

Traitement avancé des eaux usées par différents procédés d'oxydation : réactivité de micropolluants organiques avec l'acide performique

Christelle NABINTU KAJOKA
Doctorante 2^{ème} année, LEESU

J. LE ROUX, G. CHEBBO



J. GASPERI



S. BROSILLON



M. OLIVEIRA

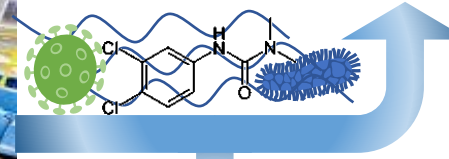




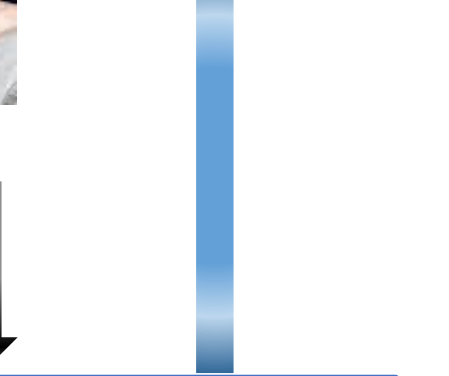
Micropolluants organiques (MPO) émis par les activités humaines



Station de traitement des eaux résiduaires urbaines (STEU)

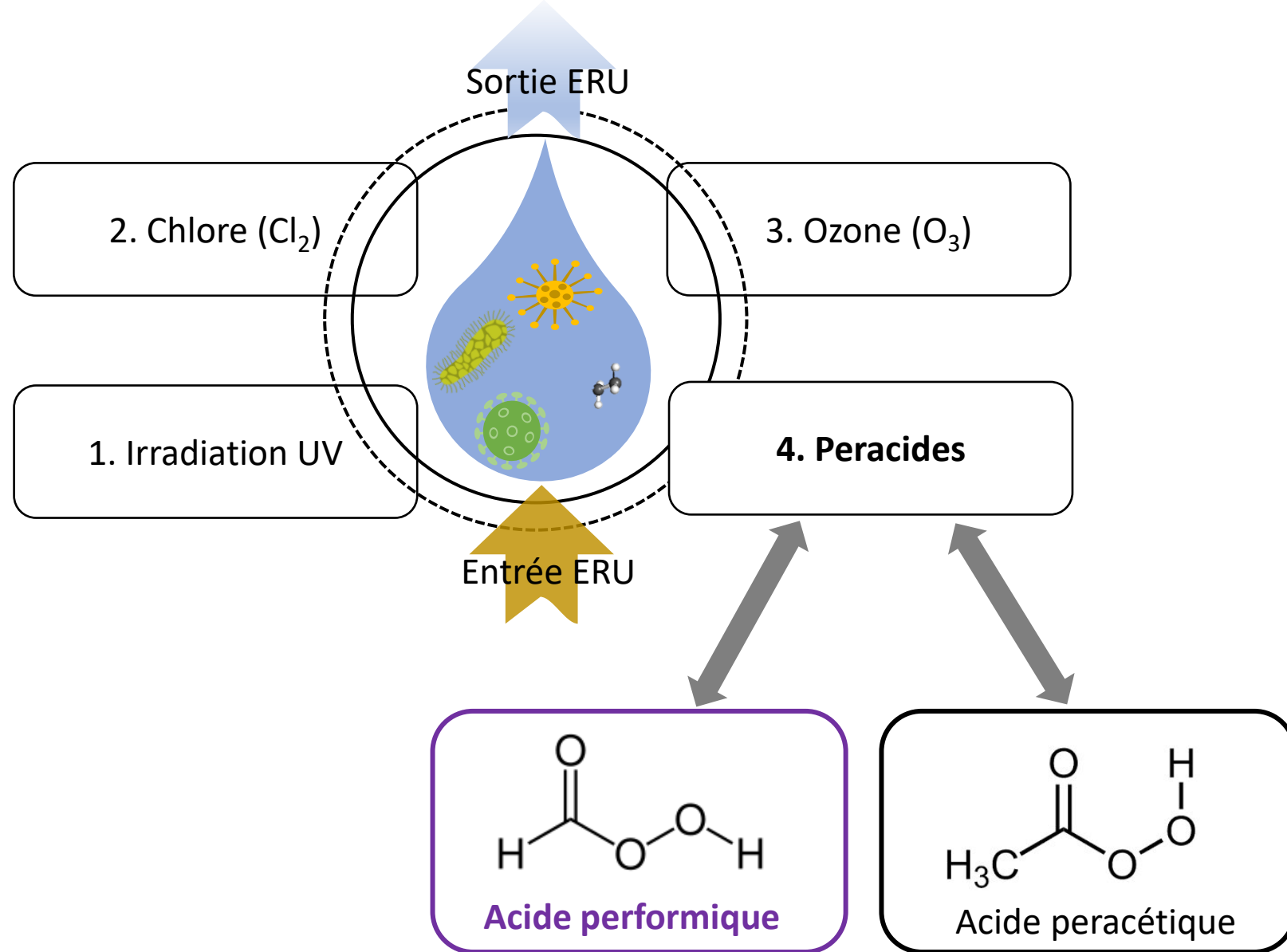


Impact nocif sur la faune et la flore aquatiques, sur la santé humaine



Peu de MPO éliminés par les STEU conventionnelles

MPO réfractaires => rejetés dans le milieu naturel via le rejet de STEU



Que savons-nous sur l'acide performique (PFA)?

I. Désinfection

1. *Rocher et Azimi, 2021* : IWA Publishing

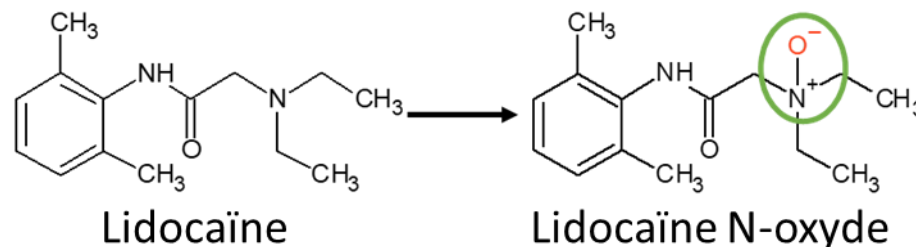
=> **Élimination de microorganismes pathogènes et formation limitée de sous-produits de désinfection (DBPs).**

2. **Efficace** dans la **désinfection** des ERU issues du déversoir d'orage^[1], et des traitements primaire^[2] et secondaire (**Dose de 0,6 à 0,8 mg/l**)^[3,4].



II. Oxydation de MPO

3. *Nihemaiti et al., 2022* : Réactivité des **amines** avec le PFA pour former des **N-oxydes**.



Peu de données sur la réactivité du PFA avec la matière organique, les composés organiques et inorganiques => objectif de ma thèse.



^[1] *Chhetri et al., 2014*; ^[2] *Gehr et al., 2009* ; ^[3] *Karpova et al., 2013* ; ^[4] *Ragazzo et al., 2017*



OBJECTIFS

1. Réactivité du PFA avec des MPO et comparaison avec d'autres procédés d'oxydation (O_3 , H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV).



2. Influence de la matrice et de ses propriétés vis-à-vis de la réactivité du PFA avec les MPO.



3. Formation de sous-produits d'oxydation (SPOs) et évolution de la toxicité au cours du traitement avancé dans les STEU : screening ciblée et non-ciblée en HRMS pour l'identification de SPOs et des mécanismes d'oxydation.

I. Réactivité du PFA avec les composés organiques et inorganiques

✓ *Expérience à 20°C, 10 min et en triplicat*

1. Solution tampon phosphate 10 mM à pH 7,0
2. 8 μM de la molécule à oxyder, 16 μM de PFA
=> PFA en excès , suivi du PFA



$$\text{Ratio} = \frac{[\text{Molécule}]}{[\text{PFA}]} = 0,5$$

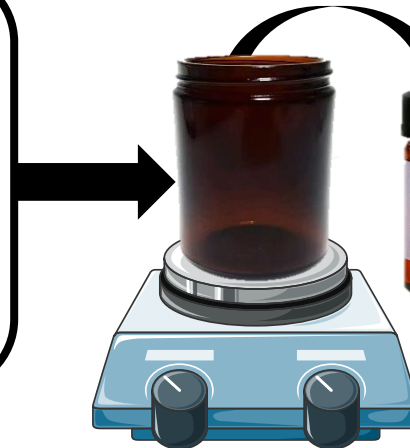


- **6 composés inorganiques** : nitrites, chlorures, bromures, iodures, phosphates, ammoniacque
- **38 composés organiques** :
 - **8 acides aminés** : glycine, cystéine, méthionine, glutamine, histidine, asparagine, tyrosine, tryptophane
 - + 1 dérivé d'acide aminé sulfuré (taurine).
 - **14 composés organiques modèles** : phénol, résorcinol, hydroquinone, catéchol, aniline, morpholine, furane, thiophène, benzénethiol, 3-mercaptophénol, 4-aminophénol, diméthylamine (DMA), triméthylamine (TMA), urée.
 - **15 molécules pharmaceutiques** : lidocaïne, diclofénac, paracétamol, naproxène, ciprofloxacine, 17α-éthynylestradiol, carbamazépine, sulfaméthoxazole, sulfadiazine, tramadol, bisphénol A, triméthoprime, ranitidine, amoxicilline, furosémide.

II. Cinétique d'oxydation de MPO et identification de SPOs

Oxydation de MPO

- **1 μ M de MPO** en tampon phosphate à pH7,0 et 20°C
- **500 μ M de PFA => PFA en excès**
- 30 min de réaction en du (tri)plicat



[Composé] = f(t) en HPLC-UV



constantes cinétiques

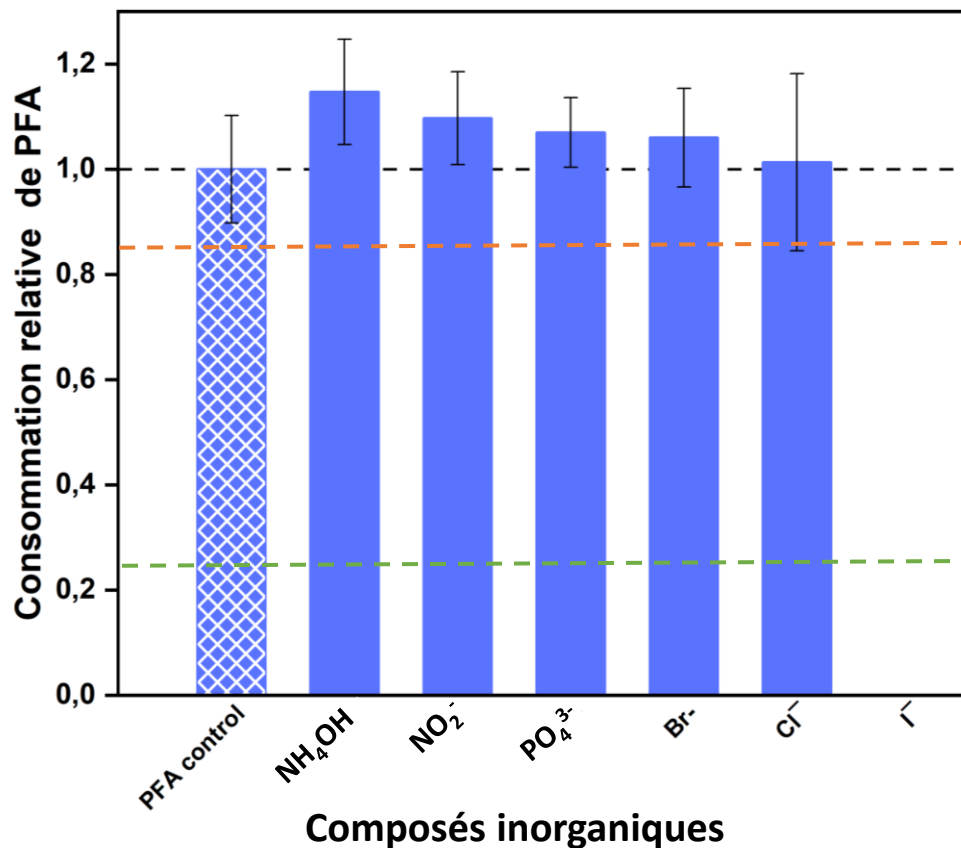


Sous-produits d'oxydation

UPLC-IMS-QTOF (Waters Vion)

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I.1 Réactivité du PFA avec les composés inorganiques



CR = consommation relative du PFA

Forte réactivité : $CR \leq 0,25$

Réactivité modérée : $0,25 < CR \leq 0,85$

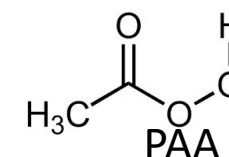
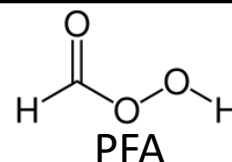
Faible réactivité : $CR > 0,85$

Seul I⁻ réagit avec le PFA

Comparaison avec l'acide peracétique (PAA)

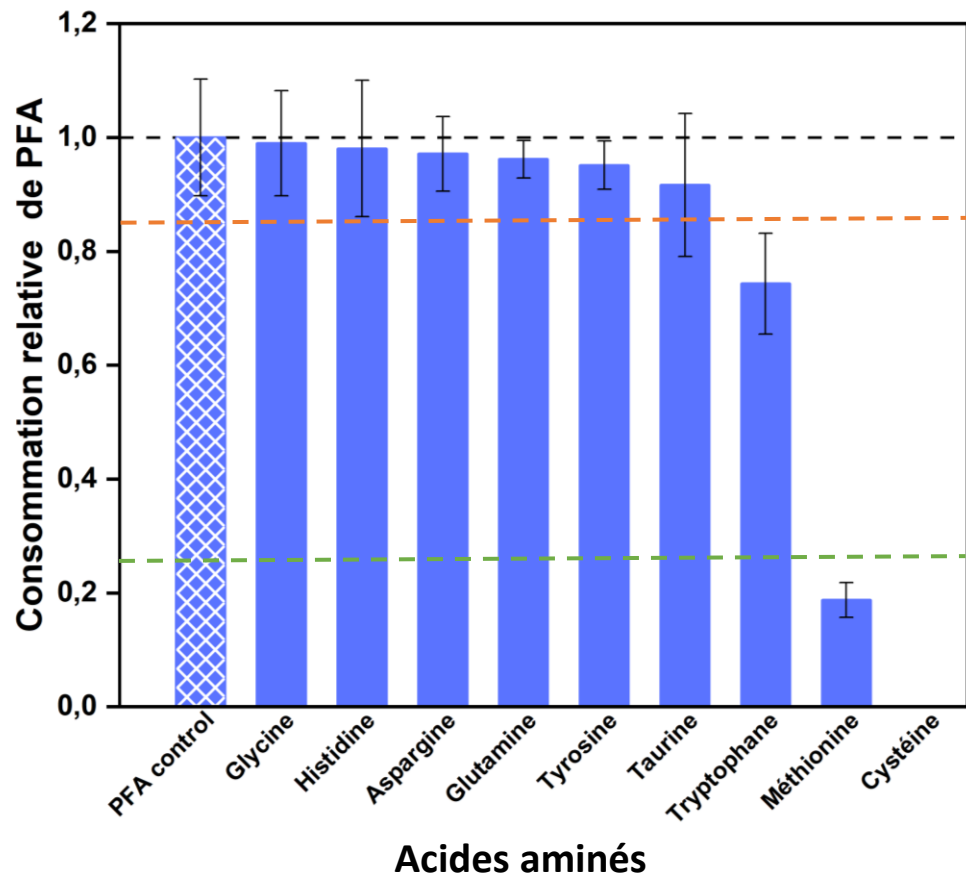
❖ *Dominguez Henao et al. 2018* : « Influence des composés inorganiques et organiques sur la décomposition du PAA dans la désinfection des ERU »

- Ions étudiés : NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Fe^{2+}

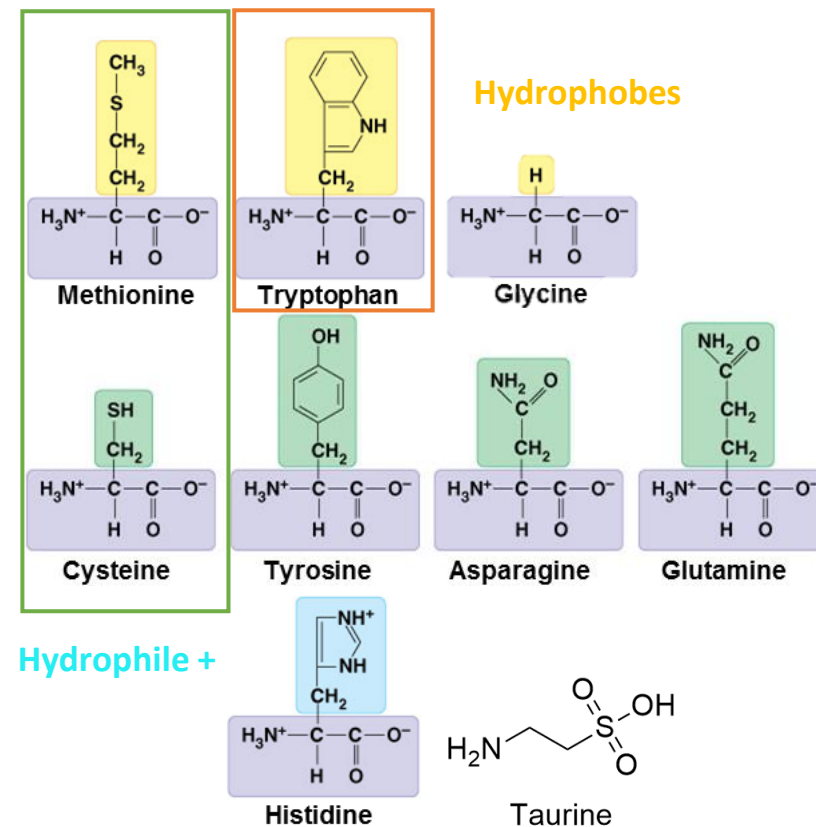


RESULTATS ET DISCUSSIONS

I.2 Réactivité du PFA avec les acides aminés

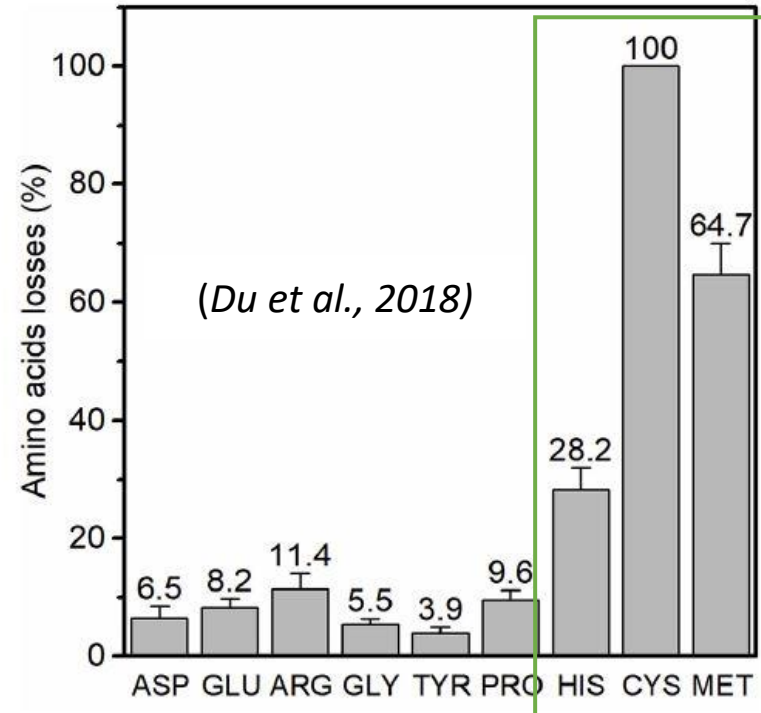


Forte réactivité de 2 acides aminés (MET, CYS)
Réactivité modérée de 1 acide aminé (TRP)



Rocher et Azimi, 2021, « Désinfection des ERU réelles par le PFA à 100 ppm.min » : diminution de l'intensité de la fluorescence (30%) pour la bande protéinique (tyrosine et tryptophane).

I.2 Réactivité du PFA avec les acides aminés

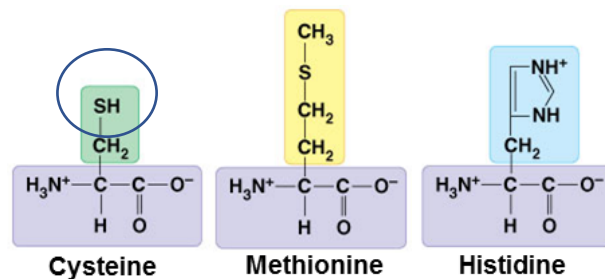


Comparaison avec les données sur l'acide peracétique (PAA)

- ❖ *Du et al., 2018*, « Oxydation de 9 acides aminés par le PAA » :
 - CYS, MET et HIS : oxydés par le PAA

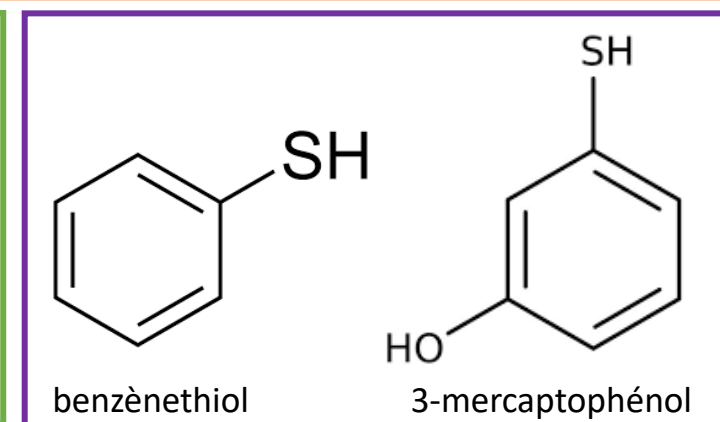
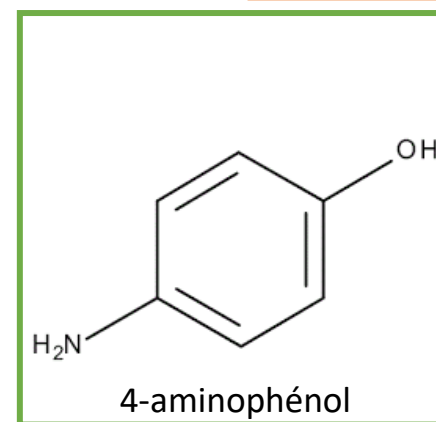
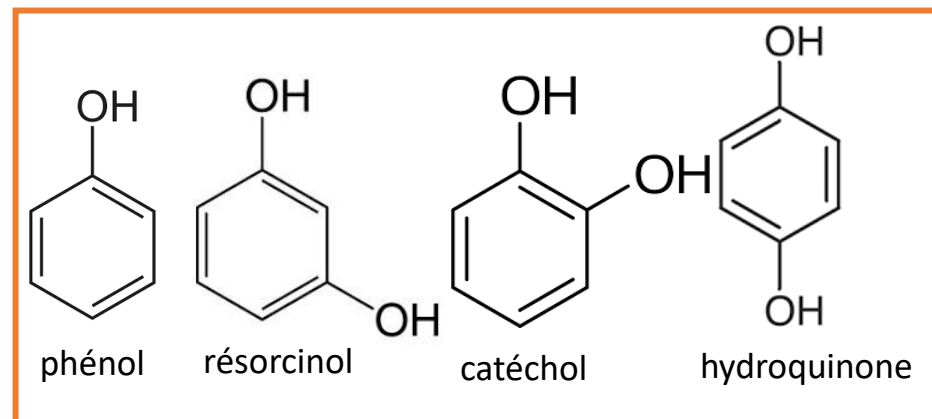
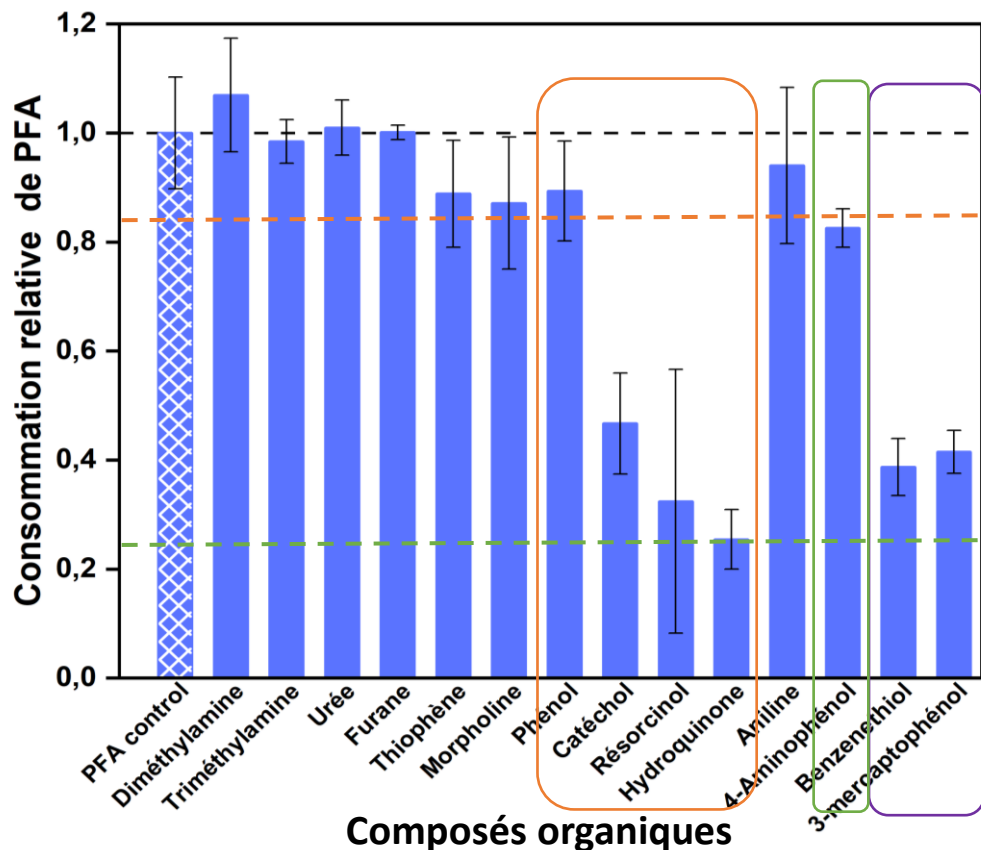
Cette étude :

Forte réactivité de 2 acides aminés (MET, CYS)
Réactivité modérée de 1 acide aminé (TRP)



RESULTATS ET DISCUSSIONS

I.3 Réactivité du PFA avec les composés benzéniques modèles



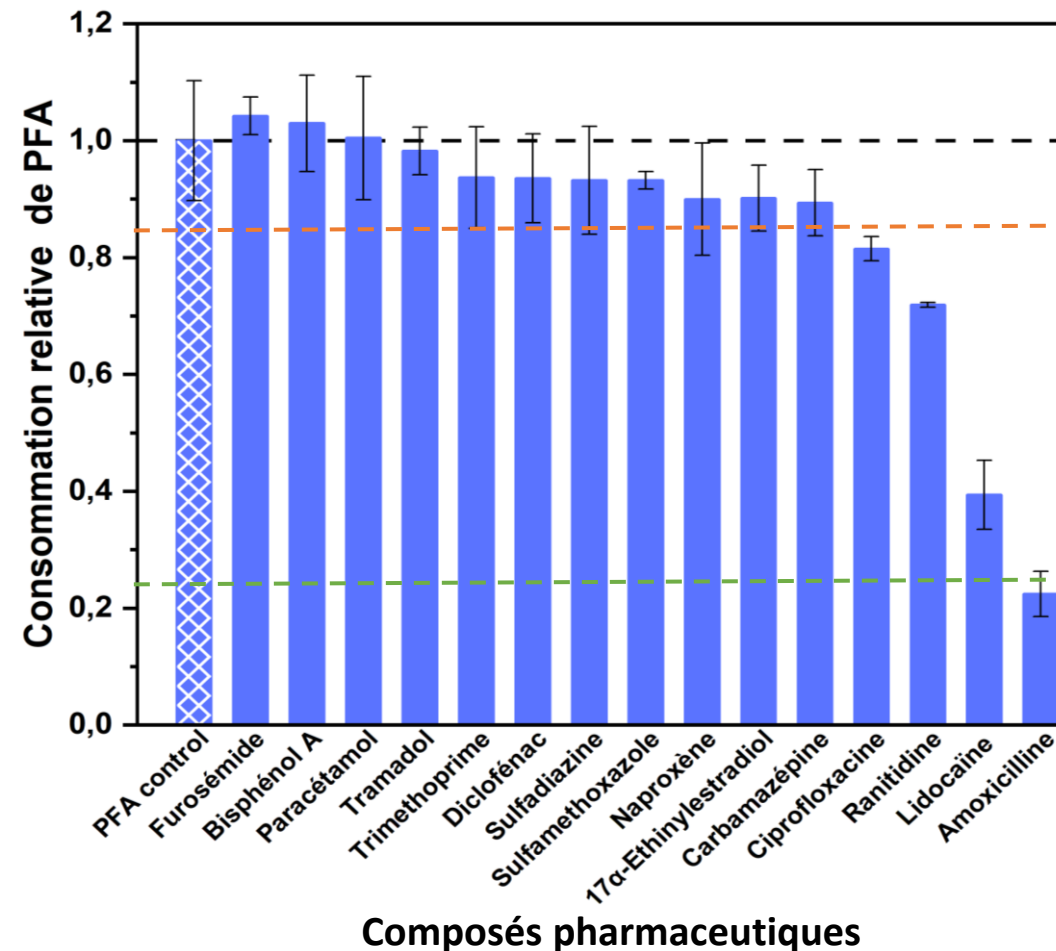
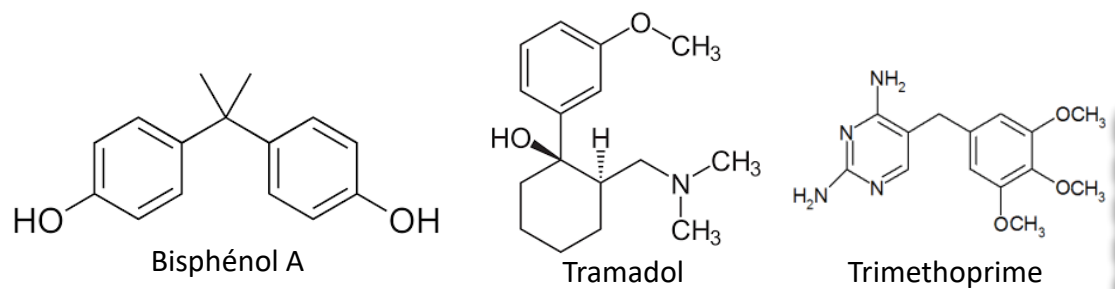
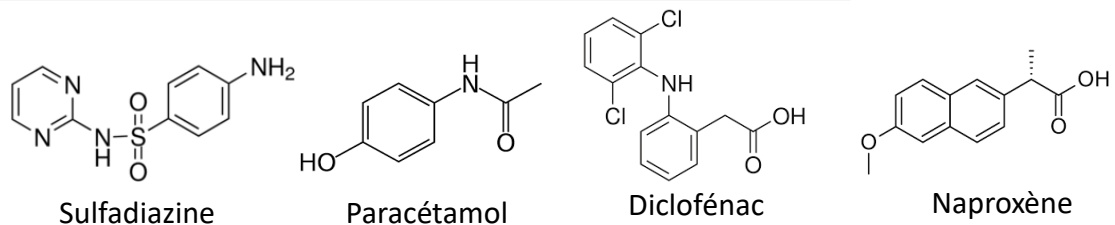
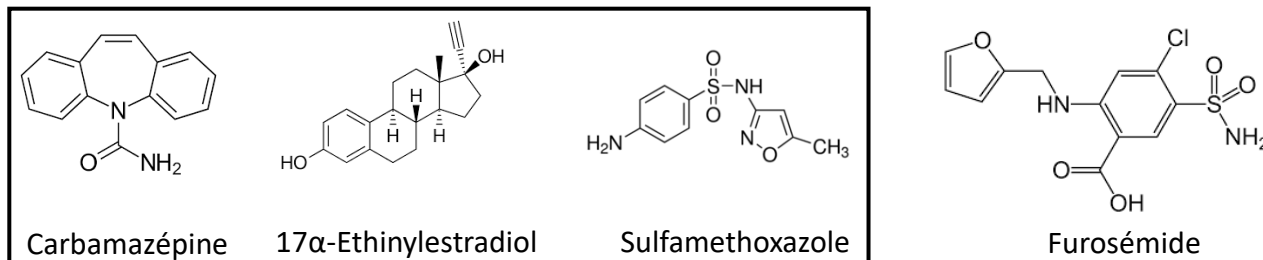
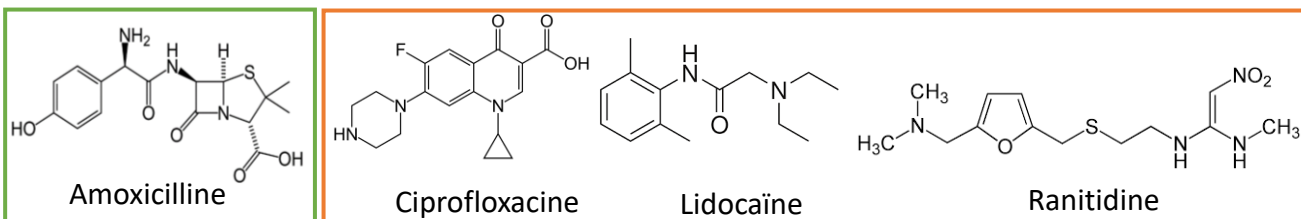
Kim et Huang, 2021 : Réactivité de composés organiques avec le PAA

+ d'un groupe donneur d'électrons au phénol, amino (-NH₂), méthyle (-CH₃), méthoxy (-OCH₃) ou hydroxyle (-OH), augmente la réactivité par rapport au phénol

Réactivité modérée : résorcinol, hydroquinone, catéchol, benzénethiol, 3-mercaptophéol, 4-aminophénol
Faible réactivité : morpholine, phénol, thiophène

RESULTATS ET DISCUSSIONS

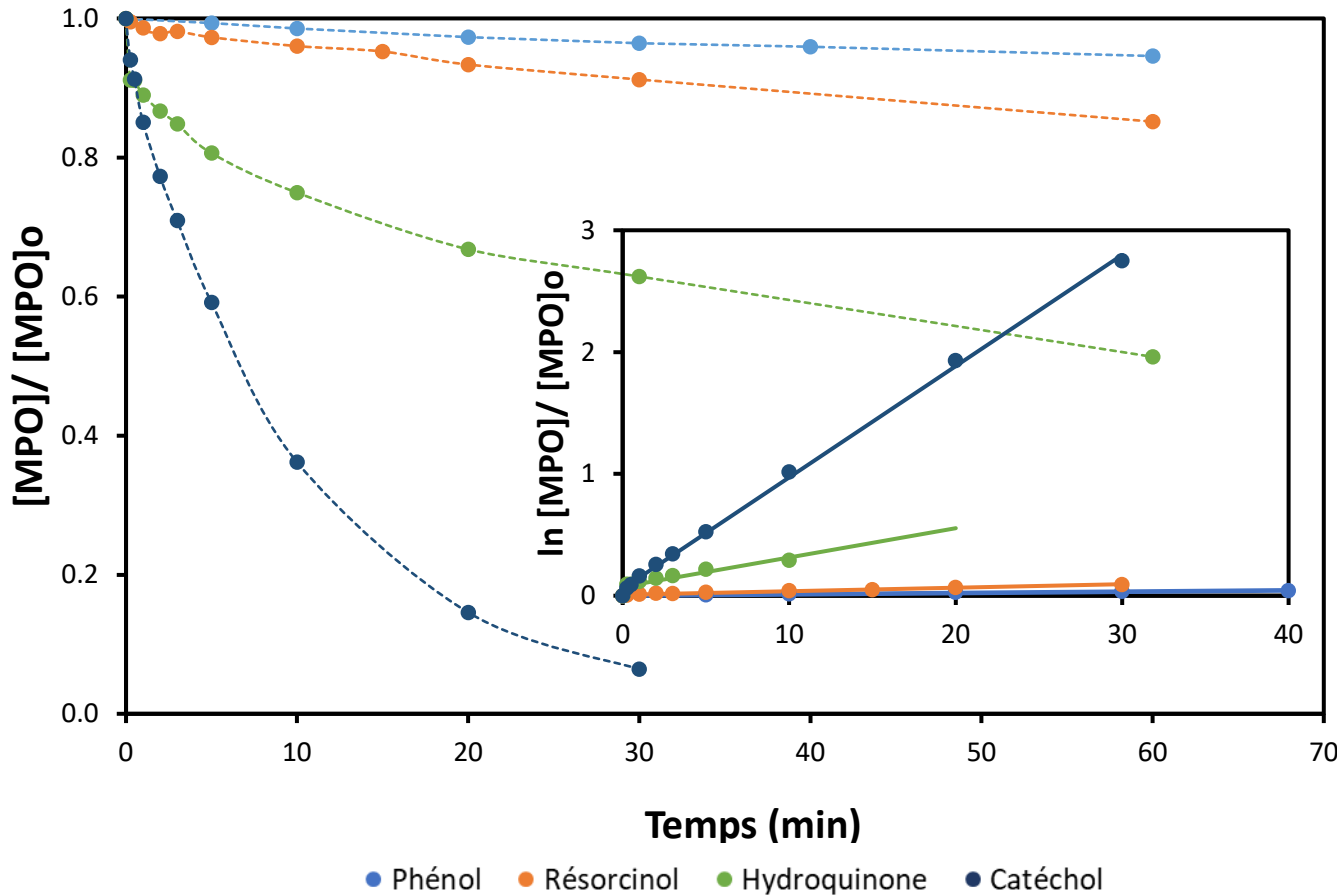
I.4 Réactivité du PFA avec les composés pharmaceutiques



❖ Cette étude : réactivité des composés soufrés (amoxicilline, ranitidine), azotés (Lidocaïne), phénoliques (ciprofloxacin).

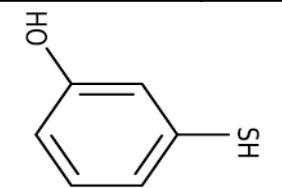
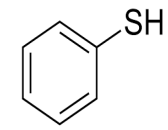
II.1 Cinétique d'oxydation de composés phénoliques par le PFA

Co PFA = 500 μM et Co molécule = 1 μM



k_{PFA}

Molécule	Phénol	Résorcinol	Hydroquinone	Catéchol
k (M ⁻¹ .s ⁻¹)	0,04 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,80 ± 0,21	3,04 ± 0,06



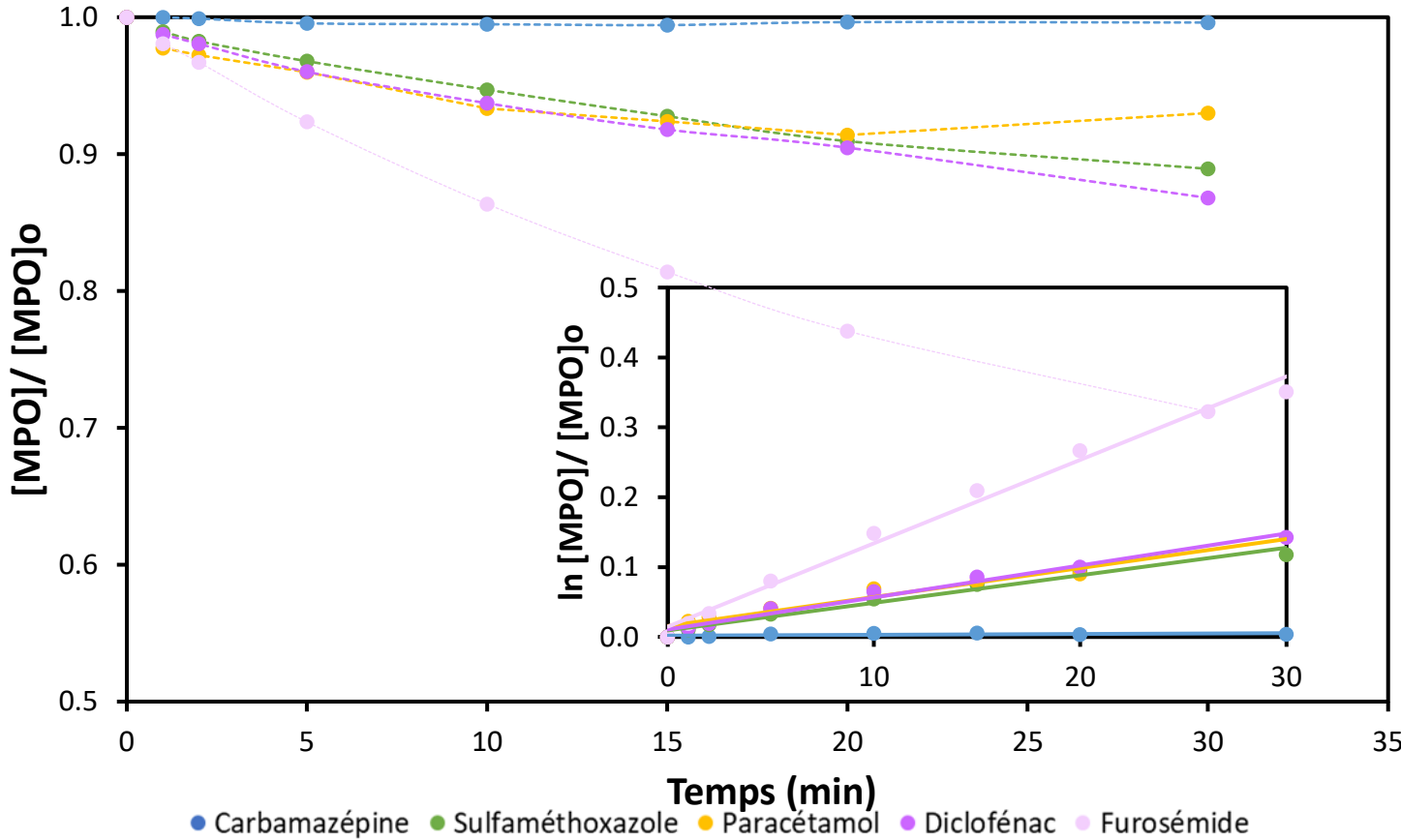
- Cette étude : **Elimination instantanée des composés soufrés** (benzenthionol et 3-mercaptophénol)

- Kim et Huang, 2021 : k PAA/Composés phénoliques de $8,0 \times 10^{-2}$ à $> 3,3 \times 10^1$ M⁻¹.s⁻¹

=> **Réactivité similaire entre le PFA et le PAA**

II.2 Cinétique d'oxydation de composés pharmaceutiques par le PFA

Co PFA = 500 μM et Co molécule = 1 μM



		k (M ⁻¹ .s ⁻¹)	
MPO		k _{PFA}	
CBZ	<chem>NC(=O)c1ccc2c(c1)c3ccccc3n2</chem>	4,56±0,04x10 ⁻³	
SMX	<chem>Cc1oc[nH]1S(=O)(=O)Nc2ccc(N)cc2</chem>	0,13±0,02	
PARA	<chem>CC(=O)Nc1ccc(O)cc1</chem>	0,14±0,05	
DCF	<chem>OC(=O)Cc1ccc(Nc2cc(Cl)c(Cl)cc2)cc1</chem>	0,15±0,05	
FURO	<chem>NC(=O)c1ccc2c(c1)c3cc(Cl)cc3n2COC4=CC=CC=C4</chem>	0,41±0,18	

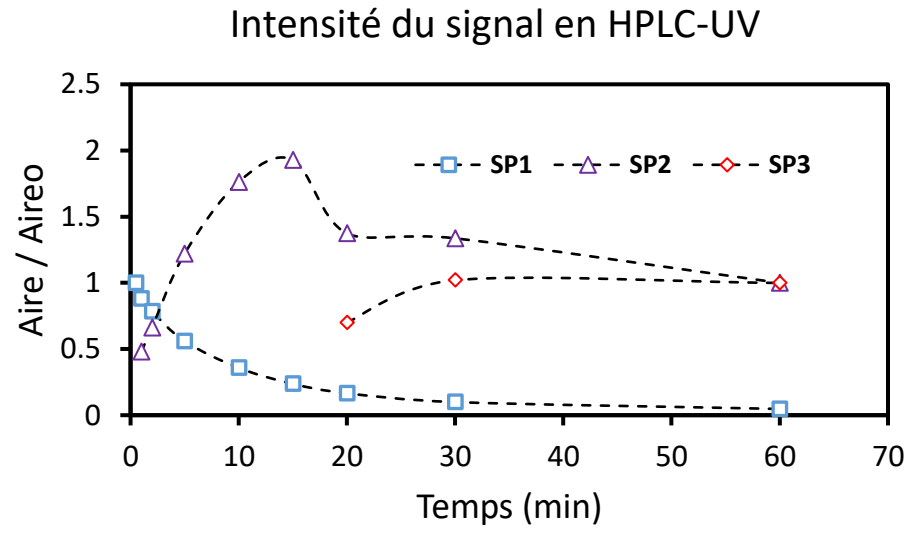
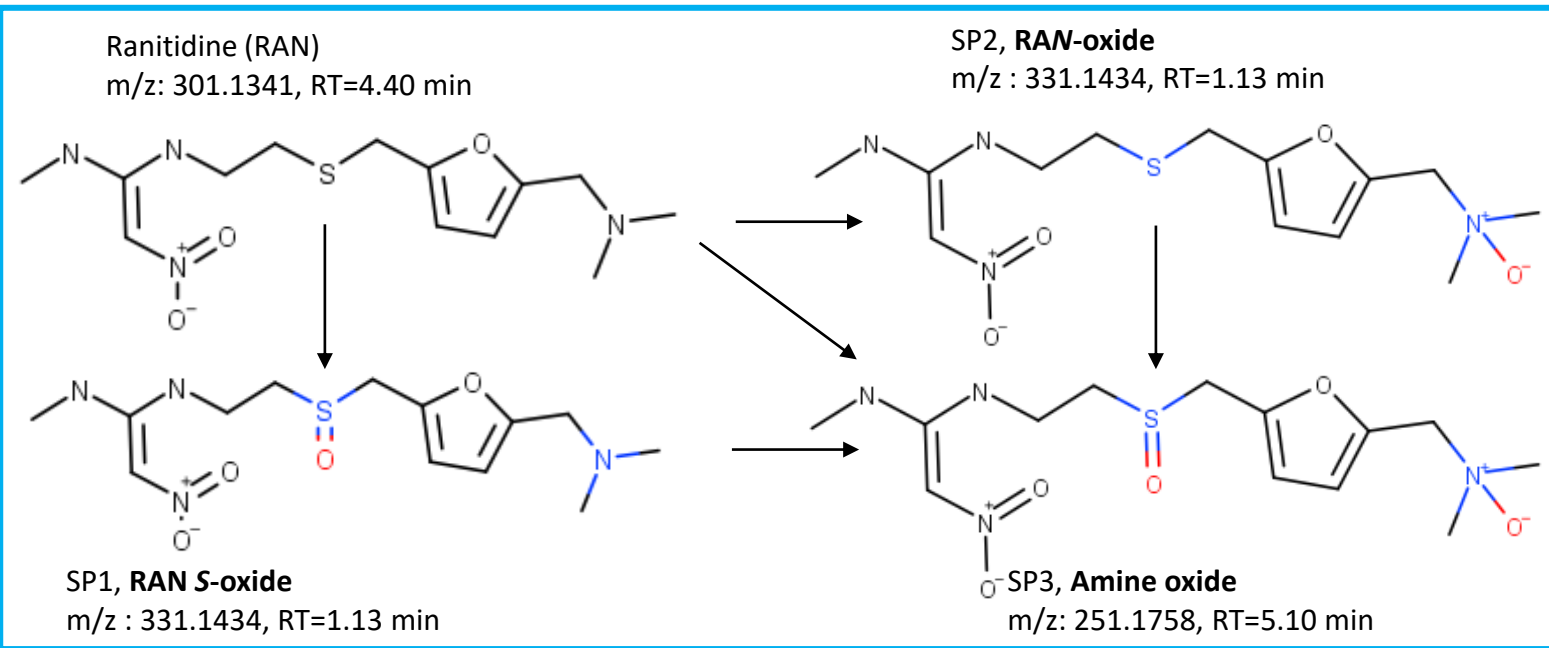
¹Kim et Huang 2021

k_{PFA} ≈ 100*k_{PAA} => PFA plus efficace que PAA en oxydation

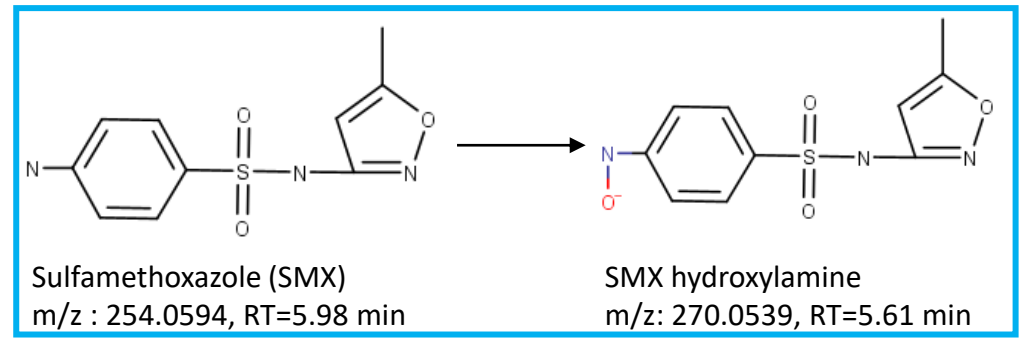
Forte réactivité des composés soufrés (k ranitidine > 10¹⁰ M⁻¹.s⁻¹)

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III. Identification des SPOs en HRMS (UPLC-IMS-Qtof)



Mécanisme : ajout d'un atome d'O



- Mécanisme d'oxydation : ajout oxygène
- N et S-oxyde : SPOs connus en ozonation
(Gulde et al.,2021; Perkons et al.,2021)

Résultats :

- Les composés **soufrés, azotés et benzéniques** réagissent le PFA :
 - **composés soufrés totalement oxydés en moins de 10 min** dans des conditions équimolaires.
- L'ajout d'un groupe donneur d'électrons au phénol, **thiol (-SH) ou hydroxyle (-OH)**, augmente la **réactivité** par rapport au phénol.
- **PFA : potentiellement plus oxydant que le PAA ($k_{\text{PFA}} > k_{\text{PAA}}$).**
- **Mécanisme d'oxydation des MPO par le PFA similaire à celui observé pour l'ozonation.**

❖ Perspectives :

- Oxydation des MPO par le PFA en matrice réelle
- **Identification des SPOs et des mécanismes d'oxydation associés.**
- Essais de validation à l'échelle pilote



Merci pour votre attention



1. Chhetri, Ravi Kumar et al. 2014. « Chemical Disinfection of Combined Sewer Overflow Waters Using Performic Acid or Peracetic Acids ». *Science of The Total Environment* 490: 1065-72.
2. Gehr, R., D. Chen, et M. Moreau. 2009. « Performic Acid (PFA): Tests on an Advanced Primary Effluent Show Promising Disinfection Performance ». *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research* 59(1): 89-96.
3. Karpova, T. et al. 2013. « Performic Acid for Advanced Wastewater Disinfection ». *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research* 68(9): 2090-96.
4. Kim, Juhee, et Ching-Hua Huang. 2021. « Reactivity of Peracetic Acid with Organic Compounds: A Critical Review ». *ACS ES&T Water* 1(1): 15-33.
5. Nihemaiti, Maolida et al. 2022. « High-Resolution Mass Spectrometry Screening of Wastewater Effluent for Micropollutants and Their Transformation Products during Disinfection with Performic Acid ». *ACS ES&T Water* 2(7): 1225-33.
6. Ragazzo, Patrizia et al. 2017. « Evaluation of Cytotoxicity, Genotoxicity, and Apoptosis of Wastewater before and after Disinfection with Performic Acid ». *Water Research* 116: 44-52.
7. Rocher, Vincent, et Sam Azimi, éd. 2021. *Effectiveness of Disinfecting Wastewater Treatment Plant Discharges: Case of Chemical Disinfection Using Performic Acid*. IWA Publishing. <http://iwaponline.com/ebooks/book/821/Effectiveness-of-Disinfecting-Wastewater-Treatment> (4 octobre 2021).

OPUR : Observatoire d'hydrologie Urbaine en Île de France

➤ à partir de phase 3 : améliorer les connaissances sur le comportement des polluants prioritaires et d'autres substances le long des filières de traitement des eaux résiduaires urbaines (ERU).

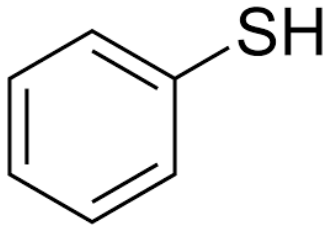
OPUR 5 (2019 – 2023)

- **Thème R2** : Diagnostic et optimisation des systèmes d'assainissement vis-à-vis des polluants et des micropolluants
- **Action R2.5** : Traitement avancé en station d'épuration : procédés d'oxydation des ERU



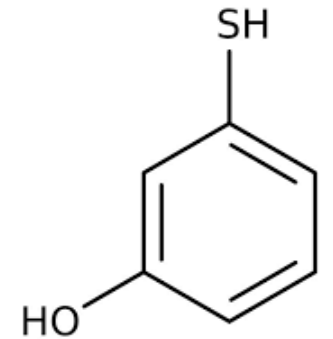
II.1 Oxydation de composés phénoliques soufrés par le PFA

Co PFA = 500 μ M



Benzènthiol

Temps (min)	Benzènthiol			3-mercaptophénol		
	5 μ M	50 μ M	500 μ M	5 μ M	50 μ M	500 μ M
10	100 \pm 0	100 \pm 0	100 \pm 0	99 \pm 1	96 \pm 3	-65 \pm 3
30	100 \pm 0	100 \pm 0	100 \pm 0	98 \pm 2	85 \pm 2	-73 \pm 4
60	100 \pm 0	100 \pm 0	100 \pm 0	86 \pm 14	76 \pm 2	-83 \pm 3



3-mercaptophénol

- **Benzènthiol** en 10 min : Elimination complète même à un rapport équimolaire
- **3-mercaptophénol** : Diminution de l'abattement avec le temps (possible formation d'un SP qui co-élue avec la molécule initiale)

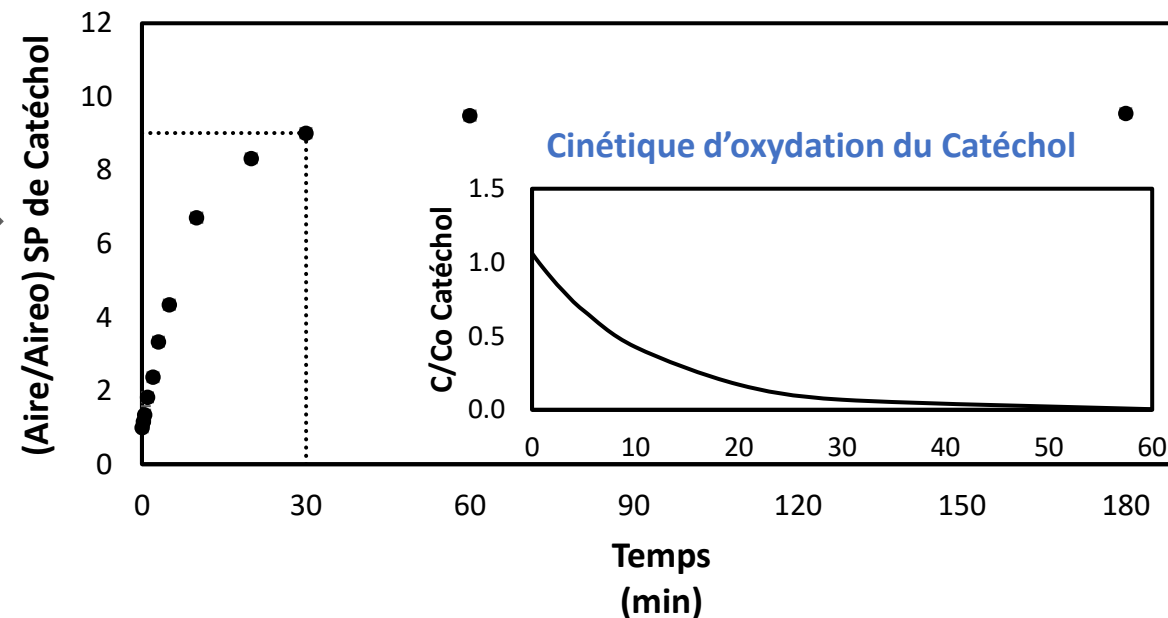
II.2 Cinétique d'oxydation de composés benzéniques par le PFA

Potentiel sous-produit (SP) observé en HPLC-UV :

- Catéchol à 2 min

Catéchol

Formation d'un potentiel SP de catéchol à 2 min



Formation d'un SP de catéchol qui élue à 2 min et dont la concentration atteint un pallier à 30 min.

Après ce temps, la concentration en catéchol est presque nulle

I.3 Consommation de PFA par les composés pharmaceutiques

Comparaison avec les données sur l'acide Peracétique (PAA)

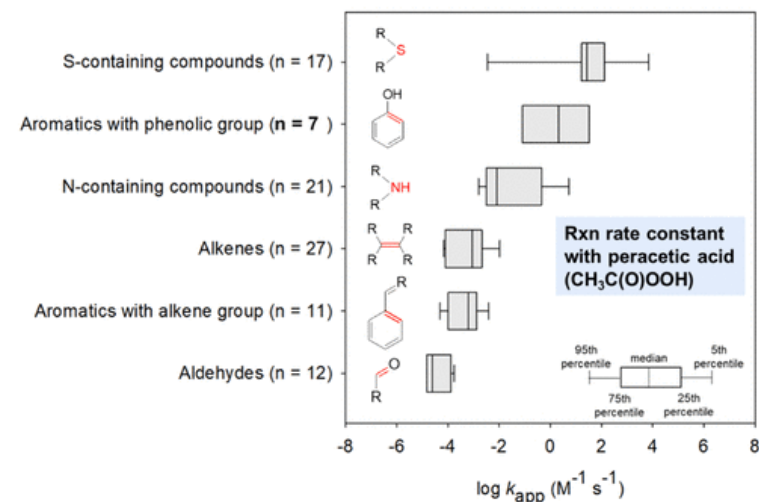
PFA

- ❖ Cette étude : réactivité des composés soufrés (amoxicilline, ranitidine), azotées (Lidocaïne), phénoliques (ciprofloxacine).

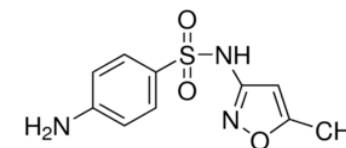
PAA

- ❖ Kim et Huang, 2021 : k composés soufrés entre $3,2 \times 10^{-3}$ et $>1,0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.
- **faible réactivité** de groupements soufrés totalement oxydés (Taurine et sulfaméthoxazole).

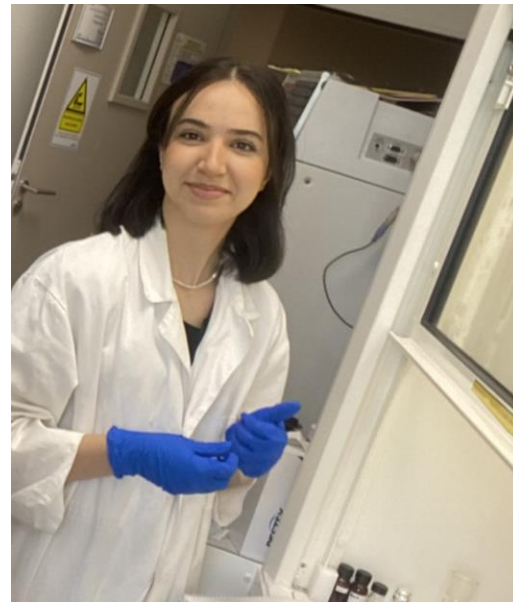
⇒ Réactivité du PFA similaire avec celle du PAA.



Kim et Huang, 2021



Sulfaméthoxazole



Merci pour votre attention

