



Séminaire OPUR – 22 juin 2016

Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation des micropolluants : cas du charbon actif en poudre

Caroline Soares, Adèle Bressy et Gilles Varrault

Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains UMR MA 102



Utilisation du charbon actif dans l'industrie de l'eau : potabilisation

1910	1930-1940	1960	1970
filtration avec charbon actif en grain	✓ déchloration ✓ goût ✓ odeur	ozonation goût et odeur	MON précurseurs de sous-produits de désinfection (DBP) CAG → contrôle de MON et DBP

Utilisation du charbon actif dans l'industrie de l'eau : eaux usées et industrie

1^{ère} utilisation → 1965 Californie

- Matière organique
- Micropolluants

Meilleure qualité de l'eau de rejet pour la réutilisation de l'eau et pour l'environnement

- ✓ **Cas Suisse (Leaux- vigueur en jan 2016)** : mise en œuvre traitement tertiaire pour 100 des 700 STEP en Suisse
- ✓ **Industrie alimentaire, pharmaceutique, textile...**
- ✓ **Réutilisation des eaux usées traitées (Reuse)**



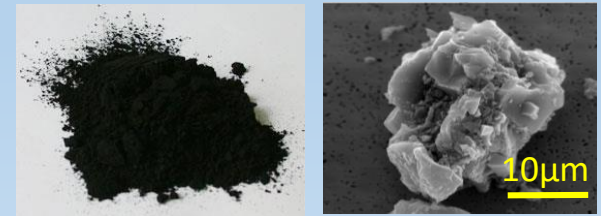
(Reungoat et al., 2009; Çeçen et Ozgur Aktas, 2011; Kovalova et al., 2013; Margot et al., 2013; Miralles-Cuevas et al., 2016; Altmann et al., 2016; Hu et al., 2016)

Le traitement des eaux usées par charbon actif

Pyrolyse de matière organique



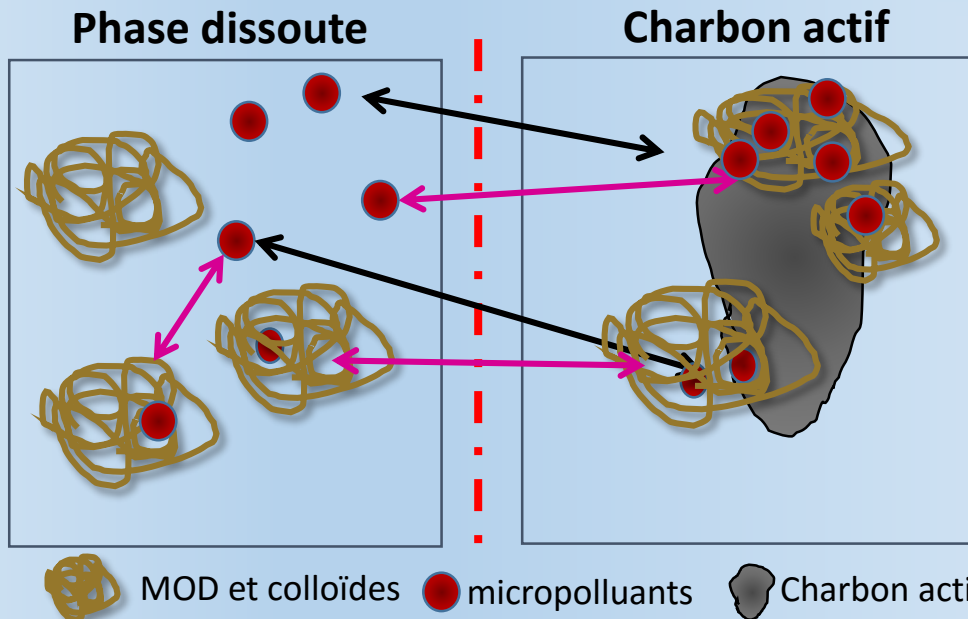
Activation thermique ou chimique (porosité)



CAP : 15-25µm

➤ Rétenion des micropolluants en phase particulaire

Séparation opérationnelle (0,45µm)



Adsorption influencée par :

- ✓ Propriétés physico-chimiques MOD, CAP et MP
- ✓ Taille, conformation de la MOD
- ✓ Propriétés de surface du CAP

(Newcombe et Drikas *et al.*, 1997; Ebie *et al.*, 2001 ; Newcombe *et al.*, 2002; De Ridder *et al.*, 2011; Rivera-Utrilla *et al.*, 2011; Delgado *et al.*, 2012; Antony *et al.*, 2012; Margot *et al.*, 2013; Altmann *et al.*, 2014; Zietzchmann *et al.*, 2014, 2015; Mailler *et al.*, 2015)

Quelle est l'influence de la nature de la MOD sur l'adsorption des micropolluants par le charbon actif ?

- **Caractérisation de l'adsorption par le charbon actif en présence ou non des différents types de MOD**
 - ✓ Métaux et métalloïdes
 - ✓ Produits pharmaceutiques

- ***Influences comparées des MOD urbaine et « naturelle » sur les processus d'adsorption***

Présentation du pilote CarboPlus® et choix de l'adsorbant

- Conditions utilisées à l'échelle industrielle (CarboPlus®)

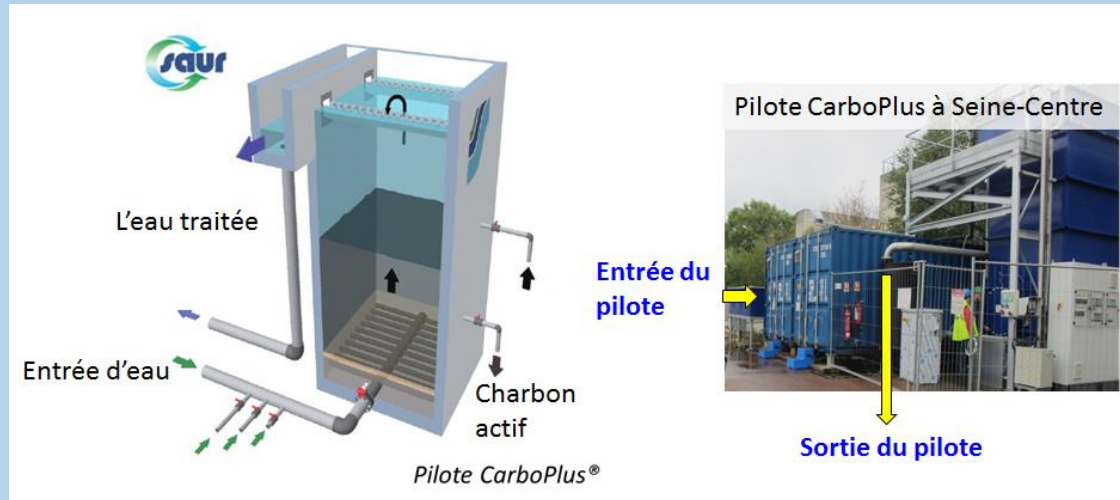


Schéma du pilote de la Saur et photo de l'installation dans la STEP de Seine-Centre

- ✓ Charbon actif en poudre (PB 170 B) de la marque DACARB
 - ✓ Matériel : bois activé par vapeur d'eau à haute température > 800 °C
 - ✓ Taille des pores (2,5 nm) : mésoporeux* (Mailler, 2015)
- * Micropores < 1 nm, mésopores 1 - 25 nm et macropores > 25 nm selon définition IUPAC (Worch, 2012)

Choix des micropolluants

Micropolluants inorganiques

Cations métalliques

Cd^{2+}

Co^{2+}

Zn^{2+}

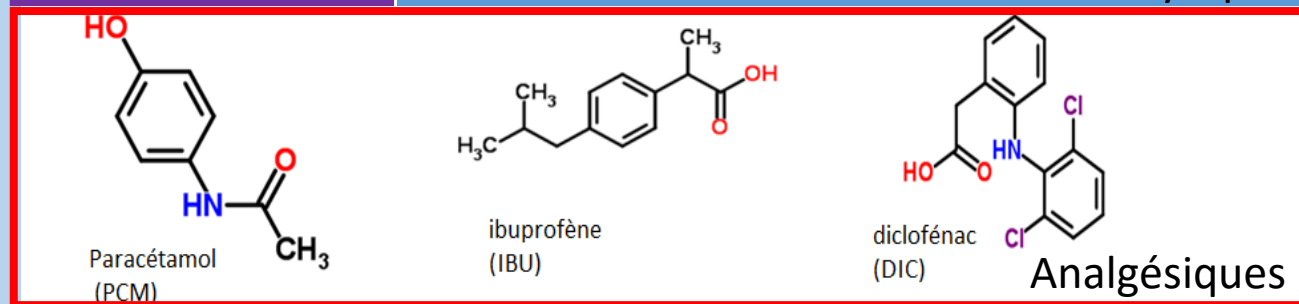
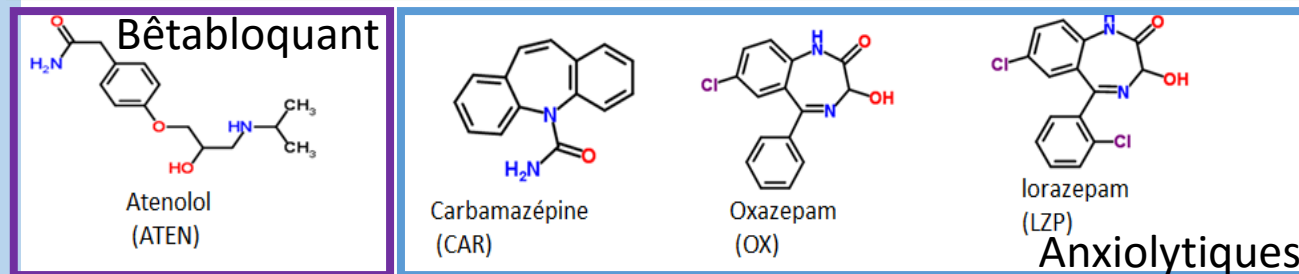
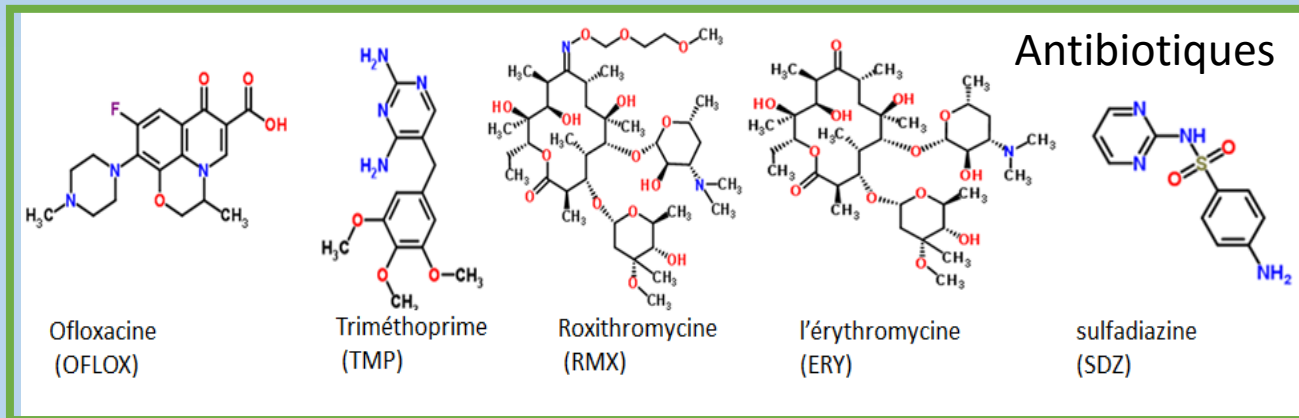
Ni^{2+}

Cu^{2+}

Metalloïde

As (V)

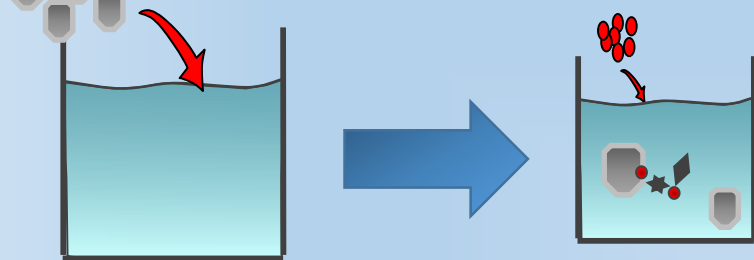
Produits pharmaceutiques



Méthodologie de mise en interaction CAP/MOD/pharmaceutiques

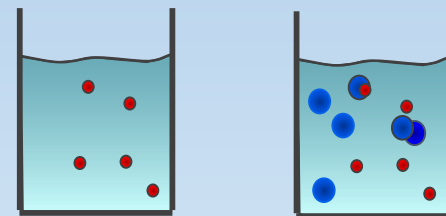
CAP (10mg/L)

Micropolluants (0,1 à 6 $\mu\text{g.L}^{-1}$)



Agitation : 150 (rpm.min⁻¹)
Température : 19°C

Séparation (0,7 μm GF/F)



Analyse fraction dissoute

30min et 72 h

Caractérisation de la MOD

- ✓ Carbone organique dissous
- ✓ Chromatographie selon l'hydrophobicité
- ✓ Spectroscopie UV-visible (254 nm)
- ✓ Spectrofluorimétrie 3D

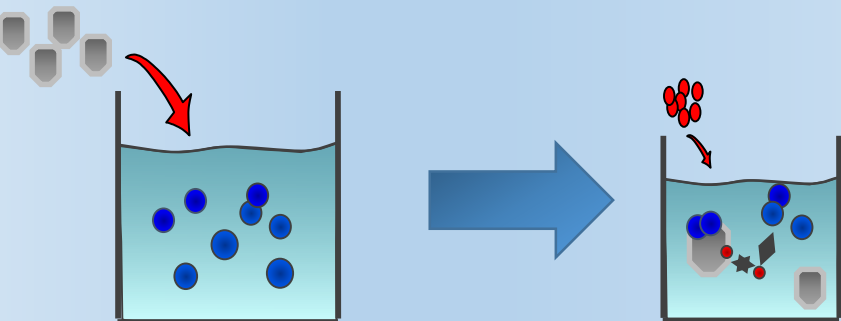
Analyse des produits pharmaceutiques

Collaboration avec Romain Mailler

➤ Matrices sans MOD (minérale)

1. Eau ultra-pure

18,2 M Ω .cm, Elga-Purelab



➤ Matrices organiques

1. Matrice MOD naturelle

Eau synthétique + *acides fulviques* (5 mgC.L⁻¹)

2. Matrice MOD urbaine

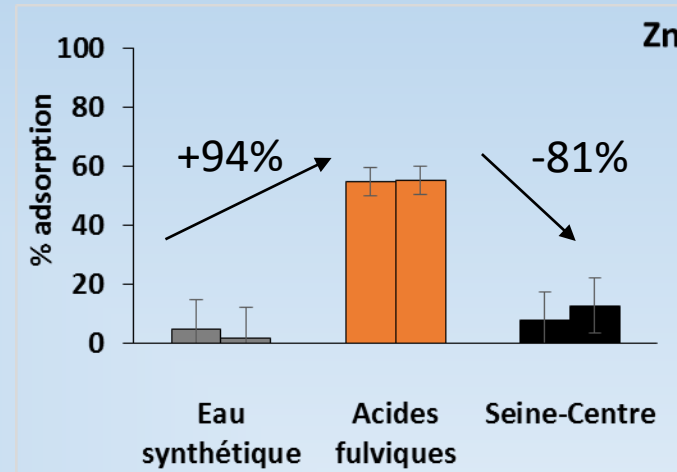
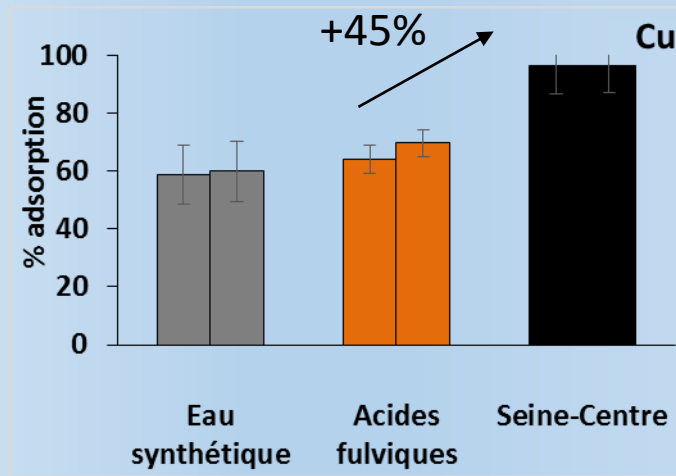
Rejet de STEP Seine-Centre

Résultats

Influence de la MOD sur les interactions entre le charbon actif en poudre et les micropolluants inorganiques

Influence de la MOD sur l'adsorption des micropolluants inorganiques par le charbon actif en poudre

❖ Comparaison de l'adsorption en matrices minérale et organiques



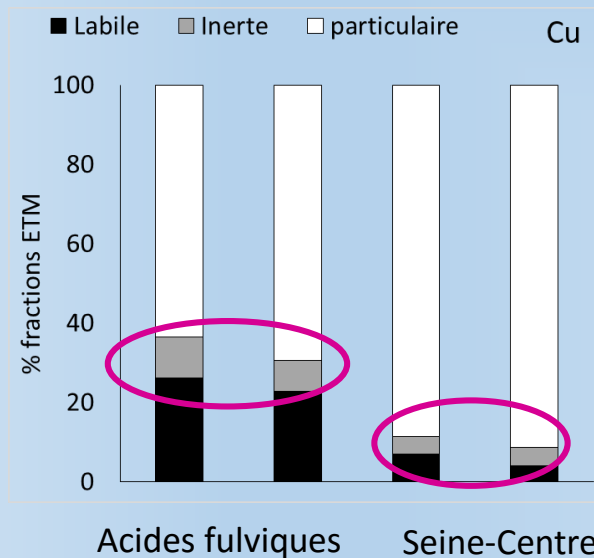
- Plus d'adsorption en présence de MOD Seine-Centre : Cu
- Plus d'adsorption en présence de MOD Acides Fulviques : Cd, Co, Ni, Zn
- As (v) n'est pas adsorbé

Mécanismes possibles mis en jeu

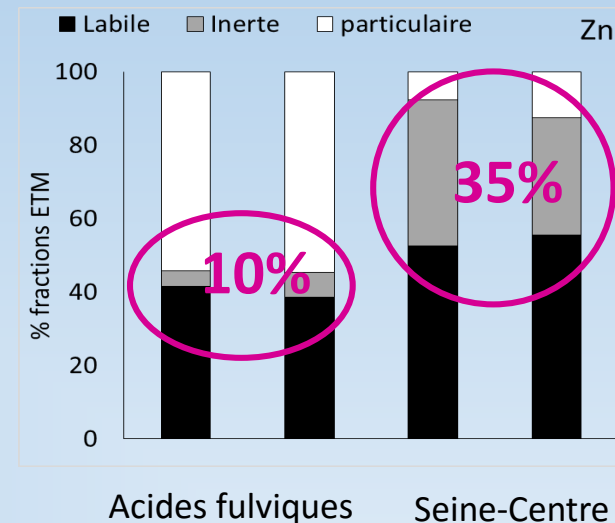
1. Adsorption des complexes MOD-ETM?
2. Adsorption de la MOD en surface du CAP et après adsorption des ETM?

Influence de la MOD sur l'adsorption des micropolluants inorganiques par le charbon actif en poudre

❖ Comparaison de l'adsorption en matrices *acides fulviques* et *Seine-Centre*



<10%



Cu :

- Spéciation du Cu en phase dissoute similaire en matrices *acides fulviques* et *Seine-Centre* (+ phase particulaire)

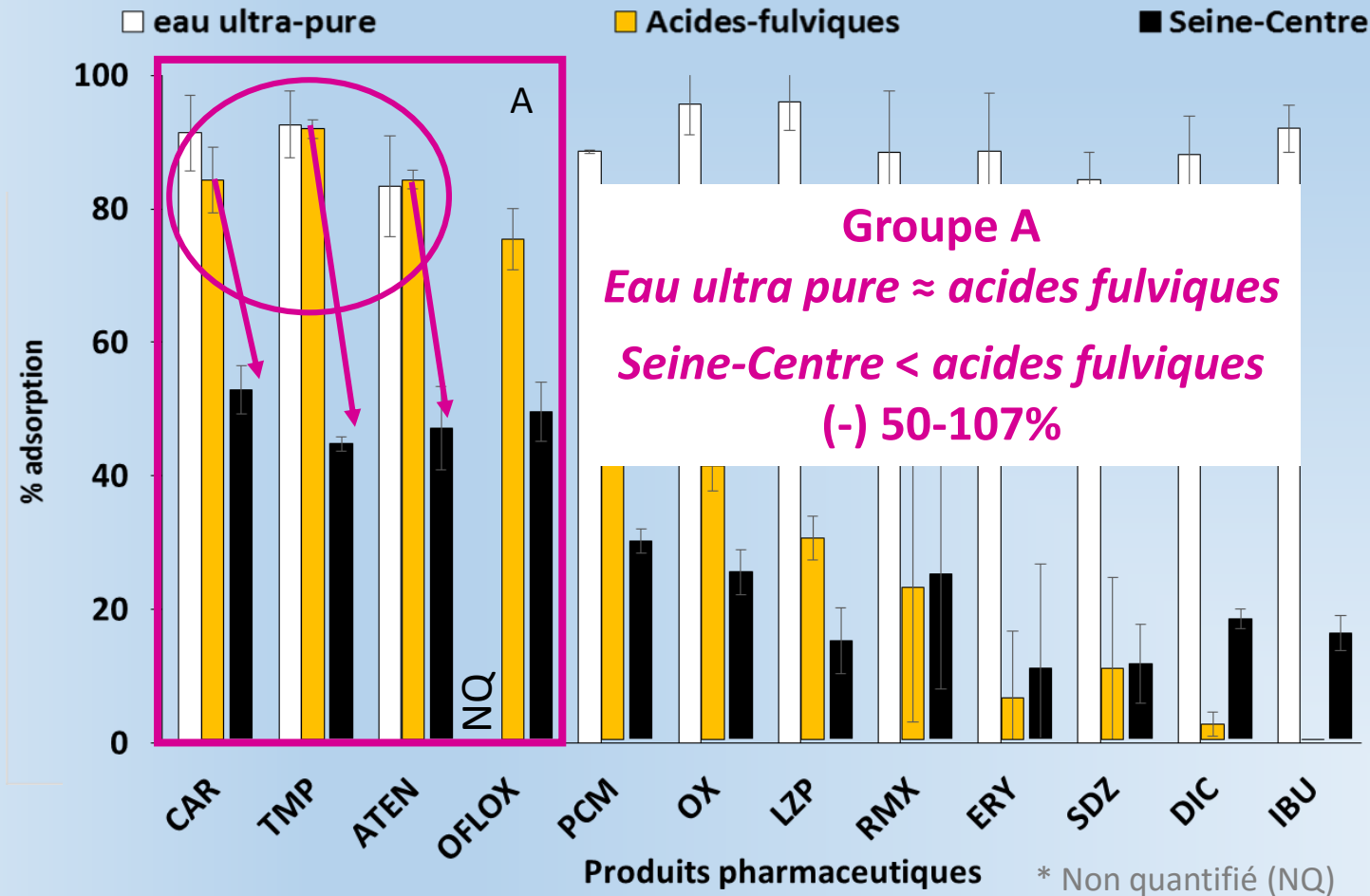
Cd, Ni et Zn :

- Fraction inerte en matrice *Seine-Centre* > *acides fulviques*

Résultats

Influence de la MOD sur les interactions entre le charbon actif en poudre et les produits pharmaceutiques

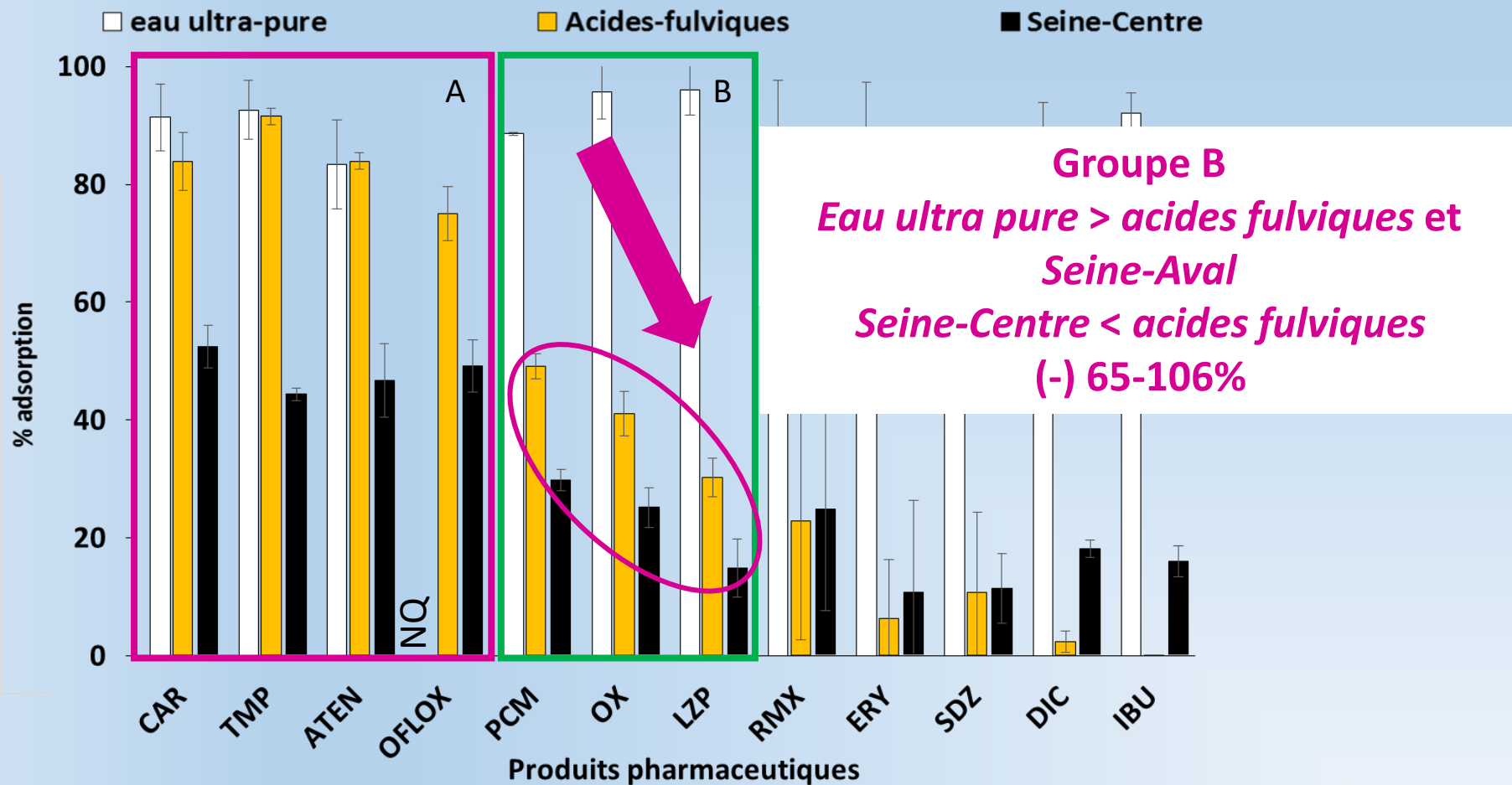
Influence de la MOD sur les interactions entre le charbon actif en poudre et les produits pharmaceutiques à 30 minutes



Matrices organiques

Groupe A
 81-91% (Acides fulviques)
 44-52% (Seine-Centre)

Influence de la MOD sur les interactions entre le charbon actif en poudre et les produits pharmaceutiques à 30 minutes

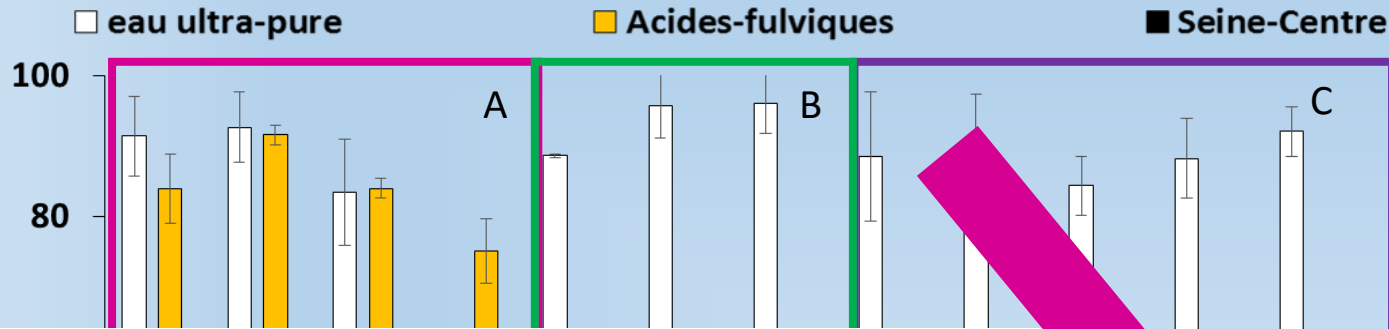


Matrices organiques

Groupe A
81-91% (Acides fulviques)
44-52% (Seine-Centre)

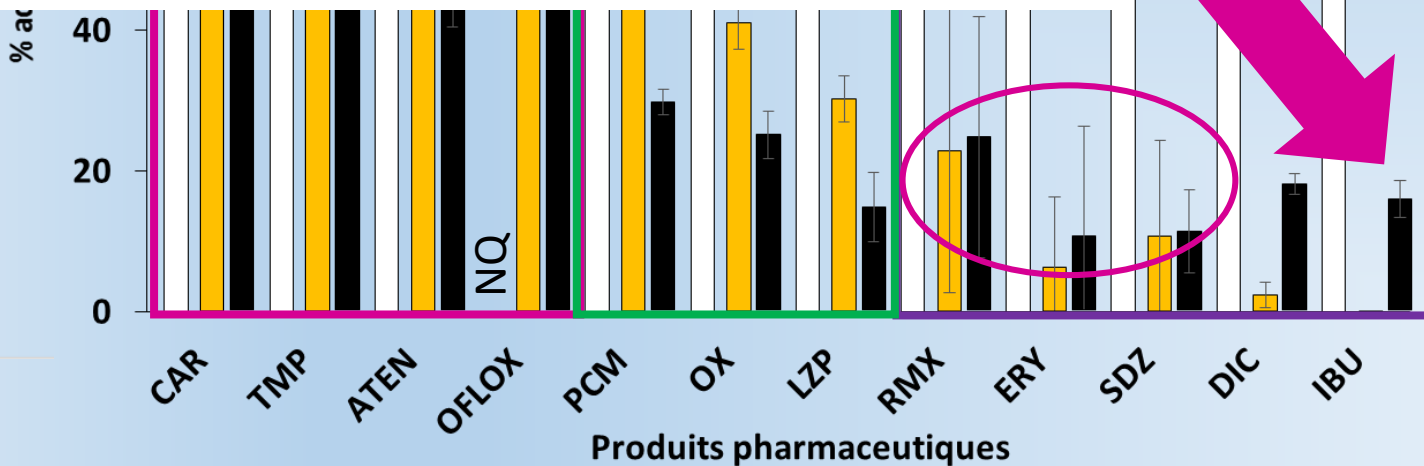
Groupe B
30-45% (Acides fulviques)
14-29% (Seine-Centre)

Influence de la MOD sur les interactions entre le charbon actif en poudre et les produits pharmaceutiques à 30 minutes



Groupe C

Eau ultra-pure > acides fulviques et Seine-Centre



Matrices organiques

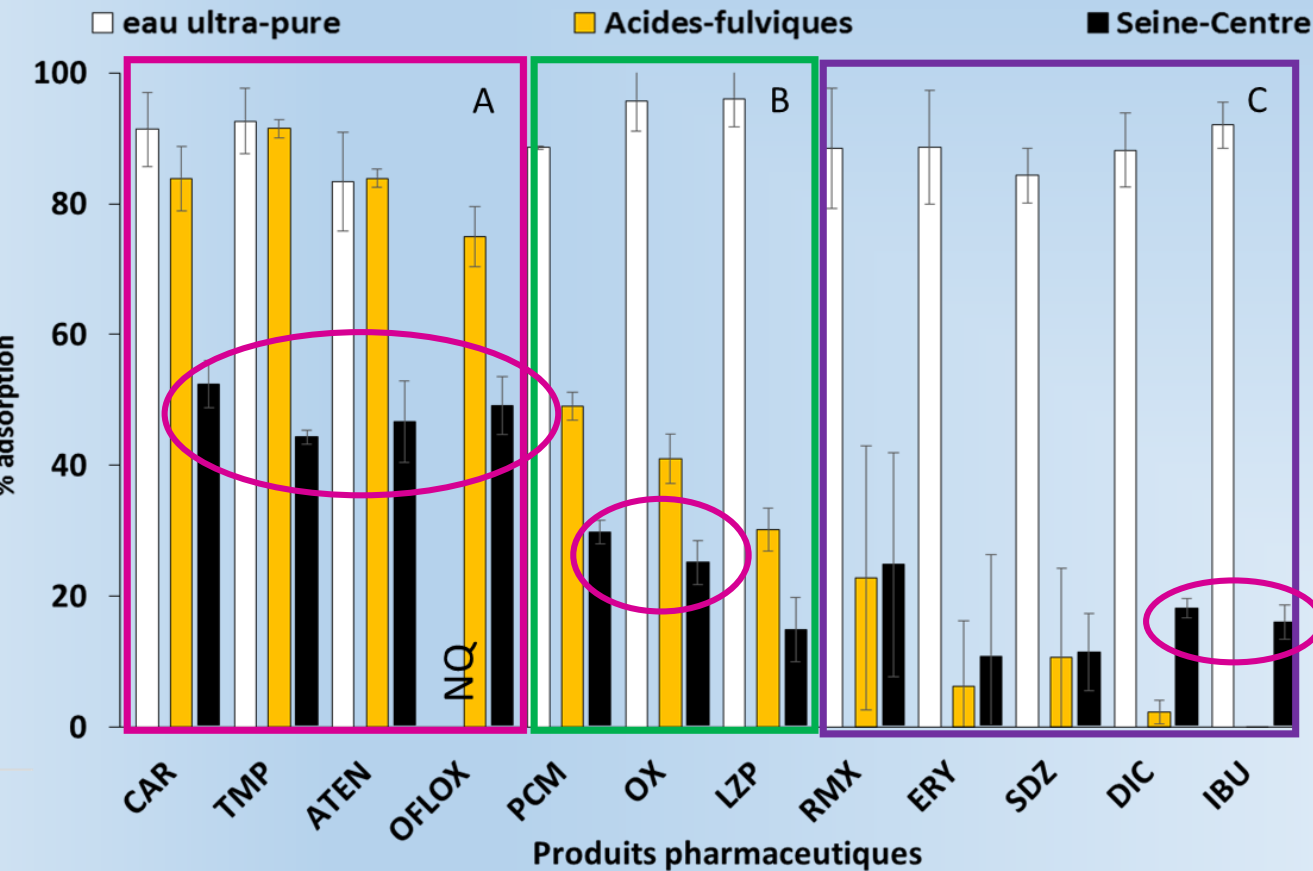
Groupe A
81-91% (Acides fulviques)
44-52% (Seine-Centre)

Groupe B
30-45% (Acides fulviques)
14-29% (Seine-Centre)

Groupe C
Max 23% (Acides fulviques)
10-24% (Seine-Centre)

Influence de la MOD sur les interactions entre le charbon actif en poudre et les produits pharmaceutiques à 30 minutes

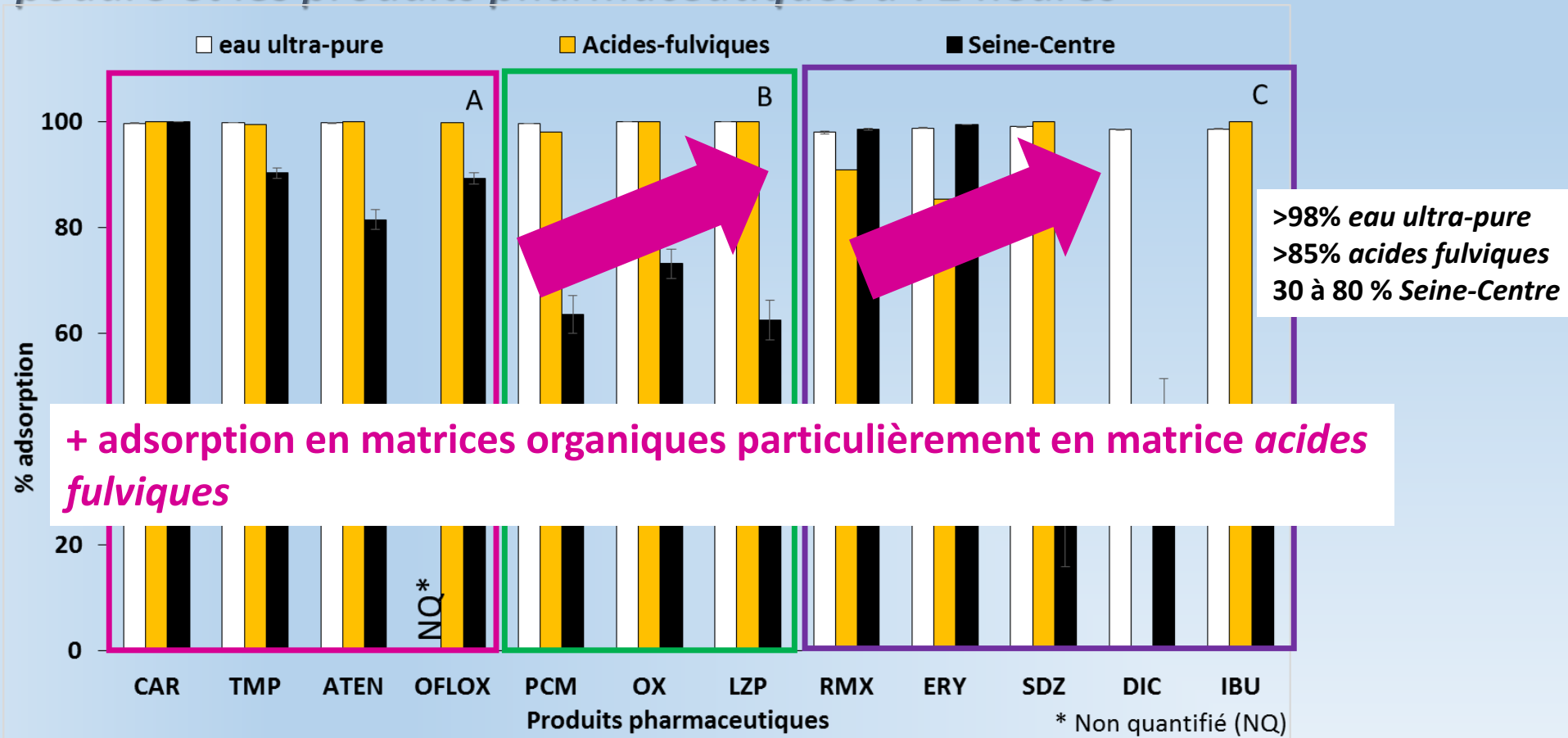
❖ Comparaison entre adsorption en laboratoire et dans le pilote CarboPlus®



Pilote CarboPlus®
 CAR (86-97%)
 TMP (84-98%)
 ATEN (86-92%)
 OFLOX (63-89%)
 DIC (72-85%)
 IBU –faible (<60%)
 (Mailler *et al.*, 2015)

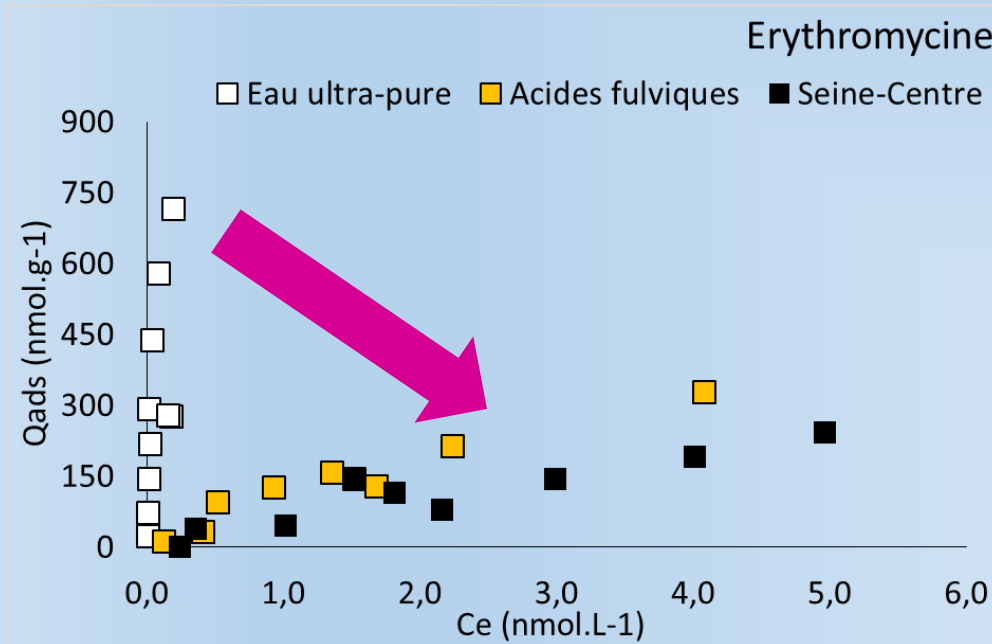
➤ Adsorption en laboratoire a un abattement plus faible à celle du pilote CarboPlus®

Influence de la MOD sur les interactions entre le charbon actif en poudre et les produits pharmaceutiques à 72 heures



- Cinétique d'adsorption en présence de MOD plus longue
- Deux mécanismes : blocage des pores par la MOD et migration vers les pores du charbon actif
- Association MOD et produits pharmaceutiques → adsorption de la MOD associée aux micropolluants ?

Isothermes d'adsorption des produits pharmaceutiques sur le charbon actif en poudre



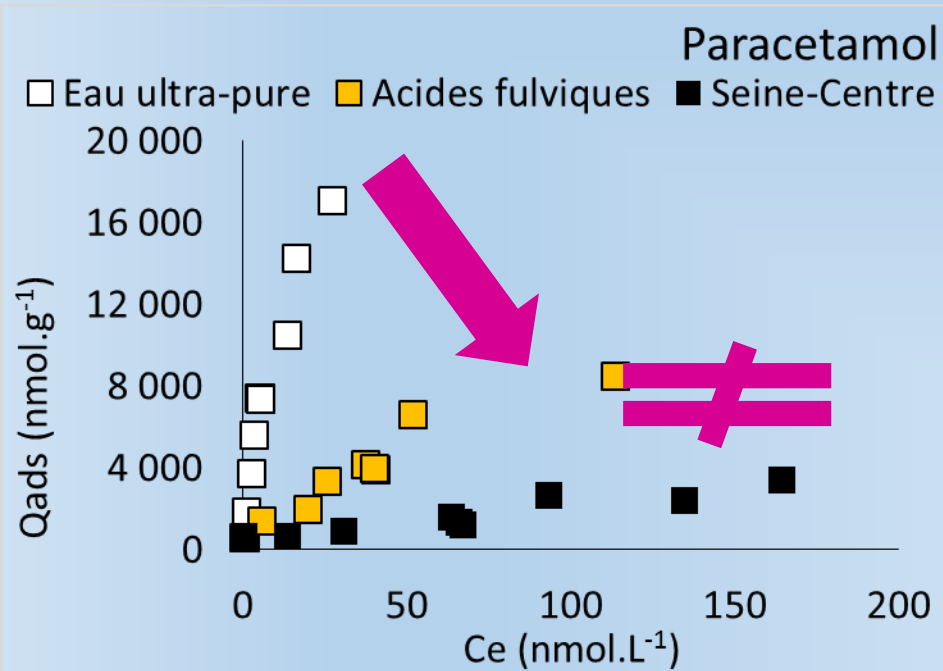
Même tendance :

- ✓ Oxazepam
- ✓ Lorazepam
- ✓ Roxithromycine
- ✓ Diclofenac
- ✓ Sulfadiazine
- ✓ Ibuprofène

Tendance I :

Eau ultra pure > acides fulviques ≈ Seine-Centre

Isothermes d'adsorption des produits pharmaceutiques sur le charbon actif en poudre



➤ Paracétamol

Log K_D : $5,10 \pm 0,16$ (*acides fulviques*) et $4,36 \pm 0,16$ (*Seine-Centre*)

Log K_{ow} : 0,48

+ 17% en matrice *acides fulviques*

➤ Carbamazépine

➤ Log K_D : $7,32 \pm 1,46$ (*acides fulviques*) et $4,96 \pm 0,20$ (*Seine-Centre*)

➤ Log K_{ow} : 2,45

+ 48% en matrice *acides fulviques*

Tendance II :

Eau ultra pure > *matrice organique*

Acides fulviques > *Seine-Centre*

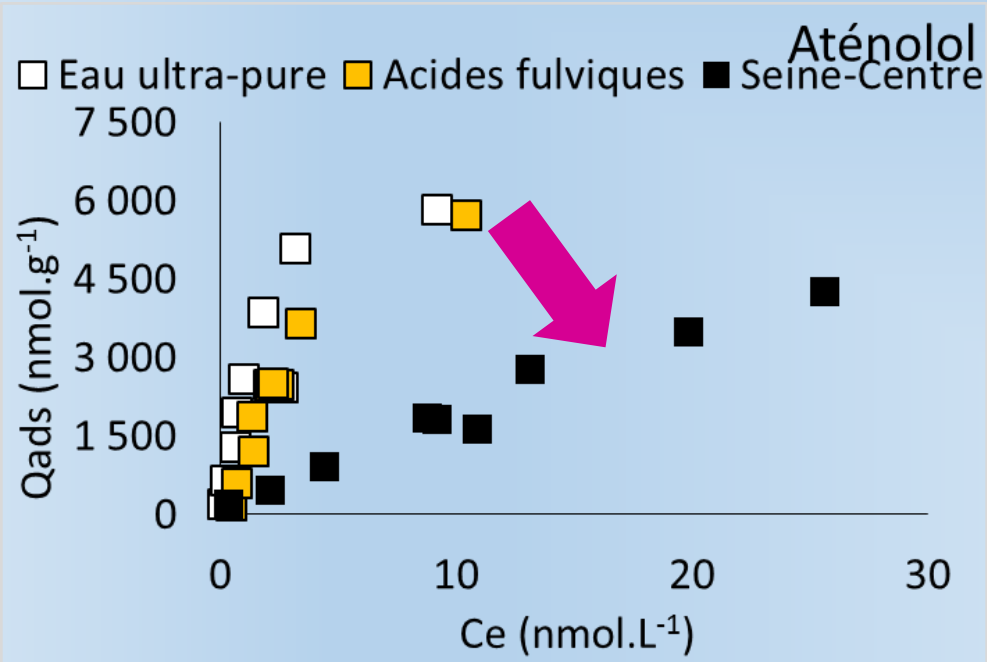
➤ Mécanismes mis en jeu :

➤ **Compétition entre MOD et produits pharmaceutiques**

➤ **Fractionnement de la MOD avec la fraction hydrophobe plus adsorbée**

✓ **Maintien en solution de molécules moins hydrophobes (ex : paracétamol) et compétition avec molécules plus hydrophobes (ex : carbamazépine)**

Isothermes d'adsorption des produits pharmaceutiques sur le charbon actif en poudre



➤ Aténolol

➤ Log K_D : $6,04 \pm 0,08$ (*acides fulviques*) et $5,28 \pm 0,07$ (*Seine-Centre*)

+ 14% en matrice *acides fulviques*

➤ Charge (+), log Kow faible (0,16), $2,9 \text{ g.mol}^{-1}$

➤ Triméthoprime

➤ Log K_D : $6,12 \pm 0,15$ (*acides fulviques*) et $4,83 \pm 0,12$ (*Seine-Centre*)

+ 26% en matrice *acides fulviques*

Charge (-), log Kow faible (0,9), $2,7 \text{ g.mol}^{-1}$

Tendance III :

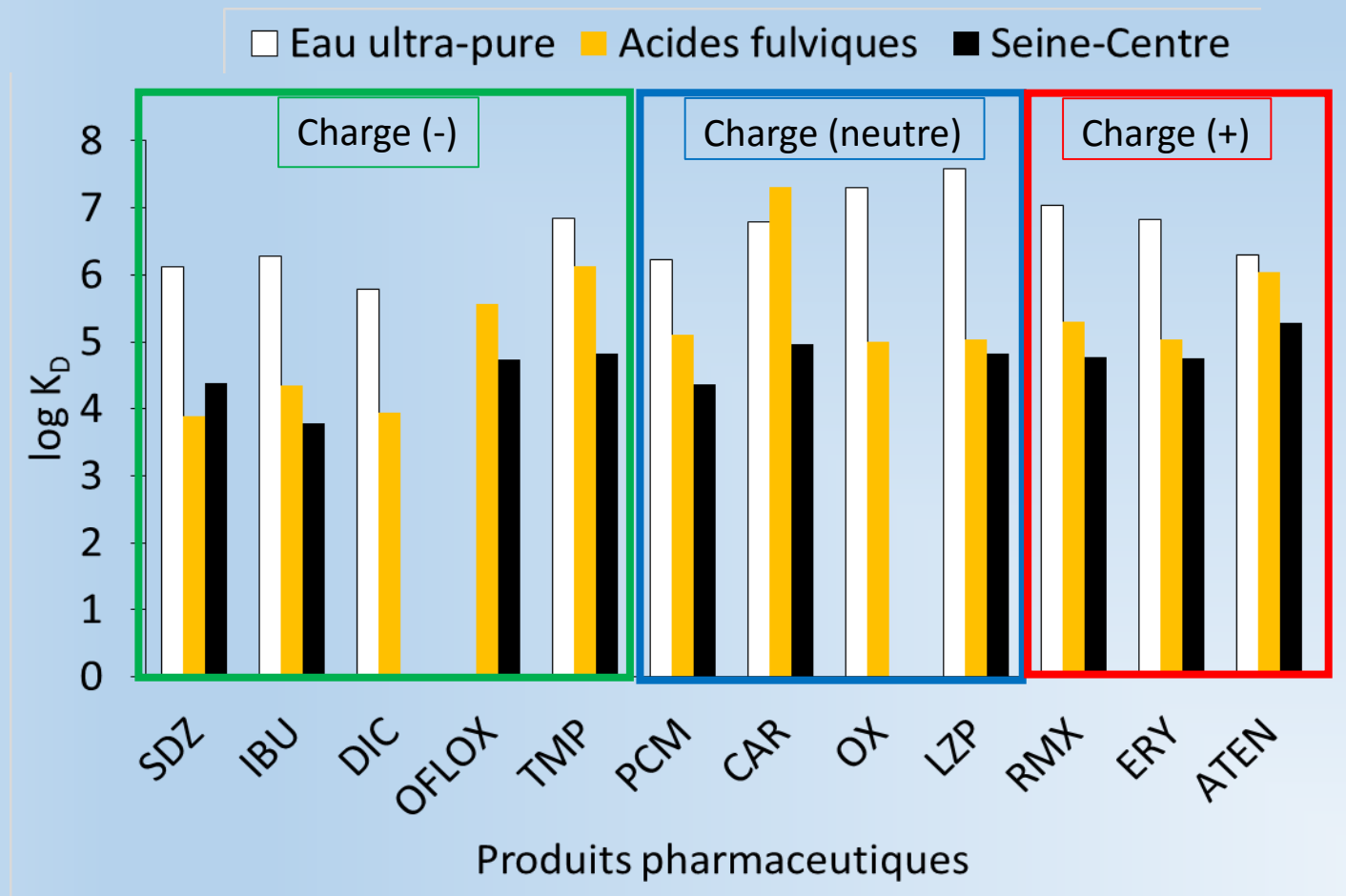
Eau ultra pure \approx *acides fulviques* > *Seine-Centre*

➤ Mécanismes mis en jeu :

➤ + compétition entre MOD urbaine et produits pharmaceutiques

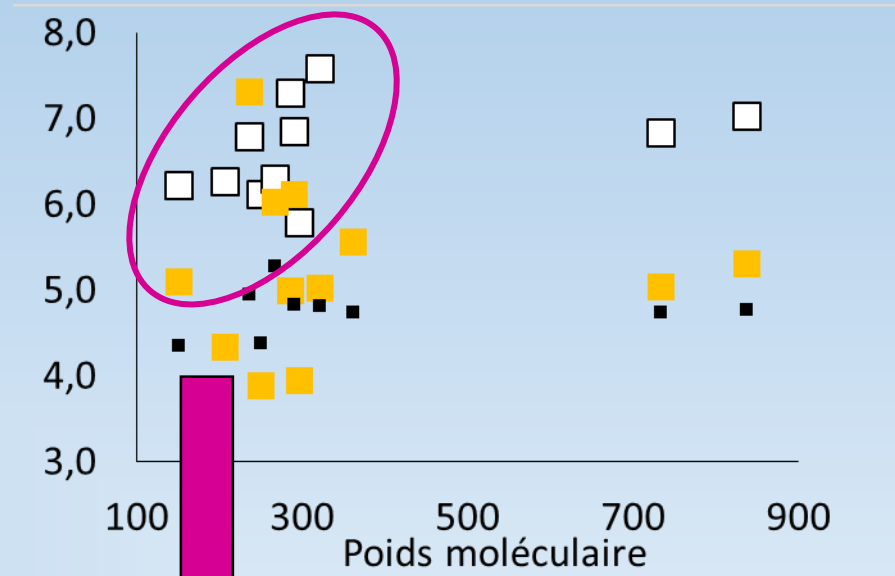
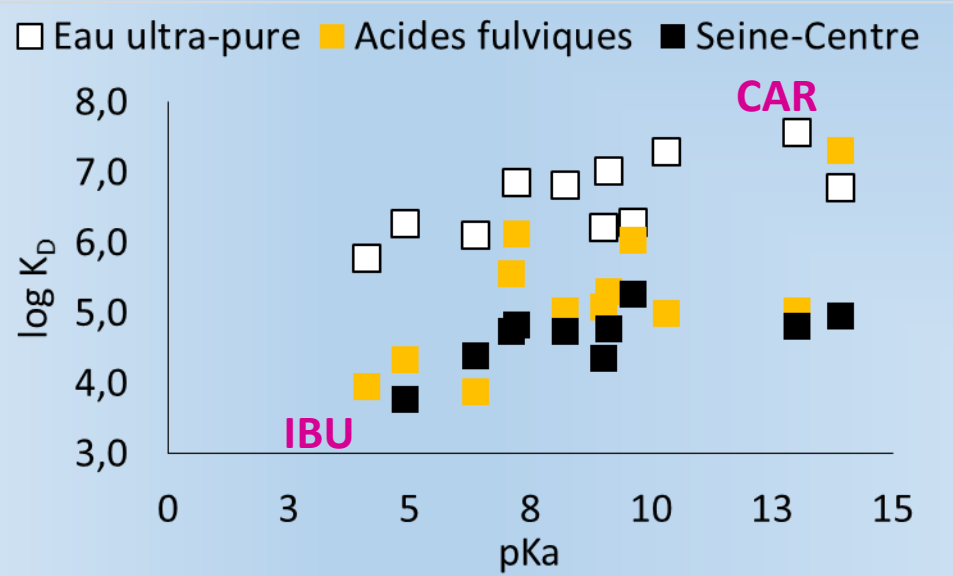
✓ Taille MOD urbaine plus petite

Influence de la charge des produits pharmaceutiques par l'adsorption par le charbon actif en poudre



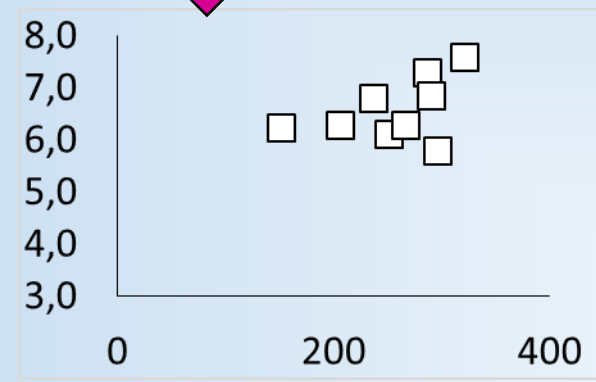
➤ Il y n'a pas de tendance générale d'adsorption selon la charge des particules.

Influence du pKa et du poids moléculaire des produits pharmaceutiques sur leur adsorption par le charbon actif en poudre



↗ log K_D avec l'augmentation du pKa

↗ log K_D avec l'augmentation du poids moléculaire en matrice sans MOD?



pKa : constante d'acidité
Poids moléculaire : g.mol.l⁻¹

Influence de la MOD sur les interactions entre les particules et les micropolluants inorganiques :

- Adsorption plus importante en présence de MOD (*acides fulviques* > *Seine-Centre*) sauf Cu (*Seine-Centre* > *acides fulviques*)
- As (V) n'est pas adsorbé

La nature de la MOD a une influence sur la répartition dissous/particulaire des micropolluants inorganiques (et donc sur leur abattement)

Influence de la MOD sur les interactions entre les produits pharmaceutiques et le charbon actif :

- ✓ **Adsorption plus importante en matrice minérale**
- ✓ **Adsorption matrice *acides fulviques* > *Seine-Centre***
- ✓ **Mécanismes :**
 - Compétition avec la MOD
 - Maintien en solution de la MOD associée aux micropolluants
- ✓ **Plus d'adsorption à 72 heures**

Moins d'effet de la présence de MOD naturelle à un temps plus long

Moins d'abattement des produits pharmaceutiques en matrices organiques
Mécanisme différent en fonction de la nature de la MOD et du produit pharmaceutique

Enjeux pour l'industrie de l'eau :

MOD naturelle

- ✓ Influence de la nature de la MOD sur l'abattement des micropolluants → pas de transfert direct des techniques de potabilisation à l'épuration des eaux usées

MOD urbaine

- ✓ Effet (-) plus important dans le cas du traitement des eaux usées (MOD urbaine)

Merci par votre attention!



(McCarthy and Zachara, 1989)