par Norske Skog Golbey concernant l'arsenic dans le procédé de désencrage a été effectuée en 2003.

Comparaison du procédé entre 2003 et 2008/2009

L'étude effectuée en 2003 s'est focalisée sur les principaux points du procédé de désencrage, à savoir l'eau blanche, la pâte en entrée de la préflottation et à la sortie du procédé de désencrage (pâte DIP), et les boues produites à la préflottation et à la postflottation. Le Tableau 4-34 présente les résultats obtenus en 2003, à comparer à ceux obtenus en décembre 2008 et en 2009. Nous pouvons constater que les résultats montrent une tendance inverse entre 2003 et 2008/2009. En effet, la concentration en arsenic (en $\mu\text{g/L}$, la concentration en MES de la pâte à papier DIP finie est d'environ 12%, alors qu'elle n'est que de 4% pour la pâte à papier en entrée de la préflottation) a diminué dans la pâte à papier en 2003, alors qu'elle augmente en 2008/2009. De plus, la concentration en arsenic dans l'eau blanche était beaucoup plus importante en 2003 qu'en 2008/2009 alors que la concentration en MES est équivalente. Il y a deux hypothèses pouvant expliquer ce changement :

- La première hypothèse possible est le changement du à l'usage de l'ESF injecté au niveau de la tour Eau Blanche, et qui a remplacé l'usage de la sortie de la flottation μ -rejet. Les mesures effectuées en 2008 et 2009 sur l'effluent sortant de la flottation μ -rejet donnent une concentration des valeurs comprises entre 5,8 et 12,1 $\mu\text{gAs/L}$. En 2003, deux mesures de l'arsenic sur les filtrats Andritz rejetés vers la STEP (filtrats des presses) ont été faites : 18 et 24 $\mu\text{gAs/L}$ (pour le 29/04/03 et le 23/12/03 respectivement). Nous avons vu par l'étude du procédé Andritz que la concentration en arsenic dans les filtrats des presses (envoyés vers la STEP) était plus importante que dans les filtrats des tables d'égouttage (envoyés vers la μ -flottation). Les valeurs de 2003, même si elles sont légèrement supérieures à celles mesurées en 2008 et 2009, n'expliquent donc pas la concentration en arsenic de l'eau blanche.
- La deuxième hypothèse est que l'arsenic avait plus tendance à passer dans l'eau blanche en 2003, alors qu'il semble plus rester dans la pâte à papier en 2008/2009. Il est difficile de tirer des conclusions par rapport aux boues vu la variabilité observée pour 2008/2009. Le transfert de l'arsenic entre la pâte à papier et l'eau aurait donc changé depuis 2003. Il est en revanche impossible de dire quelle en est la cause.

Tableau 4-34. Comparaison des concentrations en arsenic dans l'eau, la pâte et les boues entre 2003 et 2009

| [As] ($\mu\text{g/L}$) | Eau | Pâte | | Boues | |
|--------------------------|-------------|-------------------|----------|---------------|----------------|
| Date | Eau blanche | Entrée flottation | Pâte DIP | Préflottation | Postflottation |
| 23/12/2003 | 48 | 31 | 15 | 35 | 12 |
| 08/12/2008 | 13 | 19 | | 19 | 15 |
| 05/02/2009 | 12 | 18 | 48 | 74 | 52 |
| 25/03/2009 | 7 | 9 | 40 | 28 | 70 |

d. Taux de cendres dans la pâte à papier et dans les journaux

Nous avons vu dans la synthèse bibliographique qu'il existe différentes matières premières, différents procédés de mise en pâte, et différentes natures de papier. La composition du papier dépend donc de divers paramètres. L'une des façons de caractériser le papier est le pourcentage de cendres contenues dans le papier déterminé par calcination. Cela permet de mesurer la charge minérale contenue dans le papier, mais aussi d'estimer le taux de pâte désencrée utilisée pour la production du papier. Le Tableau 4-35 présente le pourcentage de cendres de quelques journaux avec la concentration en arsenic correspondante. Le papier Whatmann, cellulose pure, ne contient aucune cendre. En revanche, pour différents journaux, la teneur en cendres peut varier largement entre 0 et 20% environ. En outre, pour

un même journal, la teneur en cendres peut aussi être différente entre deux pages, comme par exemple pour l'Est Républicain paru le 12/10/10. Généralement, la première page peut être différente des pages intérieures. Ces quelques valeurs ne permettent pas d'établir une véritable relation, cependant il semblerait que la concentration en arsenic dans les journaux soit généralement plus élevée quand le taux de cendres est plus important.

Tableau 4-35. Teneur en cendres contenues dans divers journaux (mesuré sur les marges)

| Journaux | Date de parution | Teneur en cendres | [As] (mgAs/kgMS) |
|-----------------|------------------|-------------------|------------------|
| Papier Whatmann | | 0,00% | |
| Est Républicain | 12/10/10 | | |
| feuille 1 | | 9,57% | 0,49 |
| feuille 2 | | 0,40% | 0,08 |
| Canard Enchaîné | 09/06/10 | 5,94% | 0,25 |
| La Croix | 12/06/10 | 12,97% | 0,30 |
| DNA | 29/05/10 | 17,65% | 1,12 |

En ce qui concerne NSG, le procédé de désencrage permet d'éliminer une partie des charges minérales présentes dans les papiers récupérés (Tableau 4-36). Le mélange de la pâte TMP et de la pâte DIP donne une teneur en cendres inférieure à celle de la pâte DIP finie, bien que du carbonate de calcium soit ajouté à la pâte à papier avant l'injection dans les machines à papier. De même que pour les journaux, la concentration en arsenic tend à diminuer au cours du processus d'épuration de la pâte à papier avec une diminution du taux de cendres.

Tableau 4-36. Teneur en cendres contenues dans la pâte à papier DIP et dans le papier NSG produit

| Procédé | Echantillon | Date de prélèvement | Teneur en cendres | [As] (mgAs/kgMS) |
|------------------|---------------------------------|---------------------|-------------------|------------------|
| DIP | Pâte à papier macération | 27/09/10 | 28,92% | 0,51 |
| | Pâte à papier presse à vis 1 | 27/09/10 | 21,14% | 0,44 |
| | Pâte à papier DIP finie | 27/09/10 | 17,43% | 0,34 |
| Machine à papier | Papier NSG (moyen MâP1 et MâP2) | 05/07/10 | 12,34% | 0,17 |

Nous avons vu dans la synthèse bibliographique que la présence de métaux dans les journaux pouvait avoir différentes sources autres que les encres, excepté pour le cuivre : les charges minérales ajoutées en masse et en couchage, les impuretés dans les pigments, le bois, la corrosion dans la papeterie, ou encore une contamination extérieure (transport et manipulation).

L'étude de la teneur en arsenic dans le bois a été vue dans la première partie du chapitre 3. Le Tableau 4-37 présente quelques concentrations en arsenic dans des charges minérales. Une étude plus approfondie sur la caractérisation des papiers, notamment sur la nature du bois utilisé, la nature des charges minérales, en plus du taux de cendres, est nécessaire pour comprendre la variabilité de la concentration dans les papiers, mais aussi le devenir de l'arsenic dans le procédé de désencrage en fonction de la nature des papiers récupérés utilisés.

Tableau 4-37. Concentration en arsenic dans différentes charges minérales

| Charges minérales | [As] (mgAs/kgMS) |
|--------------------------------|------------------|
| Carbonate de calcium naturel | 0,16 ± 0,01 |
| Carbonate de calcium précipité | 2,68 ± 0,28 |
| Talc de Luzenac | 0,12 ± 0,01 |

IV. Le secteur énergie

Le secteur énergie se compose de trois parties : la chaudière, le filtre à manches, et le laveur de fumées). L'ensemble des combustibles est introduit au niveau de l'incinérateur. Les résidus de combustion sont le mâchefer et les cendres primaires récupérés au niveau de la chaudière, les cendres secondaires récupérées au niveau du filtre à manches, le rejet atmosphérique et les eaux du laveur de fumées.

a. Bilan massique

Les combustibles

Les proportions des combustibles en termes de quantité consommée et de flux d'arsenic ont été calculées à partir des données de 2008 et 2009, avec les concentrations moyennes en arsenic définies pour chaque combustible dans le Tableau 3-7 du chapitre 3 (II/b./Les combustibles) et rappelées dans la Figure 4-95. La quantité moyenne de la totalité des combustibles incinérés sur la période 2008-2009 est de 17932 TS/mois. La part des combustibles provenant directement de la papeterie est de 60%, dont 46% proviennent des boues de désencrage Andritz. Le flux total d'arsenic des combustibles est quant à lui égal à 33,6 kgAs/mois, dont 67% du flux provenant de la papeterie. Une différence significative est la part des boues urbaines qui sont beaucoup plus concentrées que les boues papetières, avec une variation temporelle importante. En revanche, les écorces et broyats achetés sont moins concentrés en moyenne vu la diminution de 15% entre la quantité incinérée et le flux d'arsenic qu'ils engendrent.

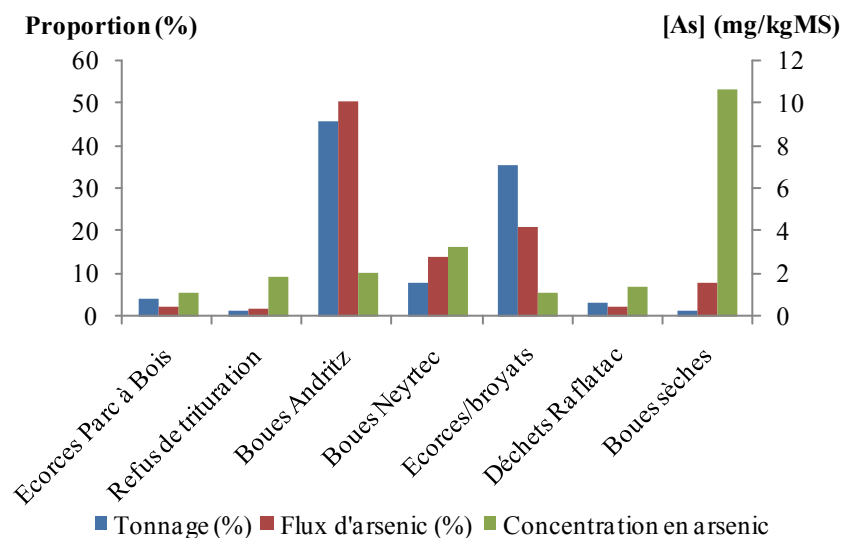


Figure 4-95. Combustibles : proportion en termes de quantité incinérée et de flux d'arsenic, et concentration en arsenic

Les résidus de combustion

La répartition des résidus de combustion en termes de quantité produite et de flux d'arsenic (Figure 4-96) a été réalisée à partir des données de 2008 et 2009. La quantité moyenne des résidus de combustion produits sur la période 2008-2009 est de 5496 TS/mois. Leur flux d'arsenic moyen est quant à lui égal à 26,4 kgAs/mois sur la période 2008-2009. Les cendres secondaires sont les résidus de combustion majoritaire en termes de quantité produite (79%) et de flux d'arsenic (82%). En effet, l'arsenic étant volatil, il est volatilisé ou vaporisé lors de la combustion à 850°C dans le foyer de la chaudière, puis peut être en partie adsorbé ou condensé sur les particules fines composant les cendres secondaires récupérées au filtre à manche (Liao *et al.*, 2007; Dahl *et al.*, 2009).

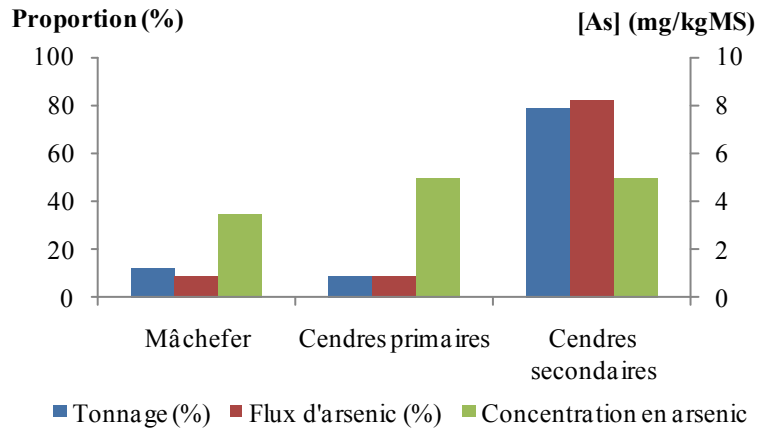


Figure 4-96. Résidus de combustion : proportion en termes de quantité produite et de flux d'arsenic, et concentration en arsenic

Le rejet atmosphérique

Le rejet atmosphérique est composé d'un rejet particulaire et d'un rejet gazeux. L'arsenic a été mesuré dans chacune des deux phases jusqu'en 2007, la concentration en arsenic dans le rejet atmosphérique total étant la somme des deux concentrations mesurées. A partir de 2008, la mesure de l'arsenic a été faite sur le rejet atmosphérique total (Figure 4-97). Il semble que le rejet atmosphérique gazeux soit relativement variable comparé au rejet particulaire qui reste inférieur à $0,01 \text{ mg/Nm}^3$ sur la période 2002-2007. En 2008-2009, le flux moyen engendré par le rejet atmosphérique total est égal à $3,9 \text{ kgAs/mois}$.

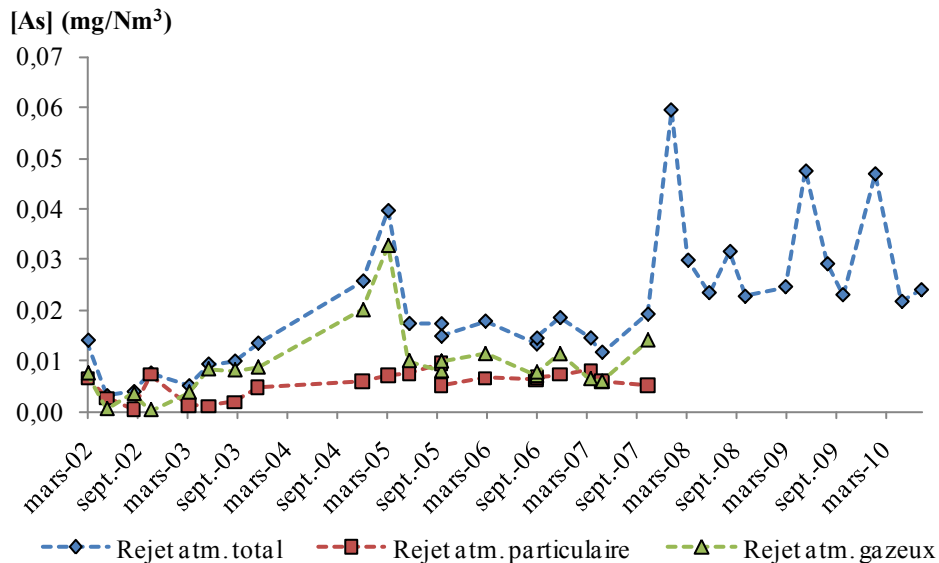


Figure 4-97. Concentration en arsenic dans le rejet atmosphérique total, gazeux, et particulaire

Le bilan massique

Le bilan massique présente une erreur de -10,9% relative à la sortie (Tableau 4-38). Les concentrations prises pour le calcul du flux d'arsenic sont des moyennes de mesures ponctuelles effectuées depuis plusieurs années, mais ces mesures présentent une grande variabilité, ce qui peut expliquer l'écart constaté entre l'entrée et la sortie du secteur énergie du point de vue du flux d'arsenic.

Tableau 4-38. Bilan massique de l'arsenic pour le secteur énergie

| | Flux d'arsenic (kg/mois) |
|-----------------------|--------------------------|
| Combustibles | 33,6 |
| Résidus de combustion | 26,4 |
| Rejet atmosphérique | 3,9 |
| Erreur | -10,9% |

b. Historique de la chaudière

Le filtre à manches a subi plusieurs réparations au cours des dernières années (Figure 4-98). En effet, début 2003, une variation de pression au niveau du filtre à manche a permis de détecter des défauts dans certaines manches, et les matières en suspension au niveau du laveur de fumées ont donc été mesurées pour mieux détecter les dérives éventuelles.

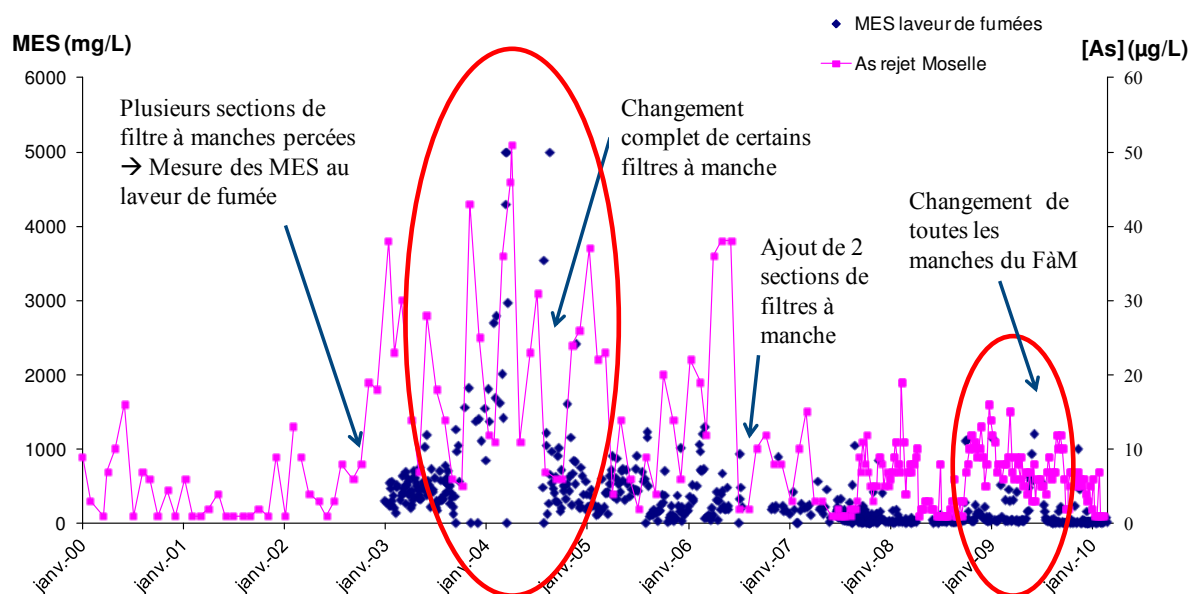


Figure 4-98. Historique des défauts et réparations successives du filtre à manches

En 2004, plusieurs sections des filtres à manches étaient percées, et ont laissé passer des cendres secondaires qui ont été ensuite récupérées au niveau du laveur de fumées. Les eaux de lavage du laveur de fumées ont donc apporté une certaine quantité d'arsenic à l'entrée de la STEP, ce qui a pu éventuellement conduire à des dépassements à cette période de la valeur limite de rejet de l'arsenic en sortie de station.

Conclusion de l'étude des procédés de la papeterie

L'étude détaillée des différents procédés de la papeterie nous ont permis de mieux appréhender le devenir de l'arsenic dans les procédés identifiés comme les plus impactés au sein de la papeterie, et de mettre en lumière certains changements ou dysfonctionnements dans des procédés ayant probablement entraîné des transferts plus importants d'arsenic vers la STEP, provoquant les dépassements de la limite de rejet autorisée.

L'étude de la **gravière** et du **traitement de l'eau industrielle** a permis de mettre en évidence :

- la variation saisonnière de la concentration en arsenic dans l'eau brute avec des valeurs hautes en été, et le fait qu'il n'y a pas de corrélation entre les concentrations en arsenic dans l'eau brute et le rejet Moselle ; l'apport d'arsenic par l'eau brute de la gravière et ses variations ne sont pas la cause profonde des dépassements en arsenic du rejet Moselle,
- le fort abattement de la concentration en arsenic de l'eau brute par le traitement de l'eau industrielle ; l'eau industrielle utilisée dans les procédés ne contient donc que très peu d'arsenic. La présence d'arsenic dans les effluents des procédés de production de pâte et papier n'est pas dû à la partie « eau », du moins jusqu'en 2005.

L'étude de la **filtration de l'effluent du traitement tertiaire de la STEP** a permis de montrer que :

- le filtre retient environ 16% de l'arsenic de l'effluent, mais n'est pas corrélé à l'élimination des MES,
- la majorité de l'ESF est utilisée dans le procédé DIP, les grandes concentrations en arsenic en 2005-2006 ont entraîné un retour important d'arsenic ce qui a pu avoir un impact non négligeable sur le devenir de l'arsenic dans ce procédé.

L'étude du **procédé de désencrage** a montré que :

- la 1^{ère} boucle de désencrage de la pâte à papier est la plus concentrée en arsenic, boucle dans laquelle sont produits les rejets vers la STEP,
- en 2009, l'utilisation de l'ESF comme eau de dilution de la pâte ne présente pas de problème tel que l'accumulation d'arsenic dans le procédé, et permet de recycler une partie de l'effluent de la STEP rejeté à la Moselle,
- les MES contenues dans la 1^{ère} boucle de désencrage sont un apport important d'arsenic dans le circuit de l'eau
- la concentration en arsenic dans la 1^{ère} boucle était beaucoup plus élevée en 2003 par rapport à 2009 ; une inversion de la chimie de l'arsenic au niveau du désencrage reste non expliquée : cela aurait pu être déclenché par un changement de la nature des papiers récupérés, et/ou un transfert plus important vers l'eau en 2003, des changements dans le procédé concernant les biocides utilisés, le circuit de l'eau.

L'étude du **secteur énergie** a permis de montrer que :

- les boues urbaines utilisées aujourd'hui (en 2009) comme combustibles sont plus concentrées en arsenic que les boues papetières, et sont donc un apport important d'arsenic à la papeterie ; par ailleurs, les cendres récupérées au niveau des filtres à manche représentent la sortie majoritaire d'arsenic de la papeterie,
- les défauts des filtres à manche sur la période 2003-2006 sont responsables de l'envoi de cendres dans les eaux du laveur de fumée qui vont directement à la STEP. Les eaux de lavage chargées en cendres et donc en arsenic ont pu contaminer pendant cette période l'effluent de la STEP rejeté à la Moselle.

Chapitre 5

Etude de la STEP

Pour rappel, la STEP de NSG est composée de trois étapes de traitement, après dégrillage de chaque effluent en sortie des procédés. Le traitement primaire est un procédé physico-chimique de neutralisation et de décantation des effluents. Le traitement secondaire est un procédé biologique à boues activées, séparé en deux lignes de traitement en parallèle (les bassins biologiques 1 et 2 couplés au clarificateur 1, et le bassin biologique 3 couplé au clarificateur 2). Le traitement tertiaire est composé d'une flottation en général, et un procédé de coagulation/floculation (par ajout de sulfate d'aluminium et d'un polymère anionique en amont de la flottation) peut être mis en marche en fonction de la qualité de l'effluent et du débit de la Moselle. Ce traitement tertiaire est aussi séparé en deux lignes de traitement en parallèle, nommées Floteck et Krofta.

L'analyse en composantes principales a montré que la concentration en arsenic dans le rejet Moselle n'était corrélée à aucun des paramètres de contrôle de la STEP tels que les MES, la DCO, etc... des traitements primaires et secondaires. Il semble que la mise en marche du procédé de coagulation/floculation du traitement tertiaire ait une influence sur la variabilité de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle. En outre, la synthèse bibliographique a révélé que le devenir de l'arsenic dans une STEP est variable et spécifique à chaque STEP.

Le cinquième chapitre de ce travail est focalisée sur l'étude de l'influence de la présence d'arsenic sur la capacité d'épuration des boues activées de la STEP de NSG, puis sur celle du devenir de l'arsenic dans la STEP, et enfin sur l'influence du rejet d'arsenic par l'effluent de la STEP sur la qualité de la Moselle en termes de concentration en arsenic.

I. Etude des boues activées

a. Caractérisation des boues activées

Nous avons étudié les boues activées de la STEP par les trois caractérisations suivantes :

- caractérisation physique par analyse d'images pour évaluer l'abondance des filamenteuses ou encore par l'indice de Mohlman pour évaluer la décantabilité des boues,
- caractérisation chimique par mesure des sucres et des protéines dans les EPS liées aux boues activées,
- caractérisation microbiologique par PCR-DGGE pour évaluer la diversité des communautés bactériennes et fongiques.

Abondance des filamenteuses et décantabilité des boues

L'abondance des filamenteuses a été évaluée par analyse des images prises par microscope optique. La Figure 5-99 présente un exemple des images analysées pour des échantillons prélevés dans chacun des bassins biologiques bio1, bio2 et bio3 en juin 2009. Visuellement, nous pouvons déjà constater que pour ces échantillons les bassins biologiques 1 et 2 présentent une abondance filamenteuse moins importante que le bassin biologique 3. En outre, l'épaisseur des bactéries filamenteuses est relativement importante, de l'ordre de 5 μm , par rapport aux filamenteuses présentes dans les STEP urbaines dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 μm (Figure 5-100).

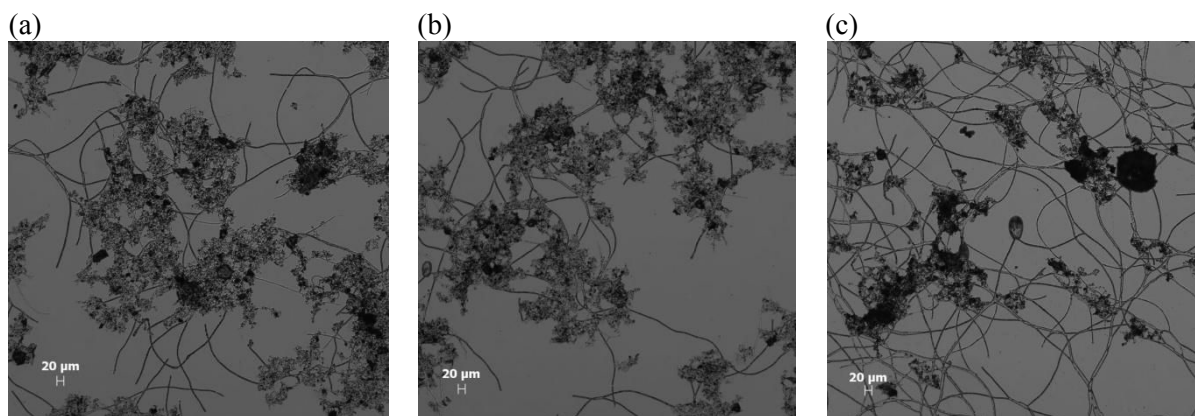


Figure 5-99. Images des boues activées (a) bio1 (b) bio2 (c) bio3 lors de la 1^{ère} campagne de prélèvements en juin 2009 à un agrandissement $\times 100$

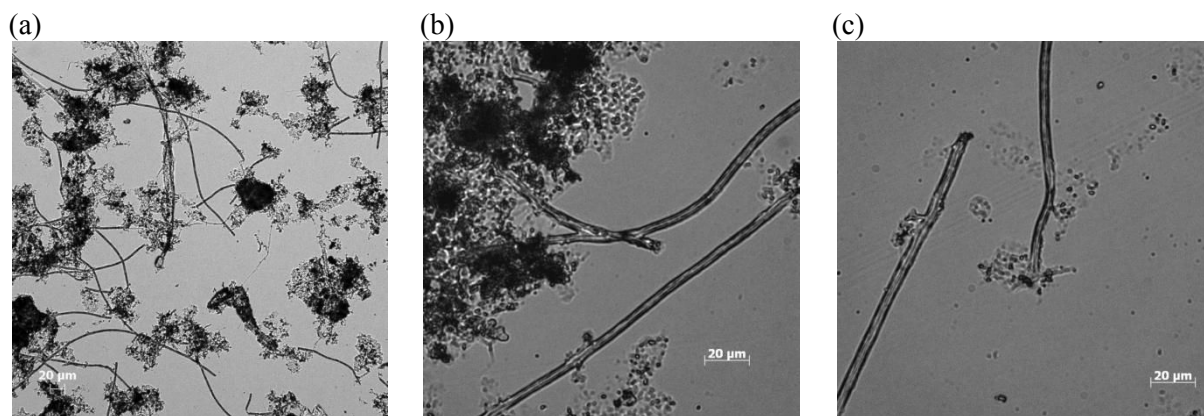


Figure 5-100. Images des boues activées bio3 de juin 2010 (a) agrandissement $\times 100$ et (b) et (c) agrandissement $\times 630$

D'après la Figure 5-101, nous pouvons constater que les boues activées des bassins biologiques 1 et 2 présentent la même abondance en filamenteuses, ce qui est concordant avec la recirculation commune des boues en tête de bassin. Par ailleurs, l'abondance filamenteuse semble relativement stable sur cinq jours consécutifs. L'abondance filamenteuse des boues activées du bassin biologique 3 pour juin 2009 montre en revanche une certaine variation entre les deux premiers jours. Cependant, cela ne reflète peut-être pas la réalité puisque s'il y a trop de filaments entrecroisés comme le montre la Figure 5-102 (a), le logiciel d'analyse d'images ne les différencie plus et considère cet enchevêtrement comme un floc bactérien. Les deux images choisies pour la Figure 5-102 sont celles présentant le maximum de surface occupée par l'échantillon.

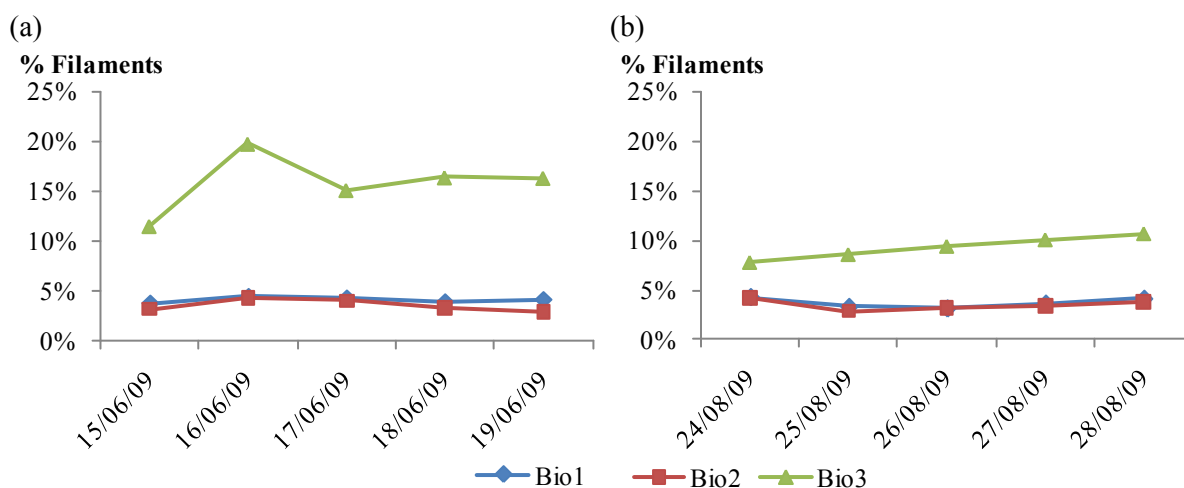


Figure 5-101. Variation de l'abondance filamenteuse dans chacun des bassins biologiques Bio1 Bio2 et Bio3 au cours d'une semaine en (a) juin et (b) août 2009

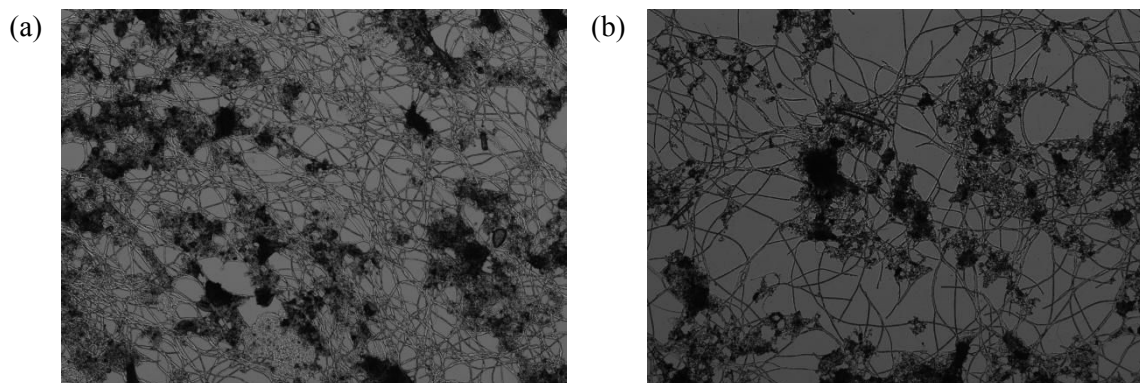


Figure 5-102. Images des boues activées du bassin biologique 3 pour (a) le 15/06/09 et (b) le 16/06/09

L'abondance filamenteuse varie dans le temps (Figure 5-103 (a)). Entre janvier et avril 2010, l'abondance filamenteuse était très différente entre les deux lignes du traitement biologique avec en moyenne 4% dans le bio1/2 et 19% dans le bio3. En revanche, aux mois de mai et juin 2010, les deux lignes de traitement biologique ont montré une même proportion entre les bactéries filamenteuses et les floccs des boues activées. Cela ne semble pas être un cycle annuel puisqu'au mois de juin 2009, les proportions étaient différentes, avec toujours une proportion plus importante de filamenteuses dans le bassin biologique 3.

L'indice de Mohlman est présenté dans la Figure 5-103 (b). Une bonne décantabilité est définie par un indice de Mohlman compris entre 80 et 150. Plusieurs échantillons ont présenté un indice de Mohlman supérieur à 150, mais cela ne correspondait pas forcément avec une abondance filamenteuse importante. Bien qu'il semble y avoir une tendance commune entre l'abondance filamenteuse des bassins bio1/2 et l'indice de Mohlman, cela ne semble pas être le cas pour le bassin biologique 3.

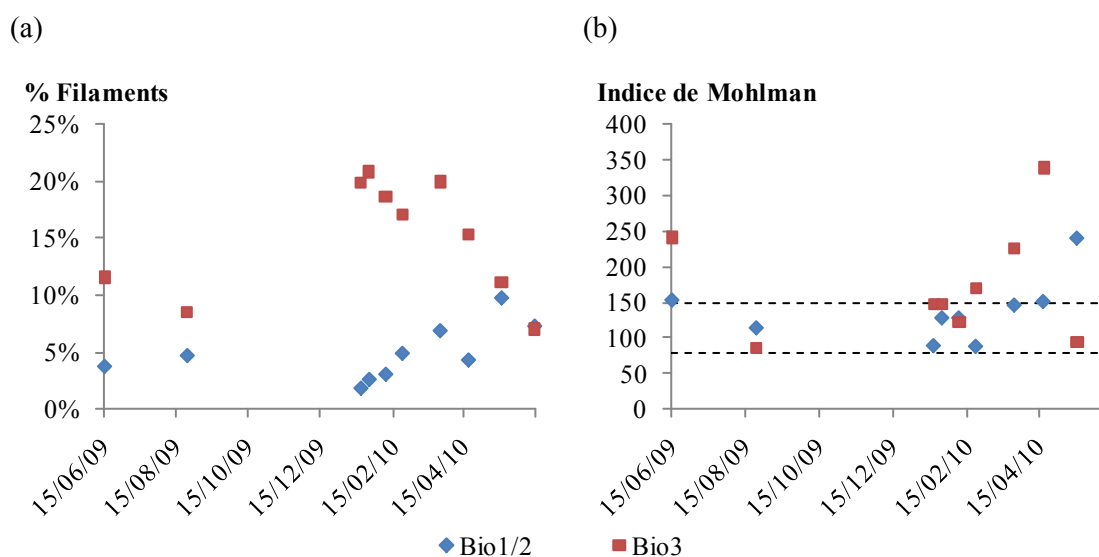


Figure 5-103. Variation dans le temps (a) de l'abondance filamenteuse et (b) de l'indice de Mohlman dans les bassins biologiques bio1/2 et bio3

Propriétés des EPS excrétés par les boues activées

L'hypothèse de départ est basée sur la formation de liaisons entre l'arsenic et les composés soufrés des protéines des EPS. Les EPS des boues activées ont été extraits par résine échangeuse de cations entre janvier et juin 2010. La Figure 5-104 montre la concentration en arsenic dans les EPS des boues activées bio1/2 et bio3 et les ratios de la concentration en protéines sur celle des polysaccharides pour ces mêmes EPS. Pour les deux premiers échantillons, la concentration en arsenic dans les EPS des boues activées bio3 est significativement plus élevée que celle des boues activées bio1/2 du fait de la

mauvaise séparation des boues d'avec le liquide interstitiel de la liqueur mixte. La concentration en arsenic du liquide interstitiel est venue s'ajouter à celle des EPS. Le ratio protéine/polysaccharides varie entre 1 et 4, les EPS des boues activées contiennent donc majoritairement de protéines. Cependant il n'y a pas de relation évidente entre la variation de la concentration en arsenic dans les EPS et le ratio protéines/polysaccharides. La concentration en arsenic dans les boues activées varie entre environ 2 et 8 $\mu\text{gAs/gMS}$ (Figure 5-105). Il n'y a pas de tendance d'une boue activée plus concentrée en arsenic par rapport à l'autre.

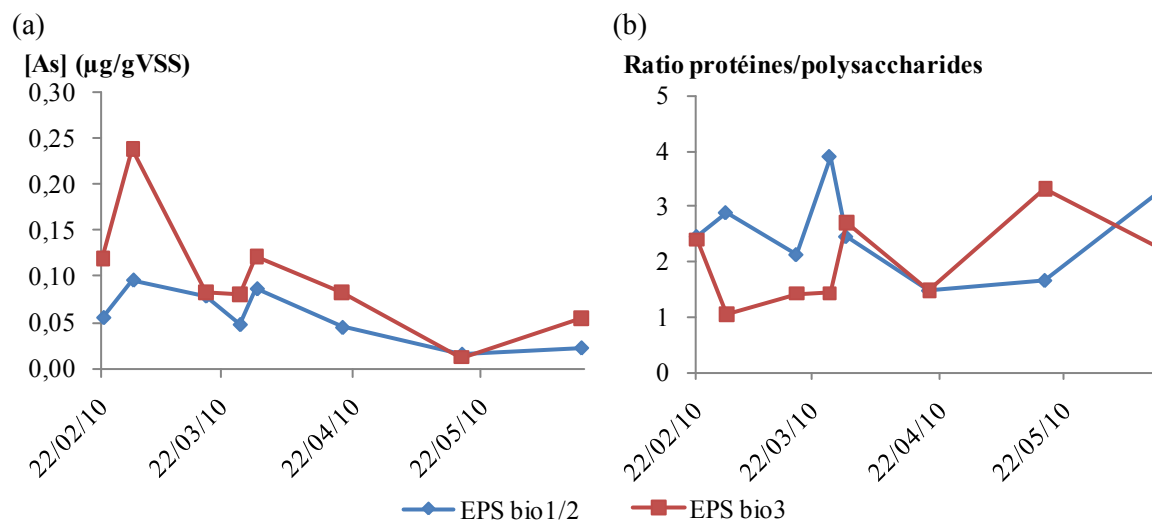


Figure 5-104. (a) Concentration en arsenic total et (b) ratio de la concentration en protéines sur les polysaccharides des EPS des boues activées bio1/2 et bio3

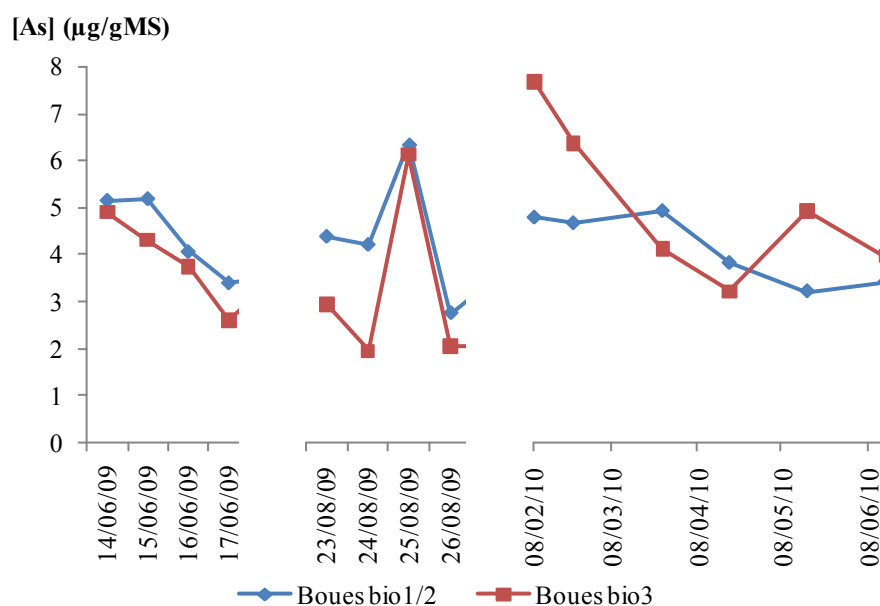


Figure 5-105. Concentration en arsenic dans les boues activées des bassins biologiques 1/2 et 3

Diversité des communautés bactériennes et fongiques

Les Figure 5-106 à Figure 5-109 montrent le dendrogramme et l'ordination NMDS des profils d'empreinte moléculaire DGGE des communautés bactériennes et fongiques pour les semaines de juin et août 2009.

La diversité des communautés bactériennes et fongiques est la même pour les bassins biologiques 1 et 2, ce qui est cohérent avec la recirculation commune. En revanche, elle est différente pour les

communautés bactériennes et fongiques du bassin biologique 3. En outre, l'évolution de la diversité des communautés bactériennes et fongiques reste relativement faible au cours d'une semaine (sauf pour les communautés fongiques des boues activées 1/2 et 3 pour la semaine d'août pour lesquelles les prélèvements du lundi et du mardi diffèrent des trois jours suivants, Figure 5-108) comparée à l'évolution de la diversité des communautés sur deux mois (Figure 5-107 et Figure 5-109).

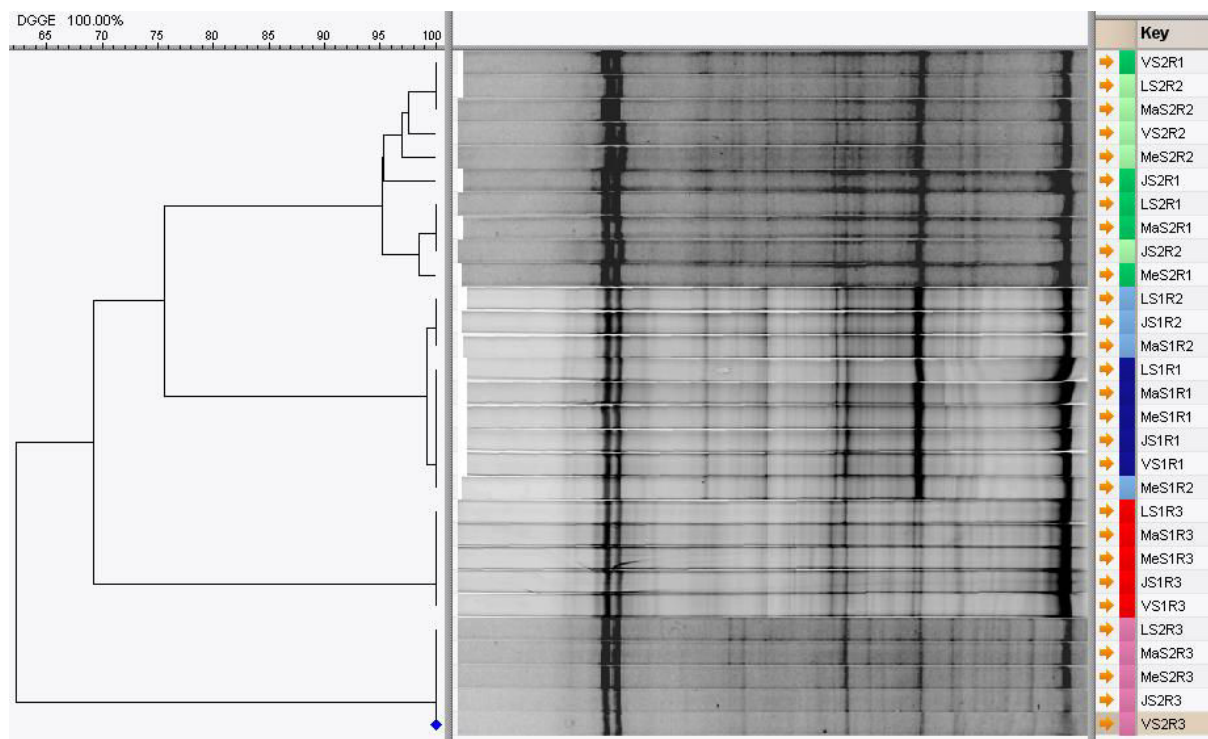


Figure 5-106. Dendrogramme basé sur les matrices de similarités (DICE/UPGMA) des profils d'empreinte moléculaire DGGE des communautés bactériennes (GelCompar® II). A droite se situe un code identifiant les prélèvements : J (jour de la semaine) S (semaine) 1 ou 2 (juin ou août) R (réacteur) 1 2 ou 3 (en fonction des bassins biologiques)

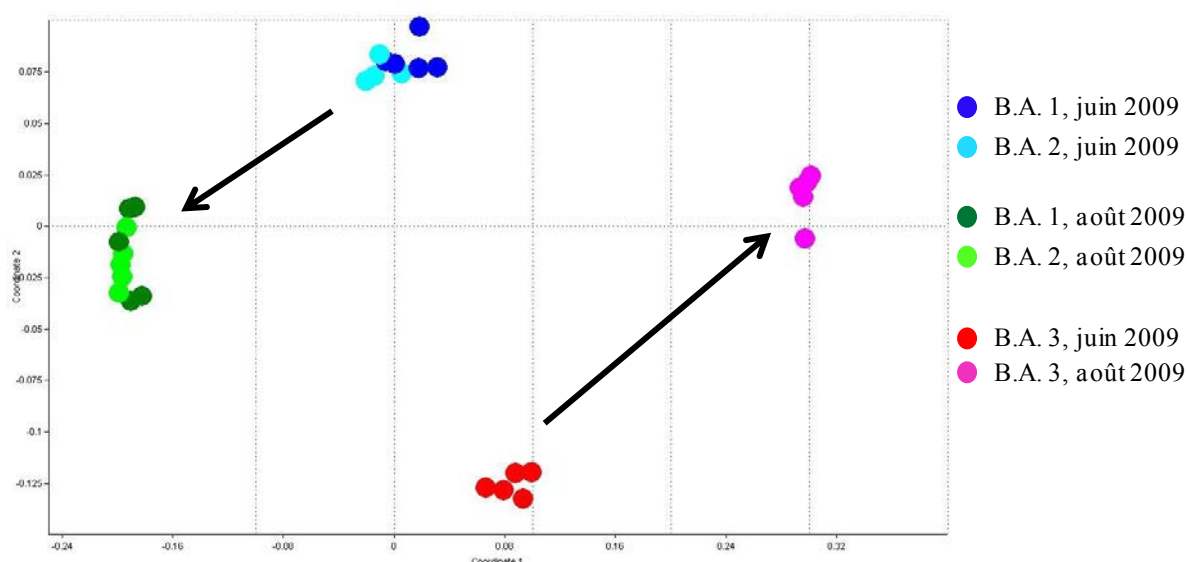


Figure 5-107. Ordination NMDS basée sur les matrices de similarités (DICE/UPGMA) des profils d'empreinte moléculaire DGGE des communautés bactériennes (PAST software). B.A. signifie boues activées

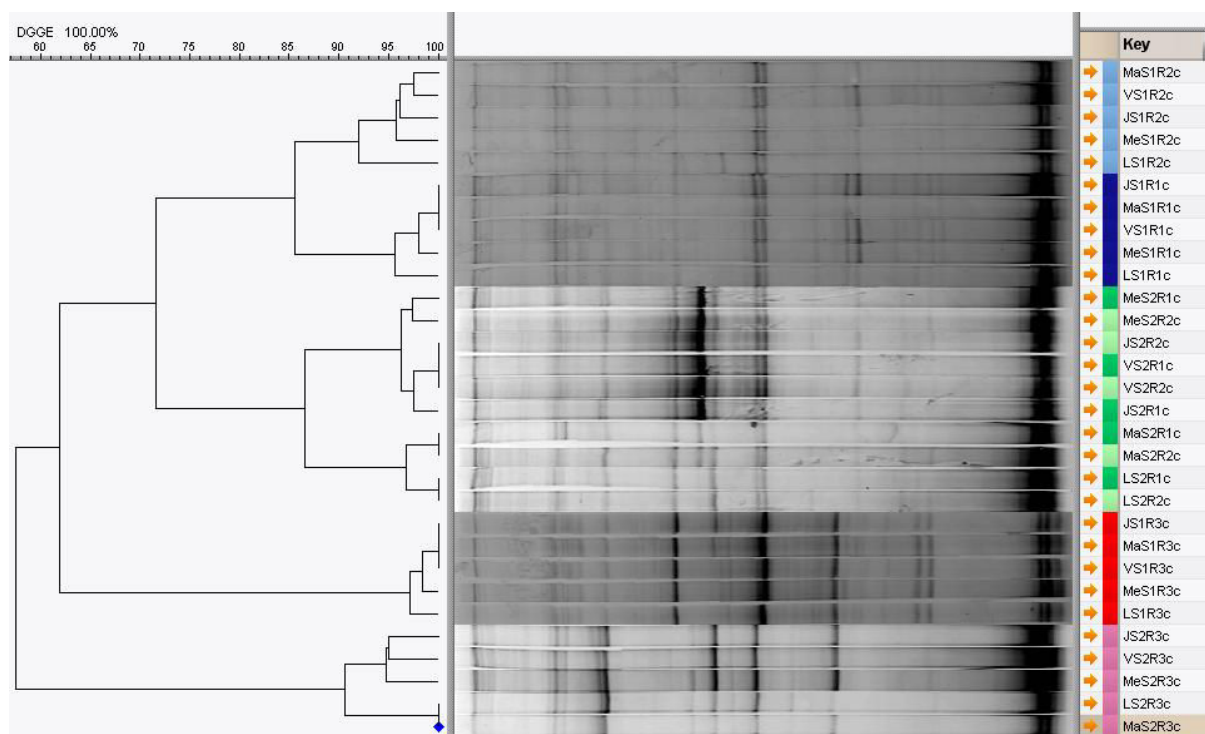


Figure 5-108. Dendrogramme basé sur les matrices de similarités (DICE/UPGMA) des profils d'empreinte moléculaire DGGE des communautés fongiques (GelCompar® II). A droite se situe un code identifiant les prélèvements : J (jour de la semaine) S (semaine) 1 ou 2 (juin ou août) R (réacteur) 1 2 ou 3 (en fonction des bassins biologiques)

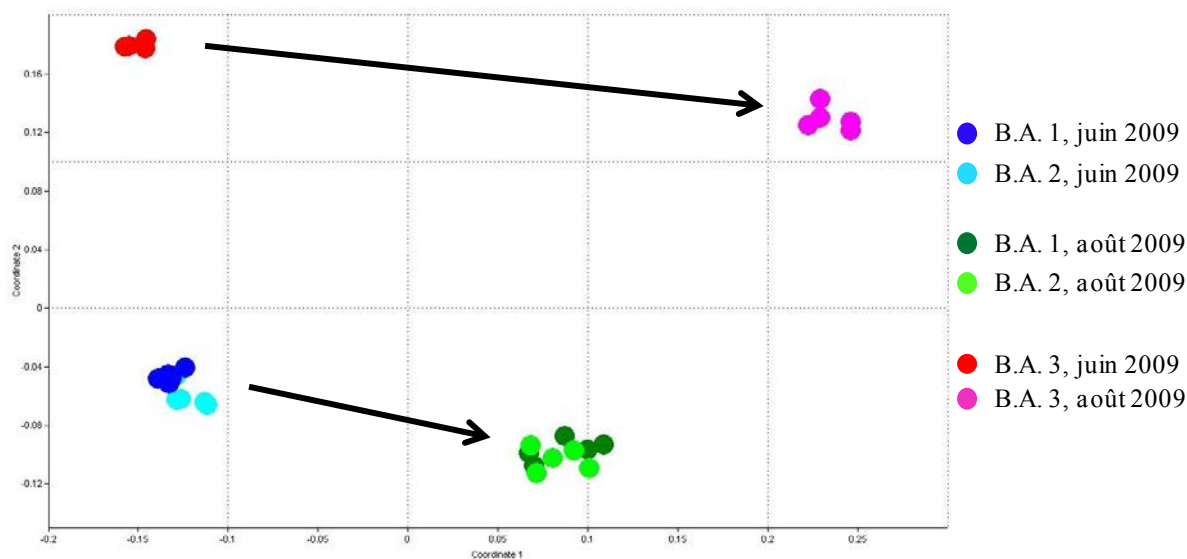


Figure 5-109. Ordonation NMDS basée sur les matrices de similarités (DICE/UPGMA) des profils d'empreinte moléculaire DGGE des communautés fongiques (PAST software). B.A. signifie boues activées

b. Expériences batch

Pour rappel, les expériences batch ont été réalisées à l'aide de quatre réacteurs d'une capacité de 4 L. Pour les deux expériences, des boues activées de chacune des deux lignes appelées Bio1/2 et Bio3 ont été prélevées. Dans chaque cas un réacteur faisait office de témoin et l'autre correspondait à l'ajout d'arsenic (Bio1/2+As et Bio3+As).

Influence de l'arsenic sur la capacité d'épuration des boues activées

La concentration en arsenic ajoutée dans les réacteurs (Bio1/2+As) et (Bio3+As) est de 100 $\mu\text{g/L}$ en As(V). Cette concentration a été choisie pour augmenter de façon significative la concentration totale en arsenic de l'effluent à traiter tout en restant dans une gamme réaliste par rapport au contexte de la STEP de NSG. La Figure 5-110 et la Figure 5-111 montrent la variation de la DCO et de l'ammonium au cours de l'expérience. Pour chacune des deux types de boues activées, il n'y a aucune différence d'épuration de la DCO ou de l'ammonium entre les deux réacteurs batch, avec ou sans ajout d'arsenic. La présence d'arsenic sur une gamme de concentration allant (au moins) jusqu'à environ 100 $\mu\text{gAs/L}$ n'influence pas la capacité d'épuration des boues activées de la STEP de NSG.

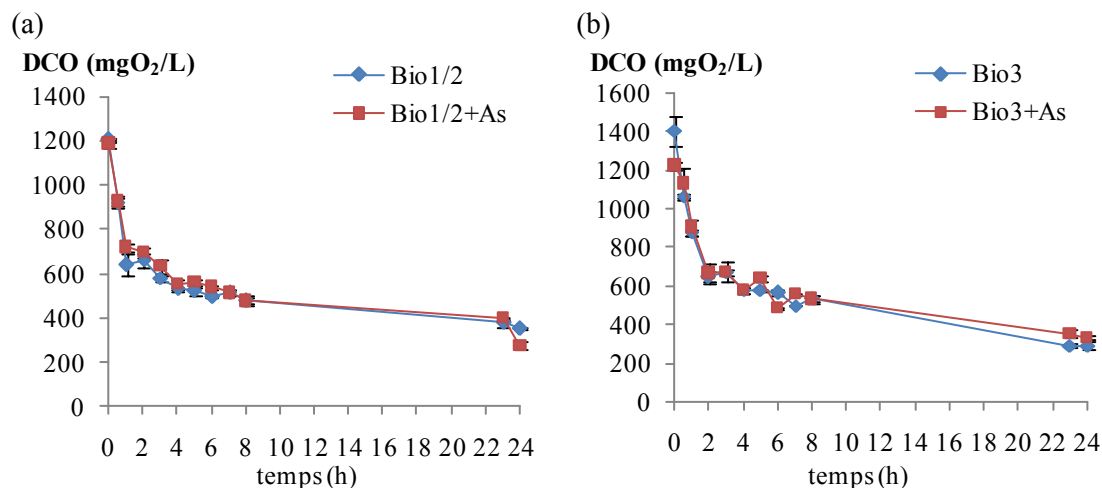


Figure 5-110. Variation de la DCO dans les réacteurs (a) Bio1/2 et Bio1/2+As, (b) Bio3 et Bio3+As avec un ajout de 100 $\mu\text{gAs(V)/L}$

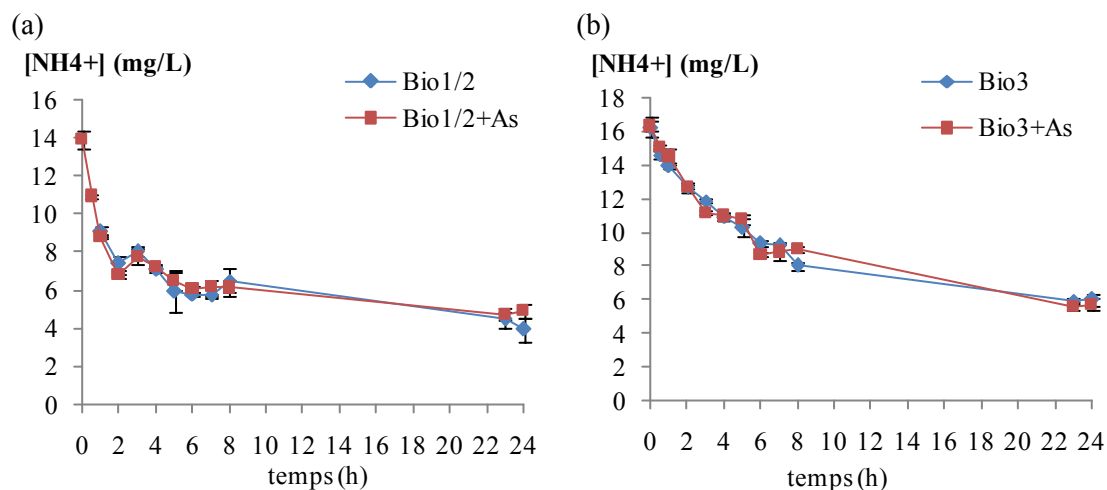


Figure 5-111. Variation de la concentration en ammonium dans les réacteurs (a) Bio1/2 et Bio1/2+As, (b) Bio3 et Bio3+As avec un ajout de 100 $\mu\text{gAs(V)/L}$

Etude de l'adsorption (et/ou de l'absorption) / désorption de l'arsenic par les boues activées

Lors de l'étude des EPS et des boues activées, nous n'avons pas remarqué une relation évidente entre le ratio protéines/polysaccharides et la concentration en arsenic. Cependant, les EPS peuvent contenir une certaine quantité d'arsenic, ainsi que les boues activées. Dans cette étude, l'adsorption (et/ou l'absorption) de l'arsenic par les boues activées a été étudiée en ajoutant 5 mgAs(V)/L pour chacune des deux types de boues activées. En outre, les réacteurs témoins peuvent éventuellement montrer si de l'arsenic est désorbé par les boues activées dans les conditions de l'expérience.

La Figure 5-112 montre la variation de la DCO au cours de l'expérience. Comme les prélèvements ont été faits directement dans les bassins biologiques, la DCO est déjà de l'ordre de grandeur de celle à la sortie des clarificateurs. Au cours de l'expérience, la DCO est restée quasi-équivalente dans les réacteurs avec ou sans ajout d'arsenic pour les deux types de boues activées. Cela montre qu'il n'y a pas eu de mort bactérienne engendrée par la présence d'arsenic, même à forte concentration comparée à celle de la STEP. La Figure 5-113 montre la variation de l'arsenic biodisponible dans les réacteurs batch avec et sans ajout d'arsenic. La variation de la concentration en arsenic biodisponible reste relativement stable dans les réacteurs avec ajout d'arséniate. Il n'y a donc pas d'évidence d'absorption de l'arsenic par les boues activées. En revanche, il y a une légère augmentation de la concentration en arsenic dans les réacteurs témoins. Il pourrait donc y avoir désorption de l'arsenic des boues activées dans certaines conditions.

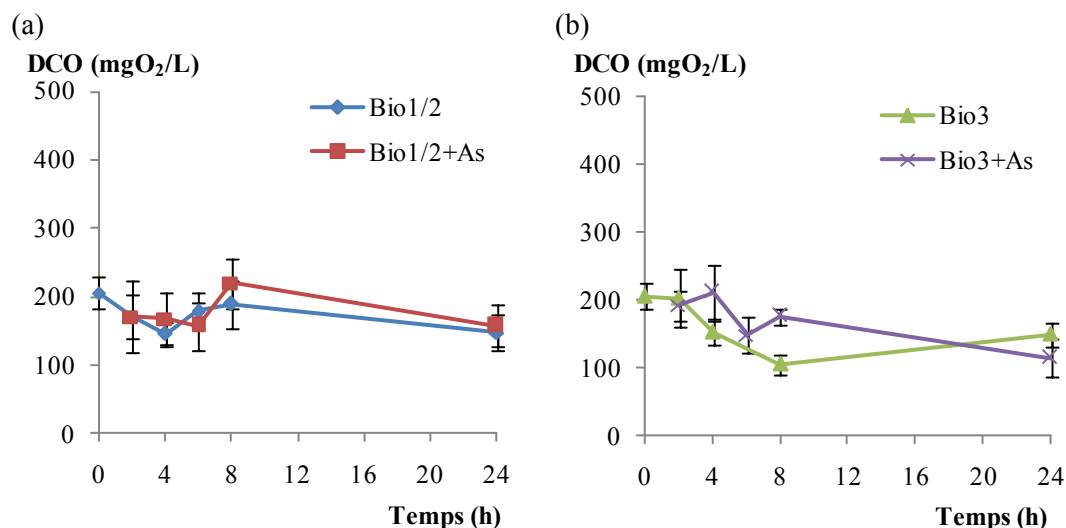


Figure 5-112. Variation de la DCO dans les réacteurs (a) Bio1/2 et Bio1/2+As et (b) Bio3 et Bio3+As avec un ajout de 5 mgAs(V)/L

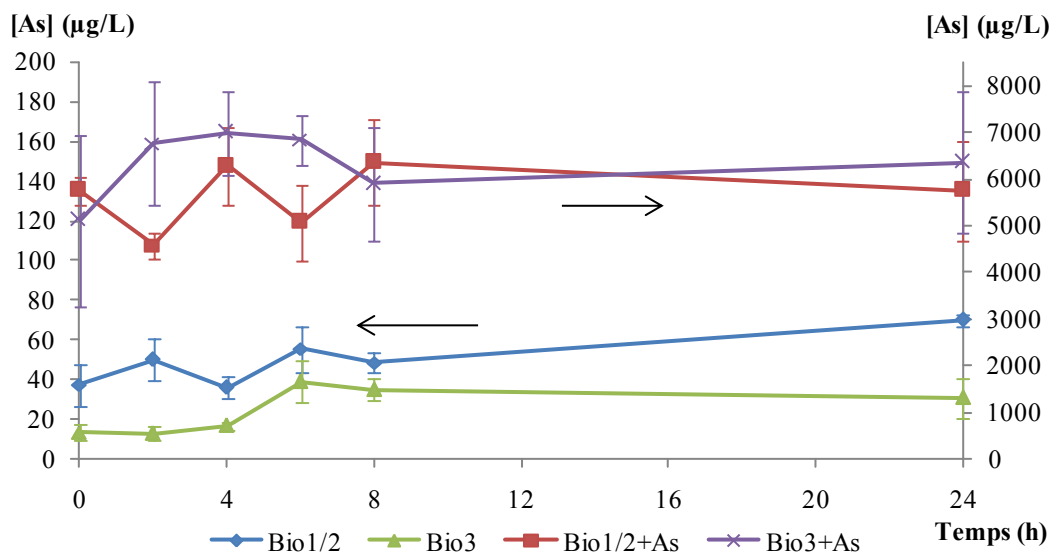


Figure 5-113. Variation de l'arsenic biodisponible dans les réacteurs avec et sans ajout de 5 mgAs(V)/L

II. Etude de la STEP

a. Etude de la composition des effluents à l'entrée de la STEP

Les effluents arrivant à la STEP proviennent de chacun des procédés de la papeterie : TMP et parc à bois, DIP2, MAP1 et MAP2, Neyrtec, Andritz, secteur énergie (laveur de fumée), et traitement de l'eau de la gravière. Tous ces effluents sont rassemblés et mélangés au niveau du bassin de neutralisation de la STEP, excepté l'effluent du secteur énergie qui est mélangé à celui de la TMP en amont de la STEP. La Figure 5-114 présente le débit moyen (entre 2000 et 2008) des effluents des procédés de la papeterie. Le débit moyen du procédé Andritz de déshydratation des boues est le débit le plus important entrant à la STEP, suivi par ceux des procédés TMP et DIP2 (l'écart-type sur le débit moyen de la DIP2 étant de l'ordre de grandeur de la moyenne).

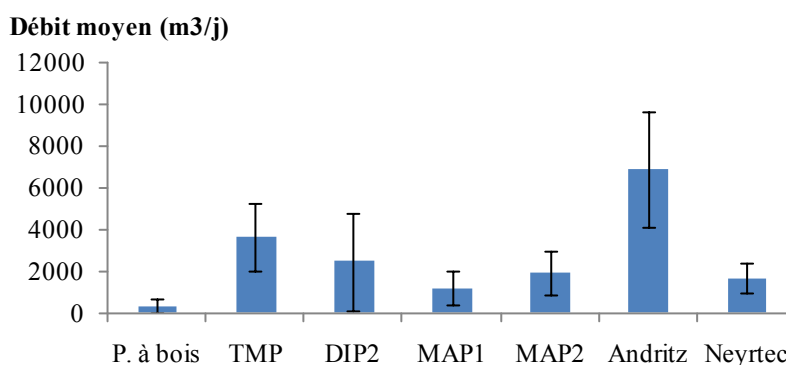


Figure 5-114. Débit moyen (2000-2008) de chacun des effluents entrants à la STEP

Une série de prélèvements des effluents entrant à la STEP a été faite en 2010 en comparaison des deux séries de prélèvements faites après les premiers dépassements de la concentration limite en arsenic du rejet Moselle en 2003. Pour les prélèvements de 2010, la DCO des échantillons filtrés et les MES des échantillons bruts ont été mesurées (Figure 5-115). Les effluents dont la DCO est élevée sont les effluents de la TMP, la DIP2, et de Neyrtec, puis d'Andritz et des machines à papier. Cependant, les MES sont les plus concentrées dans l'effluent de la DIP2 alors qu'elles sont quasi inexistantes dans l'effluent de la TMP.

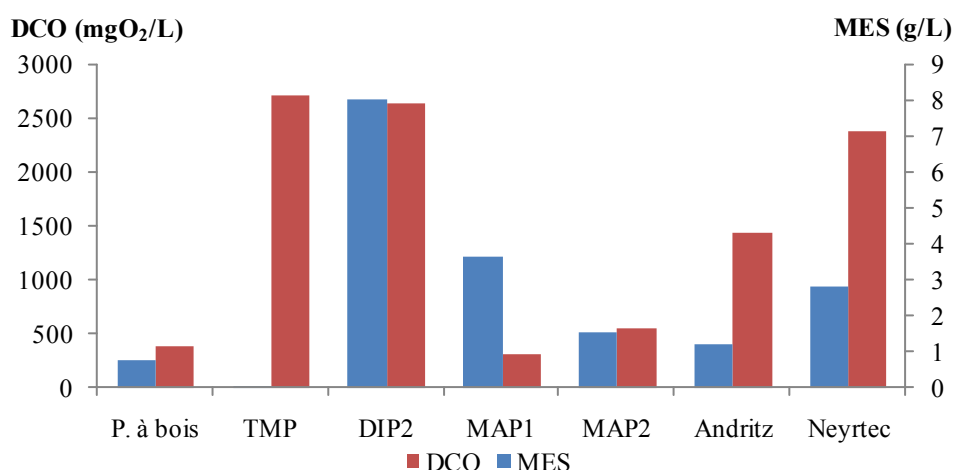


Figure 5-115. Concentrations en DCO soluble et en MES du 17/03/10 de chacun des effluents entrants à la STEP

La Figure 5-116 montre les concentrations en arsenic pour les échantillons de 2003 et de 2010. La concentration en arsenic de l'effluent de la DIP2 est légèrement inférieure en 2010 à celles de 2003. Une différence significative entre 2003 et 2010 est observée pour les filtrats issus des procédés de

déshydratation des boues Andritz et Neyrtec, dont la concentration en arsenic en 2003 était plus élevée.

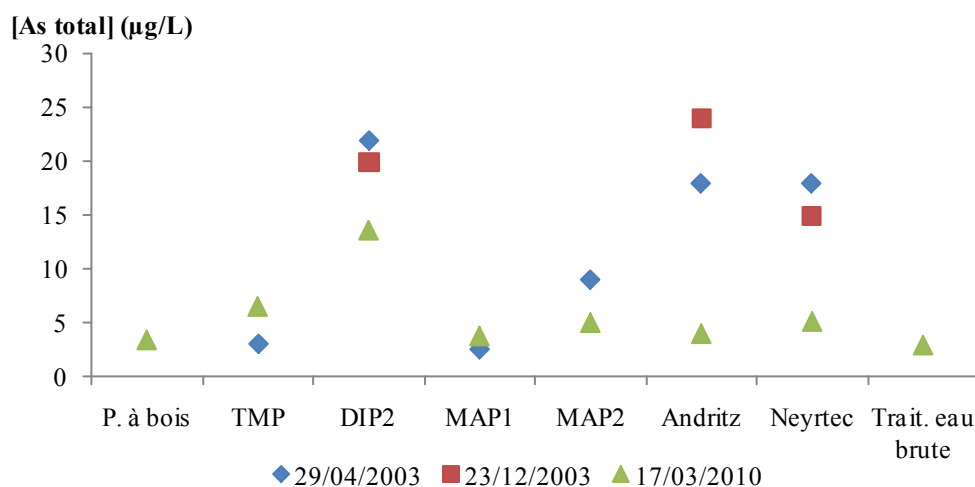


Figure 5-116. Concentration en arsenic dans les effluents entrant à la STEP en 2003 et 2010

a. Etude du traitement primaire

Pour rappel, le traitement primaire consiste en la neutralisation suivie de la décantation des effluents de la papeterie (Figure 5-117). L'effluent décanté passe par surverse dans le bassin tampon avant d'être envoyé vers le circuit de refroidissement avant l'entrée du traitement biologique. Les boues primaires, de même que les boues biologiques, et les boues du bassin d'égalisation sont épaissies dans l'épaississeur. Les boues épaissies sont envoyées vers le procédé de déshydratation des boues Neyrtec en majorité, et le surnageant est renvoyé en tête de station.



Figure 5-117. Photographie du traitement primaire

Neutralisation et décantation primaire

La neutralisation et la décantation primaire ont été étudiées sur cinq jours consécutifs entre le 31/01/10 et le 04/02/10. Les échantillons « Entrée STEP » ont été prélevés dans le bassin de neutralisation, les échantillons « sortie traitement primaire » à la sortie du bassin tampon. Ce sont des échantillons

moyens 24 H. En outre, les boues primaires ont été prélevées par des échantillons ponctuels, toutes les 2 H pendant le premier jour, puis une fois par jour.

Le rendement de l'élimination des MES est de 95% en moyenne sur la période de prélèvements (Figure 5-118).

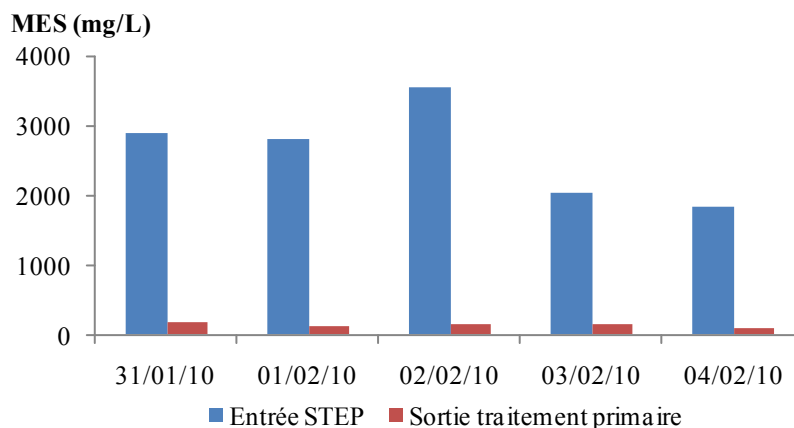


Figure 5-118. Elimination des MES dans le traitement primaire

La Figure 5-119 montre les concentrations en arsenic total et soluble en entrée et sortie du traitement primaire. Au cours de la période de prélèvements, $33 \pm 6\%$ de l'arsenic total a été éliminé de l'effluent. La proportion d'arsenic soluble à l'entrée de la STEP était d'environ $50 \pm 10\%$, avec une concentration en arsenic total variant entre 8 et $12 \mu\text{g/L}$ environ. En sortie du traitement primaire, $89 \pm 3\%$ de l'arsenic était soluble, avec une concentration en arsenic total variant entre 5 et $7 \mu\text{g/L}$ environ. En outre, la concentration en arsenic soluble a en général augmenté entre l'entrée et la sortie, de façon très variable entre 0 et 27% de l'arsenic total entrant, ce qui peut être dû à des conditions plus ou moins réductrices dans le bassin de décantation. En effet, si l'arsenic passe de l'arséniate à l'arsénite, alors il est possible qu'il y ait une solubilisation d'une partie de l'arsenic particulaire.

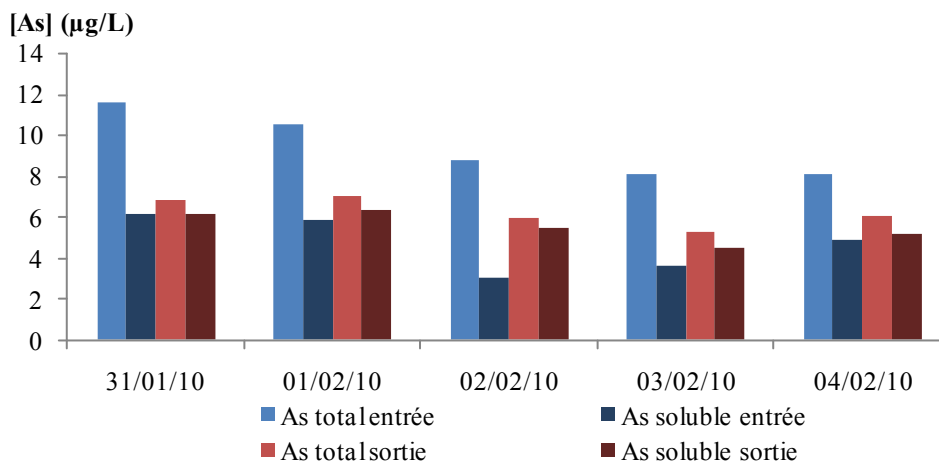


Figure 5-119. Variation des concentrations en arsenic total et soluble en entrée et sortie du traitement primaire

Il y a une variation de la concentration en matières totales dans les boues produites dans le décanteur primaire au cours d'une journée (Figure 5-120). En outre, la concentration totale en arsenic dans les boues primaires suit la même évolution que la concentration en matières totales. La concentration en arsenic dans la phase solide des boues peut varier du simple au double au cours d'une journée (de $1,3$ à $0,6 \mu\text{gAs/gMS}$), et augmente jusqu'à $1,8 \mu\text{gAs/gMS}$ pour la dernière journée de prélèvements (Figure 5-121). De même, la concentration en arsenic dans le liquide interstitiel des boues primaires peut varier de façon significative (entre environ 6 et $10 \mu\text{gAs/L}$). De plus, cette concentration est en général plus importante que la concentration en arsenic soluble de l'effluent à la sortie du traitement primaire

(Tableau 5-39), ceci peut confirmer une solubilisation partielle de l'arsenic de la matière solide vers la phase liquide dans le traitement primaire.

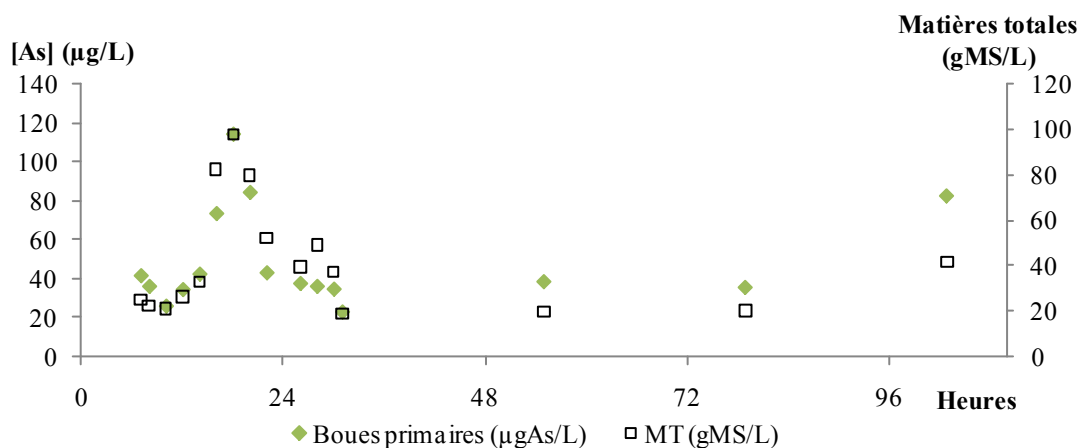


Figure 5-120. Variation des concentrations en arsenic total et des matières totales dans les boues primaires

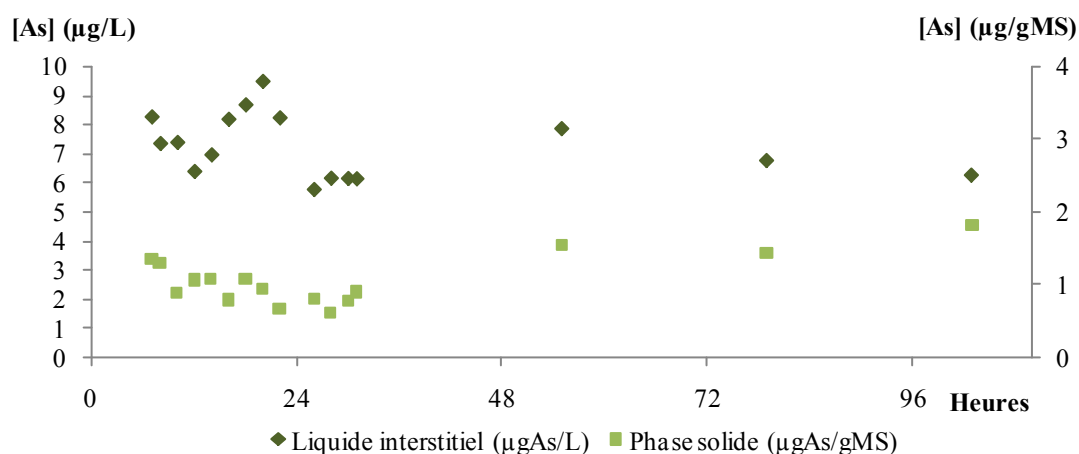


Figure 5-121. Variation de la concentration en arsenic total dans les phases liquide et solide des boues primaires

Tableau 5-39. Concentration en arsenic soluble dans l'effluent à la sortie du traitement primaire et dans le liquide interstitiel des boues primaires

| | Arsenic soluble (µg/L) | |
|---------|------------------------|--------------------------------|
| | Sortie effluent* | Sortie boues** |
| 01-févr | 7,1 | 8,3 (moyen 24H : 7,5 ± 1,2) |
| 02-févr | 6,0 | 6,2 |
| 03-févr | 5,3 | 7,9 |
| 04-févr | 6,1 | 6,8 |

* Concentrations mesurées sur les échantillons moyens 24 H

** Concentrations mesurées dans les échantillons ponctuels de 7 H du matin

Epaississeur

L'épaississeur reçoit les boues primaires et les boues d'égalisation, ainsi que les boues de recirculation des deux lignes du traitement biologique. De la chaux vive est injectée pour éviter des phénomènes de fermentation dans le bassin. La surverse de l'épaississeur est renvoyée en tête de station alors que les boues épaissies sont envoyées vers le procédé de déshydratation Neyrtec. Pour l'étude de l'épaississeur, des prélèvements ponctuels ont été faits trois fois par jour, pour trois jours répartis sur une semaine. La Figure 5-122 montre le diagramme Eh-pH de l'arsenic pour le système As-O-H à 25°C et 1 bar (Lu et Zhu, 2010) et l'emplacement des prélèvements faits sur l'épaississeur du traitement primaire. Cependant, en fonction des espèces présentes telles que le fer, le soufre, et le baryum, le diagramme peut être plus complexe, en changeant le domaine stable des espèces solides (Figure 5-123). Dans le système As-O-H, les boues épaissies sont stables et contiennent l'arsenic sous forme d'arsenic As(0) comme les boues primaires, et l'arsenic dans la surverse de l'épaississeur est sous forme d'arsénite As(III). En revanche, les prélèvements des boues d'égalisation montrent différents états d'oxydation de l'arsenic. Enfin l'arsenic est dans l'ensemble des prélèvements des boues de recirculation sous forme d'arséniat As(V). L'arsenic des boues de recirculation est au moins réduit à l'état As(III). Cependant, on constate que les boues épaissies sont plus concentrées en arsenic que les différentes boues en entrée de l'épaississeur, alors que la surverse de l'épaississeur l'est moins (Figure 5-124).

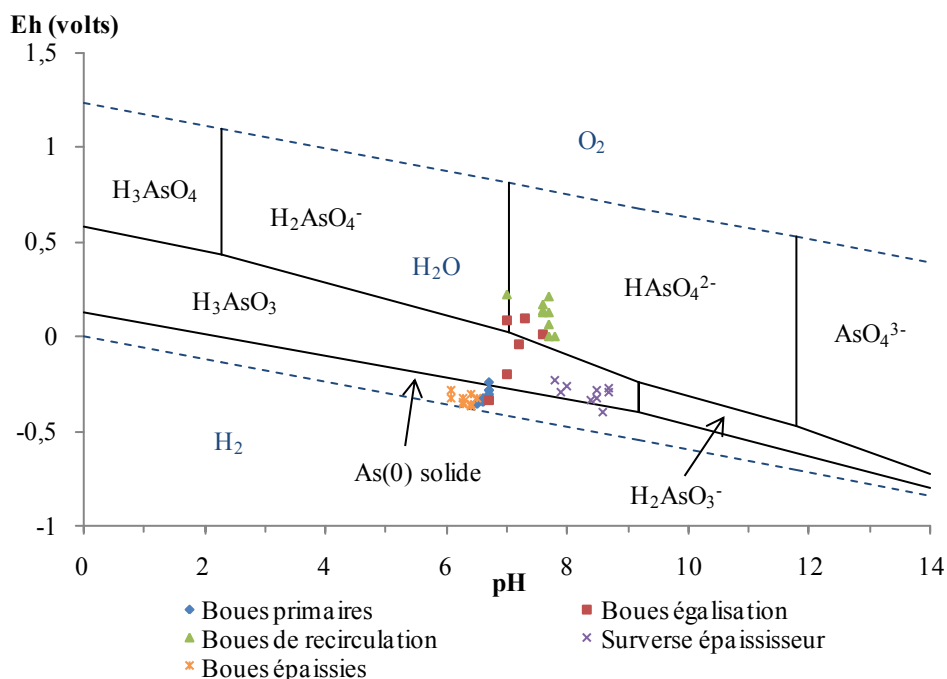


Figure 5-122. Diagramme Eh-pH de l'arsenic et emplacements des échantillons des entrées et des sorties de l'épaississeur

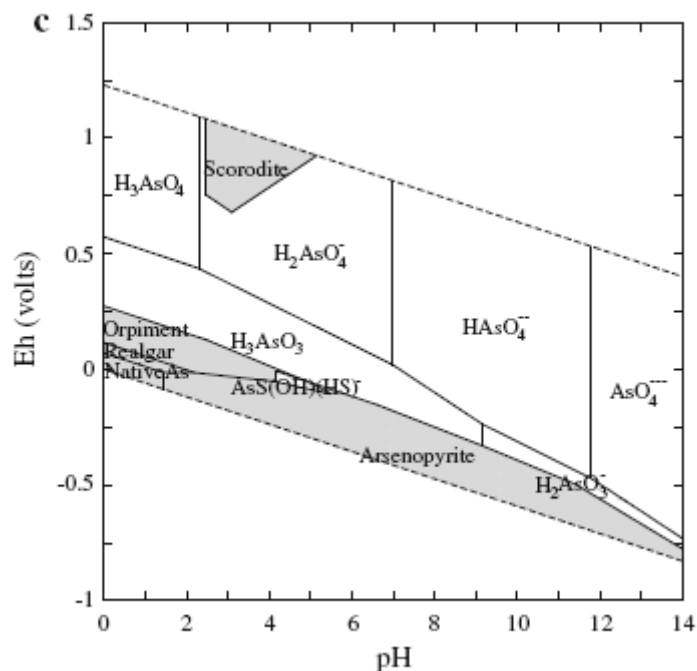


Figure 5-123. Diagramme Eh-pH du système As-O-H-S-Fe-Ba à 25°C et 1 bar, ΣAs et $\Sigma\text{Fe} = 10^{-6}$ M, ΣS et $\Sigma\text{Ba} = 10^{-3}$ M (Lu et Zhu, 2010)

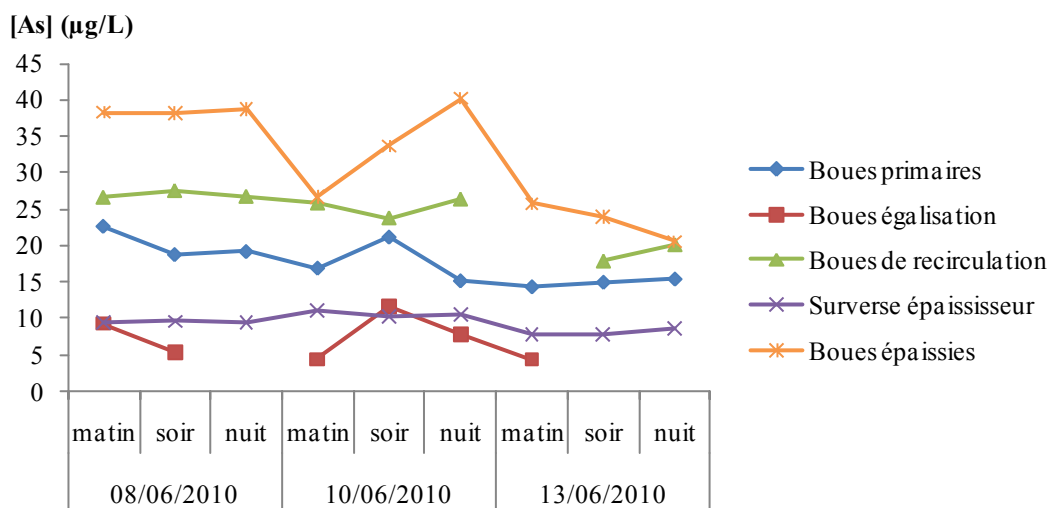


Figure 5-124. Concentration en arsenic dans les entrées et les sorties de l'épaississeur

b. Etude du traitement secondaire

Le traitement secondaire est un traitement biologique à boues activées permettant d'éliminer une majeure partie de la matière organique biodégradable (DCO, DBO₅). Elle est constituée de deux lignes de traitement en parallèle : les bassins 1 et 2 couplés au clarificateur 1, et le bassin 3 couplé au clarificateur 2. Les effluents à la sortie des deux clarificateurs sont de nouveau mélangés avant l'entrée du traitement tertiaire.



Figure 5-125. Photographie du traitement biologique

Comparaison des deux lignes de traitement

La caractérisation des boues activées de chacune des deux lignes de traitement nous a permis de mettre en évidence la différence significative entre les boues activées des deux lignes du traitement biologique. La concentration en arsenic total à l'entrée des bassins biologiques et à la sortie des clarificateurs a donc été suivie au cours du temps (Figure 5-126). Les deux premières séries de prélèvements montrent une variation plus importante au cours d'une semaine, alors que les séries suivantes sont plus constantes. Les concentrations en entrée des bassins biologiques et de la sortie des clarificateurs sont corrélées (Figure 5-127). En moyenne, l'arsenic est éliminé de l'effluent liquide à hauteur de $28 \pm 17 \%$ pour la ligne 1 et à hauteur de $25 \pm 10 \%$ pour la ligne 2. Le rendement global pour le traitement biologique est de $26 \pm 12 \%$.

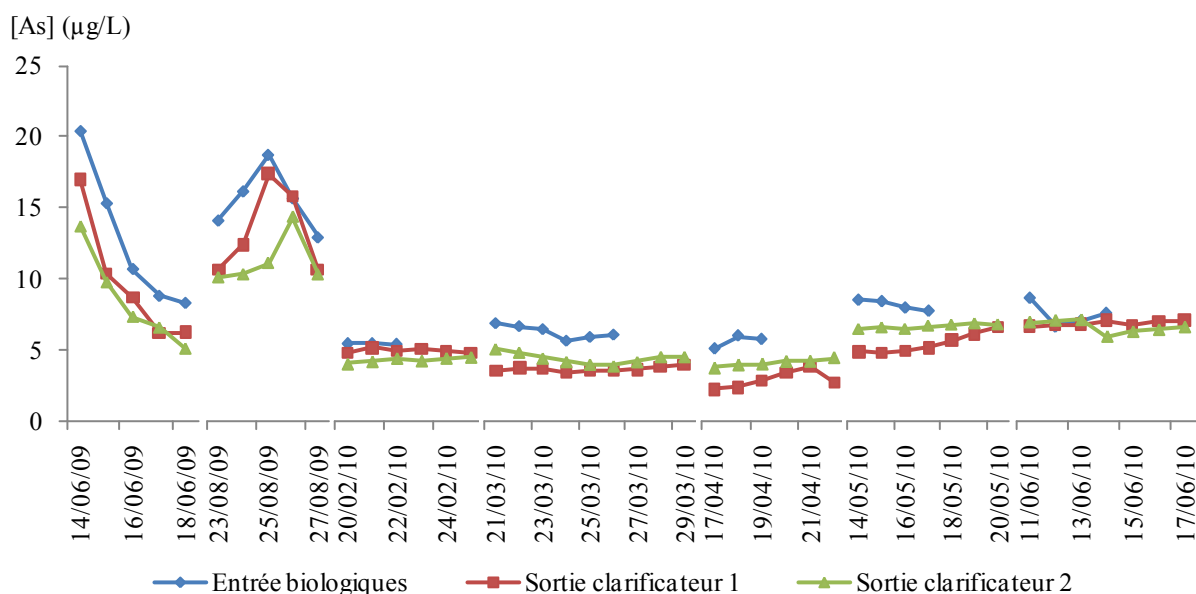


Figure 5-126. Concentration en arsenic total à l'entrée des réacteurs biologiques et à la sortie des clarificateurs 1 et 2

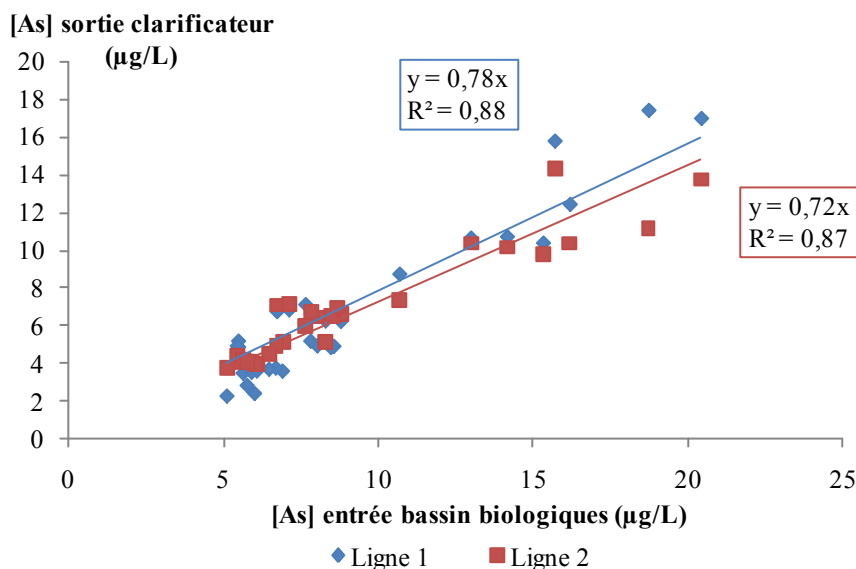
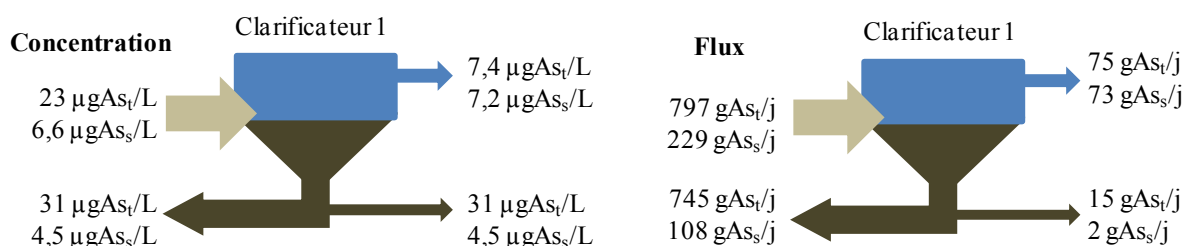


Figure 5-127. Corrélations entre les concentrations en arsenic en entrée des bassins biologiques et à la sortie des clarificateurs des deux lignes du traitement biologique

Etude des clarificateurs

La conception des clarificateurs est faite de façon à permettre à la liqueur mixte de décanter de façon efficace en un minimum de temps. En effet, si le temps de séjour dans les clarificateurs devient trop important, des phénomènes d'acidogénèse peuvent se produire. Il n'est pas rare de voir aussi de la dénitrification. Les clarificateurs ne sont donc pas inertes d'un point de vue réactionnel. La Figure 5-128 présente une vue instantanée de l'entrée et des sorties des deux clarificateurs pour la concentration et le flux en arsenic total (t) et soluble (s) pour des prélèvements effectués le 10/12/09 sur chacun des deux clarificateurs. La majorité de l'arsenic de la liqueur mixte est contenue dans les boues activées, et est donc recyclée par la recirculation des boues en tête des bassins biologiques. Une minorité est éliminée par les boues en excès. L'effluent en sortie des clarificateurs contient essentiellement de l'arsenic soluble.

(a)



(b)

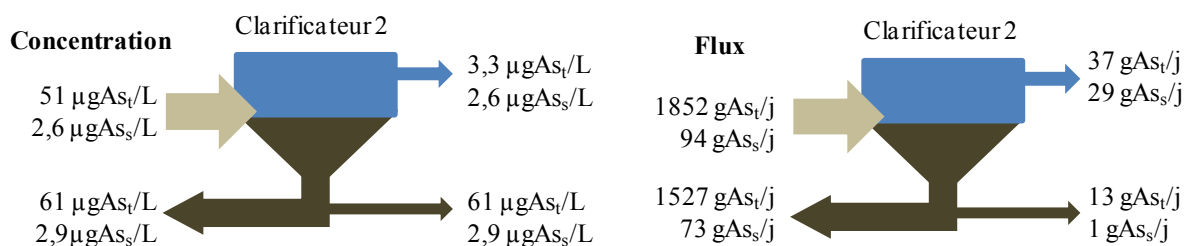


Figure 5-128. Concentration et flux en arsenic total (t) et soluble (s) pour (a) le clarificateur 1 et (b) le clarificateur 2

c. Etude du traitement tertiaire

Pour rappel, le traitement tertiaire possède deux lignes en parallèle Floteck et Krofta, basées sur un procédé de flottation. Une étape de floculation ou coagulation/floculation précède la flottation si la DCO est trop importante par rapport au débit de la Moselle (ajout de sulfate d'aluminium et d'un polymère anionique) ou si la séparation de la liqueur mixte ne s'est pas faite correctement et qu'il y a un départ de boues activées (ajout du polymère anionique seul).

Les procédés de coagulation par les sels d'aluminium permettent une élimination de l'arséniate As(V) de l'effluent, par co-précipitation ou adsorption sur les composés d'aluminium précipités $\text{Al}(\text{OH})_3$. Une série de prélèvements a donc été faite avec et sans l'ajout de sulfate d'aluminium dans le traitement tertiaire. La Figure 5-129 montre les concentrations en arsenic et en aluminium à l'entrée du traitement tertiaire, à la sortie des deux lignes et après le mélange au niveau du rejet Moselle. Lors de l'ajout du sulfate d'aluminium sur la ligne Krofta, il y a bien une diminution de la concentration en arsenic total de l'ordre de 58 %. Une partie de l'arsenic peut ne pas être éliminée si l'arsenic est sous forme d'arsénite. Sans ajout de sulfate d'aluminium, la flottation seule n'élimine pas l'arsenic de l'effluent, et les concentrations en arsenic à l'entrée et à la sortie sont similaires. Puisque le rejet Moselle est un mélange des effluents sortants des deux lignes du traitement tertiaire, la concentration en arsenic est supérieure à celle de l'effluent sortant du procédé Krofta lorsqu'il y a un ajout de sulfate d'aluminium. Dans ce schéma de fonctionnement, le rendement d'élimination de l'arsenic total est d'environ 38 %. En moyenne 93 ± 4 % de l'arsenic est soluble en entrée du traitement tertiaire, et 94 ± 4 % de l'arsenic est soluble en sortie s'il n'y a que la flottation. En revanche, lors de l'ajout du sulfate d'aluminium, seulement 86 ± 1 % de l'arsenic est soluble à la sortie du procédé Krofta alors qu'à la sortie du procédé Floteck 93 ± 6 % de l'arsenic est soluble. Ceci est dû à l'augmentation des MES (flocs) lors de la coagulation/floculation du traitement tertiaire.

Concernant la concentration en aluminium dans le rejet Moselle, la concentration de base dans l'effluent est d'une centaine de $\mu\text{g/L}$. En revanche, lors de l'ajout de sulfate d'aluminium, la concentration résiduelle augmente de façon significative et peut atteindre plusieurs milliers de $\mu\text{g/L}$. Cette différence de concentration permet de détecter les périodes de fonctionnement de la coagulation/floculation du traitement tertiaire.

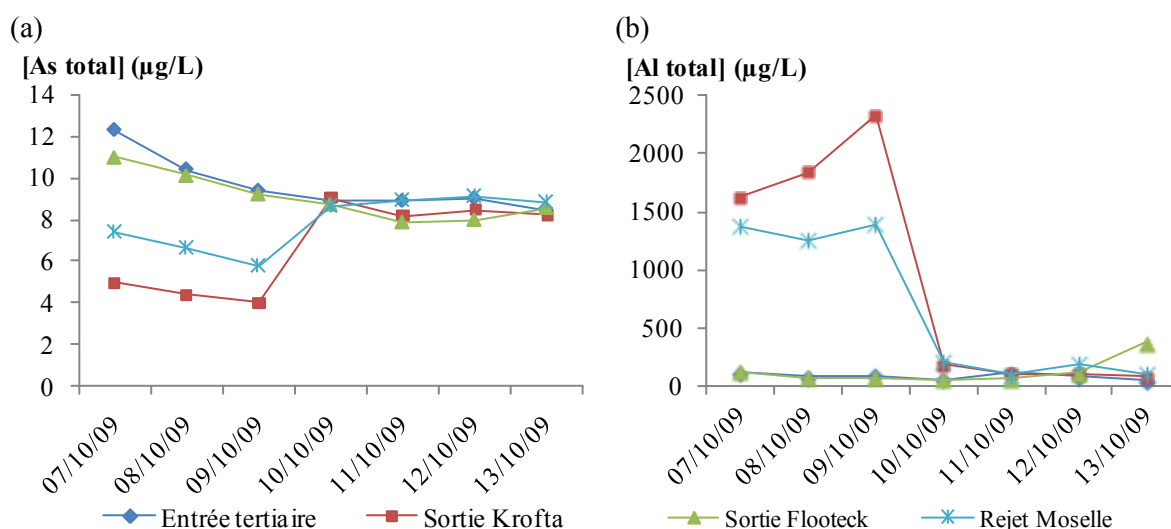


Figure 5-129. (a) Concentration en arsenic total et (b) Concentration en aluminium total dans le traitement tertiaire

Etude des données NSG sur le traitement tertiaire

La Figure 5-130 présente les concentrations en arsenic total et soluble à l'entrée du traitement biologique et au rejet Moselle, de même que la concentration en aluminium au rejet Moselle pendant la deuxième moitié de 2007. Tout d'abord, nous pouvons constater que pendant le mois de juillet

2007, la concentration en arsenic total est bien supérieure à celle de l'arsenic soluble. Le traitement primaire n'a donc pas éliminé correctement l'arsenic particulaire de l'effluent de la STEP. Cependant, la concentration en arsenic total au rejet Moselle est restée très faible grâce au procédé de coagulation avec l'ajout de sulfate d'aluminium au traitement tertiaire (concentration en aluminium au rejet Moselle relativement élevée). Dès que le procédé de coagulation du traitement tertiaire n'est plus en fonctionnement, la concentration en arsenic dans le rejet Moselle suit la même évolution que celle à l'entrée du traitement biologique avec une différence plus ou moins marquée. Ceci confirme le rôle majeur du fonctionnement du procédé de coagulation dans le traitement tertiaire sur la variation de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle.

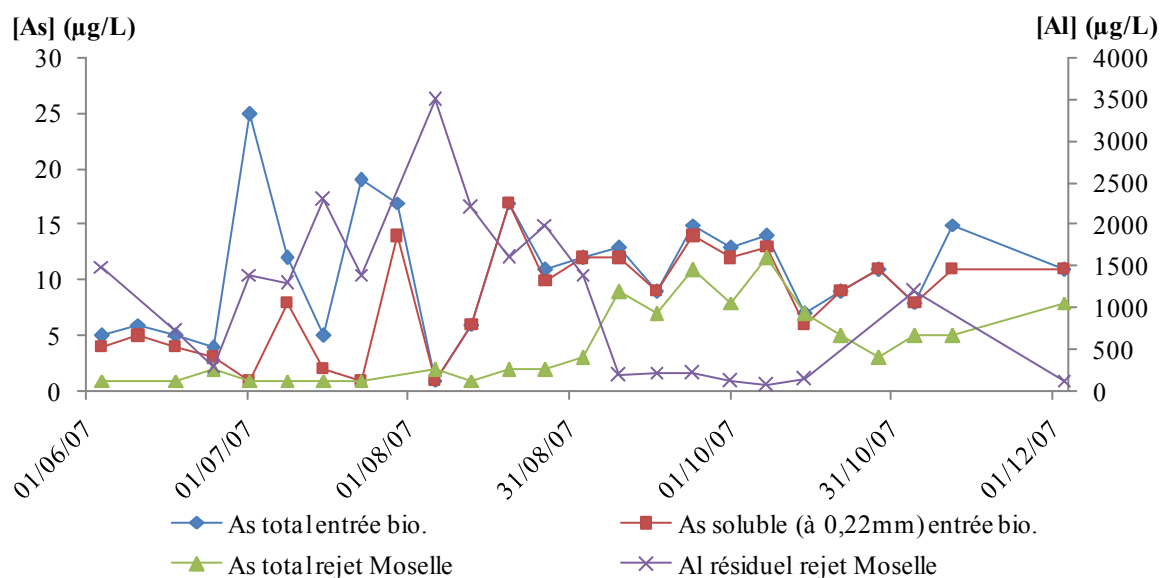


Figure 5-130. Concentrations en arsenic (total et soluble) et en aluminium à l'entrée du traitement biologique et au rejet Moselle

La Figure 5-131 montre les concentrations en arsenic et en aluminium dans le rejet Moselle depuis 2000. Nous pouvons constater plusieurs phénomènes :

- L'utilisation de la coagulation pendant la période qui précède les premiers dépassements de la concentration limite en arsenic du rejet Moselle ne permet pas de déterminer la période exacte de la forte augmentation de la concentration en arsenic dans les effluents de la STEP. Le même phénomène est observé pour la deuxième moitié de 2006 suite à l'arrêt des dépassements, la coagulation étant en fonctionnement pendant cette période.
- Plusieurs baisses rapides de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle sont dues à l'utilisation de la coagulation. En revanche, toutes les variations de la concentration en arsenic ne peuvent pas être expliquées uniquement par cela.
- L'utilisation de la coagulation aux mois de juin et juillet 2004 n'a pas empêché le dépassement de la concentration limite : soit la majorité de l'arsenic était sous forme d'arsénite, soit la concentration en arsenic était trop importante et la coagulation sur le procédé Krofta n'a pas suffi à faire diminuer efficacement la concentration en arsenic dans le rejet Moselle.

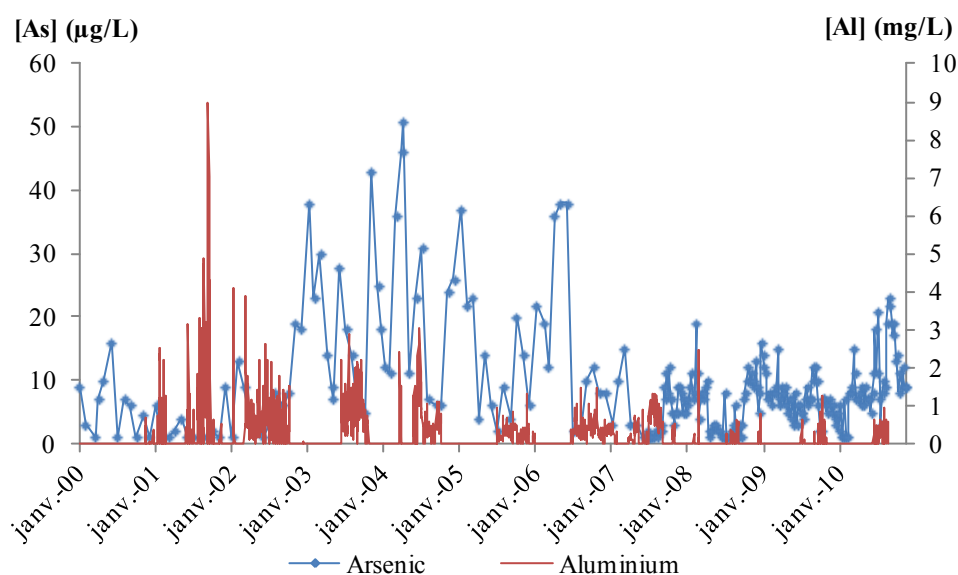


Figure 5-131. Concentrations en arsenic et aluminium dans le rejet Moselle

d. Evaluation de la capacité d'élimination de l'arsenic par la STEP

A partir de l'étude des trois étapes de traitement de la STEP, la capacité d'élimination de l'arsenic de l'effluent a été évaluée en fonction des divers modes de fonctionnement de la STEP. La Figure 5-132 présente l'évolution de la concentration en arsenic à chaque étape du traitement pour trois concentrations en arsenic en entrée de STEP de 30, 50 et 100 µg/L. La sortie STEP avec Al_2SO_4 en fonctionnement moyen n'implique qu'une seule des deux lignes du traitement tertiaire. Dans le meilleur des cas pour l'arsenic, les deux lignes du traitement tertiaire marchent avec la coagulation. Dans le pire des cas, la coagulation/floculation du traitement tertiaire n'est pas efficace et l'arsenic passe à travers sans être éliminer. Ceci peut se produire si la majorité de l'arsenic est sous forme d'arsénite ou si le dosage du sulfate d'aluminium n'est pas adéquat. Pour une concentration en arsenic de 30 µg/L ou inférieure en entrée STEP, le rejet à la sortie de STEP devrait normalement être en dessous de la concentration limite de 20 µg/L quelque soit les conditions de fonctionnement de la STEP. La concentration maximale en arsenic observée à la sortie de la STEP est de 51 µg/L sans coagulation au traitement tertiaire. Ceci a pu se produire avec une concentration en arsenic d'environ 100 µg/L en entrée de STEP. Dans ces conditions, la seule possibilité de respecter la concentration limite de 20 µg/L dans le rejet Moselle est la coagulation au sulfate d'aluminium sur les deux lignes du traitement tertiaire. Finalement, en condition moyenne de fonctionnement avec une ligne du traitement tertiaire en mode coagulation, la capacité globale de la STEP pour l'élimination de l'arsenic de l'effluent est de 69 %. Celle-ci peut atteindre 84 % dans le meilleur des cas et si la coagulation est en marche sur les deux lignes du traitement tertiaire. En revanche, la capacité globale de la STEP peut n'être que de 37 % dans le pire des cas.

En ce qui concerne l'évolution de la concentration en arsenic soluble, l'étude des différents étapes de traitement de la STEP a permis de mettre en évidence que le traitement primaire permet d'éliminer la majeure partie de l'arsenic particulaire, en passant de 50 à 89 % d'arsenic soluble avec une possible solubilisation d'une partie de l'arsenic particulaire. Le traitement biologique permet ensuite de passer de 89 à 93 %. Finalement, le rejet Moselle contient 94 % d'arsenic soluble avec la flottation seule du traitement tertiaire, mais ne contient que 87 % dans le cas où il y a la coagulation/floculation.

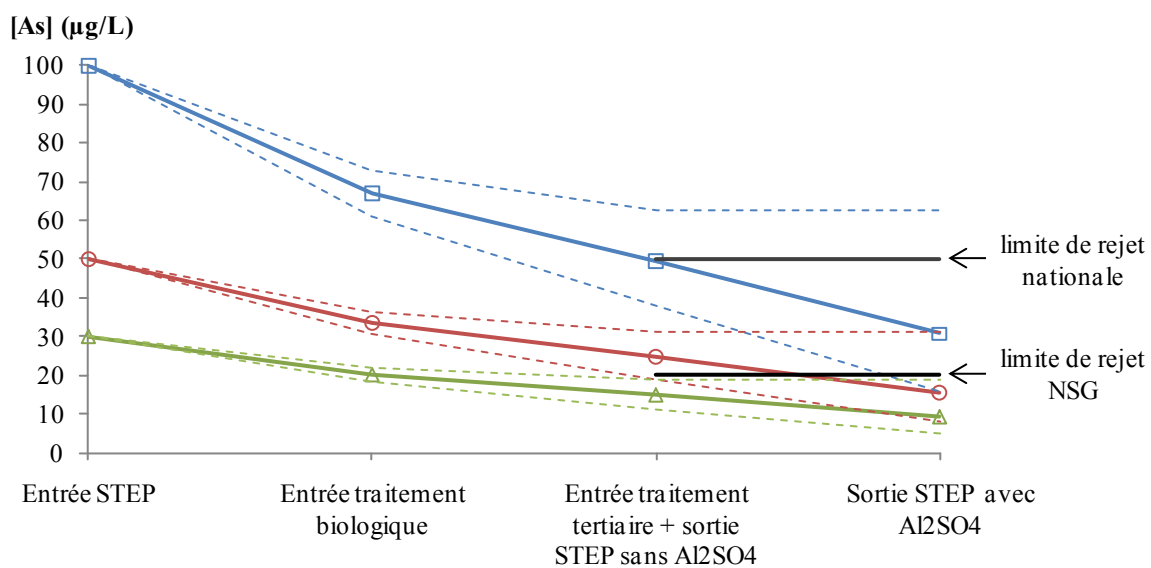


Figure 5-132. Evaluation de la capacité d'élimination de l'arsenic par la STEP : exemple pour trois concentrations en arsenic en entrée de STEP. Les courbes en pointillés représentent l'évolution de la concentration en arsenic dans les meilleures et les plus mauvaises conditions

III. Influence du rejet de la STEP sur la Moselle par rapport à l'arsenic

a. Contexte géographique de la Moselle

La Moselle prend sa source dans le massif des Vosges à Bussang et se jette dans le Rhin à Koblenz en Allemagne (Figure 5-133). Sa longueur totale est de 560 km : 314 km en France, 39 faisant frontière entre le Luxembourg et l'Allemagne, et les derniers 208 km en Allemagne.

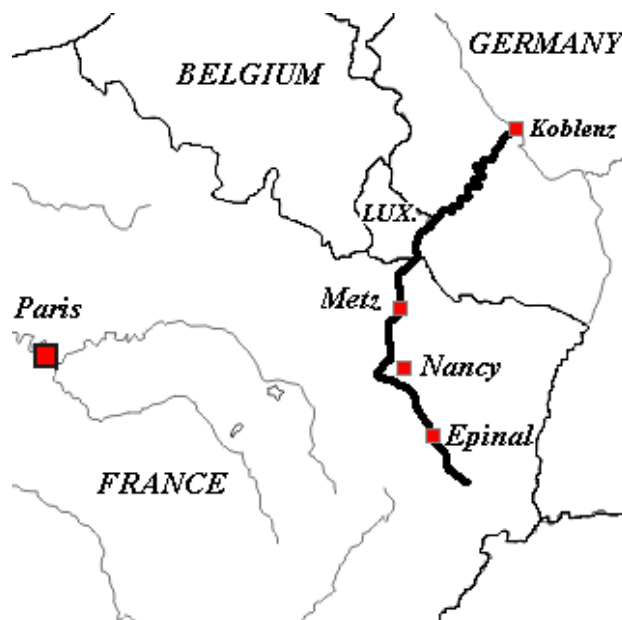


Figure 5-133. Contexte géographique de la Moselle

b. Caractérisation de la Moselle

Le régime hydrologique de la Moselle est pluvial avec un débit mensuel moyen élevé en hiver et une période d'étiage en été. A Epinal, le débit journalier a connu un minimum le 08 et 10/08/2003 à 2,68 m³/s et un maximum le 30/12/2001 à 432 m³/s (Figure 5-134 (a)). La moyenne des débits mensuels moyens varie entre 16,4 m³/s en août et 58,2 m³/s en janvier (Figure 5-134 (b)).

Parmi les micropolluants inorganiques mesurés le long de la Moselle (An, As, Ba, B, Cd, Cr, Co, Cu, Cyanures, Sn, Hg, Ni, Pb, Se, Zn), la concentration en arsenic a été mesurée dans l'eau brute (Figure 5-135), les particules des MES (Figure 5-136), et les particules des sédiments (Figure 5-137). La concentration en arsenic dans l'eau brute de la Moselle reste en général stable le long de la Moselle et dans le temps. Seule une période entre février et mars 2007 montre des concentrations en arsenic très élevées, jusqu'à 30 µg/L à Manon et à Sierck. Cette concentration en arsenic est trois fois supérieure à la concentration en arsenic maximale admise pour les eaux de potabilisation, à savoir 10 µg/L. Cette augmentation brutale de la concentration en arsenic dans la Moselle est vraisemblablement due à des rejets par les industries métallurgiques présentes le long de la Moselle entre Nancy et Metz. La concentration moyenne de l'eau brute de la Moselle est, excepté les valeurs extrêmement hautes, d'environ 2,4 µg/L. La concentration en arsenic dans les MES de l'eau de la Moselle reste aussi stable le long du cours d'eau et dans le temps avec une gamme de concentration comprise entre 0 et 30 mg/kgMS et une concentration moyenne de 19 mg/kgMS. La fréquence d'échantillonnage des sédiments est quelque peu inférieure à celle des MES de l'eau, mais les concentrations en arsenic mesurées semblent aussi relativement stables et sont du même ordre de grandeur avec une concentration moyenne de 16 mg/kgMS.

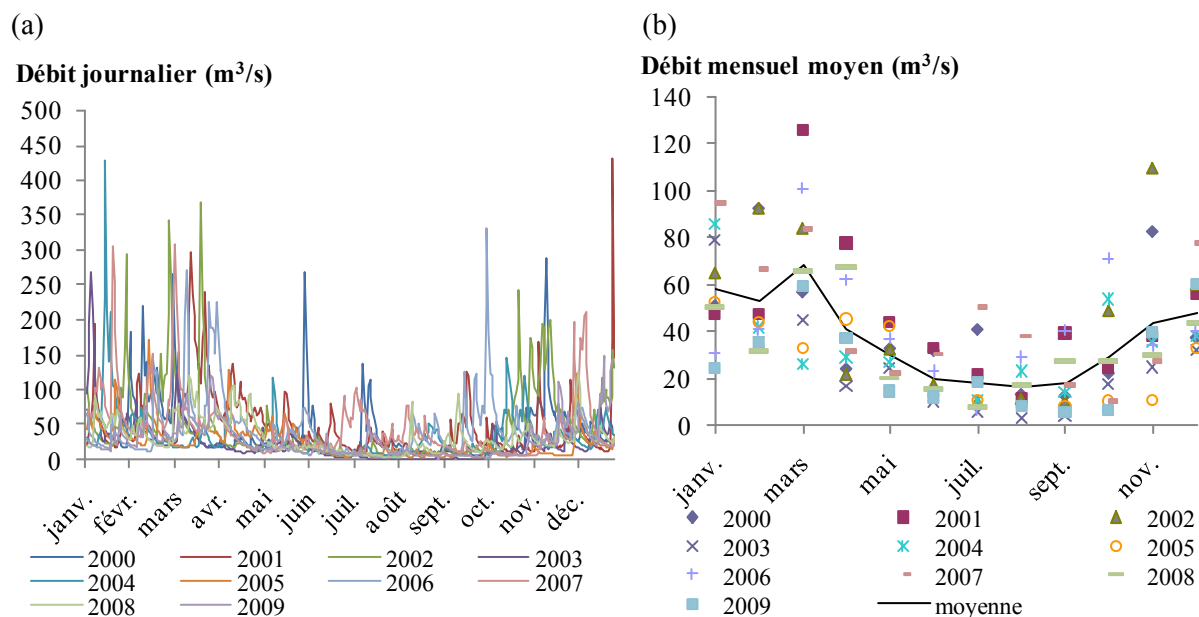


Figure 5-134. (a) Débit journalier et (b) Débit mensuel moyen 2000 – 2009 de la Moselle à Epinal (Banque HYDRO)

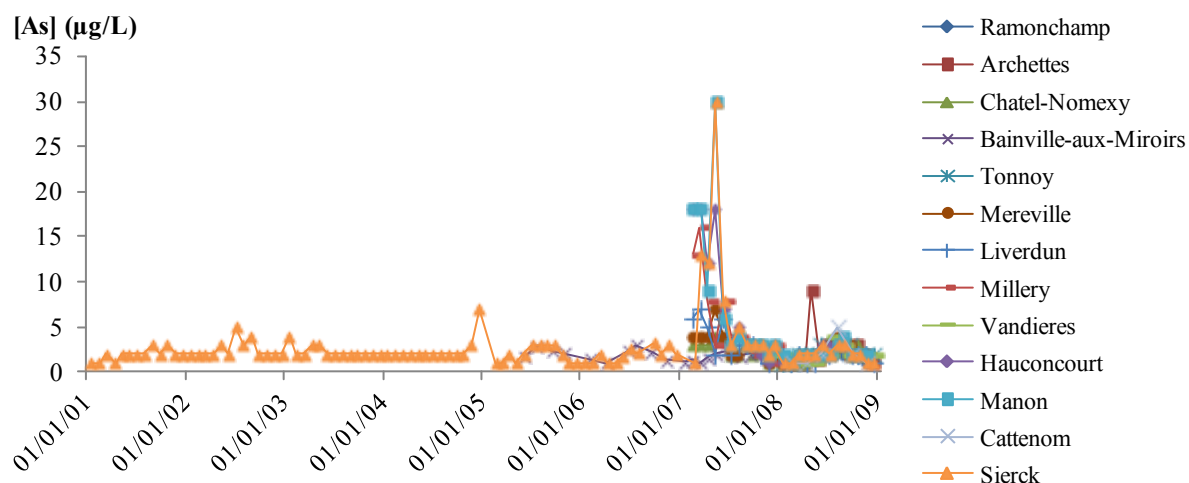


Figure 5-135. Concentration en arsenic dans l'eau brute le long de la Moselle, d'amont en aval : Ramonchamp à Sierck (source : Agence de l'Eau Rhin-Meuse)

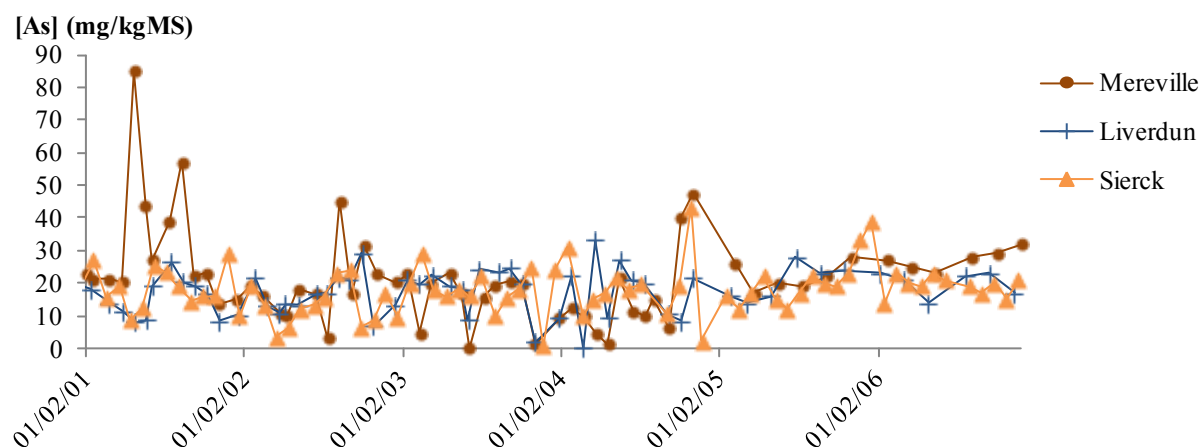


Figure 5-136. Concentration en arsenic dans les particules (< 2mm) des MES de la Moselle, d'amont en aval : Mereville à Sierck (source : Agence de l'Eau Rhin-Meuse)

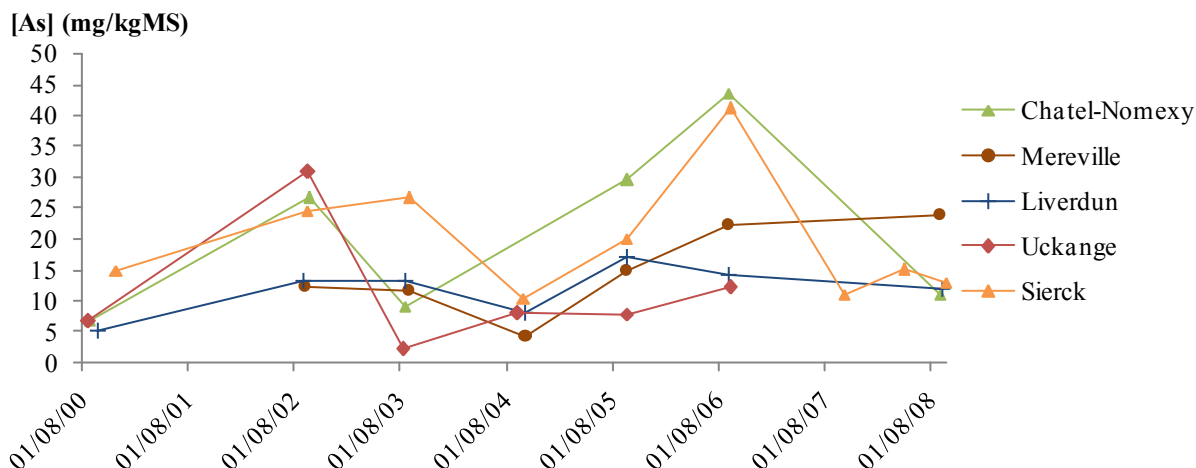


Figure 5-137. Concentration en arsenic dans les particules (< 2mm) des sédiments de la Moselle, d'amont en aval : Chatel-Nomexy à Sierck (source : Agence de l'Eau Rhin-Meuse)

c. Flux d'arsenic du rejet NSG et concentration en arsenic ajoutée à la Moselle

L'influence du rejet de la station d'épuration de la papeterie par rapport à l'arsenic a été évaluée au niveau du point de rejet en fonction du débit de la Moselle à Epinal.

Tout d'abord, le flux d'arsenic de l'effluent de la STEP de NSG a été calculé pour les dix dernières années (Figure 5-138). Malgré des flux élevés dus aux grandes concentrations en arsenic dans le rejet en 2003, 2004 et 2006 principalement, le flux d'arsenic moyen rejeté à la Moselle reste inférieur à 250 gAs/jour. Le flux d'arsenic rejeté est légèrement inférieur en été avec une moyenne d'environ 100 gAs/jour.

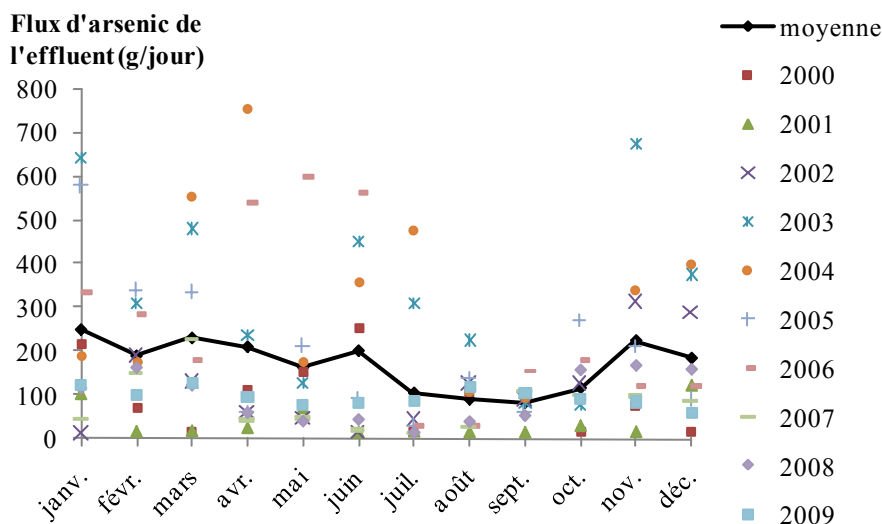


Figure 5-138. Flux d'arsenic de l'effluent de la STEP de NSG

La concentration en arsenic ajoutée à la Moselle par l'effluent de la STEP au niveau du point de rejet est représentée dans la Figure 5-139. Contrairement au flux d'arsenic de l'effluent, la concentration en arsenic ajoutée à la Moselle est légèrement plus importante en été qu'en hiver avec une concentration ajoutée moyenne de 0,13 µgAs/L entre juin et septembre et une concentration ajoutée moyenne de 0,06 µgAs/L entre octobre et mai. La concentration en arsenic ajoutée à la Moselle est donc plus

influencée par le débit de la Moselle, et en particulier en période d'étiage, que le flux d'arsenic de l'effluent de la STEP de NSG. En outre, si l'on considère une concentration moyenne de 2,4 $\mu\text{gAs/L}$ pour l'eau de la Moselle, alors la concentration ajoutée à la Moselle par l'effluent représente entre 2 et 6 % de la concentration totale en arsenic de la Moselle. La concentration totale en arsenic de la Moselle est donc relativement peu influencée par le rejet de l'effluent de la STEP de NSG.

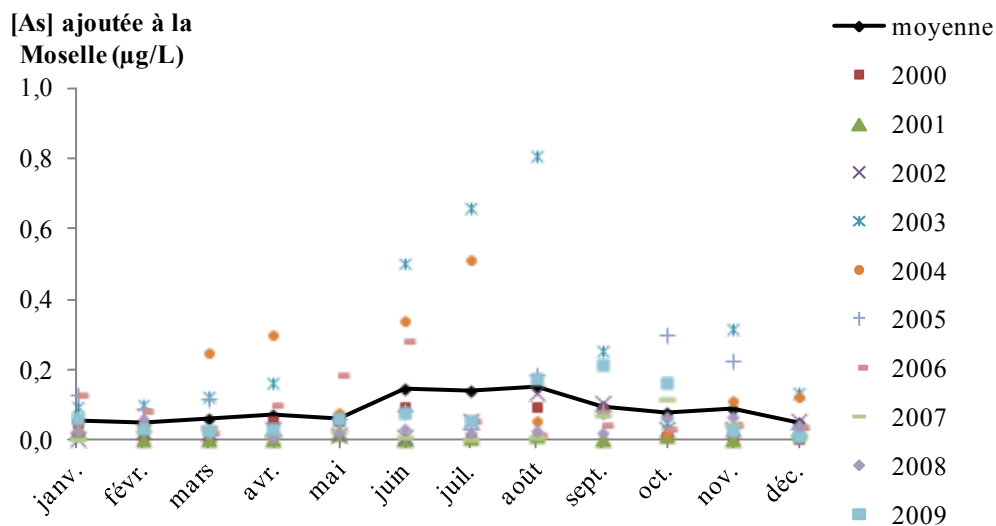


Figure 5-139. Concentration en arsenic ajoutée à la Moselle au point de rejet de l'effluent de la STEP de NSG

Conclusion de l'étude de la STEP

Cette étude a d'abord porté sur la caractérisation des boues activées des deux lignes du traitement biologique de la STEP de NSG et sur leur capacité d'épuration en présence d'arsenic. La variation de l'abondance en bactéries filamenteuses est spécifique à chaque ligne du traitement, avec une tendance à une plus forte abondance pour les boues activées du bassin biologique 3. Les boues activées des deux lignes du traitement biologique présentent une diversité différente des communautés bactériennes et fongiques, qui varient également dans le temps à plusieurs mois d'intervalle. L'étude des EPS liées aux boues activées n'a pas révélée de lien entre la concentration en arsenic dans ces EPS et la proportion entre les polysaccharides et les protéines. Enfin, la présence d'arsenic pour une gamme de concentration réaliste par rapport aux concentrations observées dans la STEP n'influe aucunement sur la capacité d'épuration des boues activées des deux lignes de traitement.

Ensuite, le devenir de l'arsenic dans la station d'épuration a été étudié en fonction des étapes du traitement (primaire, secondaire et tertiaire). La capacité moyenne d'élimination de l'arsenic dans la STEP de NSG en fonction des trois étapes de traitement est présentée par la Figure 5-140. Le traitement primaire élimine les MES des effluents, et permet ainsi d'éliminer environ 33 ± 6 % de l'arsenic total dont la majeure partie sous forme particulaire. Par ailleurs, il semble qu'il y ait une dissolution de l'arsenic car la concentration en arsenic soluble tend à augmenter entre l'entrée et la sortie. En sortie du traitement primaire, 89 ± 3 % de l'arsenic est sous forme soluble. Le traitement biologique permet d'éliminer 26 ± 12 % de l'arsenic total des effluents. L'étude des clarificateurs montre que la grande majorité de l'arsenic contenue dans la liqueur mixte est recirculée avec les boues de recirculation. A l'entrée du traitement tertiaire, 93 ± 4 % de l'arsenic est soluble. Le traitement tertiaire en mode de fonctionnement coagulation/floculation/flottation permet d'éliminer une partie de l'arsenic (l'arséniate). Cependant, en général, une seule des deux lignes du traitement tertiaire (le procédé Krofta) est mise en marche sous ce mode de fonctionnement lorsque la DCO est trop élevée par rapport au débit de la Moselle. En effet, une partie de l'effluent sortant du procédé Floteck est filtrée pour permettre un recyclage d'une partie de l'effluent de la STEP dans les procédés de la papeterie. Or la coagulation/floculation augmente les MES de l'effluent ce qui pourrait encrasser le filtre beaucoup plus rapidement. Les réactions de coagulation/floculation sont donc évitées sur la ligne du procédé Floteck. En sortie de STEP, 94 ± 4 % de l'arsenic est soluble et environ 50 % de l'arsenic total a été éliminé si le traitement tertiaire ne se compose que de la flottation. En revanche, si la coagulation/floculation est ajoutée sur l'une des lignes du traitement tertiaire, alors 87 ± 6 % de l'arsenic est soluble et environ 69 % de l'arsenic total a été éliminée de l'effluent.

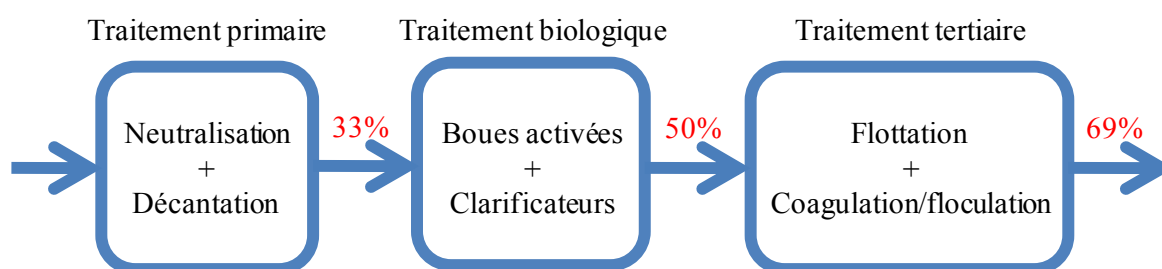


Figure 5-140. Capacité moyenne d'élimination de l'arsenic dans la STEP de NSG en fonction des trois étapes de traitement avec la coagulation/floculation sur une ligne du traitement tertiaire

Finalement, l'influence du rejet de l'effluent sur la qualité de la Moselle a été évaluée pour le cas particulier de l'arsenic. La concentration en arsenic ajoutée à la Moselle a été calculée en fonction du flux du rejet de la STEP et du débit de la Moselle. Le régime hydrologique de la Moselle est pluvial, avec de forts débits en hiver et une période d'étiage estivale. Le flux d'arsenic du rejet Moselle est en moyenne plus faible en été qu'en hiver (en partie dû à l'utilisation de la coagulation/floculation du traitement tertiaire en période d'étiage). Il y a donc une certaine compensation entre les deux variables. Néanmoins, en moyenne, la concentration en arsenic ajoutée à la Moselle est légèrement plus élevée pendant la période estivale avec une valeur de $0,13 \mu\text{gAs/L}$ contre $0,06 \mu\text{gAs/L}$ en hiver.

Conclusion et perspectives

Ce dernier chapitre présente les conclusions de ce travail de thèse, les perspectives particulières relatives à l'étude du devenir de l'arsenic dans la papeterie NSG, et les perspectives plus générales relatives au devenir de l'arsenic dans l'industrie papetière.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était l'étude du devenir de l'arsenic dans la papeterie NSG afin de comprendre les grandes variations qu'a pu connaître la concentration en arsenic dans l'effluent de la STEP rejeté à la Moselle. L'étude globale de la papeterie a d'abord été entreprise, en considérant l'historique de chaque composé entrant et sortant de la papeterie afin de pouvoir établir le plus précisément possible le bilan massique de l'arsenic pour l'ensemble de la papeterie et de déterminer ses chemins préférentiels. En outre, une étude de données par analyse en composantes principales a été effectuée pour déterminer l'influence des paramètres de fonctionnement de la STEP sur la concentration en arsenic dans l'effluent de la STEP. Par ailleurs, une étude de la concentration en arsenic dans les principales matières premières de NSG, à savoir des papiers journaux et des magazines, a été entreprise afin d'en estimer la variabilité. Les principaux procédés impactant le plus le devenir de l'arsenic dans la papeterie ont ensuite été étudiés, ainsi que leur historique pour rechercher les causes éventuelles des fortes variations de la concentration en arsenic observées dans l'effluent de la STEP. Enfin, le devenir de l'arsenic dans la STEP a aussi été étudié pour évaluer la capacité d'élimination de l'arsenic des effluents de la papeterie, et ainsi maintenir une concentration en arsenic aussi faible que possible.

Etude globale de la papeterie

La papeterie NSG produit du papier journal à partir de bois (30%) et de papiers récupérés (70%). Deux machines à papier (MàP) sont utilisées avec différents ratio entre la pâte de bois et la pâte désencrée (la MàP1 utilise 50 % de pâte désencrée et la MàP2 75 %). Les autres entrants dans la papeterie sont les produits chimiques utilisés dans tous les procédés, et de l'eau pompée dans une gravière qui est utilisée après traitement en tant qu'eau industrielle. Enfin, des combustibles, en plus des déchets produits par la papeterie, sont incinérés dans le secteur énergie. Tous les effluents produits dans les procédés sont traités dans la STEP de NSG. Une partie de l'effluent traité est filtrée et recyclée dans les procédés de la papeterie. Les sortants de la papeterie sont donc le papier produit, l'effluent traité rejeté à la Moselle, les résidus de combustion et le rejet atmosphérique.

Tout d'abord, l'étude de la concentration en arsenic dans différentes matières premières utilisées par la filière papetière productrice de papier journal nous a permis d'en estimer la variabilité. En ce qui concerne le bois, la concentration en arsenic est généralement plus élevée dans l'écorce que dans le bois dû aux retombées atmosphériques naturelles ou anthropiques, en plus de l'absorption de l'arsenic par le sol. En outre, une concentration en arsenic supérieure à 0,1 mg/kgMS peut révéler une exposition importante à l'arsenic par sa teneur dans le sol en fonction du fond géochimique ou éventuellement par une pollution anthropique. En ce qui concerne le papier journal et les magazines, les concentrations en arsenic mesurées dans des échantillons de 2009 et 2010 varient jusqu'à environ 1 mg/kgMS. En outre, il semble qu'en moyenne la concentration en arsenic soit plus importante dans les magazines que dans les journaux. Les sources possibles de l'arsenic dans les papiers récupérés peuvent être les impuretés dans les charges minérales, le bois, ou encore éventuellement une contamination extérieure telle que le transport et la manipulation des papiers.

Ensuite, une étude globale de la papeterie a été réalisée afin d'établir le bilan massique de l'arsenic sur les années 2008 et 2009 (Figure 4-71). Les principales sources d'arsenic dans la papeterie NSG sont donc les papiers récupérés, suivis par les combustibles utilisés dans le secteur énergie de la papeterie.

En outre, l'eau de la gravière est aussi une source non négligeable. De plus, les cendres secondaires semblent être la sortie ultra-majoritaire de l'arsenic de la papeterie. Cette étude détaille aussi les historiques de consommation des entrants, de génération des déchets et de la production du papier, en compilant toutes les données disponibles concernant la concentration en arsenic mesurée dans ces différents composés ces dernières années. Cependant, aucune variation dans les quantités consommées ou la provenance des entrants de la papeterie ne peuvent expliquer la grande variabilité de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle à cette période.

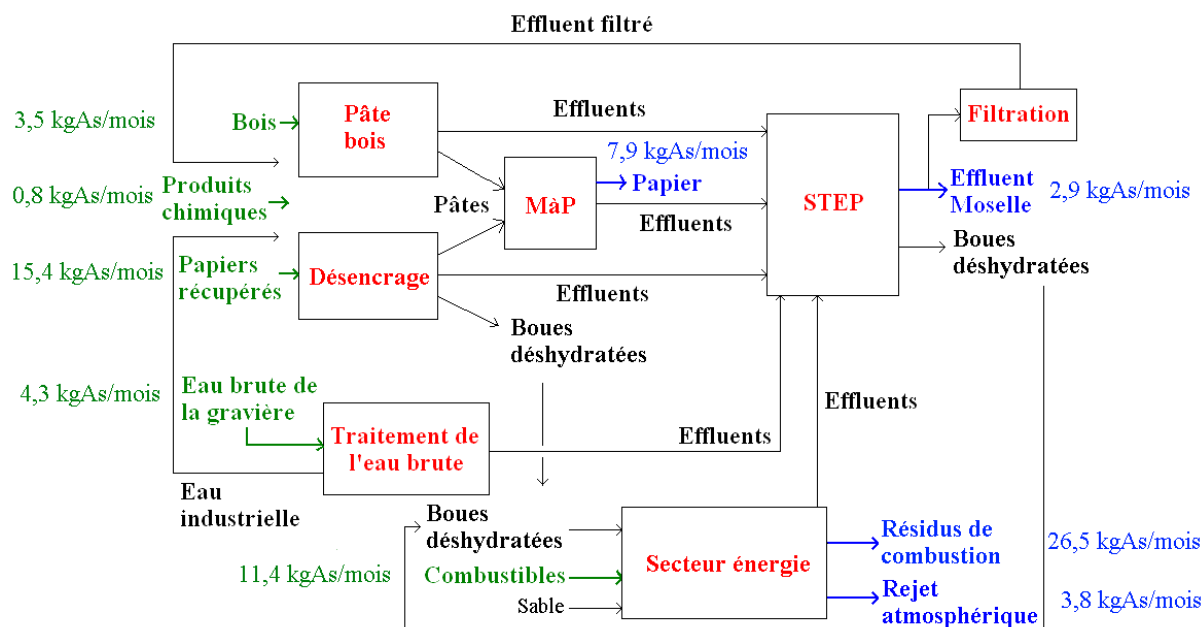


Figure 4-71. Schéma général de la papeterie avec les flux moyens 2008-2009 associés aux entrants et sortants

Finalement, une analyse en composantes principales a été effectuée sur les variables de la STEP pour déterminer les relations existantes ou non entre la variation de la concentration en arsenic et des conditions particulières de fonctionnement de la STEP ou d'autres variables de contrôle de la STEP mesurées quotidiennement. Cette analyse a montré que la concentration en arsenic n'est pas ou peu corrélée à d'autres variables mesurées. En effet, les coefficients de corrélation les plus importants, de l'ordre de -0,3, impliquent des variables montrant le fonctionnement ou non du procédé de coagulation/floculation du traitement tertiaire de la STEP (DCO et concentration en aluminium), traitement permettant une certaine élimination de l'arsenic de l'effluent. Les MES contenues dans l'eau de lavage du laveur de fumées du secteur énergie sont aussi dans une certaine mesure impliquées dans la variation de la concentration en arsenic dans le rejet Moselle (coefficient de corrélation de 0,3).

Etude des procédés de la papeterie

L'étude détaillée des différents procédés de la papeterie nous a permis de mieux appréhender le devenir de l'arsenic dans les procédés identifiés comme les plus impactés au sein de la papeterie, et de mettre en lumière certains changements ou dysfonctionnements dans des procédés ayant probablement entraîné des transferts plus importants d'arsenic vers la STEP, provoquant les dépassements de la limite de rejet autorisée de 20 µgAs/L.

Tout d'abord, l'étude de la gravière a permis de montrer qu'il y a une variation saisonnière de la concentration en arsenic dans l'eau brute avec des valeurs hautes en été, et qu'il n'y a pas de corrélation entre les concentrations en arsenic dans l'eau brute et le rejet Moselle. L'apport d'arsenic par l'eau brute de la gravière et ses variations ne sont pas la cause profonde des dépassements en arsenic du rejet Moselle. La production d'eau industrielle consiste en l'oxydation des composés de fer et de manganèse contenus dans l'eau brute et à la filtration des oxydes dans des filtres à sable. Le fort

abattement de la concentration en arsenic de l'eau brute lors de la production d'eau industrielle signifie que la présence d'arsenic dans les effluents des procédés de production de pâte et de papier n'est pas dû à la partie « eau », du moins jusqu'à la mise en place de la filtration de l'effluent du traitement tertiaire de la STEP pour en recycler une partie dans les procédés de la papeterie.

Ainsi, l'étude de la filtration de l'effluent de la STEP a permis de montrer que le filtre retient environ 16 % de l'arsenic de l'effluent, mais cette élimination n'est pas corrélée à l'élimination des MES. Par ailleurs, la majorité de l'ESF étant utilisée dans le procédé DIP, les grandes concentrations en arsenic dans l'effluent de la STEP en 2005-2006 ont entraîné un retour important d'arsenic ce qui a pu avoir un impact non négligeable sur le devenir de l'arsenic dans ce procédé.

Le procédé de désencrage est constitué de deux boucles d'épuration de la pâte désencrée. La première boucle est la boucle alcaline et consiste en la mise en pâte suivie d'une première épuration de la pâte, notamment par la préflottation. La tour Eau Blanche est la tour de stockage principale de l'eau circulant dans cette première boucle. La deuxième boucle, la boucle neutre, est composée entre autre de la postflottation, et la tour Eau Claire est la tour de stockage principale de l'eau circulant dans cette deuxième boucle. L'étude du procédé de désencrage a montré que la boucle alcaline est la plus concentrée en arsenic, boucle dans laquelle sont produits les rejets vers la STEP. En outre, les MES contenues dans le circuit de l'eau de la boucle alcaline sont un apport important d'arsenic et engendrent un transfert de l'arsenic vers la phase liquide. En 2009, l'utilisation de l'ESF comme eau de dilution de la pâte ne présente pas de problème tel que l'accumulation d'arsenic dans le procédé, et permet de recycler une partie de l'effluent de la STEP rejeté à la Moselle. Cependant, la question reste ouverte pour la période 2005-2006. La concentration en arsenic dans l'eau blanche de la boucle alcaline du procédé était beaucoup plus élevée en 2003 qu'en 2009, et la concentration en arsenic diminuait de façon beaucoup importante en 2003 qu'en 2009 dans la pâte à papier entre la préflottation de la boucle alcaline et la sortie du procédé de désencrage : cela aurait pu être déclenché par un changement de la nature des papiers récupérés, et/ou un transfert plus important vers l'eau en 2003, des changements dans le procédé concernant les biocides utilisés ou encore des changements dans le circuit de l'eau.

Le secteur énergie est composé d'une chaudière, d'un filtre à manches et d'un laveur de fumées. Les combustibles incinérés sont les boues déshydratées produites par la papeterie (boues Andritz et boues Neyrtec), les écorces produites par l'écorçage des rondins de bois, des plastiques nommés Raflatac, des broyats de bois et d'écorces achetés, et des boues urbaines provenant de deux communautés de communes de Lorraine. Les résidus de combustion sont le mâchefer, les cendres primaires et secondaires. Le mâchefer et les cendres primaires sont récupérés aux sorties de la chaudière, et les cendres secondaires au niveau du filtre à manches. L'étude du secteur énergie a permis de montrer que les boues urbaines utilisées aujourd'hui (en 2009) comme combustibles sont plus concentrées en arsenic que les boues papetières, et sont donc un apport important d'arsenic à la papeterie. Les cendres récupérées au niveau des filtres à manche représentent la sortie majoritaire d'arsenic de la papeterie. Or les défauts des filtres à manche sur la période 2003-2006 sont responsables du passage de cendres dans les eaux du laveur de fumée qui sont envoyées à la STEP. Les eaux de lavage chargées en cendres et donc en arsenic ont pu contaminer pendant cette période l'effluent de la STEP rejeté à la Moselle. Aujourd'hui, la mesure des MES dans les eaux du laveur de fumées permettent de détecter tous défauts dans les filtres afin d'éviter de nouveau ce phénomène.

Etude de la STEP et des boues activées

La STEP de NSG est constituée d'un traitement primaire constitué d'une neutralisation et d'une décantation, ainsi que d'un bassin tampon permettant de réguler le débit entrant au traitement biologique. Les effluents sont refroidis grâce à des échangeurs de chaleur, et des nutriments (azote et phosphore) sont ajoutés en amont de l'entrée des bassins biologiques. La première ligne du traitement biologique est constituée des bassins biologiques 1 et 2 identiques avec une recirculation commune et le clarificateur 1. La deuxième ligne du traitement biologique est constituée du bassin biologique 3,

différent des deux autres, et du clarificateur 2. Le traitement tertiaire est lui aussi constitué de deux lignes en parallèle, le traitement Floteck et le traitement Krofta. Ces deux procédés sont basés sur une flottation. En fonction de la qualité de l'effluent, un procédé de floculation ou de coagulation/floculation peut être mis en fonctionnement par ajout d'un coagulant (sulfate d'aluminium) et d'un flocculant (polymère anionique). Les deux effluents sont de nouveau mélangés pour former le rejet Moselle.

L'étude s'est d'abord portée sur la caractérisation des boues activées des deux lignes du traitement biologique de la STEP de NSG et sur leur capacité d'épuration en présence d'arsenic. La variation de l'abondance en filamenteuses est spécifique à chaque ligne du traitement, avec une tendance à une plus forte abondance pour les boues activées du bassin biologique 3. Les boues activées des deux lignes du traitement biologique présentent une diversité différente des communautés bactériennes et fongiques, qui varient également dans le temps à plusieurs mois d'intervalle. Enfin, la présence d'arsenic pour une gamme de concentration réaliste par rapport aux concentrations observées dans la STEP n'influe aucunement sur la capacité d'épuration des boues activées des deux lignes de traitement.

Ensuite, le devenir de l'arsenic dans la station d'épuration est étudié en fonction des étapes de traitement : primaire, secondaire et tertiaire (Figure 5-140). Le traitement primaire élimine les MES des effluents, et permet ainsi d'éliminer environ 33 ± 6 % de l'arsenic total dont la majeure partie sous forme particulaire. En sortie du traitement primaire, 89 ± 3 % de l'arsenic est sous forme soluble. Le traitement biologique permet d'éliminer 26 ± 12 % de l'arsenic total des effluents. L'étude des clarificateurs montre que la grande majorité de l'arsenic contenue dans la liqueur mixte est recirculée avec les boues de recirculation. A l'entrée du traitement tertiaire, 93 ± 4 % de l'arsenic est soluble. Le traitement tertiaire dans le mode de fonctionnement coagulation/floculation/flottation permet d'éliminer une partie de l'arsenic (l'arséniate). Avec la coagulation/floculation sur l'une des lignes du traitement tertiaire, 38 % de l'arsenic total peut être éliminé de l'effluent. En revanche, avec la coagulation/floculation sur les deux lignes du traitement tertiaire, 58 % de l'arsenic total peut être éliminé. Cependant, généralement une seule des deux lignes est utilisée pour la coagulation/floculation. En sortie de STEP, 94 ± 4 % de l'arsenic est soluble et environ 50 % de l'arsenic total a été éliminé si le traitement tertiaire ne se compose que de la flottation. En revanche, si la coagulation/floculation est ajoutée sur l'une des lignes du traitement tertiaire, alors 87 ± 6 % de l'arsenic est soluble et environ 69 % de l'arsenic total a été éliminée de l'effluent.

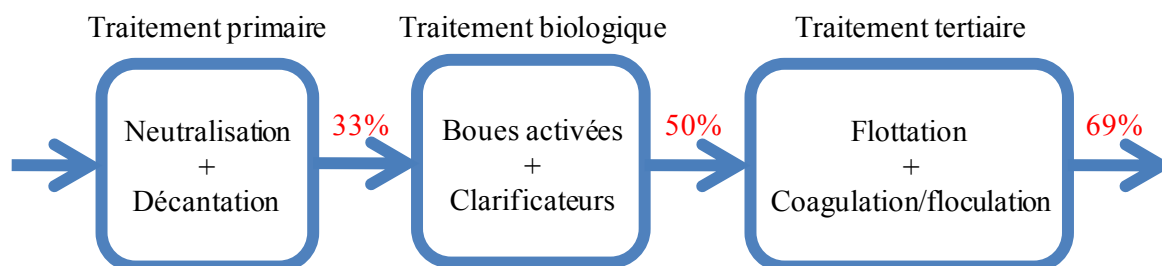


Figure 5-140. Capacité moyenne d'élimination de l'arsenic dans la STEP de NSG en fonction des trois étapes de traitement avec la coagulation/floculation sur une ligne du traitement tertiaire

Finalement, l'influence du rejet de l'effluent sur la qualité de la Moselle a été évaluée pour le cas particulier de l'arsenic. La concentration en arsenic ajoutée à la Moselle a été calculée en fonction du flux du rejet de la STEP et du débit de la Moselle. Le régime hydrologique de la Moselle est pluvial, avec de forts débits en hiver et une période d'étiage estivale. En revanche, le flux d'arsenic du rejet Moselle est en moyenne plus faible en été qu'en hiver. Il y a donc une certaine compensation entre les deux variables. Néanmoins, en moyenne, la concentration en arsenic ajoutée à la Moselle est légèrement plus élevée pendant la période estivale avec une valeur de $0,13 \mu\text{gAs/L}$ contre $0,06 \mu\text{gAs/L}$ en hiver.

Perspectives

Perspectives de travail concernant le devenir de l'arsenic dans la papeterie NSG

Ce travail de thèse a permis d'étudier le devenir de l'arsenic dans la papeterie, et les principaux procédés impliqués tels que le procédé de désencrage et la STEP. Cependant, il reste encore des points à éclaircir. En effet, la spéciation de l'arsenic dans le procédé de désencrage est encore un point à étudier en fonction de la nature des papiers récupérés. Cela nécessite de mieux connaître les sources d'arsenic dans les papiers en fonction de leurs caractéristiques. En ce qui concerne la STEP, le contrôle du rejet d'arsenic dans l'effluent de la STEP nécessite un suivi assez fin et une réactivité rapide. Cependant, l'analyse en composantes principales sur les variables de la STEP n'a pas mis en évidence une relation entre la concentration en arsenic et d'autres variables de contrôle de l'épuration des effluents. Les variables de contrôle usuelles ne peuvent donc pas être utilisées en tant qu'indicateur de la variation de la concentration en arsenic dans les effluents de la STEP, et ainsi contrôler sa concentration en sortie de STEP. Le meilleur moyen serait de pouvoir mesurer la concentration en arsenic à l'entrée des bassins biologiques, ce qui permettrait de mettre en route la coagulation du traitement tertiaire si besoin. Les méthodes d'analyse de l'arsenic à de faibles concentrations telles que rencontrées dans la STEP de NSG et dans des matrices complexes telles que les eaux usées nécessitent un investissement important. Des kits d'analyse de l'arsenic existent pour des eaux de surface ou souterraines avec des limites de détection de l'ordre du ppb, mais se basent sur des techniques colorimétriques qui ne sont sans doute pas appropriées dans le cas d'un effluent coloré. Cependant, une minéralisation à l'eau régale ou à l'acide nitrique concentré pourrait peut-être pallier ce problème. Par ailleurs, d'autres méthodes d'élimination de l'arsenic de l'effluent de la STEP peuvent être envisagées, telles que l'électrocoagulation qui permet de plus l'élimination de la couleur ou encore la DCO récalcitrante des effluents.

Perspectives de travail concernant la présence d'arsenic dans la filière papetière

Plusieurs études ont montré que l'arsenic a été mesuré dans les effluents de plusieurs papeteries en France, et dans les boues de désencrage en Europe. En revanche, sa présence peut passer inaperçue puisque les mesures effectuées sur les effluents dépendent de la législation de chaque pays et des contraintes appliquées par les limites de rejet. La tendance mondiale des politiques en faveur de la protection de l'environnement induisent des contraintes de plus en plus fortes (l'OMS a modifiée sa recommandation d'une concentration maximale d'arsenic dans l'eau potable de 50 à 10 $\mu\text{g/L}$). Dans le cas des papeteries, la présence d'arsenic dépend essentiellement des caractéristiques des matières premières, d'où l'importance de la caractérisation des matières et de leur teneur en arsenic (et autres métaux et métalloïdes) pour pouvoir évaluer rapidement l'impact de chaque composé au sein de la papeterie. La caractérisation des matières premières est aussi rendue plus difficile de part les importations et les exportations importantes entre les pays, de même que les continents.

Bibliographie

- Ali M., Sreekrishnan T.R. (2001) Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review, *Advances in Environmental Research*, 5, 175-196.
- Andrianisa H.A., Ito A., Sasaki A., Ikeda M., Aizawa J., Umita T. (2006) Behaviour of arsenic species in batch activated sludge process: biotransformation and removal, *Water Science & Technology*, 54, 121-128.
- Arrêté du 03/04/00 relatif à l'industrie papetière, JO n°139 du 17 juin 2000.
- Arrêté du 20/09/02 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux, JO n°280 du 1^{er} décembre 2002.
- Ashton L.W., Riese W.C. (1989) Seasonal variation of gold and arsenic in biogeochemical samples from a disseminated gold deposit in the Northern Cordillera, *J. Geochem. Exploration*, 31, 171-184.
- Aulenbach D.B., Meyer M.A., Beckwith E., Joshi S., Vasudevan C., Clesceri N.,L. (1984) Removal of Heavy Metals in POTW, *Environmental Progress*, 6, 91-98.
- Bajo S., Tobler L., Wytenbach A. (1991) Heavy metals in the environment, CEP Consultants, Edinburgh, p.185
- Bhattacharya P., Welch A.H., Stollenwerk K.G., McLaughlin M.J., Bundschuh J., Panaullah G. (2007) Arsenic in the environment : Biology and Chemistry, *Science of the Total Environment*, 379, 109-120.
- Beauchamp C.J., Charest M.H., Gosselin A. (2002) Examination of environmental quality of raw and composting de-inking paper sludge, *Chemosphere*, 46, 887-895.
- Billard P., DuBow M.S. (1998) Bioluminescence-based assays for detection and characterization of bacteria and chemicals in clinical laboratories, *Clinical Biochemistry*, 31, 1-14.
- Boisvert J.P., To T.C., Berrak A., Jolicoeur C. (1997) Phosphate adsorption in flocculation processes of aluminium sulphate and poly-aluminium-silicate-sulphate, *Water Research*, 31, 1939-1946.
- Bothe J.V. Jr., Brown P.W. (1999) Arsenic immobilization by calcium arsenate formation, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3806-3811.
- Bryant C.W., Pagoria P.S. (2004) The fate of metals in forest industry wastewater treatment systems, *Water Science and Technology*, 50, 21-28.
- Burguera M., Burguera J.L. (1997) Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples, *Talanta*, 44, 1581-1604.
- Cai Y., Georgiadis M., Fourqurean J.W. (2000) Determination of arsenic in seagrass using inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 55, 1411-1422.
- CEPI Key statistics 2009, European Pulp and Paper Industry.
- Chaussidon C. (1992) Référentiels géochimiques des sols autour des friches industrielles de Lorraine (54 et 57), Rapport du BRGM R 35007 LOR 4S 92.
- Cheng Z., Buckley B.M., Katz B., Wright W., Bailey R., Smith K.T., Li J., Curtis A., Van Geen A. (2007) Arsenic in tree rings at a highly contaminated site, *Science of the Total Environment*, 376, 324-334.
- Choong T.S.Y., Chuah T.G., Robiah Y., Gregory Koay F.L., Azni I. (2007) Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water : an overview, *Desalination*, 217, 139-166.

- Comte S., Guibaud G., Baudu M. (2006) Relations between extraction protocols for activated sludge extracellular polymeric substances (EPS) and EPS complexation properties Part I. Comparison of the efficiency of eight EPS extraction methods, *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 237 – 245.
- COPACEL (Confédération Française de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses) : 2009 L'industrie papetière, Rapport développement durable
- Cullen W.R., Reimer K.J. (1989) Arsenic speciation in the environment, *Chem. Rev.*, 89, 713-764.
- Currie L.A. (1995) Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities, *Pure & Appl. Chem.*, 67 (10), 1699-1723.
- Da Motta M, Pons M.N., Roche N., Vivier H. (2001) Characterisation of activated sludge by automated image analysis, *Biochemical Engineering Journal*, 9, 165-173.
- Dahl O., Nurmesniemi H., Pöykiö R., Watkins G. (2009) Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler, *Fuel Processing Technology*, 90, 871-878.
- Daunert S., Barrett G., Feliciano J.S., Shetty R.S., Shrestha S., Smith-Spencer W. (2000) Genetically engineered whole-cell sensing systems: coupling biological recognition with reporter genes, *Chem. Rev.*, 100, 2705-2738.
- Delmas J.F., Salam S. (2003) Statistique, Analyse en composantes principales, SCILAB à l'Ecole nationale de ponts et chaussées.
- Di Natale F., Erto A., Lancia A., Musmarra D. (2008) Experimental and modelling analysis of As(V) ions adsorption on granular activated carbon, *Water Research*, 42, 2007-2016.
- Dietz C., Sanz J., Sanz E., Muñoz-Olivas R., Cámara C. (2007) Current perspectives in analyte extraction strategies for tin and arsenic speciation, *Journal of Chromatography A*, 1153, 114-129.
- Directive n°96/61/CE du 24/09/96 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution, JOCE n° L 257 du 10 octobre 1996.
- Directive n°2006/139/CE du 20/12/06 modifiant la directive 76/769/CEE du Conseil, en ce qui concerne la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi des composés de l'arsenic, en vue d'adapter son annexe I au progrès technique, JPUE n° L384 du 29 décembre 2006.
- Dombrowski P.M., Long W., Farley K.J., Mahony J.D., Capitani J.F., Di Toro D.M. (2005) Thermodynamic analysis of arsenic methylation, *Environmental Science Technology*, 39, 2169-2176.
- Duan J., Gregory J. (2003) Coagulation by hydrolysing metal salts, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 475-502.
- Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F. (1956) Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances, *Analytical Chemistry*, 28 (3), 350-356.
- EPA (1998) Locating et estimating air emissions from sources of arsenic and arsenic compounds, EPA-454/R-98-013.
- EPA (2002) Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water, EPA-542-R-02-004.
- EPA (2002) Profile of the Pulp and Paper Industry, 2nd Edition, EPA/310-R-02-002.
- Ettala, M. (1993) Quality of De-inking Sludge, *J. Env. Science and Health.*, 28(4), 923-932.
- EuPIA, European Printing Ink Association, Liste d'exclusion pour les encres d'imprimerie et produits connexes, 6^{ème} édition, octobre 2009.
- FCBA, Institut Technologique Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement, Memento 2008-2009

- Filgueiras A.V., Lavilla I., Bendicho C. (2002) Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples, *J. Environ. Monit.*, 4, 823-857.
- Firk W. (1986) Heavy metals in sewage and occurring sludges – the balances of three sewage treatment plants, in J.N. Lester, R. Perry and R.M. Sterritt (Eds), *Int. Conf. Chemicals in the Environment*, Lisbon.
- Flemming H.C., Wingender J. (2001) Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs) – Part I: Structural and ecological aspects, *Water Science and Technology*, 43 (6), 1-8.
- Francesconi K.A., Kuehnelt D. (2004) Determination of arsenic species: A critical review of methods and applications, 2000–2003, *Analyst*, 129, 373-395.
- Frølund B., Griebe T., Nielsen P.H. (1995) Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix, *Appl. Microb. Biotechnol.*, 43 (4), 755–761.
- Frølund B., Palmgren R., Keiding K., et Nielsen P.H. (1996) Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin, *Water Research*, 30 (8), 1749-1758.
- Garcia-Manyes S., Jiménez G., Padró A., Rubio R., Rauret G. (2002) Arsenic speciation in contaminated soils, *Talanta*, 58, 97-109.
- Gebhard S., Tran S.L., Cook G.M. (2006) The Phn system of Mycobacterium smegmatis: a second high-affinity ABC-transporter for phosphate, *Microbiology*, 152, 3453-3465.
- Giguère D., Chouinard S., Bougie R., Flynn F., Grondin A. (2001) Bilan annuel de conformité environnementale / Secteur des pâtes et papiers, 2001 – Chapitre 1 : Les papeteries au Québec.
- Gihring T.M., Banfield J.F. (2001) Arsenite oxidation and arsenate respiration by a new *Thermus* isolate, *FEMS Microbiol Lett*, 204, 335-340.
- Goldstone M.E., Atkinson C., Kirk P.W.W., Lester J.N. (2003) The behaviour of heavy metals during wastewater treatment III. Mercury and arsenic, *The Science of the Total Environment*, 95, 271-294.
- Gomes J.A.G., Daida P., Kesmez M., Weir M., Moreno H., Parga J.R., Irwin G., McWhinney H., Grady T., Peterson E., Cocke D.L. (2007) Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products, *Journal of Hazardous Materials*, B139, 220-231.
- Gómez Ariza J.L., Morales E., Sánchez-Rodas D., Giráldez I. (2000) Stability of chemical species in environmental matrices, *Trends in Analytical Chemistry*, 19(2+3), 200-209.
- Gong Z., Lu X., Ma M., Watt C., Le X.C. (2002) Arsenic speciation analysis, *Talanta*, 58, 77-96.
- González J.C., Lavilla I., Bendicho C. (2003) Evaluation of non-chromatographic approaches for speciation of extractable As(III) and As(V) in environmental solid samples by FI-HGAAS, *Talanta*, 59, 525-534.
- Gravilescu M. (2004) Removal of Heavy Metals from the Environment by Biosorption, *Eng. Life Sci.*, 4, 219-232.
- Gregor J. (2001) Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment, *Water Research*, 35, 1659-1664.
- Guibaud G., van Hullebusch E., Bordas F., d'Abzac P., Joussein E. (2009) Sorption of Cd(II) and Pb(II) by exopolymeric substances (EPS) extracted from activated sludges and pure bacterial strains: Modeling of the metal/ligand ratio effect and role of the mineral fraction, *Bioresource Technology*, 100, 2959–2968.
- Hach Company. Procedure Manual (Spectrophotometer HACH 2400). Hach Company, 2002.
- Hammer Ø., Harper D.A.T., Ryan P.D. (2001) PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontologia Electronica*, 4(1), 9.

- Hansen H.K., Nuñez P., Raboy D., Schippacasse I., Grandon R. (2007) Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: Comparing different process designs, *Electrochimica Acta*, 52, 3464-3470.
- Hansen H.K., Ribeiro A., Mateus E. (2006) Biosorption of arsenic(V) with *Lessonia nigrescens*, *Minerals Engineering*, 19, 486-490.
- Hanson V.F. (1981) Determination of the trace elements in paper by Energy Dispersive X-ray Fluorescence, in: J.C. Williams (Ed.), *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Society, Washington D.C., 53-78.
- Haug C.M., Reimer K.J., Cullen W.R. (2004) Arsenic uptake by the Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesie*), *Applied Organometallic Chemistry*, 18, 626-630.
- Hoenig M., Thomas P. (2002) Préparation d'échantillons de l'environnement pour analyse minérale, *Techniques de l'ingénieur*, P 4 150.
- Hsu J-C., Lin C-J., Liao C-H., Chen S-T. (2008) Removal of As(V) and As(III) by reclaimed iron-oxide coated sands, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 817-826.
- Hung D.Q., Nekrassova O., Compton R.G. (2004) Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review, *Talanta*, 64, 269-277.
- IRH Environnement (2005) Etude 'Arsenic' – Caractérisation des apports en arsenic au niveau de la ressource, du procédé de désencrage, et du rejet, Rapport d'étude.
- Jain C.K., Ali I. (2000) Arsenic : occurrence, toxicity and speciation techniques, *Water Research*, 34 (17), 4304-4312.
- Jong T., Parry D.L. (2003) Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs, *Water Research*, 37, 3379-3389.
- Kang S-Y., Kim D-W., Kim K-W. (2007) Enhancement of As(V) adsorption onto activated sludge by methylation treatment, *Environ. Geochem. Health*, 29, 313-318.
- Katsoyiannis I.A., Zouboulis A.I. (2004) Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters, *Water Research*, 38, 17-26.
- Keane A., Phoenix P., Ghoshal S., Lau P.C.K. (2002) Exposing culprit organic pollutants: a review, *Journal of Microbiological Methods*, 49, 103-119.
- King H.D., Curtin G.C., Shacklette H.T. (1984) Metal Uptake by Young Conifer Trees, *US Geological Survey Bulletin*, 23.
- Köhler S., Belkin S., Schmid R.D. (2000) Reporter gene bioassays in environmental analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366, 769-779.
- Kumari P., Sharma P., Srivastava S., Srivastava M. M. (2005) Arsenic removal from the aqueous system using plant biomass: a bioremedial approach, *J Ind Microbiol Biotechnol*, 32, 521-526.
- Kumar Mandal B., Suzuki K.T. (2002) Arsenic round the world : a review, *Talanta*, 58, 201-235.
- Laperche V., Bodenan F., Dictor M.C., Baranger P., Guide méthodologique de l'arsenic, appliqué à la gestion des sites et des sols pollués, BRGM/RP-52066-FR, 2003.
- Lei Z., Yu T., Ai-zhong D., Jin-sheng W. (2008) Adsorption of Cd(II), Zn(II) by extracellular polymeric substances extracted from waste activated sludge, *Water Science & Technology*, 58(1), 195-200.
- Lemaitre A. (2003) Procédés papetiers : Machines à papier, *Techniques de l'Ingénieur*, dossier J6902.
- Leermakers M., Baeyens W., De Gieter M., Smedts B., Meert C., De Bisschop H.C., Morabito R., Quevauviller Ph. (2006) Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and validation, *Trends in Analytical Chemistry*, 25(1), 1-10.

-
- Liao C., Wu C., Yan Y. (2007) The characteristics of inorganic elements in ashes from a 1 MW CFB biomass gasification power generation plant, *Fuel Processing Technology*, 88, 149-156.
 - Lin Y.F., Yang J., Rosen B.P. (2007) ArsD: an As(III) metallo-chaperone for the ArsAB As(III)-translocating ATPase, *J Bioenerg Biomembr*, 39, 453-458.
 - Lowry E.H., Rosebrough N.J., Lewis Far R.A., Randall R.J. (1951) Protein measurement with the folin phenol reagent, *Journal of biological chemistry*, 193, 265-275.
 - Lu P., Zhu C. (2010) Arsenic Eh-pH diagrams at 25°C and 1 bar, *Environmental Earth Science*, DOI 10.1007/s12665-010-0652-x
 - Macy J.M., Nunan K., Hagen K.D., Dixon D.R., Harbour P.J., Cahill M., Sly L.I. (1996) *Chrysiogenes arsenatis* gen. nov., sp. nov., a new arsenate-respiring bacterium isolated from gold mine wastewater, *Int J Syst Bacteriol*, 46, 1153-1157.
 - Macy J.M., Santini J.M., Pauling B.V., O'Neill A.H., Sly L.I. (2000) Two new arsenate/sulfate-reducing bacteria: mechanisms of arsenate reduction, *Arch Microbiol*, 173, 49-57.
 - Manso M., Carvalho M.L. (2006) Elemental identification of document paper by X-ray fluorescence spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 22, 164-170.
 - Manso M., Costa M., Carvalho M.L. (2007) From papyrus to paper: Elemental characterization by X-ray fluorescence spectrometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 580, 732-734.
 - Manso M., Costa M., Carvalho M.L. (2008) X-ray fluorescence spectrometry on paper characterization: A case study on XVIII and XIX century Documents, *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 1320-1323.
 - Manso M., Carvalho M.L. (2009) Application of spectroscopic techniques for the study paper documents: A survey, *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 482-490.
 - Matera V., Le Hécho I., Laboudigue A., Thomas P., Tellier S., Astruc M. (2001) A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils, *Environmental Pollution*, 126, 51-64.
 - McGaw A., Szymanski D.W., Waddell Smith R. (2009) Determination of Trace Elemental Concentrations in Document Papers for Forensic Comparison Using Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry, *J. Forensic Sci.*, 54 (5), 1163-1170.
 - Meng Y.L., Liu Z., Rosen B.P. (2004) As(III) and Sb(III) uptake by GlpF and efflux by ArsB in *Escherichia coli*, *J. Biol. Chem.*, 279, 18334-18341.
 - Mercer K.L., Tobiasson J.E. (2008) Removal of Arsenic from High Ionic Strength Solutions: Effects of Ionic Strength, pH, and preformed versus in situ formed HFO, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3797-3802.
 - Mir K.A., Rutter A., Koch I., Smith P., Reimer K.J., Poland J.S. (2007) Extraction and speciation of arsenic in plants grown on arsenic contaminated soils, *Talanta*, 72, 1507-1518.
 - Mohan D., Pittman C.U. Jr. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-53.
 - Monte M.C., Fuente E., Blanco A., Negro C. (2009) Waste management from pulp and paper production in the European Union, *Waste Management*, 29, 293-308.
 - Montperrus M., Bohari Y., Bueno M., Astruc A., Astruc M. (2002) Comparison of extraction procedures for arsenic speciation in environmental solid reference materials by high-performance liquid chromatography–hydride generation–atomic fluorescence spectroscopy, *Applied Organometallic Chemistry*, 16(7), 347-354.

- Muller D., Médigue C., Koechler S., Barbe V., Barakat M., et al. (2007) A tale of two oxidation states: Bacterial colonization of arsenic-rich environments. *PLoS Genetics*, 3(4), 0518-0530. doi:10.1371/journal.pgen.0030053
- Muller G. (2000) Etude de la gravière de Chavelot - Aspects hydrogéologiques et analytiques – Octobre 2000, *Laboratoire Central d'Analyses Industrielles*
- Murugesan G.S., Sathishkumar M., Swaminathan K. (2006) Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass, *Bioresource Technology*, 97, 483-487.
- Muyzer G., de Waal E.C., Uitterlinden A.G. (1993) Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified genes coding for 16S rRNA. *Applied and Environmental Microbiology*, 59, 695-700.
- Muyzer G., Brinkhoff T., Nübel U., Santegoeds C., Schäfer H., Wawer C. (1998) Denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) in microbial ecology. In A. D. L. Akkermans, J. D. van Elsas, and F. J. de Bruijn (ed.), *Molecular microbial ecology manual*, 3rd ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. 3.4.4, 1-27.
- Newman D.K., Kennedy E.K., Coates J.D., Ahmann D., Ellis D.J., Lovley D.R., Morel F.M. (1997) Dissimilatory arsenate and sulfate reduction in *Desulfotomaculum auripigmentum* sp. nov., *Arch Microbiol*, 168, 380-388.
- Nies D.H. (1999) Microbial heavy-metal resistance, *Appl Microbiol Biotechnol*, 51, 730-750.
- Nriagu J.O., Kang S.J., Murin J.R., Wang X.Q. (2004) Behavior of oxy-anions of As, Se, and Mo in full-scale wastewater treatment plants, *Geochemical Investigations in Earth and Space Science: A Tribute to Isaac R. Kaplan*, 9, 211-231.
- Oremland R.S., Stolz J.F. (2005) Arsenic, microbes and contaminated aquifers, *Trends in Microbiology*, 13, 45-49.
- Oros-Sichler, M., Gomes, N.C.M., Neuber, G., et Smalla, K. (2006) A new semi-nested PCR protocol to amplify large 18S rRNA gene fragments for PCR-DGGE analysis of soil fungal communities. *Journal of Microbiological Methods*, 65, 63-75.
- Ouvrard S., De Donato Ph., Simmonot M.O., Begin S., Ghanbaja J., Alnot M., Duval Y.B., Lhote F., Barres O., Sardin M. (2005) Natural manganese oxide: Combined analytical approach for solid characterization and arsenic retention, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 2715-2724.
- Páez-Espino D., Tamames J., de Lorenzo V., Cánovas D. (2009) Microbial responses to environmental arsenic, *Biometals*, 22, 117-130.
- Pal A., Paul A.K. (2008) Microbial extracellular polymeric substances: central elements in heavy metal bioremediation, *Indian J. Microbiol.*, 48, 49-64.
- Park C., Novak J.T. (2007) Characterization of activated sludge exocellular polymers using several cation-associated extraction methods, *Water Research*, 41, 1679-1688.
- Paucot H. (2006) Les dispositifs de collision/reaction en ICPMS : Revue descriptive et modes de fonctionnement, *Spectra Analyse*, 252, 23-27.
- Pichard A., Bisson M., Houeix N., Hulot C., Lacroix G., Lefevre J.P., Leveque S., Magaud H., Morin A. (2006) Arsenic et ses dérivés inorganiques, INERIS – Fiche des données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.
- Pizarro I., Gómez M., Cámara C., Palacios M.A. (2003) Arsenic speciation in environmental and biological samples - Extraction and stability studies, *Analytica Chimica Acta*, 495, 85-98.
- Pokhrel D., Viraraghavan T. (2004) Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review, *Science of the Total Environment*, 333, 37-58.
- Potin-Gautier M. et Casiot C. (2001) Couplage HPLC-ICP-MS et application à la spéciation, *Technique de l'ingénieur*, P 3 872, 1-13.

- Pöykiö R., Nurmesniemi H., Keiski R.L. (2007) Environmental risk assessment of heavy metal extractability in a biosludge from the biological wastewater treatment plant of a pulp and paper mill, *Environ. Monit. Assess.*, 128, 153-164.
- Qin J., Rosen B.P., Zhang Y., Wang G., Franke S., Rensing C. (2006) Arsenic detoxification and evolution of trimethylarsine gas by a microbial arsenite S-adenosylmethionine methyltransferase, *Proc Natl Acad Sci USA*, 103, 2075-2080.
- Rahaman M.S., Basu A., Islam M.R. (2008) The removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions by waste materials, *Bioresource Technology*, 99, 2815-2823.
- Raitio L. (1992) The properties of deinking sludge, *Paperi Ja Puu*, 74 (2), 132-138.
- Ramanathan S., Shi W., Rosen B.P., Daunert S. (1997) Sensing Antimonite and Arsenite at the Subattomole Level with Genetically Engineered Bioluminescent Bacteria, *Anal. Chem.*, 69, 3380-3384.
- Ratna Kumar P., Chaudhari S., Khilar K.C., Mahajan S.P. (2004) Removal of arsenic from water by electrocoagulation, *Chemosphere*, 55, 1245-1252.
- Rodushkin I., Ruth T., Huhtasaari Å. (1999) Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques, *Analytica Chimica Acta*, 378, 191-200.
- Rosen B.P. (2002) Biochemistry of arsenic detoxification, *FEBS Letters*, 529, 86-92.
- RSDE (2008) Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains, Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations, Rapport d'étude n° DRC-07-82615-13836C.
- Rudin B., Tanner R.G. (1990) Making Paper: A Look into the History of an Ancient Craft, Lyons Press, Sweden, Vallingby: Rudins.
- Rühling and Steinnes (1998) Atmospheric heavy metal deposition in Europe 1995-1996. Nordic Council of Ministers report. Nord 1998 (15), 1-66.
- Saarela K.-E., Harju L., Rajander J., Lill J.-O., Heselius S.-J., Lindroos A., Mattsson K. (2005) Elemental analyses of pine bark and wood in an environmental study, *Science of the Total Environment*, 343, 231–241.
- Sadiq M. (1986) Solubility relationships of arsenic in calcareous soils and its uptake by corn, *Plant and Soil*, 91, 241-248.
- Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., *et al.* (2005) Geochemical Atlas of Europe. Part 1 – background information, methodology and maps. <http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/>
- Santini J.M., Sly L.I., Schnagl R.D., Macy J.M. (2000) A new chemolithoautotrophic arsenite-oxidizing bacterium isolated from a gold mine: phylogenetic, physiological, and preliminary biochemical studies, *Appl Environ Microbiol*, 66, 92-97.
- Seki H., Suzuki A., Maruyama H. (2005) Biosorption of chromium(VI) and arsenic(V) onto methylated yeast biomass, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 261-266.
- Sharma V.K., Sohn M. (2009) Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation, *Environment International*, 35, 743-759.
- Silver S., Misra T.K. (1984) Bacterial transformations of and resistances to heavy metals, *Basic Life Sci*, 28, 23-46.
- Silver S., Phung L.T. (2005) A bacterial view of the periodic table: genes and proteins for toxic inorganic ions, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 32, 587-605.

- Skipperud L., Salbu B., Hagebø E. (1998) Transfer, pathways, enrichment and discharge of trace elements in the pulp industry measured by means of neutron activation analysis, *The Science of the Total Environment*, 216, 133-146.
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of waters in natural waters, *Applied geochemistry*, 17, 517-568.
- Spence D., Baker A.T., Byrne J.P. (2000) Characterization of document paper using elemental compositions determined by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 813-819.
- Stasinakis A.S., Thomaidis N.S., Giannes A.S., Lekkas T.D. (2003) Effect of arsenic and mercury speciation on inhibition of respiration rate in activated sludge systems, *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, 10, 177-182.
- Stolz J.F., Oremland R.S. (1999) Bacterial respiration of arsenic and selenium, *FEMS Microbiol Rev*, 23, 615-627.
- Suchavara J., Suchara I. (2006) Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures, *Analytica Chimica Acta*, 576, 163-176.
- Thompson G., Swain J., Kay M., Forster C.F. (2001) The treatment of pulp and paper mill effluent: a review, *Bioresource Technology*, 77, 275-286.
- Tian Y. (2008) Behaviour of bacterial extracellular polymeric substances from activated sludge: a review, *Int. J. Environment and Pollution*, 32(1), 78-89.
- Tripathy S.S., Raichur A.M. (2008) Enhanced adsorption capacity of activated alumina by impregnation with alum for removal of As(V) from water, *Chemical Engineering Journal*, 138, 179-186.
- Tucker P., Douglas P. (2001) Newspapers, Metals and The Environment, A Technical Monograph, Newspaper Industry Environmental Technology Initiative, University of Paisley
- Vaclavikova M., Gallios G.P., Hredzak S., Jakabsky S. (2008) Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques, *Clean Techn. Environ. Policy*, 10, 89-95.
- Valente E., Rocklin P., Pihan J.C. (2004) Suivi Hydrobiologique de la Gravière de Prise d'Eau de la Papeterie Norske Skog Golbey, Rapport d'étude Janvier 2004 – Décembre 2004, *Laboratoire Biodiversité et Fonctionnement des Ecosystèmes (Université Paul Verlaine) – Nan.C.I.E Centre International de l'Eau*
- Warren H.V., Delavault R.E., Barakso J. (1964) The role of arsenic as a pathfinder in biogeochemical prospecting, *Economic Geology*, 59, 1381-1385.
- Wingender J., Neu T.R., Flemming H.-C. (1999) What are bacterial extracellular polymeric substances? In Wingender, J., Neu, T.R., Flemming, H. C. (Eds.), *Microbial Extracellular Polymeric Substances: Characterization, Structure, and Function*. Springer, Berlin, 1-1.
- Wyttenbach A., Bajo S., Furrer V., Langenauer M., Tobler L. (1997) The accumulation of Arsenic, Bromine, and Iodine in needles of Norway Spruce (*Picea Abies* [L.] Karst.) at sites with low pollution, *Water, Air, and Soil Pollution*, 94, 417-430.
- Xu C., Zhou T., Kuroda M., Rosen B.P. (1998) Metalloid resistance mechanisms in prokaryotes, *J Biochem*, 123, 16-23.
- Zeng H., Fisher B., Giammar D.E. (2008) Individual and Competitive Adsorption of Arsenate and Phosphate to a High-Surface-Area Iron Oxide-Based sorbent, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 147-152.
- Zhang Q.L., Gao N.Y., Lin Y.C., Xu B., Le L-S. (2007) Removal of Arsenic(V) from Aqueous Solutions Using Iron-Oxide-Coated Modified Activated Carbon, *Water Environment Research*, 79, 931-936.

Sites internet

- Agence de l'eau Rhin-Meuse, Service d'Information sur l'Eau Rhin-Meuse (S.I.E.R.M.)
rhin-meuse.eaufrance.fr
- Banque HYDRO, banque nationale de données pour l'hydrométrie et l'hydrologie.
www.hydro.eaufrance.fr
- Coste G. (2004) Histoire et évolution de la machine à papier, CERIG/EFPG.
cerig.efpg.inpg.fr/histoire-metiers/machine-a-papier/sommaire.htm
- Coste G. (2005) De la fibre à la pâte à papier : 2000 ans d'évolutions, La Cellulose, bulletin de l'association des anciens élèves de l'EFPG, numéro spécial.
cerig.efpg.inpg.fr/histoire-metiers/fibre-pate/sommaire.htm
- Environnement Canada, Inventaire national des rejets de polluants (INRP)
www.ec.gc.ca
- European list of standard grades of recovered paper and board, 2002
www.paperonweb.com/EN-643-154434A.pdf
- Gilet D. (2001) Les encres offset de labeur, CERIG/EFPG
cerig.efpg.inpg.fr/ICG/Dossiers/Encres_Offset/sommaire.htm

Annexe 1

Les charges minérales

L'arrêté du 03/04/00 relatif à l'industrie papetière établit une liste (non exhaustive) des charges minérales utilisées lors de la production de papier ou de carton :

- Dioxyde titane
- Carbonate de calcium
- Terres de silicates solubles
- Hydroxyde d'aluminium
- Chlorure de vinylidène
- Chlorure d'acrylonitrile
- Produits de condensation urée-formol
- Kaolin
- Baryte
- Sulfate de baryum
- Oxyde de zinc
- Dolomie
- Bentonites
- Talc

D'autres produits assimilables aux produits de charges sont cités :

- Pigments
- Dextrines
- Adjuvants actifs
- Colorants
- Fixateurs
- Amidon

Les paragraphes suivants présentent quelques charges minérales.

Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane de formule TiO_2 provient de différents minerais (rutile, anatase, brookite, ilménite...). À l'état naturel, le dioxyde de titane a trois formes cristallines : anatase, brookite et rutil. Le rutil et l'anatase sont produits à l'échelle industrielle en grande quantité. Le dioxyde de titane contient habituellement de petite quantité d'oxydes d'aluminium, de silice (quartz), de zinc, d'antimoine et de fer. Parfois, il contient d'infimes quantités de métaux (par exemples fer, chrome, vanadium, niobium et tantale), et des traces de composés d'étain, de chrome et de molybdène.

L'ilménite est un oxyde mixte de titane et de fer, de formule type $(\text{TiO}_2, \text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$, et contient de 30 à 70 % de TiO_2 . Il se trouve dans les roches métamorphiques et plutoniques. C'est le principal minerai de titane. Il existe dans l'industrie deux grands procédés de production du dioxyde de titane à partir d'ilménite : le procédé sulfurique, utilisé essentiellement en Europe ; le procédé au chlore, appliqué surtout aux USA.

En ce qui concerne le dioxyde de titane utilisé en tant qu'additif dans les denrées destinées à l'alimentation humaine, la concentration en arsenic ne doit pas dépasser 3 mg/kg (Arrêté du 18

septembre 2006 modifiant l'arrêté du 2 octobre 1997 relatif aux additifs pouvant être employés dans la fabrication des denrées destinées à l'alimentation humaine).

Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est le composant principal du calcaire (plus de 50% de CaCO_3) et de la craie (90 à 98 % de CaCO_3). On dit alors que c'est du carbonate de calcium naturel. En outre, le carbonate de calcium précipité est également produit synthétiquement, en quantités nettement moins importantes, par précipitation de lait de chaux purifié à l'aide de CO_2 ou de carbonate de sodium naturel. Dans ce dernier cas, de l'hydroxyde de sodium est également produit. Le produit obtenu est principalement utilisé dans l'industrie papetière comme charge blanche des papiers.

Talc

Le talc est une espèce minérale composée de silicate de magnésium doublement hydroxylé de formule $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Il peut être présent dans des minerais contenant généralement une quantité variable de minéraux non métalliques tels que la trémolite, la serpentine, la magnésite, la calcite, et le quartz. Des dépôts peuvent contenir des impuretés telles le fer, le nickel, le bismuth et l'arsenic sous forme de sulfides, et plus fréquemment des sulfides mixtes. Mierzwa et Dhindsa⁷ (1998) ont déterminé les concentrations en arsenic, en chrome, et en nickel dans des échantillons de talc. Ils ont obtenu des valeurs d'environ 3 et 5 mg/kg.

Kaolin

Les kaolins sont des argiles blanches, friables et réfractaires, composées principalement de kaolinite, soit des silicates d'aluminium hydratées. On les trouve :

- soit dans des gisements dits « primaires », associés à des paillettes de mica et du sable de quartz ; en effet, ces gisements proviennent de l'altération sur place de roches granitiques (voir granite), le kaolin lui-même résultant de l'altération du feldspath.
- soit dans des gisements dits « secondaires », qui résultent de l'entraînement de kaolin à partir de gisements primaires, et de sa redéposition.

On les trouve déposés dans des poches plutôt qu'en vastes couches stratifiées et ils sont relativement exempts d'impuretés minérales comme le fer.

⁷ Mierzwa J., Dhindsa H. (1998) Determination of Arsenic, Chromium, and Nickel in Slurried Talc Samples by Electrothermal AAS, Atomic Spectroscopy, 19(1), 6-9.

Annexe 2

L'analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode d'analyse de données multi-variables. En considérant un ensemble de N variables associées à p observations, l'ACP en étudiant les corrélations entre les variables, permet de produire des axes non corrélés entre eux par des combinaisons linéaires des variables originelles. Il est alors possible de choisir les n axes, avec $n < N$, ayant une inertie plus importante que les variables originelles. Ceci permet de réduire l'espace des N variables à n axes, ou encore composantes principales tout en gardant un maximum de variance des variables de départ.

L'algorithme de calcul est basé sur le cours de Delmas et Salam (2003).

```
s1=sheets(1);
a=2; //1ere ligne de mesure
b=128; //derniere ligne de mesure
n=b-a+1; //nombre de mesures
c=47; //nombre de colonnes (variables)

D=zeros(n,c-1); //A est la matrice des données
for i=1:c-1,
D(:,i)=s1(a:b,i+1);
end

// calcul de la moyenne, de l'écart-type, de min et max: résultat dans la matrice M1
M=mean(D,"r");
Moy=M';
ET=st_deviation(D,"r");
[m,k]=min(D,"r");
Min=[m]';
[M,k]=max(D,"r");
Max=[M]';
M1=[Moy ET Min Max];
def=["\","Moyenne","Ecart-type","Minimum","Maximum"];
Var=[1:(c-1)];
P=[Var' M1];
fid = mopen("Paramètres descriptifs élémentaires base STEP_02-09 sans debit.txt","w");
fprintf(fid,"%-9s%-40s%-40s%-40s%-40s\n",def);
fprintf(fid,"%-9.0f%-40.20f%-40.10f%-40.10f%-40.10f\n",P);
fclose(fid);

// M2 est la matrice des corrélations, VP les valeurs propres de la matrice des corrélations
// M3 rajoute les inerties de chacune des valeurs propres et les inerties cumulées
function c=correlation(A)
cov=covariance(A);
// vecteur contenant l'inverse des écarts-types
ectinv=(1)./sqrt(diag(cov));
// matrice des corrélations
c=diag(ectinv)*cov*diag(ectinv);
endfunction;
function cov=covariance(A)
// vecteur (1,p) des moyennes des colonnes (=variables)
```


[illegible]

[illegible]

// M5 est la matrice des coordonnées des projetés des mesures dans la base orthonormée des vecteurs propres de la matrice des corrélations

```
function c=acpindiv(A);
//Coordonnées des projetés des individus
// dans la base des vecteurs propres
    mat_cor=correlation(A);
    X=reduce(A);
    VectP=vectprop(mat_cor);
    // les vecteurs propres
    c = X*VectP;
    // nouvelles coordonnees
endfunction;

function c=reduce(A)
// permet de centrer et de réduire la matrice A
    moyenne = mean(A,"r");
    //vecteur (1,d) des moyennes des colonnes(=variables)
    cov=covariance(A);
    n = size(A,"r");
    //nombre de lignes dans la matrice A=nbre d'individus
    Acent = A - ones(n,1)*moyenne;
    // A centre
    c=Acent*(diag((1)./sqrt(diag(cov))));
endfunction;

M5=acpindiv(D);
```

//M6 est la matrice des coordonnées des points variables dans la base orthonormée des vecteurs propres

```
function c=acpvar(A);
//Coordonnées des variables dans le cercle des corrélations
    mat_cor=correlation(A);
    X=reduire(A);
    VectP=vectprop(mat_cor);
    // les vecteurs propres
    ValP=valprop(mat_cor);
    // les valeurs propres
    c = VectP*diag(sqrt(ValP));
endfunction;
```

```
M6=acpvar(D);
```

```
function nuage(Coord,i,j);
//projection des individus dans le plan i-j
xbasec([0])
xset("window",0); //la fenêtre graphique a pour numéro 0
xset("font",4,3);
deltax=(max(Coord(:,i))-min(Coord(:,i)))/50;
xmin=min(Coord(:,i))-deltax;
xmax=max(Coord(:,i))+deltax;
deltay=(max(Coord(:,j))-min(Coord(:,j)))/50;
ymin=min(Coord(:,j))-deltay;
ymax=max(Coord(:,j))+deltay;
// isoview(xmin,ymin,xmax,ymax);
titre="Projection sur le plan "+string(i)+"-"+string(j);
xtitle(titre);
// afficher les individus
plot2d(Coord(:,i),Coord(:,j),-1,"031",rect=[xmin,ymin,xmax,ymax]);
endfunction;
nuage(M5,1,2);
```

```
function nuage3D(Coord,i,j,k);
//projection des individus dans le plan i-j-k
xbasec([2])
xset("window",2); //la fenêtre graphique a pour numéro 1
xset("font",4,3);
deltax=(max(Coord(:,i))-min(Coord(:,i)))/50;
xmin=min(Coord(:,i))-deltax;
xmax=max(Coord(:,i))+deltax;
deltay=(max(Coord(:,j))-min(Coord(:,j)))/50;
ymin=min(Coord(:,j))-deltay;
ymax=max(Coord(:,j))+deltay;
deltaz=(max(Coord(:,k))-min(Coord(:,k)))/50;
zmin=min(Coord(:,k))-deltaz;
zmax=max(Coord(:,k))+deltaz;
// isoview(xmin,ymin,zmin,xmax,ymax,zmax);
titre="Projection sur le plan "+string(i)+"-"+string(j)+"-"+string(k)
// afficher les individus
param3d1(Coord(:,i),Coord(:,j),list(Coord(:,k),[0]),flag=[1,4],ebox=[xmin,xmax,ymin,ymax,zmin,zmax]);
endfunction;
nuage3D(M5,1,2,3);
```

```
function cercle(Coord,i,j)
xbasec([3])
xset("window",3); // crée une fenêtre graphique portant le numéro 2
xset("font",4,3);
Leg=["X1","X2","X3","X4","X5","X6","X7","X8","X9","X10","X11","X12","X13","X14","X15","X16","X17","X18","X19","X20","X21","X22","X23","X24","X25","X26","X27","X28","X29","X30","X31","X32","X33","X34","X35","X36","X37","X38","X39","X40","X41","X42","X43","X44","X45","X46"];
taille=c-1;
V=Coord(:,[i,j]);
V = V'.*.[1,0];
// insertion de l'origine
```

```

V = V';
p=size(V,"r");
//square(-1,-1,1,1);
t=[0:0.05:2*%pi]';
plot2d(cos(t),sin(t),1,"040");
xsegs([-1,1],[0,0]);
xsegs([0,0],[-1,1]);
titre="Cercle des corrélations sur le plan "+string(i)+"-"+string(j);
plot2d(V(:,1),V(:,2),5*ones(1,p),"000");
for k=1:taille, xstring(V(2*k-1,1),V(2*k-1,2),Leg(k));end;
endfunction;
cercle(M6,1,2);

```

Le tableau suivant donne une description des variables utilisées pour l'ACP.

| | Moyenne | Ecart-type | Minimum | Maximum |
|---------------------------------|---------|------------|---------|---------|
| DBO5 Entrée STEP | 832 | 160 | 499 | 1267 |
| DBO5 Entrée STEP ad2 | 633 | 127 | 365 | 941 |
| DCO Entrée STEP | 3571 | 772 | 1791 | 6691 |
| DCO Entrée STEP ad2 | 1544 | 278 | 851 | 2225 |
| MES Entrée STEP | 3275 | 1006 | 1092 | 7848 |
| MES laveur de fumées | 227 | 327 | 6 | 2254 |
| Conc Boues Primaires | 38 | 18 | 4 | 88 |
| Débit Entrée Bio 1&2 | 8916 | 1935 | 2399 | 12170 |
| Débit Entrée Bio 3 | 10679 | 1038 | 6950 | 12524 |
| DBO5 Entrée Biologiques | 461 | 105 | 237 | 800 |
| DCO Entrée Biologiques | 1355 | 368 | 773 | 4073 |
| MES Entrée Biologiques | 190 | 298 | 48 | 3272 |
| MES Recirculation Bio1&2 | 7,9 | 2,1 | 3,8 | 16,5 |
| MES Recirculation Bio3 | 10,3 | 3,3 | 4,5 | 21,9 |
| NTK Entrée Biologiques | 9,5 | 5,9 | 2,8 | 37,0 |
| Température vers échangeurs | 43,4 | 3,6 | 19,0 | 47,9 |
| Température bac refroidissement | 21,3 | 4,5 | 10,2 | 40,0 |
| Température sortie échangeur 1 | 37,8 | 3,9 | 29,7 | 45,9 |
| Température sortie échangeur 2 | 30,7 | 3,6 | 24,1 | 43,3 |
| MES Boues Activées Bio1-2 | 5,6 | 1,6 | 3,3 | 13,8 |
| Température bio1-2 | 29,6 | 2,0 | 21,0 | 34,6 |
| MES Boues Activées Bio3 | 4,3 | 1,1 | 2,5 | 11,7 |
| Oxygène bio3 | 5,8 | 2,2 | 0,9 | 10,0 |
| Débit Sortie Clarificateur 1 | 8563 | 1839 | 3346 | 12304 |
| DCO Sortie Clarificateur 1 | 240 | 55 | 160 | 635 |
| MES Sortie Clarificateur 1 | 33,9 | 42,0 | 6,0 | 444,0 |
| Débit Sortie Clarificateur 2 | 10406 | 1015 | 6788 | 12256 |
| DCO Sortie Clarificateur 2 | 240 | 72 | 150 | 673 |
| MES Sortie Clarificateur 2 | 23,9 | 43,8 | 4,0 | 448,0 |
| Débit Entrée Flooteck | 9833 | 1392 | 5560 | 12794 |
| Débit Entrée Krofta | 9417 | 1471 | 5471 | 18316 |
| DCO Entrée Tertiaires | 239 | 50 | 155 | 442 |

| suite | Moyenne | Ecart-type | Minimum | Maximum |
|----------------------------------|---------|------------|---------|---------|
| MES Entrée Tertiaires | 27,4 | 25,7 | 6,0 | 192,0 |
| Aluminium Sortie Flooteck | 0,03 | 0,15 | 0,00 | 0,90 |
| Aluminium Sortie Krofta | 0,12 | 0,22 | 0,00 | 0,88 |
| Débit Rejet Moselle | 15119 | 1532 | 9994 | 19244 |
| Aluminium Résiduel Rejet Moselle | 0,16 | 0,34 | 0,00 | 1,44 |
| DBO5 Rejet Moselle | 5,1 | 1,3 | 1,0 | 13,0 |
| DCO Ajoutée Moselle | 2,9 | 2,5 | 0,2 | 9,4 |
| DCO Rejet Moselle | 199 | 35 | 95 | 282 |
| DCO Rejet Moselle ad2 | 193 | 36 | 81 | 280 |
| NH4 Rejet Moselle | 0,13 | 0,24 | 0,02 | 2,02 |
| NTK Rejet Moselle | 3,8 | 1,2 | 1,3 | 7,5 |
| MES Rejet Moselle | 11,2 | 6,1 | 1,7 | 36,1 |
| Température Rejet Moselle | 30,8 | 2,0 | 27,0 | 34,6 |
| Arsenic Rejet Moselle | 8,2 | 6,8 | 1,0 | 38,0 |

ad2 : après décantation 2H

Annexe 3

Analyses microbiologiques

1. Analyse des diversités bactérienne et fongique par PCR-DGGE

a. Extraction et amplification de l'ADN par PCR

Les échantillons d'ADN ont été extraits avec le PowerSoil DNA Isolation Kit (MO BIO Laboratories, Carlsbad, CA).

Les amorces universelles bactériennes 341F-GC/907R (Muyzer *et al.*, 1993, 1998) et fongiques NS1/EF3 puis NS1/FR1GC (Oros-Sichler *et al.*, 2006) ont permis l'amplification partielle des gènes codant respectivement les ARN ribosomiaux 16S et 18S. Un volume réactionnel de PCR de 100 µl contient 6 U de Taq DNA Polymérase (5 PRIME, Hamburg, Germany), du tampon Taq 1× (5 PRIME), 200 µM de chaque dNTP, 0,5 µM de chaque amorce et 50 ng d'ADN extrait ou une dilution 500× de la première amplification champignons pour la deuxième amplification avec le couple d'amorces NS1/FR1GC.

Le protocole de PCR bactéries est le suivant:

- 5 min à 95°C,
- suivies de 20 cycles de 30 s à 95°C,
- 30 s à 65-55°C (décrément de 0.5°C par cycle),
- 35 s à 72°C
- 10 cycles de 30 s à 95°C,
- 30 s à 55°C et 35 s à 72°C,
- 7 min d'élongation finale à 72°C.

Les programmes PCR champignons sont les suivants :

- 5 min à 94°C,
- suivies de 25 (NS1/EF3) ou 20 (NS1/FR1GC) cycles de 30 s à 94°C,
- 45 s à 47°C (NS1/EF3) ou 48°C (NS1/FR1GC) et
- 3 min à 72°C,
- suivis de 10 min d'élongation finale à 72°C.

b. Séparation des produits d'amplification par DGGE

Les produits d'amplification PCR ont été contrôlés sur un gel d'agarose 1% et séparés par électrophorèse DGGE grâce au DCODE Mutation Detection System (Bio-Rad, Hercules, CA). 10 µl par échantillon ont été déposés sur un gel de polyacrylamide (7% pour les bactéries et 6% pour les champignons) avec un gradient dénaturant de 40 à 60% (bactéries) ou de 25 à 40% (champignons) (100% correspondent à 40% (vol/vol) de formamide et 7 M d'urée). Les échantillons ont migré dans le gel plongé dans du tampon TAE 1× à 65 V et 60°C pour les bactéries et 180 V et 58°C pour les champignons durant 16 h et ont été colorés au SYBR Green. L'acquisition des images s'est faite au scanner Fujifilm FLA-9000 (FSVT, Courbevoie, France). Le logiciel GelCompar II (Applied Maths, Sint-Martens-Latem, Belgique) a permis de standardiser les profils DGGE et de réaliser les analyses comparatives. Une tolérance de 1% a été appliquée sur la position des bandes. L'analyse comparative des profils d'empreintes moléculaires a été faite par la méthode UPGMA (Unweighted Pair Group Method with Arithmetic mean) basée sur le coefficient de similarité de Dice. Des matrices de

corrélations ont été générées pour chaque comparaison et les données ont été illustrées par ordinations NMDS (Non-metric Multidimensional Scaling) en utilisant le logiciel PAST Software (Hammer *et al.*, 2001).

2. Mesure de l'arsenic biodisponible

a. Protocole d'analyse

- A partir d'une colonie de la souche *Escherichia coli* DH10B pUCD 615 pArsR Lux isolée sur milieu LBAK (50 µg/ml Ampicilline, 20 µg/ml Kanamycine en concentration finale dans le milieu), ensemencer en fin de matinée 20 ml de milieu LBAK dans un erlen de 100 ml.
- Incuber à 37°C sous agitation jusqu'en fin d'après-midi.
- Prendre la DO 600 nm et à partir de cette culture ensemencer de nouveau 20 ml de LBAK de manière à avoir une DO 600 nm de départ théorique de 0,001.
- Incuber à 37°C sous agitation jusqu'au lendemain matin, il faut précisément **13 heures d'incubation** (pour que la souche réagisse au mieux et toujours de la même manière pour tous les dosages).
- Prendre la DO 600 nm.
- Centrifuger 10 ml de culture à 7000g, 5 mn, T°C ambiante.
- Jeter le surnageant et laver le culot bactérien avec 40 ml de milieu LB préparé avec de l'eau bidistillée (pour éviter la présence de traces de métaux apportés par la tuyauterie).
- Centrifuger à 7000g, 5 mn, T°C ambiante.
- Jeter le surnageant et récupérer le culot bactérien dans environ 600 µl de milieu GGM 1X concentré pH 6,5 20% LB H₂O bidistillée.
- Prendre la DO 600 nm et ajuster celle-ci à 2 avec du milieu GGM 1XC pH 6,5 20%LB H₂O bidistillée.
- Vérifier que la DO est bien égale à 2.
- Remplissage de la µplaque blanche NUNC.
- Méthodes de mesure :

- Pour la méthode des ajouts dosés, les échantillons sont additionnés de AsV pour avoir une concentration finale de 1µM (5µl de AsV 20µM + 90µl d'échantillon dilué ou non).

Lorsqu'il n'y a pas d'ajout dosé, les échantillons sont additionnés d'H₂O bidistillée pour avoir le même volume dans tous les puits (5 µl d'H₂O bidistillée + 90µl d'échantillon dilué ou non).

- Remplir également deux rangées de puits avec une gamme étalon d'AsV :

0 – 0,03 – 0,05 – 0,08 – 0,1 – 0,3 – 0,5 – 1 – 3 – 5 – 10 – 30 µM

(90 µl des différentes concentrations en AsV / puits)

- Dans tous les puits ajouter 10µl de la suspension bactérienne DO 2
- Positionner la µplaque dans le luminomètre.

b. Milieux et matériel

Milieux

- Préparation solution d'Ampicilline à 100 mg/ml dans H₂O milli Q. Stériliser par filtration sur millex 0,22µm.
- Préparation solution de Kanamycine à 10 mg/ml dans H₂O milli Q. Stériliser par filtration sur

- millex 0,22µm.
- Préparation solution d' AsV 1M dans H₂O bidistillée. Stériliser par filtration sur millex 0,22 µm.
- Préparation solution MgCl₂ 1M dans H₂O bidistillée. Stériliser par filtration sur millex 0,22 µm.
- Préparation solution β Glycérophosphate 1 M dans H₂O bidistillée. Stériliser par filtration sur millex 0,22 µm.
- Préparation solution de glucose 20% dans H₂O bidistillée. Stériliser par filtration sur millex 0,22 µm.
- H₂O bidistillée stérile
- Préparation de la gamme étalon d'AsV dans H₂O bidistillée stérile à partir de la solution mère d'AsV 1M :

0 – 0,03 – 0,05 – 0,08 – 0,1 – 0,3 – 0,5 - 1 – 3 – 5 – 10 – 30 µM

- Milieu LB (Luria Broth).

Composition pour 1L :

10 g de peptone
 10 g NaCl
 5 g d'extrait de levure
 20 g agar pour LB solide
 Autoclaver à 120 °C pendant 20 mn

- Milieu LB dans H₂O bidistillée.

Autoclaver à 120 °C pendant 20 mn

- Milieu GGM pH 6,5 1X concentré dans H₂O bidistillée.

Composition pour 1L :

NH₄Cl 1 g
 KCl 1 g
 K₂SO₄ 0,85 g
 CaCl₂ 2 H₂O 0,01 g
 MOPS 8,4 g
 H₂O bidistillée 970 ml
 → Ajuster le pH à 6,5 avec NaOH
 → Répartir 194 ml / flacon
 → Stériliser à 120°C pendant 20 mn
 Après stérilisation à l'autoclave ajouter stérilement :
 - 200 µl MgCl₂ 1M stérile
 - 1 ml β Glycérophosphate 1 M stérile
 - 5 ml Glucose 20% stérile

Matériel

Erlens de 100 ml stériles.
 Cones jaunes et bleus stériles.
 Pipettes de 10 ml stériles.
 Tubes Falcon de 50 ml fond conique stériles.
 Microcuvettes spectrophotomètre.

Annexes

Tubes de 10 ml stériles.

μplaque 96 puits blanche NUNC.

Micropipettes 1 ml, 200 μl, 20 μl.

Tubes Eppendorf 1,5 ml stériles.

Centrifugeuse.

Luminomètre Lumi Star BMG. Réglage de l'appareil :

T°C : 25°C

15 cycles

1 cycle toutes les 20 mn

Agitation : 30s

Gain : 70

Temps d'intégration : 5s

Annexe 4

Article

Arsenic mass balance in a paper mill and impact of the arsenic release from the WWTP effluent on the Moselle River

C. Michon, M.-N. Pons, P. Bauda, H. Poirrot, and O. Potier

Water Science & Technology – WST | 63.7 | 2011

Arsenic mass balance in a paper mill and impact of the arsenic release from the WWTP effluent on the Moselle River

C. Michon*, M.-N. Pons*, P. Bauda**, H. Poirot*, O. Potier*

*Laboratoire Réactions et Génie des Procédés - CNRS, Nancy Université INPL, BP 20451, F-54001 Nancy Cedex, France

**Laboratoire des Interactions Ecotoxicologie, Biodiversité, Ecosystèmes - CNRS, Université Paul Verlaine, rue du Général Delestraint, F-57070 Metz, France

Abstract

Rivers used for drinking water production might be subject to anthropogenic pollution discharge upstream of the intake point. This problem was investigated in the case of the Moselle River, used for water production in Nancy (350 000 inhabitants) and which might be impacted by industrial activities 60 km upstream. The arsenic flux of a pulp and paper mill discharging in the Moselle River at this location has been more specifically investigated. The main sources of arsenic in that mill seemed to be the recovered papers and the gravel pit water used as feed water. The arsenic input related to wood and bark was limited. The main arsenic outputs from the plant were the paper produced on site and the deinking sludge. The arsenic concentration in the effluent of the wastewater treatment plant (WWTP) was not correlated to the one in the gravel pit water, but may depend on the operating conditions of the WWTP or the changes in processes of the mill. The impact of this anthropogenic source of arsenic on the Moselle River was slightly larger in summer, when the flowrate was lower. Globally the impact of the paper mill on the Moselle River water quality was limited in terms of arsenic.

Keywords Arsenic; deinking; effluent; pulp and paper mill; sludge

INTRODUCTION

Because of its toxicity, presence of arsenic in groundwater and surface water has become of high concern (Cullen and Reimer, 1989; Jain and Ali, 2000; Smedley and Kinniburgh, 2002; Choong et al., 2007). The limit of arsenic concentration for drinking water quality has been set to 10µg/L in the guidelines for drinking-water quality (WHO, 2008). This value has been taken as maximum allowable value for arsenic concentration of drinking water in France in 2001.

The source of the Moselle River is in the North East of France. It flows through France, Luxembourg and Germany, and its water serves as source of drinking water for many cities, as Nancy (350 000 inhabitants) in France. However, many industries (metallurgy, pulp and paper) are discharging their treated effluent into this river. This is the case for a pulp and paper mill located at Epinal, 60 km upstream of Nancy. It is known that this type of industry is a big water user. Although arsenic is a non-process element, the plant managers as well as water quality authorities are concerned by the possible influence of such a large plant on the Moselle River, whose flowrate near the discharge point is very variable.

The presence of trace elements and pollutants in the pulp and paper industry has been studied from different points of view. Skipperud et al. (1998) studied the transfer, pathways, enrichment and discharge of trace elements (except arsenic) in a pulp industry in Norway. Pokhrel and Viraraghavan (2004) reviewed the treatments of pulp and paper wastewater concerning the main pollutants. Bryant and Pagoria (2004) studied the fate of metals in forestry wastewater treatment systems, and gave some information on metal concentrations in the effluent but they did not study the impact of those metal concentrations on the receiving water system. Holmbom et al. (1993) looked at the effect of a pulp and paper mill on metal concentrations in a lake system. They found that most metal concentrations were relatively low in the effluent. However, due to the large effluent flow, the discharged quantities were considerable for some nontoxic metals. A study about dangerous substances for the aquatic

environment present in industrial and urban wastewater in France (INERIS, 2008) highlights the presence of arsenic in pulp and paper mill effluents, but downplays the fact because of the presence of arsenic in the feed water.

The purpose of this work was to study the arsenic sources and discharges of a pulp and paper mill, and to evaluate the impact of the arsenic discharge from its WWTP effluent on the Moselle River. The arsenic mass balance on the paper mill has been established by studying the arsenic concentration and the flow rates of all inputs and outputs. The impact of the arsenic release was evaluated by comparing the arsenic amount discharged to the increase of the arsenic concentration in the Moselle River at the discharging point.

METHODS

Sampling

The samples were collected in 2008 and 2009. Wood and bark (White fir and Norway spruce) were sampled randomly in the stocks of the plant. Samples of recovered papers composed mainly of magazines and newspapers were analyzed, as well as samples of paper produced on site.

Historical data about the arsenic concentrations in the gravel pit water, the WWTP effluent, and the dry sludges (produced by the deinking process and by the WWTP), and the corresponding flow rates were extracted from the database of the plant.

Experiments of arsenic leaching from bark

Leaching of arsenic from bark was carried out by contacting 5g of dried, ground and sieved bark samples with 100mL of leaching solution on an orbital shaker at 250 rpm for 48 hrs. The influence of pH was analyzed with a bark sample of particle size 0.2 to 1mm using three leaching solutions: deionised water at pH = 5.8, solution of synthetic precipitation leaching procedure (US EPA method 1312, 1994) at pH = 4.2, and the WWTP effluent at pH = 7.4. The influence of the particle size of bark was also analyzed using four ranges of particles size with the WWTP effluent as the leaching solution: 0.112 mm – 0.200 mm, 0.200 mm – 1 mm, 1 mm – 2 mm, and > 2 mm.

Preparation of samples and analysis

Solid samples were dried at 105°C in a drying oven. Bark and wood samples were then ground. Paper samples were cut in pieces of 5mm. The solid samples (about 1g) were mineralized by digestion with nitric acid and hydrogen peroxide at about 90°C. Nitric acid (70%, laboratory reagent grade, Fisher Scientific) and hydrogen peroxide (30%, Prolabo) were added until no more oxidation occurred. The acid digestion of aqueous samples (50mL) was carried out with 10mL of nitric acid ($\geq 65\%$, puriss. p.a. grade, Sigma-Aldrich) and 3mL of 30% aqueous hydrogen peroxide (Prolabo) at about 90°C.

The digested sample was then diluted to 50mL with deionised water and filtered at 0.45 μm . Finally superpure HNO_3 (for trace analysis, Carlo Erba) and indium (in solution) were added in order to obtain 10 $\mu\text{g/L}$ of indium as internal standard and at least 5% HNO_3 .

Total arsenic concentration was measured with an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS, Series X7 Thermo) instrument equipped with a collision/reaction cell (C/RC) and a CETAC autosampler. A gas mixture of helium (93%) and hydrogen (7%) was used for the C/RC.

RESULTS AND DISCUSSION

Description of the pulp and paper mill

Figure 1 shows the flowsheet of the pulp and paper mill. The WWTP is composed by a primary settling treatment, a secondary biological treatment by activated sludge, and a tertiary chemical treatment based on flotation, and, depending on the effluent quality and the Moselle River's flowrate, coagulation/flocculation by addition of aluminum sulfate and anionic polymer. The WWTP effluent is then discharged into the Moselle River. The paper is produced on site from thermomechanical wood pulp as well as deinked pulp (flotation deinking). The water treatment process pumps water from a gravel pit, and consists in disinfection/oxidation by ClO_2 followed by filtration on sand beds to retain the precipitated compounds (mainly iron and manganese oxides). Two drying processes are used, one for the deinking sludge and the other one for the WWTP sludge. The dry sludges are then incinerated on site with other solid fuels as bark, urban sludge, energy wood and plastics. The filtration of the WWTP effluent produces the process water 2 which is mainly used in the deinking process, but also for the watering of the logs in the storage area during summer to maintain their humidity. The arsenic input due to the chemical products used in the plant was not taken into account in this study. On one hand, arsenic may only be present as trace element in the chemical products. On the other hand, the flow rate of all the chemical products entering the plant is negligible compared to the other ones. Thus, the chemical products are not a major source of arsenic in the plant. The mass balance of arsenic was done on the whole plant (table 1). The pulp and paper mill was viewed as a black box where all the processes are lumped together.

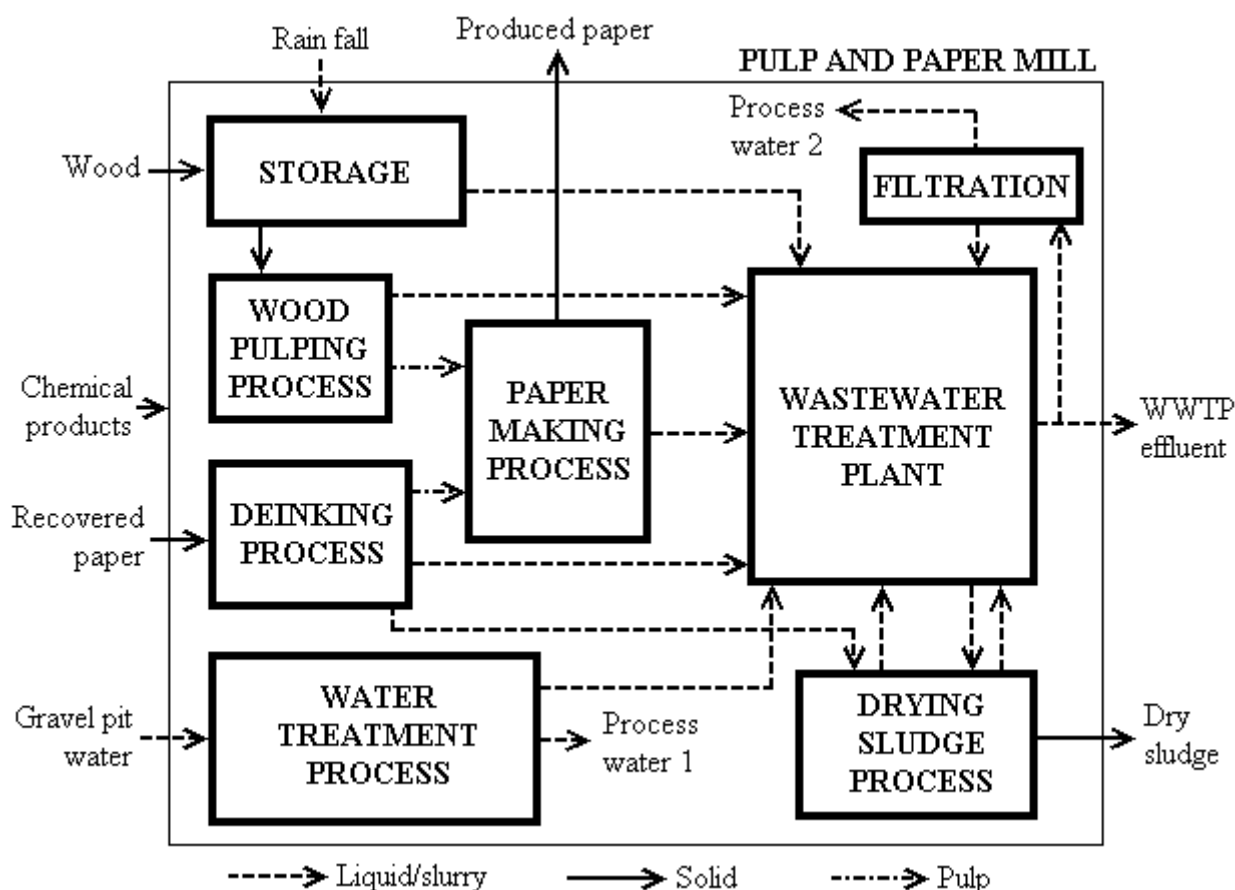


Figure 1. Flowsheet of the pulp and paper mill

Table 1. Arsenic inputs and outputs of the plant (d.w. = dry weight)

| | | Average flow rate | As concentration | Average flux |
|---------|---------------------|-------------------|------------------|--------------|
| | | kg d.w./s | mgAs/kg d.w. | mgAs/s |
| Inputs | Wood | 6.2 | 0.13 | 0.80 |
| | Bark | | 0.38 | |
| | Recovered papers | 13.5 | 0.61 | 8.25 |
| | | m ³ /s | µg/L | mgAs/s |
| | Gravel pit water | 0.22 | 7.8 | 1.74 |
| | Bark leachates | 0.004 | 6.0 | 0.02 |
| Outputs | | kg d.w./s | mgAs/kg d.w. | mgAs/s |
| | WWTP dry sludge | 0.6 | 1.62 | 0.90 |
| | Deinking dry sludge | 2.9 | 0.99 | 2.85 |
| | Produced paper | 16.1 | 0.22 | 3.55 |
| | | m ³ /s | µg/L | mgAs/s |
| | WWTP effluent | 0.18 | 9.7 | 1.73 |

Arsenic contents of inputs

The sources of arsenic entering the plant are recovered papers, wood and bark leachates from the storage area, and gravel pit water. The arsenic concentration of the gravel pit water has been measured monthly since 2000 (figure 2(a)). For the other sources of arsenic, the arsenic concentration was measured in samples from 2008 and 2009, but the average flux was calculated according to the average flow rate of the last 10 years (figure 3).

Based on the arsenic concentration measured in the recovered papers taken in the stocks in 2008 and 2009, the main source of arsenic seemed to be the recovered papers. However, the arsenic concentration in recovered papers may vary with time. In a preliminary study made in 2005 0.9mgAs/kg d.w. (dry weight) was measured in the recovered papers. Moreover, Manso et al. (2007; 2008) show very different arsenic concentrations in paper, from below the detection limit to 2000mgAs/kg, depending on the date and on the location of production. Therefore, even if the arsenic concentration in recovered papers may vary with time, its flow rate is so large that the recovered papers are likely to remain the main source of arsenic for the pulp and paper mill.

Nevertheless, the arsenic flux of the gravel pit water was not negligible. The water used in the processes of the plant (process water 1) comes from a gravel pit and is treated prior to use. There are seasonal variations of arsenic concentration in the water of the gravel pit around the year (figure 2(a)) with an increase during summer. This increase may be due to larger leaching of arsenic from the gravel pit substratum under elevated temperature.

The arsenic concentration was higher in bark than in wood (table 1). This may be due to the absorption of arsenic particles from the air in addition to the absorption of arsenic compounds from the soil (Cheng et al., 2007; Saarela et al., 2005). Leaching of arsenic from bark (from the stock of bark or when logs in the storage area are watered or due to rainfalls) could transfer arsenic to the WWTP. The pH of the leaching solution as well as the particles size of the bark did not exhibit a drastic influence on arsenic leaching (data not shown). From those experiments, the maximum arsenic concentration of bark leachates, equal to 6µg/L, was chosen for the estimation of its arsenic flux. But globally, the arsenic inputs related to wood and bark were limited.

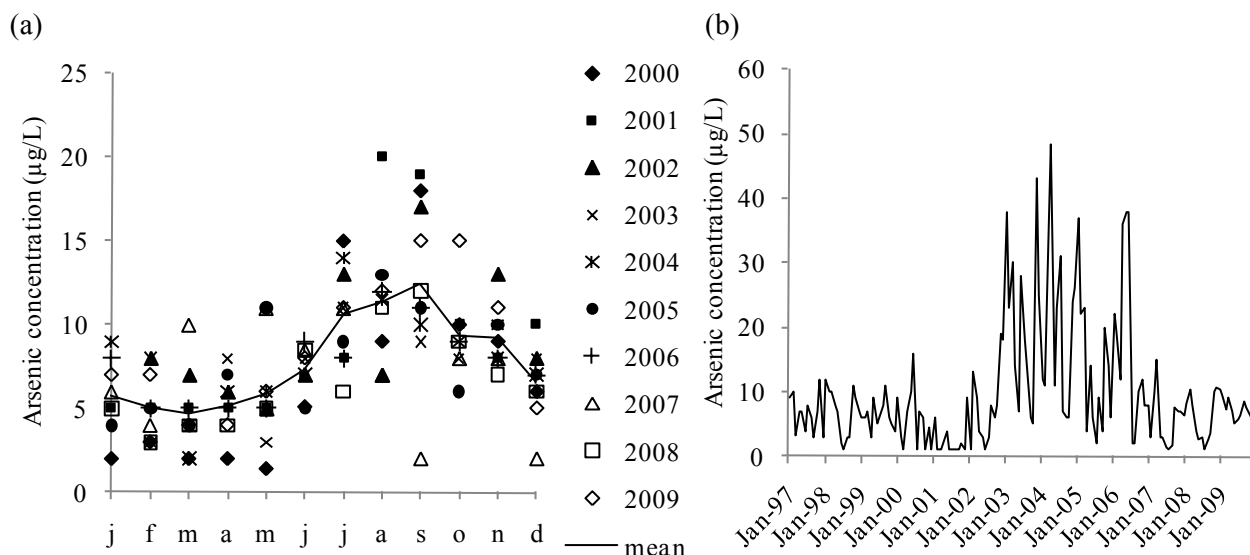


Figure 2. (a) Yearly variation of arsenic concentration in the gravel pit water (b) Arsenic concentration in the WWTP effluent

Arsenic content of outputs

Outputs from the plant are the WWTP effluent, the dry sludge produced by the deinking process and by the WWTP process, and the paper produced by the paper mill. The main arsenic outputs seemed to be the paper produced on site as well as the deinking dry sludge. This is likely to be due to the arsenic content of the recovered papers from which the paper and the deinking sludge are produced.

The average arsenic fluxes of the gravel pit water and of the WWTP effluent were very similar. However, these fluxes were not correlated since there was no seasonal variation of the arsenic concentration observed in the WWTP effluent (figure 2(b)). Moreover, the arsenic flux of the gravel pit water tended to be larger than the flux of the WWTP effluent. The presence of arsenic in the WWTP influent, and therefore in the WWTP effluent, is due to the combination of all the effluents of the processes in the pulp and paper mill (figure 1). The effluent from the water treatment process is only one among the others. Furthermore, the water treatment of the gravel pit water is efficient in removing arsenic since it is based on the oxidation of manganese and iron compounds followed by filtration on sand beds (Kartinen and Martin, 1995; Gregor, 2001). This process produces an arsenic-rich sludge which is likely to be removed by the primary settling stage of the WWTP, thus this arsenic content should finally be in the WWTP dry sludge. The variation of the arsenic concentration in the WWTP effluent is partly due to the coagulation/flocculation process of the tertiary chemical treatment of the WWTP, which is known to be an arsenic removal technology (Kartinen and Martin, 1995; Gregor, 2001). However, there were also decreases of the arsenic concentration in the WWTP effluent without tertiary treatment being in operation (no addition of aluminum sulfate). The increase of the arsenic concentration between 2003 and 2006 is still not explained effectively. The main assumption is that it results from the combination of several documented or un-documented disturbances during this period, some of them being changes made in the deinking process.

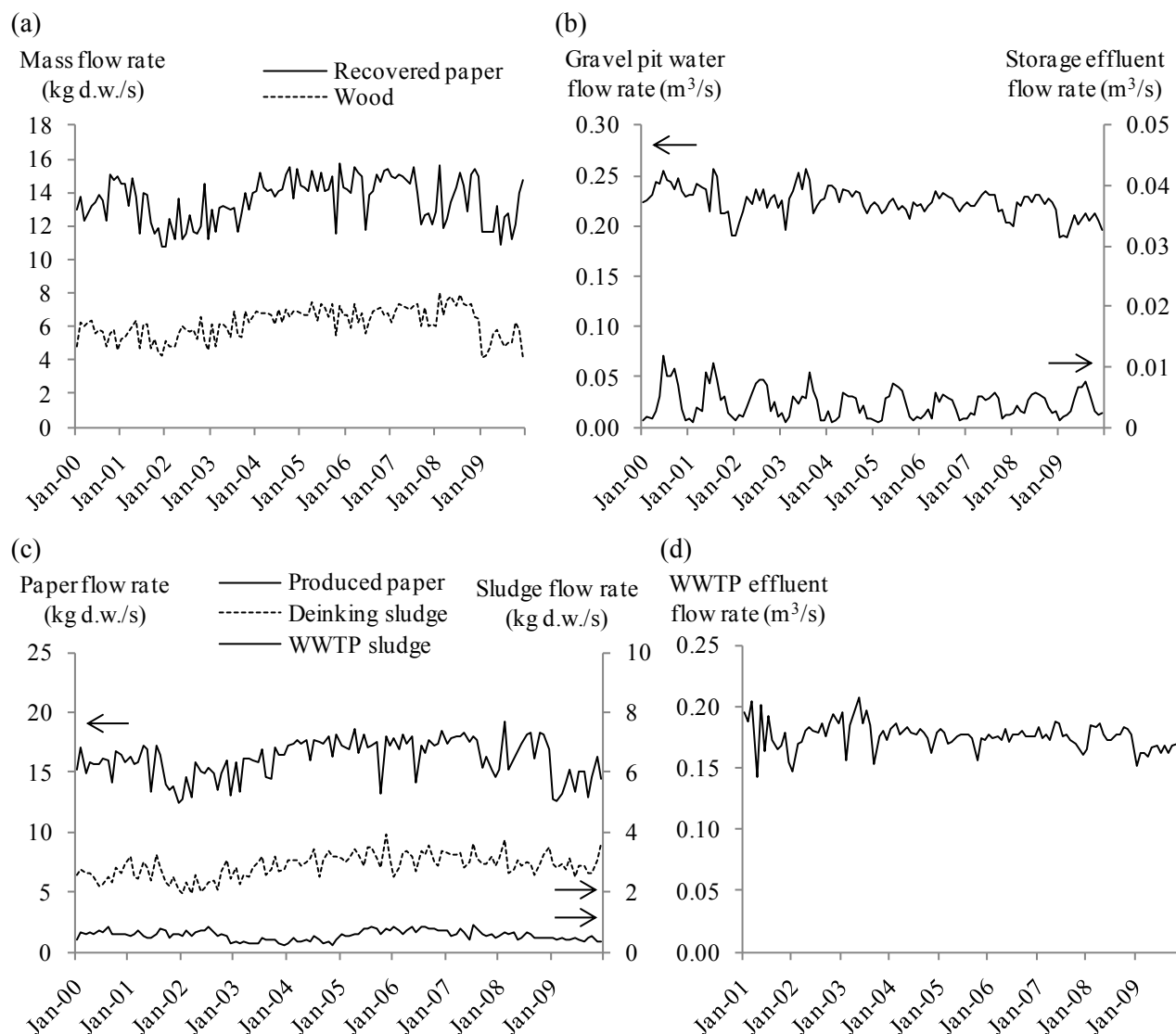


Figure 3. Flow rates of the inputs (a) recovered paper and wood (b) gravel pit water and storage effluent. Flow rates of the outputs (c) produced paper, WWTP and deinking sludge (d) WWTP effluent

Characteristics of the Moselle River

The plant is located upstream to Nancy, in the industrial area of Epinal (60 000 inhabitants). Nancy (350 000 inhabitants) and Metz (230 000 inhabitants) are two large cities downstream (figure 4 (a)). The Moselle River water is used as a source of drinking water for Nancy. The arsenic concentration has increased along the Moselle River between February and July 2007 (figure 4 (b)), which was most likely due to anthropogenic sources of arsenic. After that period, the concentrations were very similar at the different locations along the river, and were mostly lower than $3\mu\text{gAs/L}$. At location 1, which is downstream from the discharging point of the plant, the arsenic concentration was stable and lower than $4\mu\text{gAs/L}$ in 2007 and 2008. On the contrary, the arsenic concentration at locations 5 and 6 varied significantly, and was above the allowed arsenic concentration of $10\mu\text{gAs/L}$ for drinking water (WHO, 2008) during the first months of 2007. The Moselle flow rate is very variable with low water during summer months (figure 4 (c)). Between 2000 and 2009, the monthly average flow rate at Epinal was equal to $37\text{m}^3/\text{s}$ with a minimum flowrate of $3\text{m}^3/\text{s}$, and a maximum flowrate of $126\text{m}^3/\text{s}$.

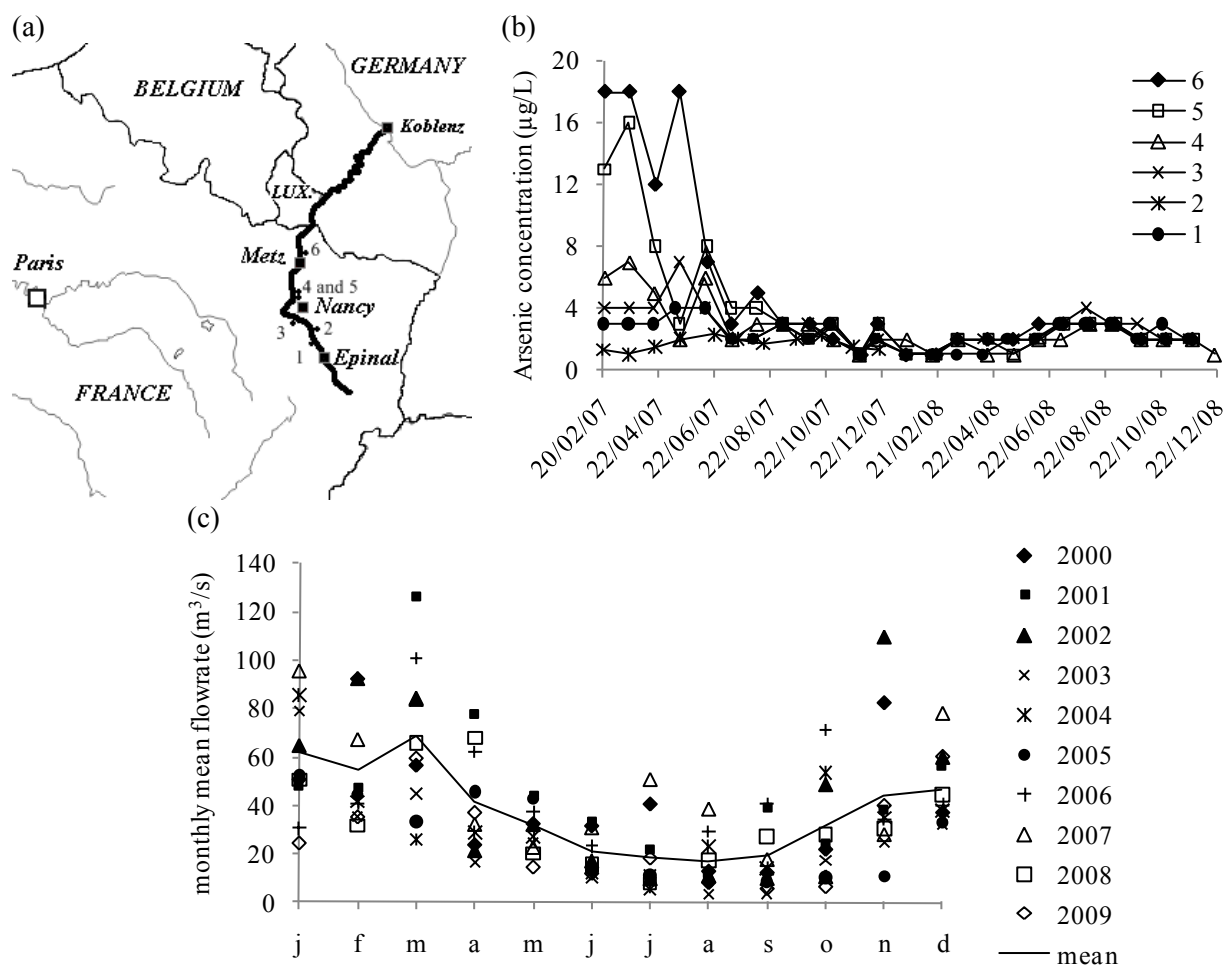


Figure 4. (a) Geographical context of the Moselle River (b) Arsenic concentration in the Moselle River (source: AERM) (c) Yearly variation of the Moselle River's flowrate at Epinal (source: DIREN Lorraine)

Impact of the WWTP effluent on the Moselle River

The impact of the effluent on the Moselle River was evaluated by comparing the arsenic amount discharged in the Moselle River (figure 5 (a)) to the increase of the arsenic concentration in the Moselle River at the discharging point (figure 5 (b)). There was no seasonal variation of the arsenic flux in the WWTP effluent. Actually, the maximum amount of arsenic in the WWTP effluent occurred in November 2003 and April 2004. Moreover, the arsenic flux of the WWTP tends to be lower between July and October. Despite this, the arsenic concentration added to the Moselle River was larger during those months due to the flow rate of the river being much lower. It was actually the case in August 2003 (2003 was a severe drought year in Western Europe) when the arsenic concentration in the Moselle River increased by $0.8\mu\text{gAs/L}$ at the discharge point while its flow rate was the lowest on the period 2000-2009. Except in 2003, the arsenic concentration added to the Moselle River was small with an average increase lower than $0.15\mu\text{gAs/L}$. Globally, the impact of the paper mill on the Moselle River water quality is limited in terms of arsenic.

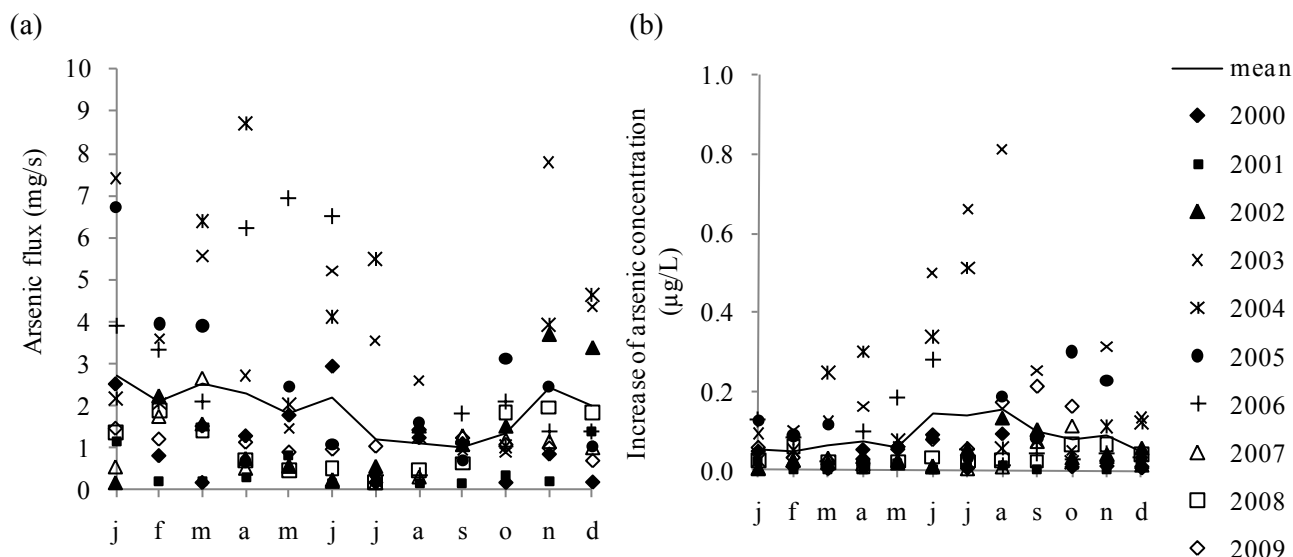


Figure 5. (a) Arsenic flux in the WWTP effluent (b) Increase of the arsenic concentration in the Moselle River due to the arsenic amount of the WWTP effluent

CONCLUSION

This study focused on the characterization of the arsenic fate in a pulp and paper mill, as source of anthropogenic arsenic in a drinking water resource. The main sources of arsenic in the plant seemed to be the recovered papers and the gravel pit water. The variation of the arsenic concentration in recovered papers is not well known. Therefore, only an estimation of this arsenic flux was possible. The main arsenic outputs were the paper produced on site and the deinking dry sludge produced by the deinking process of the recovered papers. Furthermore, the arsenic concentration of the WWTP effluent may vary significantly. Part of this variation is due to the tertiary treatment of the WWTP using coagulation/flocculation process. The flow rate of the Moselle River next to the discharging point is very variable throughout the year, and may be very low during summer. This causes an increased risk of adding larger arsenic concentration to the Moselle River, despite the arsenic flux from the WWTP effluent being reduced. Nevertheless, the average increase of the arsenic concentration in the Moselle River at the discharge point stayed below $0.15\mu\text{gAs/L}$ throughout the year.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank AERM (Agence de l'Eau Rhin-Meuse), CG88 (Conseil Général des Vosges), ZAM (Zone Atelier Moselle), Région Lorraine and ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie) for their support.

REFERENCES

- AERM (Agence de l'eau Rhin-Meuse)
<http://rhin-meuse.eaufrance.fr/> (accessed April 7, 2010)
 Bryant C.W., and Pagoria P.S. (2004). The fate of metals in forest industry wastewater treatment systems. *Water Science and Technology*, 50(3), 21-28.
 Cheng Z., Buckley B. M., Katz B., Wright W., Bailey R., Smith K. T., Li J., Curtis A. and Van Geen A. (2007). Arsenic in tree rings at a highly contaminated site. *Science of the Total Environment*, 376, 324-334.

- Choong T.S.Y., Chuah T.G., Robiah Y., Koay G., and Azni I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217, 139-166.
- Cullen W.R., and Reimer K.J. (1989). Arsenic Speciation in the Environment. *Chemical reviews*, 89(4), 713-764.
- DIREN Lorraine
<http://www.hydro.eaufrance.fr/> (accessed April 7, 2010)
- Gregor J. (2001). Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment. *Water Research*, 35 (7), 1659-1664.
- Holmbom B., Harju L., Lindholm J., and Gröning A.-L. (1993). Effect of a pulp and paper mill on metal concentrations in the receiving lake system. *Aqua Fennica*, 24(1), 93-100.
- INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) (2008) Dangerous substances for aquatic systems in industrial and urban wastewater.
<http://rsde.ineris.fr/doc/docs%20rsde/DRC-07-82615-13836C.pdf> (accessed April 7, 2010)
- Jain C.K., and Ali I. (2000). Arsenic: Occurrence, Toxicity and Speciation techniques. *Water Research*, 34 (17), 4304-4312.
- Kartinen E.O. Jr., and Martin C.J. (1995). An overview of arsenic removal processes. *Desalination*, 103, 79-88.
- Manso M., Costa M., Carvalho M.L. (2007). From papyrus to paper: Elemental characterization by X-ray fluorescence spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 580, 732-734.
- Manso M., Costa M., Carvalho M.L. (2008). X-ray fluorescence spectrometry on paper characterization: A case study on XVIII and XIX century documents. *Spectrochimica Acta Part*, 63, 1320-1323.
- Pokhrel D., Viraraghavan T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. *Science of the Total Environment*, 333, 37-58.
- Saarela K.-E., Harju L., Rajander J., Lill J.-O., Heselius S.-J., Lindroos A., and Mattsson K. (2005). Elemental analysis of pine bark and wood in an environmental study. *Science of the Total Environment*, 343, 231-241.
- Skipperud L., Salbu B., and Hagebø E. (1998). Transfer, pathways, enrichment and discharge of trace elements in the pulp industry measured by means of neutron activation analysis. *The Science of the Total Environment*, 216, 133-146.
- Smedley P.L., and Kinniburgh D.G. (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- U.S. Environmental Protection Agency (1994). *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods* (SW-846) 3rd edition, update 2B.
<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1312.pdf> (accessed April 7, 2010)
- WHO (2008) Guidelines for drinking-water quality: incorporating 1st and 2nd addenda, Vol.1, Recommendations. – 3rd ed.
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf (accessed April 7, 2010)

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Marc AUROUSSEAU, Professeur, PAGORA, INP Grenoble,
Saint Martin d'Hères**

Monsieur Christophe DAGOT, Professeur, ENSIL, Université de Limoges, Limoges

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame Clémence MICHON

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Devenir de l'arsenic dans une papeterie : Etude de cas"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des Procédés et des Produits »

Fait à Vandoeuvre, le 25 janvier 2011

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT



Résumé

Devenir de l'arsenic dans une papeterie : étude de cas

Les objectifs de ce travail étaient de déterminer les sources et le devenir de l'arsenic dans une papeterie vosgienne, et en particulier dans sa station d'épuration, afin de comprendre les variations de la concentration en arsenic dans l'effluent traité par la station et rejeté dans la Moselle. Les papiers récupérés utilisés pour la production de pâte désencrée représentent la source majoritaire d'arsenic pour la papeterie, puis les combustibles incinérés dans le secteur énergie. Les sorties majoritaires sont les cendres produites par le secteur énergie, puis le papier produit. Le devenir de l'arsenic dans le procédé de désencrage est complexe et implique des phénomènes de transfert entre le circuit de la pâte à papier et le circuit des eaux. L'arsenic présent dans les eaux blanches semble provenir des matières en suspension. Des dysfonctionnements dans le secteur énergie ont causé le départ de cendres produites dans la chaudière à la station d'épuration via les eaux de lavage du laveur de fumées. Ces cendres peuvent avoir une concentration en arsenic très importante et pourraient être l'une des causes des dépassements de la limite de rejet en arsenic. La station d'épuration peut éliminer de la phase aqueuse jusqu'à 50 % de l'arsenic entrant à la station après neutralisation/décantation et traitement par boues activées. Un traitement tertiaire par coagulation (par des sels d'aluminium) / floculation / flottation permet de diminuer encore la concentration en arsenic dans le rejet en fonction des conditions de fonctionnement.

Mots clés : arsenic, papeterie, désencrage, station d'épuration, cendres

Summary

Arsenic fate in a pulp and paper mill: a case study

This study was about the sources and the fate of arsenic in a pulp and paper mill located in the Vosges, and particularly in the wastewater treatment plant, in order to understand the variations of the arsenic concentration in the treated effluent discharged in the Moselle River. The recovered papers used for the production of deinked pulp are the main source of arsenic for the pulp and paper mill, followed by the solid fuels incinerated in the boiler of the energy area of the mill. The main outputs are the ashes produced by the boiler, then the produced paper. The fate of the arsenic in the deinking process is complex and involves transfer phenomena between the pulp and the white water of the process. Arsenic present in white water could come from the suspended solids. Malfunctions in the energy area have caused the departure of ashes to the wastewater treatment plant via the washing water of the flue gas washer. Those ashes may contain a high arsenic concentration and could be one of the sources of the large variations of the arsenic concentration in the effluent of the wastewater treatment plant. This wastewater treatment plant is able to eliminate up to 50% of arsenic of the effluent thanks to neutralization/decantation and biotreatment by activated sludge. A tertiary treatment by coagulation (with aluminum salts) / flocculation / flotation permits to decrease the arsenic concentration in the effluent according to the operating conditions.

Key words: arsenic, pulp and paper mill, deinking process, wastewater treatment plant, ashes