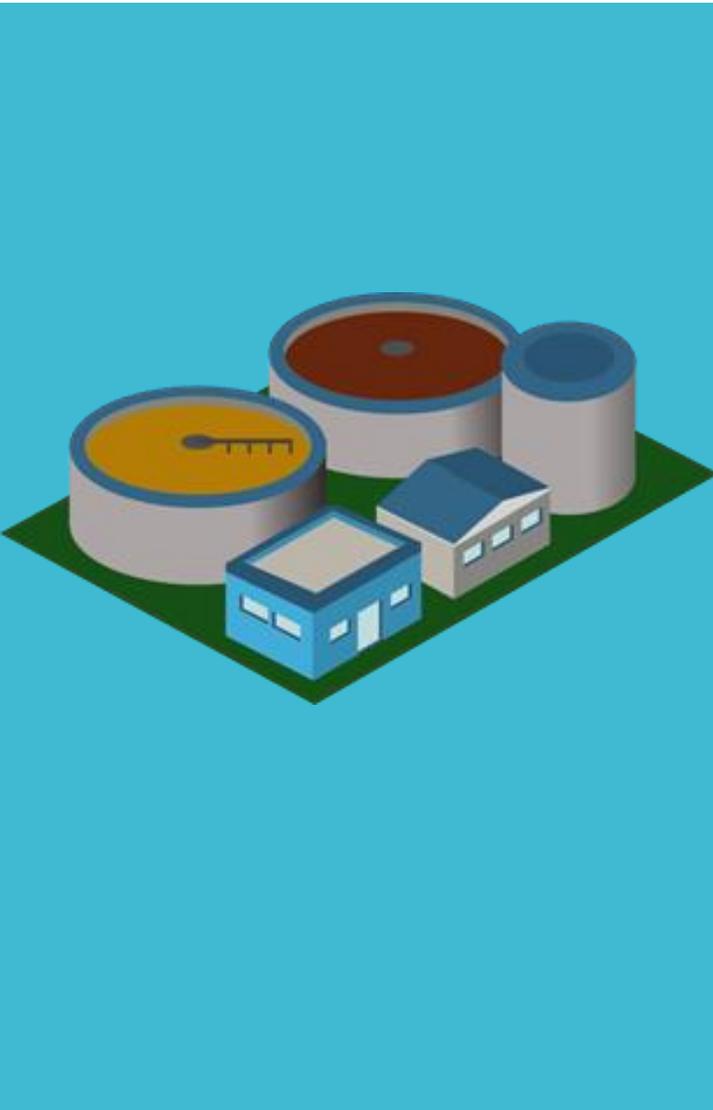


LES PERACIDES, FUTURS OXYDANTS DES MICROPOLLUANTS DANS LE TRAITEMENT TERTIAIRE DES EAUX USEES ?



Présentée par:

Christelle NABINTU K

Encadrants:

- Ghassan CHEBBO
- Johnny GASPERI
- Julien LE ROUX
- Romain MAILLER
- Stephan BROSILLON

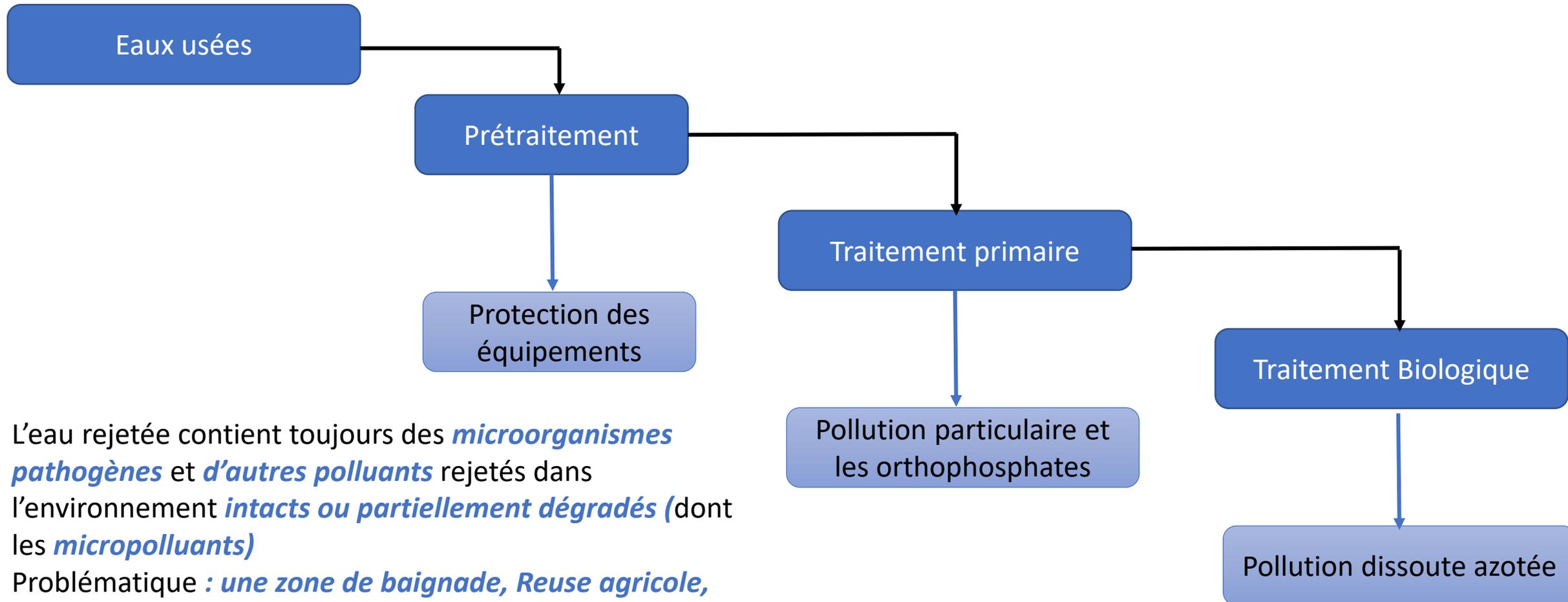
PLAN

I. INTRODUCTION

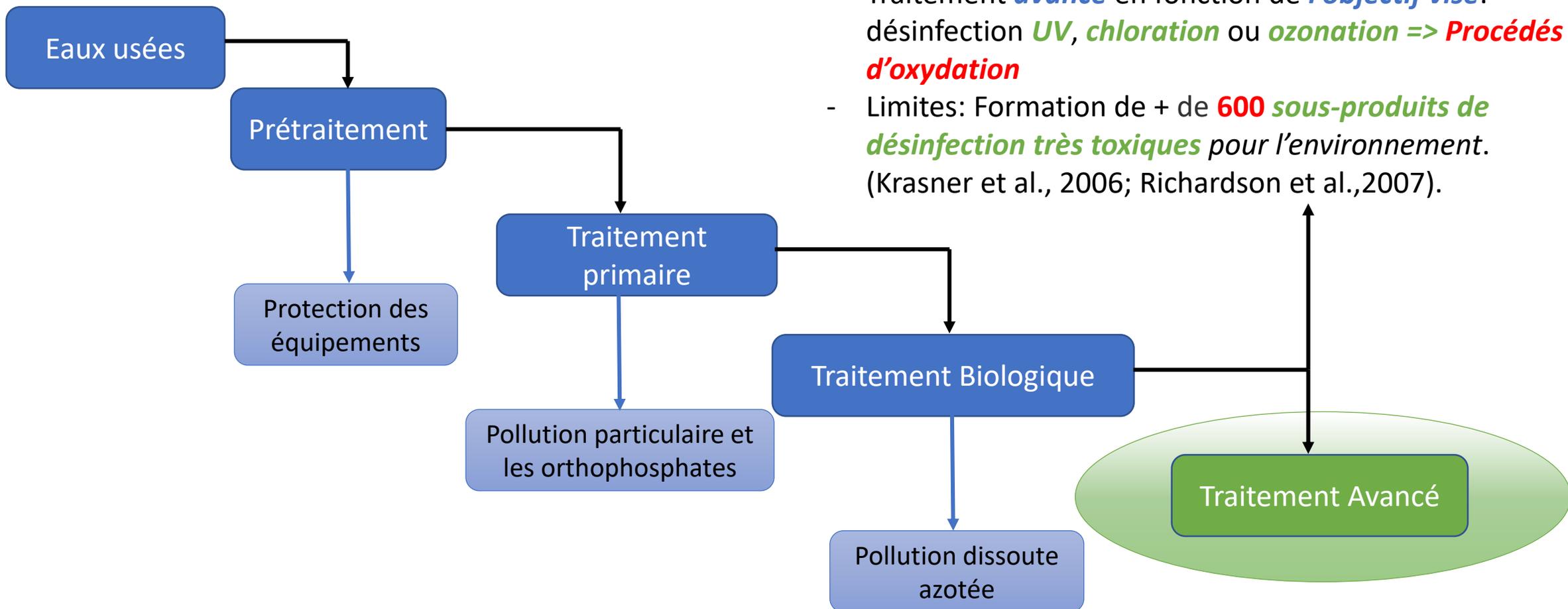
II. OBJECTIFS

III. REACTIFS ET MICROPOLLUANTS

IV. EXPÉRIMENTATIONS



- L'eau rejetée contient toujours des *microorganismes pathogènes* et *d'autres polluants* rejetés dans l'environnement *intacts ou partiellement dégradés* (dont les *micropolluants*)
- Problématique : *une zone de baignade, Reuse agricole, eau utilisée pour l'eau potable* (Ragazzo et al., 2017).



- Traitement *avancé* en fonction de *l'objectif visé*: désinfection *UV*, *chloration* ou *ozonation* => **Procédés d'oxydation**
- Limites: Formation de + de **600 sous-produits de désinfection très toxiques** pour l'environnement. (Krasner et al., 2006; Richardson et al., 2007).

❖ CONTEXTE:

- SIAAP: Essais de *désinfection par l'acide performique (PFA)* sur *des effluents d'eaux usées* rejetés en Seine en vue d'améliorer la qualité sanitaire des eaux pour les **JO 2024**.



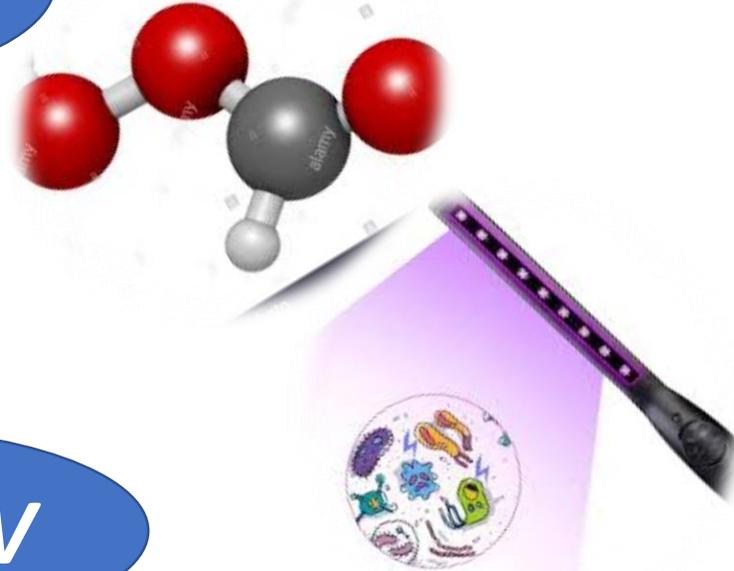
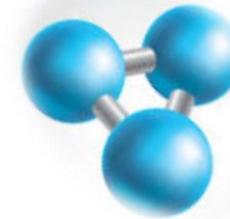
Action R2.5

❖ OBJECTIFS:

- Comparer les *performances des procédés (PFA seul ou couplé)* vis-à-vis de l'élimination des micropolluants et de l'évolution des paramètres globaux.
- Etudier la *formation de sous-produits* d'oxydation (ex. nitrosamines, bromates) et l'évolution de la *toxicité* au cours de traitements.
- Etudier **l'influence de la qualité de la matrice sur les procédés d'oxydation**

❖ REACTIFS ETUDIES:

PFA

 O_3 

PFA / UV

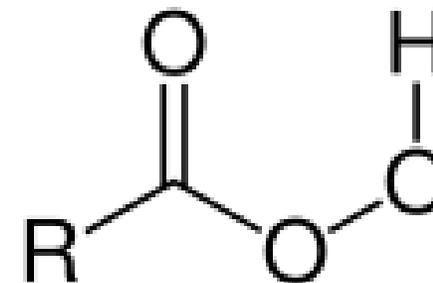
PFA / O_3

- ❖ Un **Peracide**: groupement **peroxyde** (O-O), un oxygène lié à un **hydrogène**, un oxygène lié un **carbone** substitué par un oxygène avec lequel il forme une **double liaison**.

Les plus utilisés: **Acides Péracétique** $C_2H_4O_3$ et **Performique** CH_2O_3 .



Que sait-on de l'acide performique (PFA)?

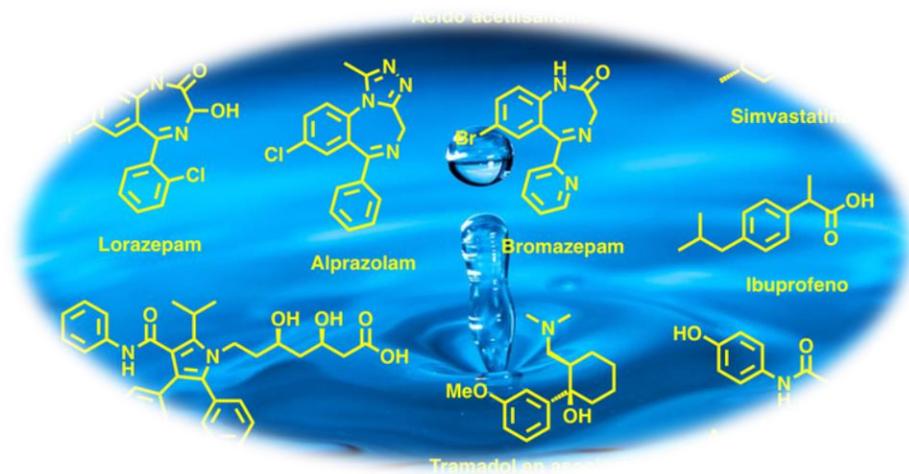
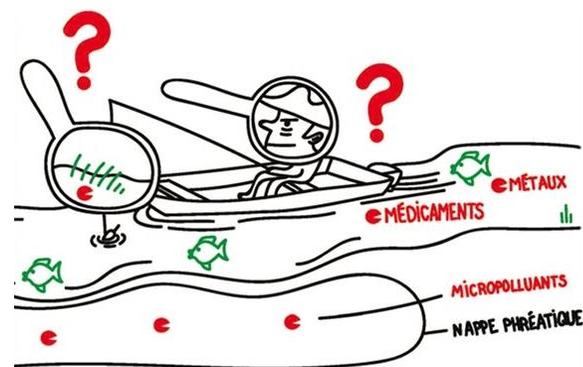
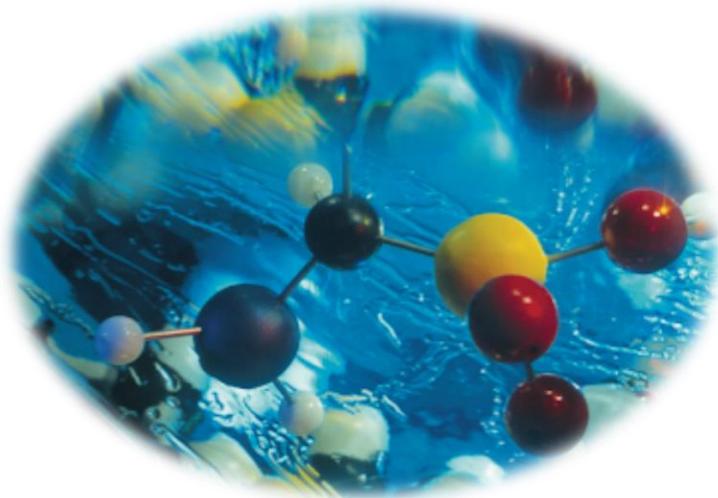
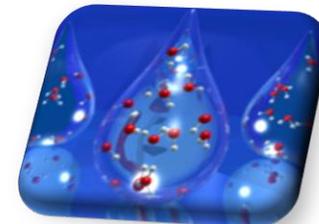


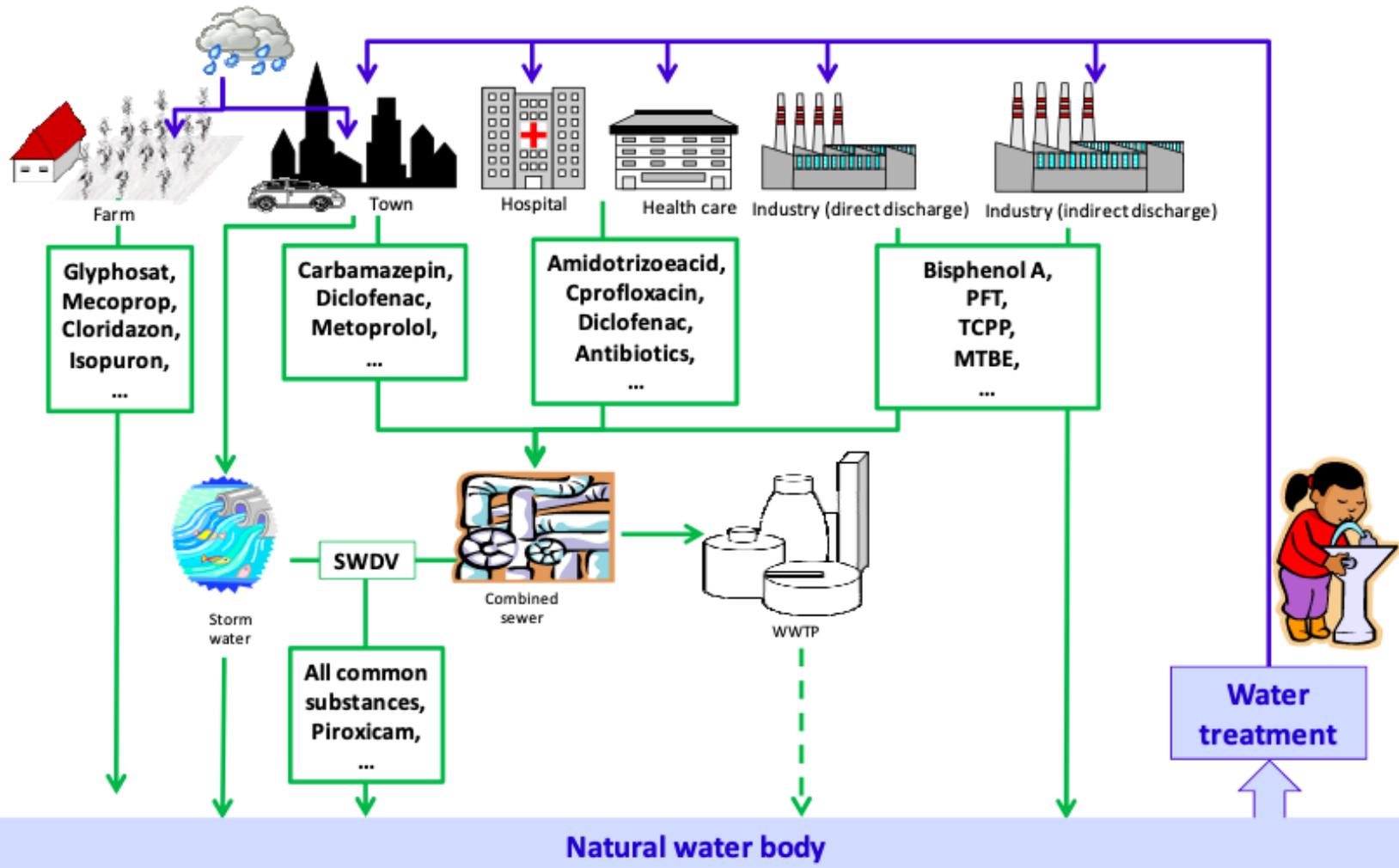
- ❖ Acide Performique (PFA) CH_2O_3 :

- Commercialisé depuis 2013 par Kémira comme solution désinfectante des eaux usées sous le nom procédé DesinFix.
- Oxydant **très puissant mais instable** qui élimine les bactéries par réaction radicalaire (**pas d'info** sur les radicaux formés)
- L'action de PFA sur l'eau ne forme pas a priori de sous-produits + sous-produits halogénés-AOX (**M. Nihemaiti, 2019**).
- **Manque d'information** sur **la réactivité du PFA avec les MPO**.

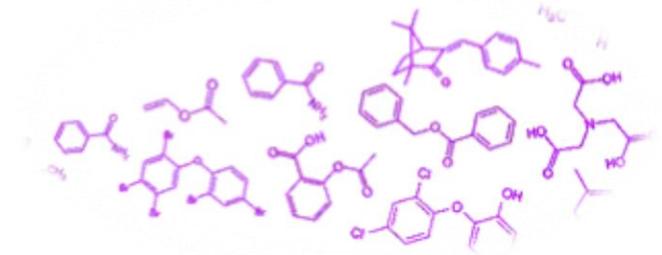
Micropolluants :

- Diversité de molécules (pharmaceutiques, pesticides, perturbateurs endocriniens, produits d'entretien, biocides)
- Concentrations du *ng/L au µg/L*,
- *Effets toxiques pour l'environnement et la santé humaine en raison de leur toxicité, persistance et bioaccumulation* (Jiang et al., 2013; Luo et al., 2014).
- La réglementation européenne a recensé plus de **110 000 molécules**.
- *Difficile à éliminer*: existence en grand nombre avec des propriétés physico-chimiques très variables





- *Pas de réglementation pour Eaux usées*
- *substances prioritaires et dangereuses prioritaires* (13) à réduire et supprimer pour atteindre le bon état chimique des masses d'eau (*DCE sur l'eau* (2000/60/CE)).
- Micropolluants étudiés dans la thèse de Ronan (2016-2019)
- MPO *hydrophiles, réfractaires* au traitement classique des EUU

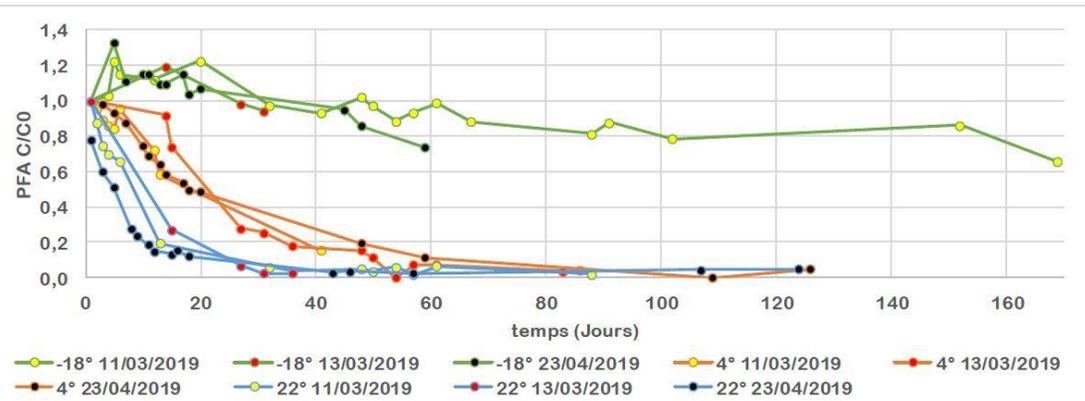


(Dell'Erba et al. 2007)

Comportement du PFA dans l'eau
(formation / dégradation)

Réactivité du PFA avec les MPO

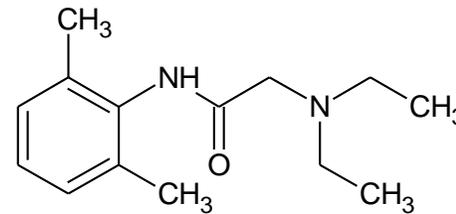
~ 90% of lidocaine



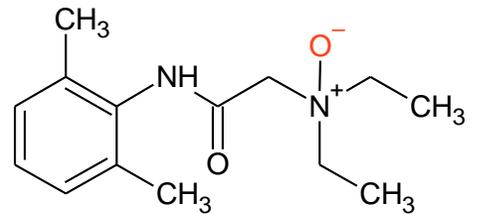
Stockage du PFA à $\neq T$ ($^{\circ}\text{C}$)

Production de radicaux
(OH° , autres $^{\circ}$?)

Lidocaine
m/z: 235.1810 (0.3 mDa), RT=4.4 min



O-transfer
→



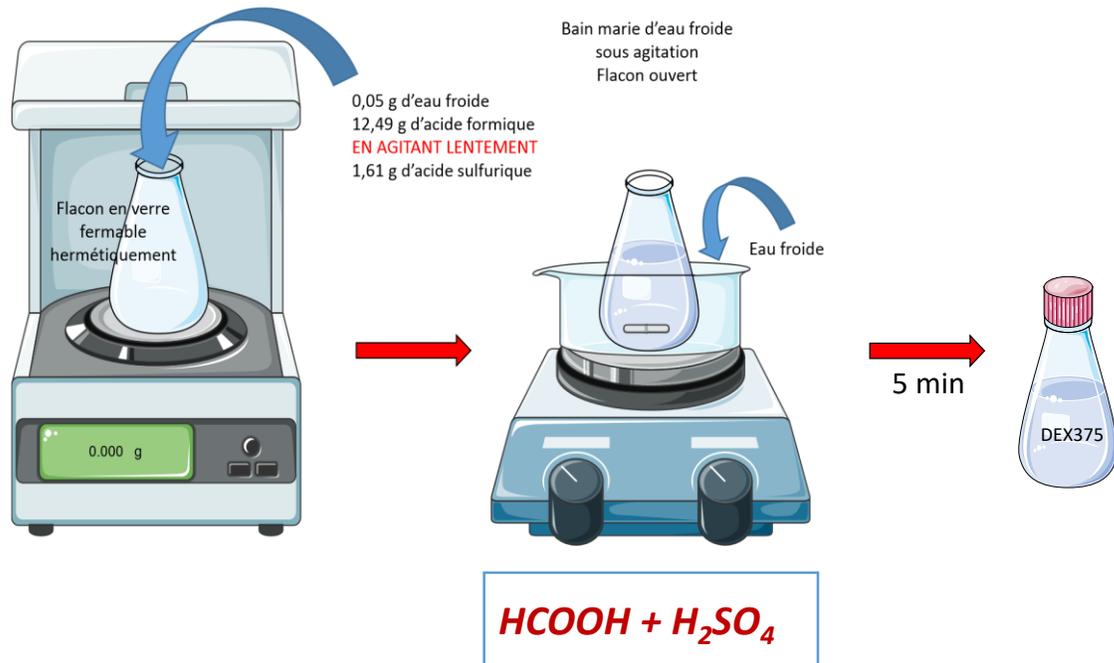
P1, Lidocaine N-oxide
m/z: 251.1758 (0.4 mDa), RT=5.1 min

Ex. réactivité avec Lidocaine
(M. Nihemaiti, 2019)

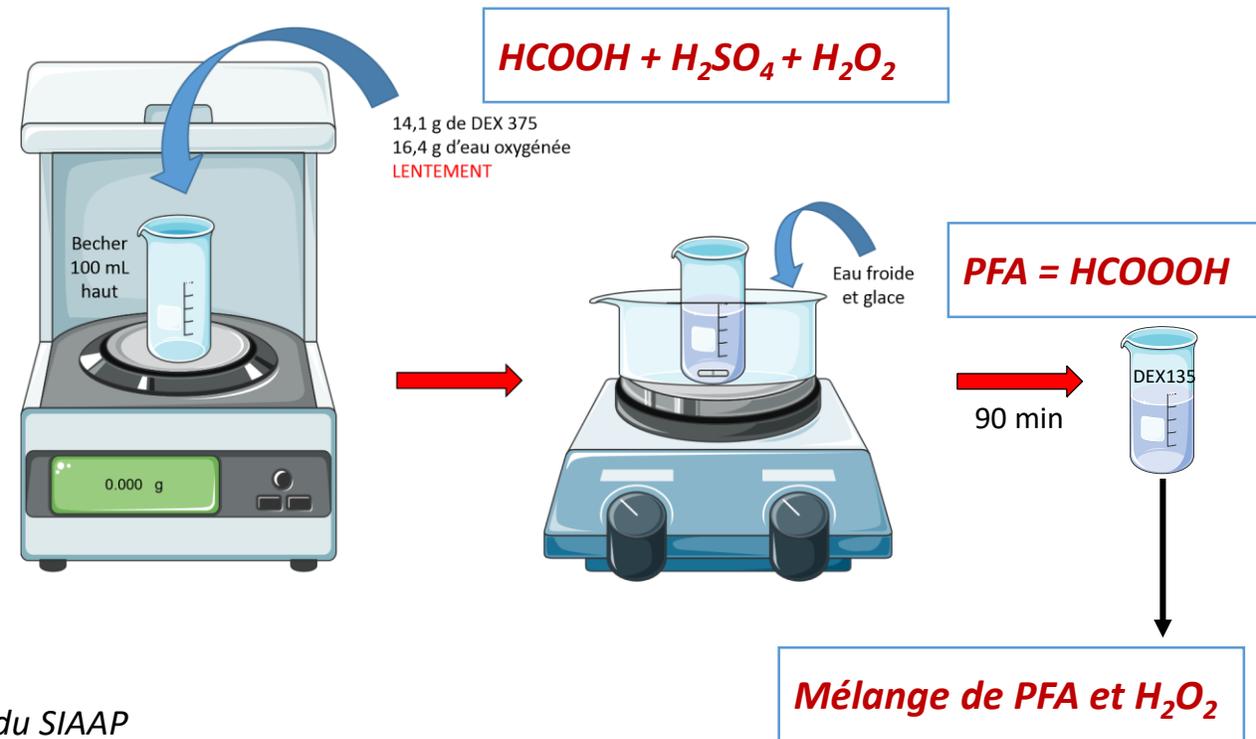
Effet de la matrice (MO , MES , NO_2^- , Br^-)

1. Préparation du PFA

a) Préparation de l'acide formique catalysé sous la hotte: DEX 375



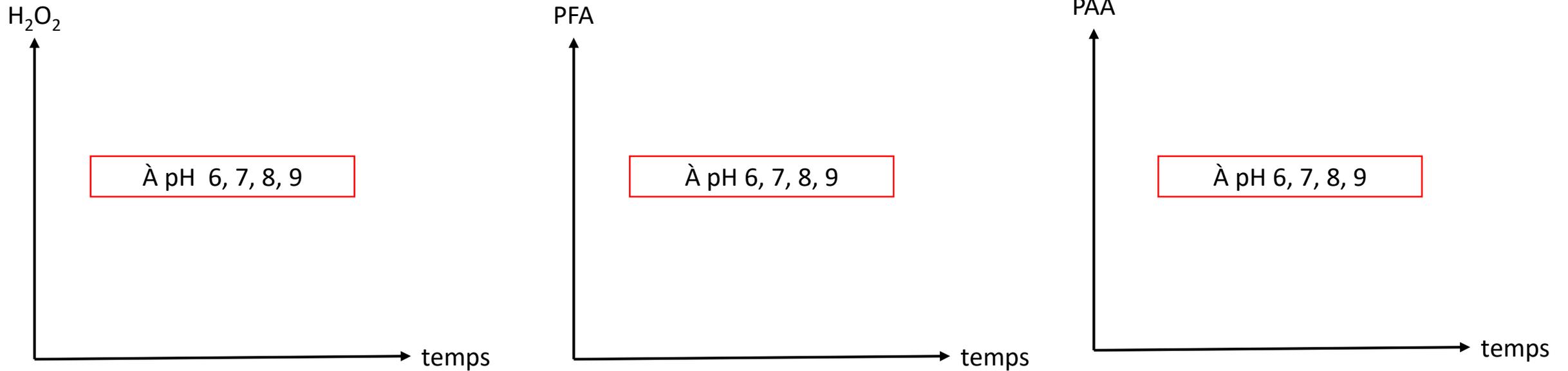
b) Préparation de l'acide performique sous la hotte: DEX 135



Protocole interne du SIAAP
Mèche, 2019

2. Consommation du réactif par UV

b) Résultat: Cinétique de décomposition du réactif

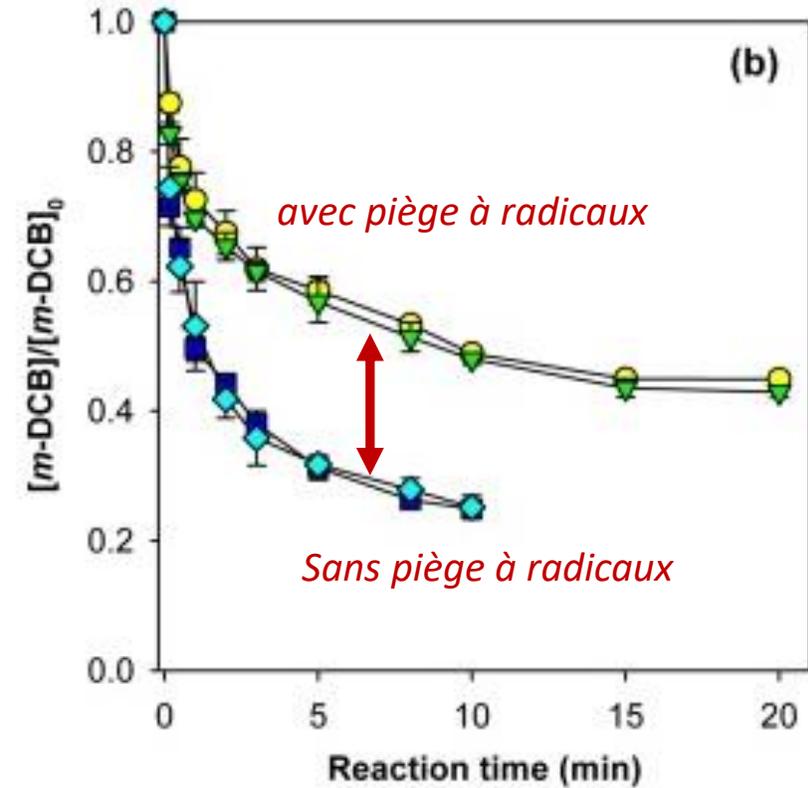


- Le H_2O_2 nous sert de témoin
- Qui se dégrade plus vite que l'autre (PFA et PAA)?

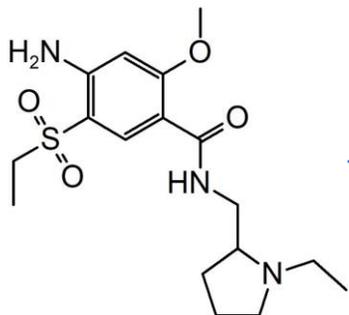
3 . Dégradation des MPO par *PFA*, *UV*, et *H₂O₂* en tampon phosphates

a) Objectif : Détermination de la contribution des radicaux dans l'oxydation par le PFA

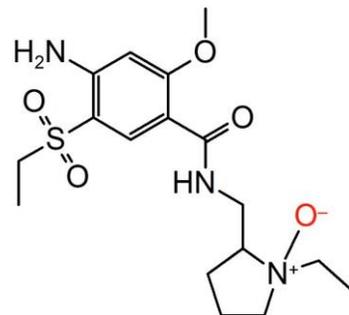
- *Cinétiques avec et sans pièges à radicaux (pCBA, t-ButOH)*



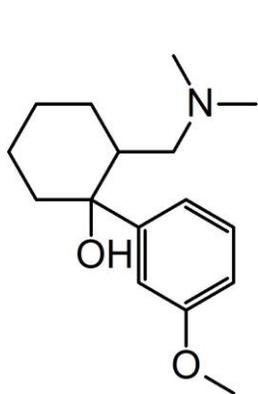
Dégradation de 1,3-dichlorobenzene (m-DCB) par ozonation avec et sans pièges à radicaux (Y. Guo 2020)

4 . Réactivité du PFA avec les amines tertiaires (*M. Nihemaiti, 2019*)

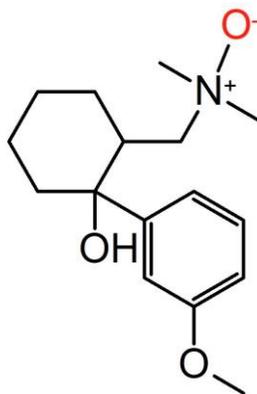
Amisulpride



Amisulpride N-oxide



Tramadol



Tramadol N-oxide

A venir: autres structures / composés
modèles
Phenol, aniline, resorcinol...

Discussion...



laboratoire eau environnement systemes urbains

SIAAP

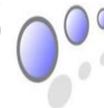
Service public de l'assainissement francilien



Institut
Européen des
Membranes



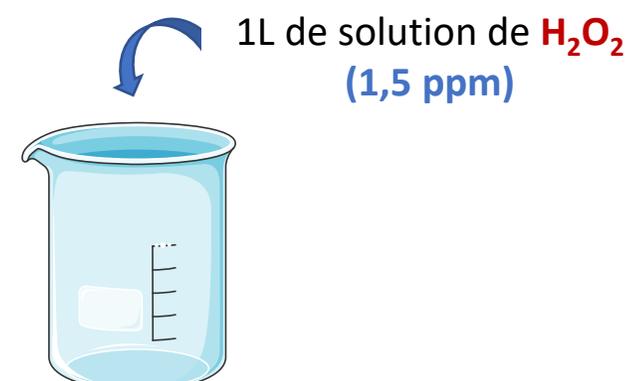
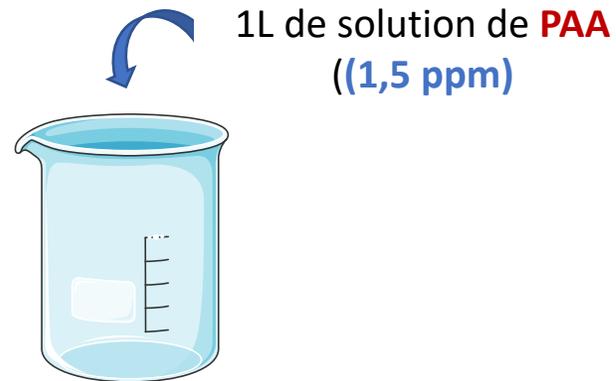
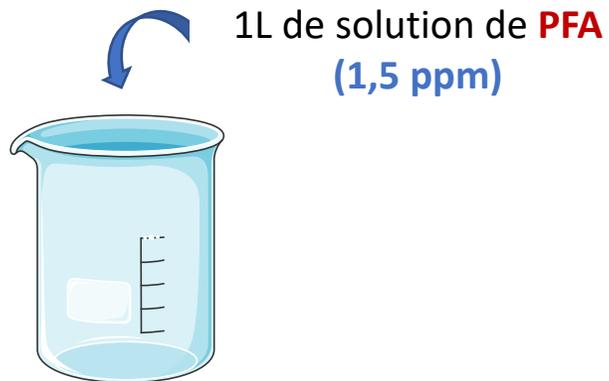
INSTITUT DES
SCIENCES
ANALYTIQUES



OPUR

2020-2023

2. Consommation du réactif par UV

a) Comparaison des cinétiques de photolyse du PFA, PAA et H₂O₂

Conditions appliquées: pH : 6, 7, 8, 9

- Exposition aux rayons UV
- Réaction pendant 120 min
- Prélèvement d'un échantillon à chaque 10 min

- Dosage du peracide (PFA et PAA) par la méthode de référence et d'ABTS
- Dosage de H₂O₂ par la méthode de référence
- Dosage de l'AF et COT par UV 254nm

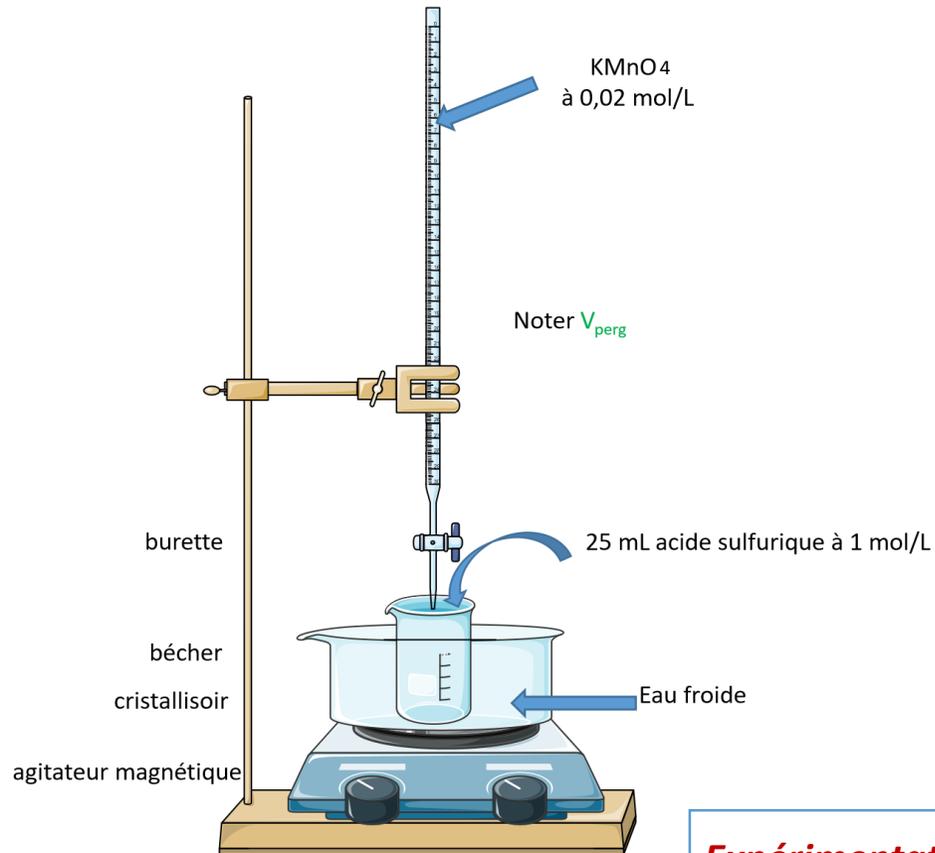
I. EXPERIMENTATIONS D'ESSAIS: MANIP DE PRISE EN MAIN

2. Dosage du PFA

- ❖ La solution de **PFA est instable à température ambiante**, elle se décompose vite en acide formique et H_2O_2 . Il est donc primordiale de titrer la solution de PFA préparée, avant l'utilisation, afin de connaître sa concentration.
 - ❖ Il existe plusieurs méthodes pour le dosage du PFA: **la méthode de référence** et d'autres alternatives (**méthode enzymatique par ABTS**, méthode chromatographique par HPLC, méthode par bandelette et méthode par absorbance UV à 210 nm).
-
- ❖ **La méthode de référence** et la **méthode enzymatique par ABTS**, testées au SIAAP, sont les seules utilisées au cours de cette thèse. Le principe de ces deux méthodes sont explicités sur les slides suivants.
 - ❖ Néanmoins, la **méthode par absorbance UV à 210 nm** pourrait être utilisée pour étudier la cinétique du PFA.

I. EXPERIMENTATIONS D'ESSAIS: MANIP DE PRISE EN MAIN

2. Dosage du PFA



a) Dosage de H₂O₂ par le KMnO₄

Dosage du H₂O₂ en solution avec le peracide par le KMnO₄



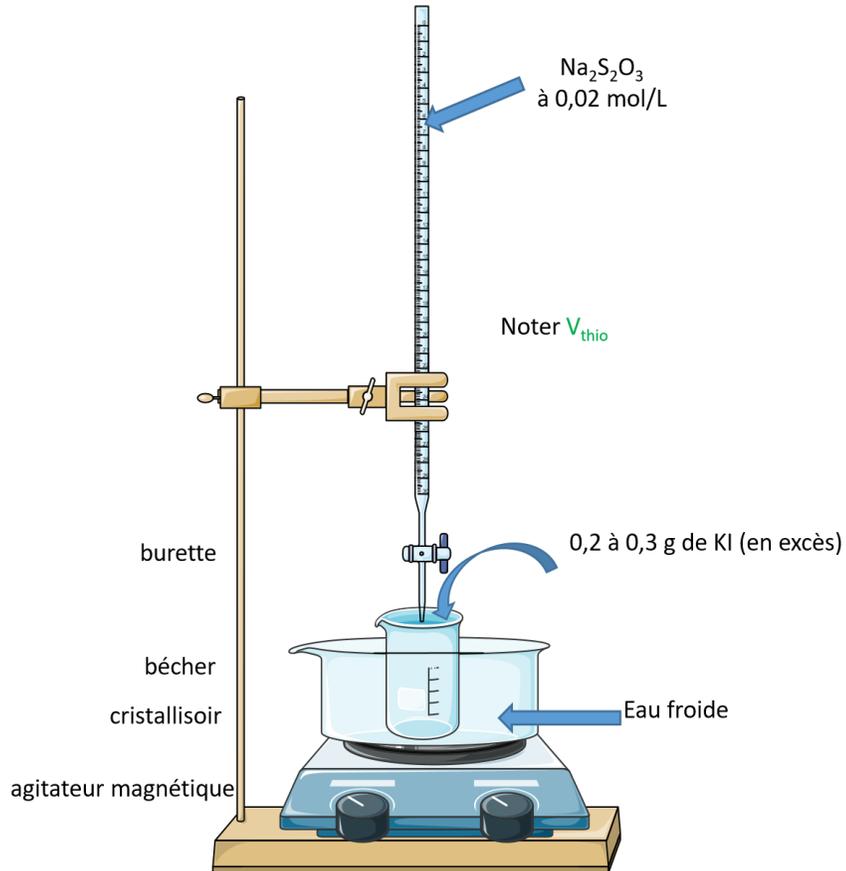
$$m \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{5 \times C_{\text{perg}} \times V_{\text{perg}} \times MM \text{H}_2\text{O}_2}{2}$$

$$m \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{m \text{H}_2\text{O}_2 \times 100}{m \text{ produit}} \pm 5 \%$$

Expérimentation répétée 2 fois: le 03 et le 04/11/2020

I. EXPERIMENTATIONS D'ESSAIS: MANIP DE PRISE EN MAIN

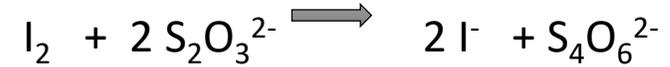
2. Dosage du PFA



Expérimentation répétée 2 fois: le 03 et le 04/11/2020

b) Dosage de PFA par le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Dosage de PFA en solution par le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



$$m \text{ PFA} = \frac{C_{\text{thio}} \times V_{\text{thio}} \times MM \text{ PFA}}{2}$$

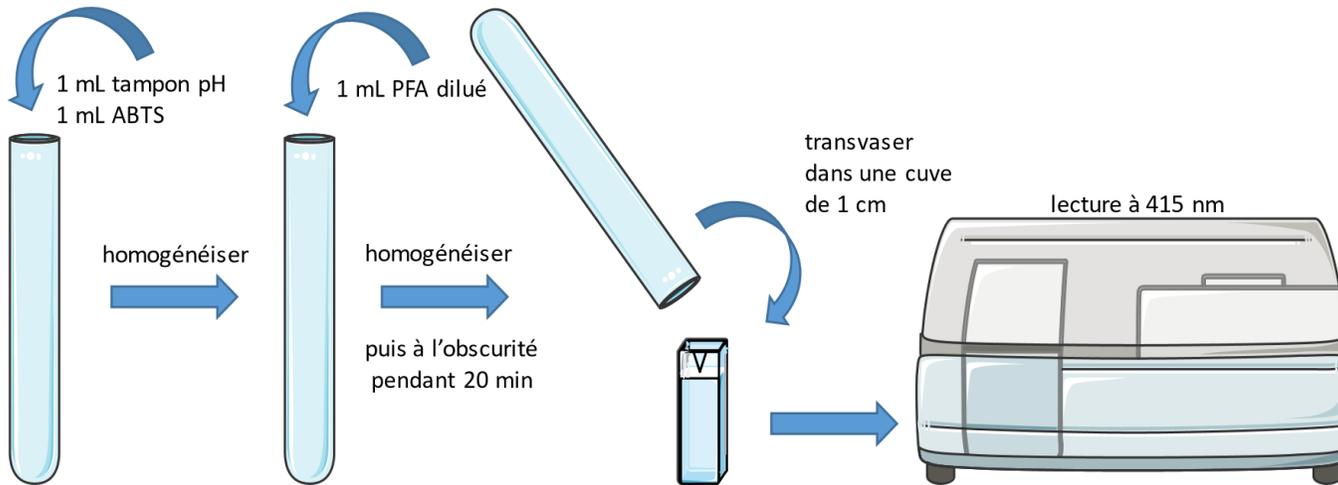
$$m \text{ PFA} = \frac{m_{\text{HPFA}} \times 100}{m \text{ produit}} \pm 10 \%$$

I. EXPERIMENTATIONS D'ESSAIS: MANIP DE PRISE EN MAIN

2. Dosage du PFA

c) Dosage de Peracide (PFA ou PAA): méthode d'ABTS

PFA: mesure d'absorbance à 415 nm ou 732 nm => utilisation d'une droite d'étalonnage.
Oxydation de l'ABTS: coloration **verte** avec l'intensité = f([PFA])



$$\text{Concentration PFA pur en \%} = \frac{\left(\frac{\text{absorbance moyenne à 415 nm} - 0,03}{0,1966} \right) - 0,1218}{0,1633}$$

- Corrélation méthode ABTS-méthode de référence
- Corrélation droite d'étalonnage

Expérimentation répétée 2 fois: le 03 et le 04/11/2020