

Colloque OPUR5

11 mars 2026

Traitement quaternaire des micropolluants oxydation avancée et modèles de prédiction

Julien Le Roux

Christelle Nabintu Kajoka, Julien Sade, Stephan Brosillon, Johnny Gasperi, Vincent Rocher, Sabrina Guérin, Ghassan Chebbo, Emmanuelle Vulliet, Marcos Oliveira, Barbara Giroud, Viky Sinopoli, Waly Ba, Yacine Khadija Diop



Travaux OPUR sur l'élimination des micropolluants

Objectifs

phase 4

Polluants prioritaires
(HAPs, PCBs, métaux, benzenes/phénols, pesticides...) et **émergents**
(parabènes, biocides, pharmaceutiques)

phase 5

Polluants émergents
(pharmaceutiques, pesticides)

analyses non-ciblées HRMS

écotoxicité

- documenter l'**occurrence des micropolluants** dans les filières de traitement
- **réduction des concentrations** en micropolluants
- compréhension des **processus**
- compréhension du **devenir des micropolluants** et des **sous-produits** formés
- évaluation **écotoxicologique**

Approches et filières

- Analyses ciblées en usine et sur pilotes industriels :
 - filières conventionnelles (file **eau** et **boues**)
 - pilote d'adsorption (Carboplus : CAP, μ CAG)
- évaluation des **performances de traitement**
- Approches **laboratoire** (isothermes, cinétiques...) et **pilotes**
- Procédés d'**oxydation** :
 - ozonation, acide performique, oxydation avancée (UV/H₂O₂, couplages avec PFA et ozone)
- Caractérisation fine des **processus** (propriétés physico-chimiques)
- Nouvelles méthodes de caractérisation : **HRMS (sous-produits), écotoxicologie**

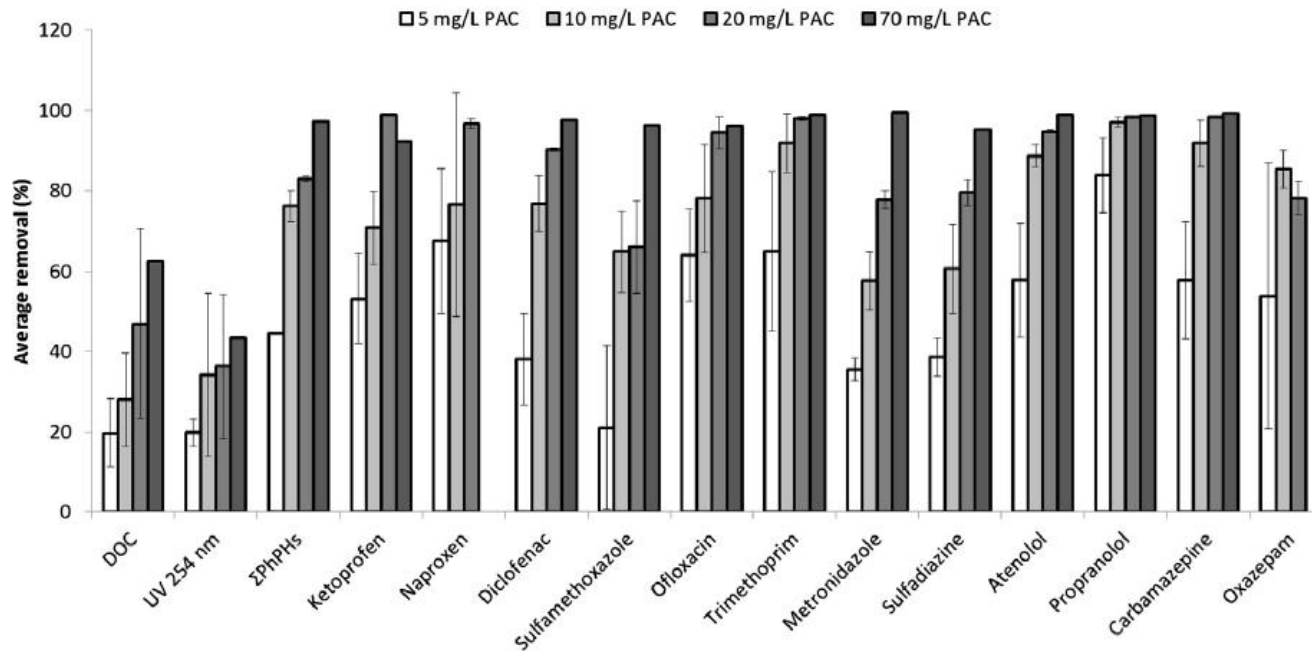
Traitement des micropolluants par adsorption (SIAAP – OPUR)

Anticipation de réglementation

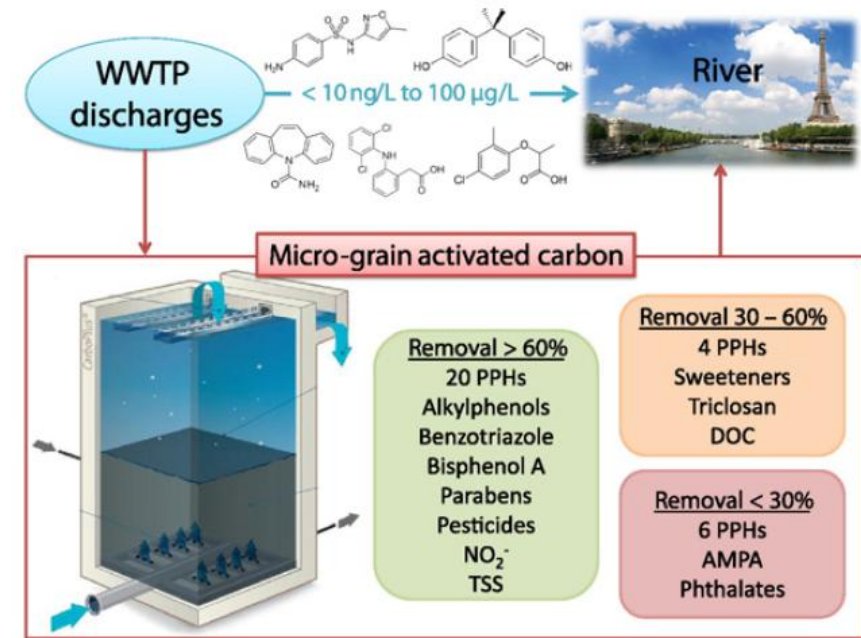
Elimination des micropolluants par charbon actif en lit fluidisé, dans les eaux résiduaires parisiennes



Projet CarboPlus : **PhD** Romain Mailler (2012-2015)
 Projet CarboPlus 2 : **PhD** Ronan Guillosoou (2016-2019)



Mailler et al., Water Research 72 (2015) 315-330



Mailler et al., Science of the Total Environment 542 (2016) 983–996

Performances satisfaisantes de manière globale, mais performances limitées pour certains micropolluants spécifiques (e.g. diclofenac, erythromycin, sulfamethoxazole)

Carboplus 2 : thèse R. Guillosoy (2016-2019, OPUR4-5)

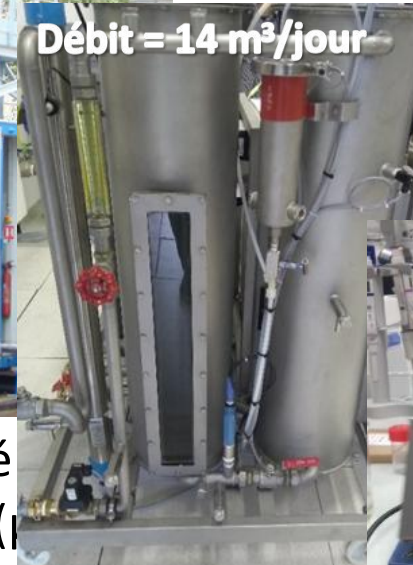
Travaux menés à l'échelle de l'usine, du pilote et du laboratoire



Devenir des micropo
dans les **filères convent**



Traitement avancé
sur **pilote d'adsorption** (p



Traitement avancé
sur **pilote d'ozonation**



expériences labo :
compréhension des **processus**

Ozonation à l'échelle pilote (Seine Centre)

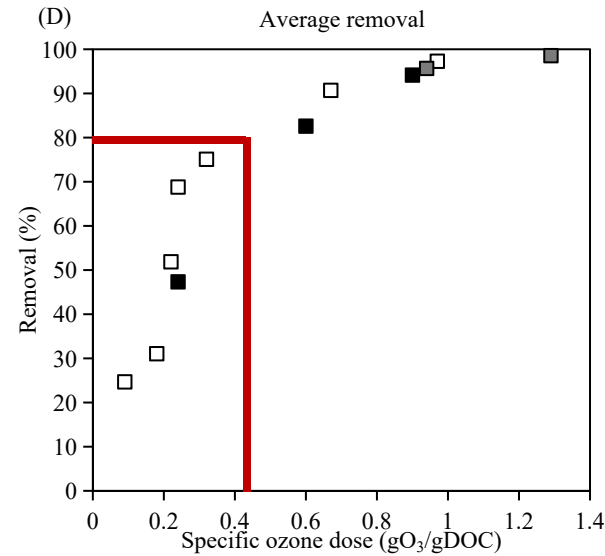


Counter-current flow ozonation pilot

Transfer column + contact column (HRT = 5 min)

10 L_{water}/min, 2NL_{gas}/min, [O₃] = 8 to 45 g/m³_{air}

BMT 964 ozone analyser for generated and residual gasses

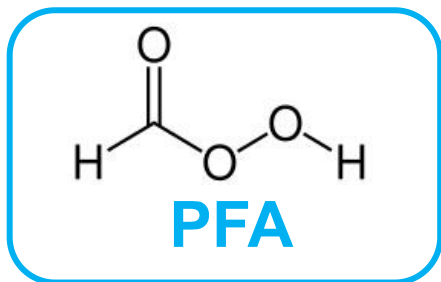


Eau nitrifiée
T = 16 °C
pH = 7.8
[DOC] = 5.9 mgC/L
[NO₂⁻] < 0.02 mgN/L
UV₂₅₄ = 0.093 1/cm

Molécules dans 3 groupes de réactivité, en accord avec k_{O₃}

dose spécifique > 0.4 gO₃/gDOC
nécessaire pour abattement > 80%

L'acide performique, un oxydant/désinfectant émergent



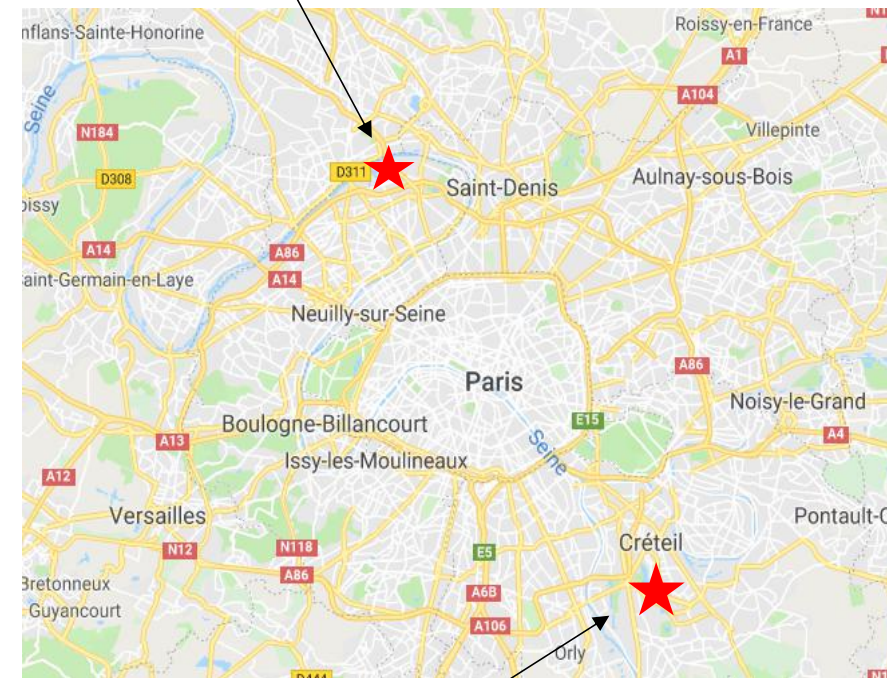
SIAAP
Service public de l'assainissement francilien

Baignabilité de la Seine pour les JOP 2024



SIAAP : mise en place d'essais pour caractériser l'efficacité et l'innocuité du PFA (2019-2021)

Seine Centre WWTP (Colombes):
essais labo

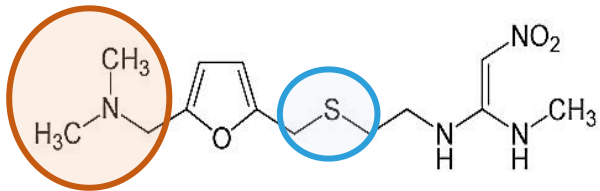


Seine Amont WWTP (Valenton):
essais échelle industrielle

Réactivité du PFA avec les composés organiques (OPUR5)



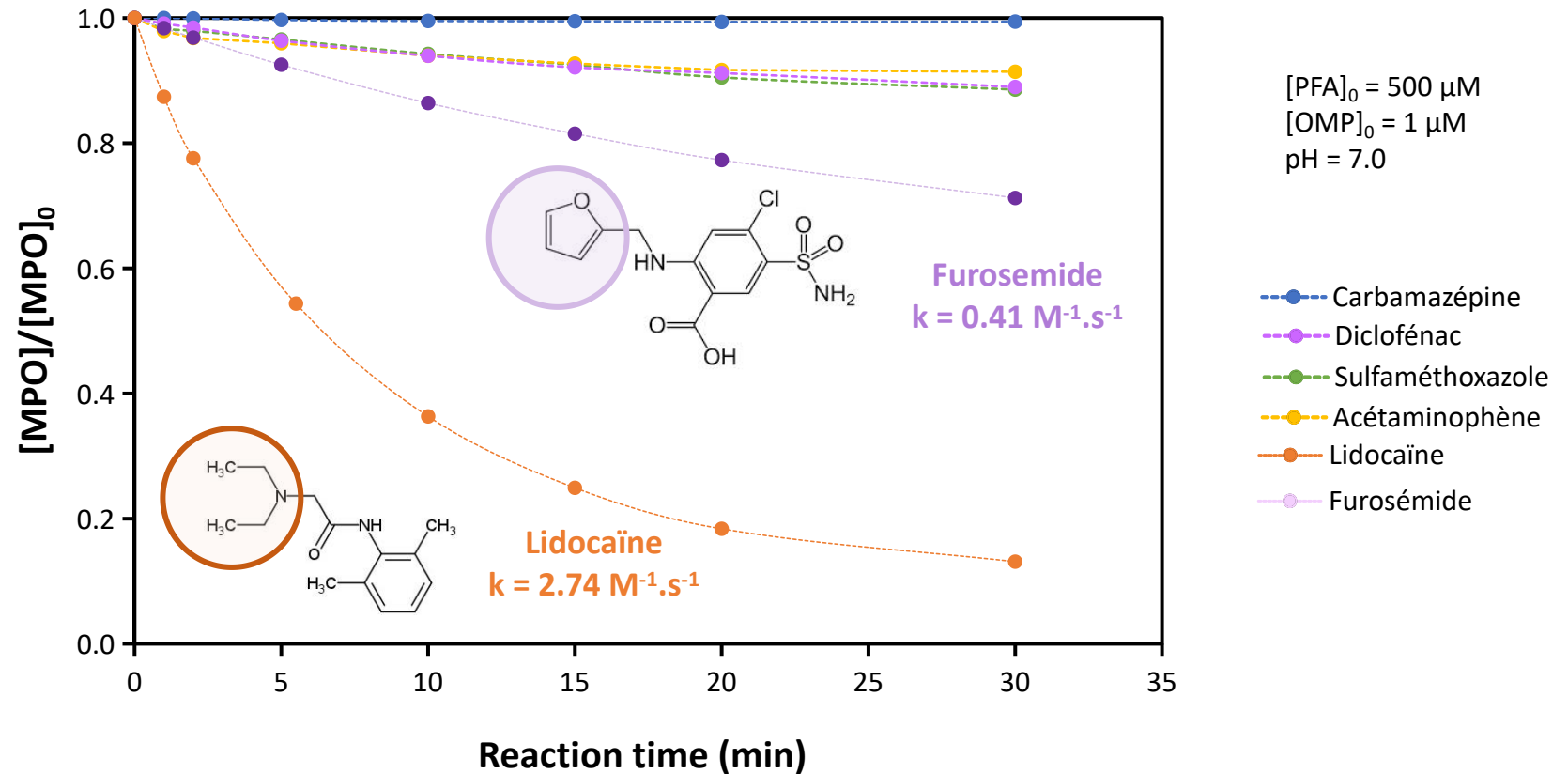
Christelle
Nabintu Kajoka
(PhD 2023)



Ranitidine
 $k > 3.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

dégradation instantanée

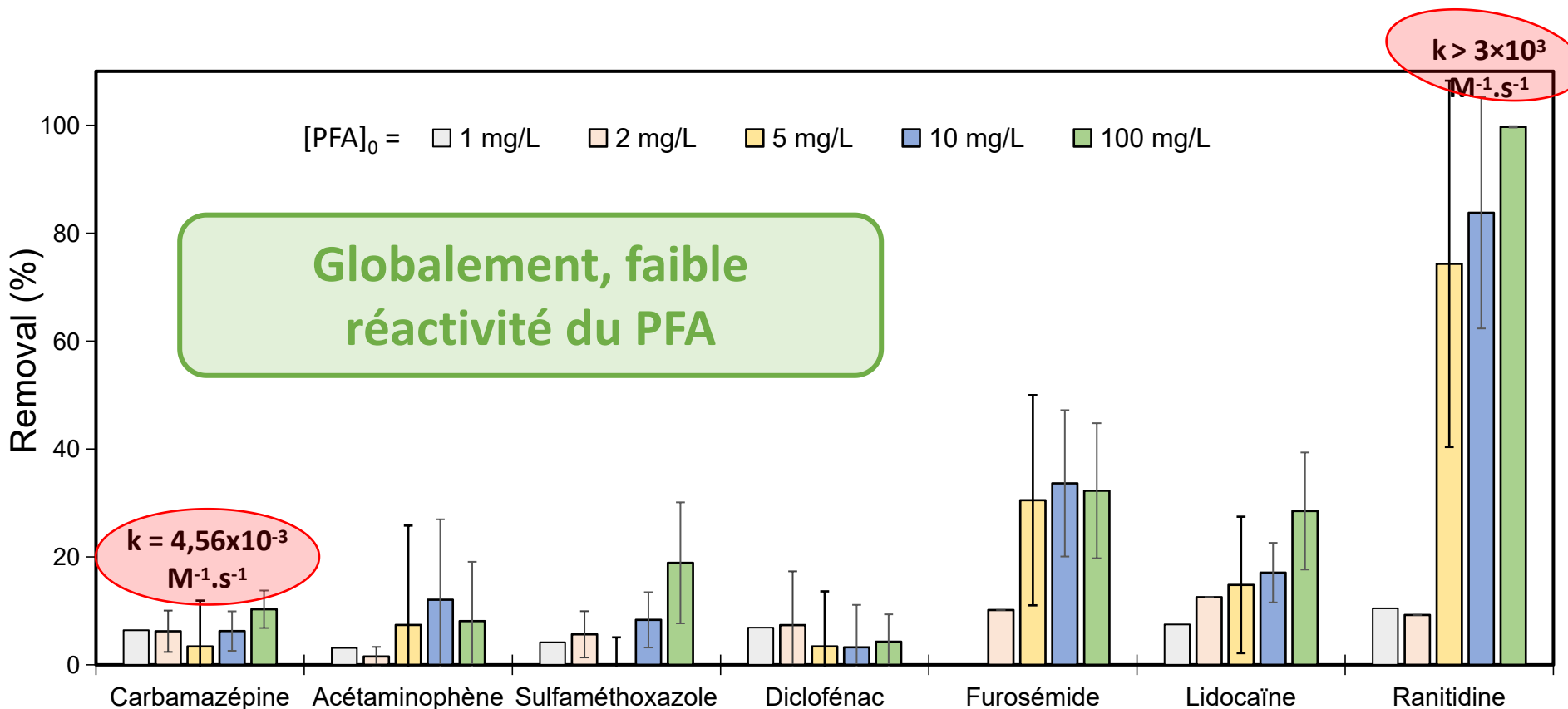
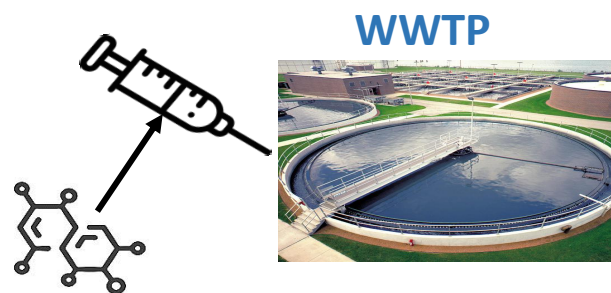
Cinétiques d'oxydation de produits pharmaceutiques (et autres composés modèles)



Forte réactivité des groupements **thioether (-S-)**, réactivité modérée des **amines tertiaires** & **furanes**

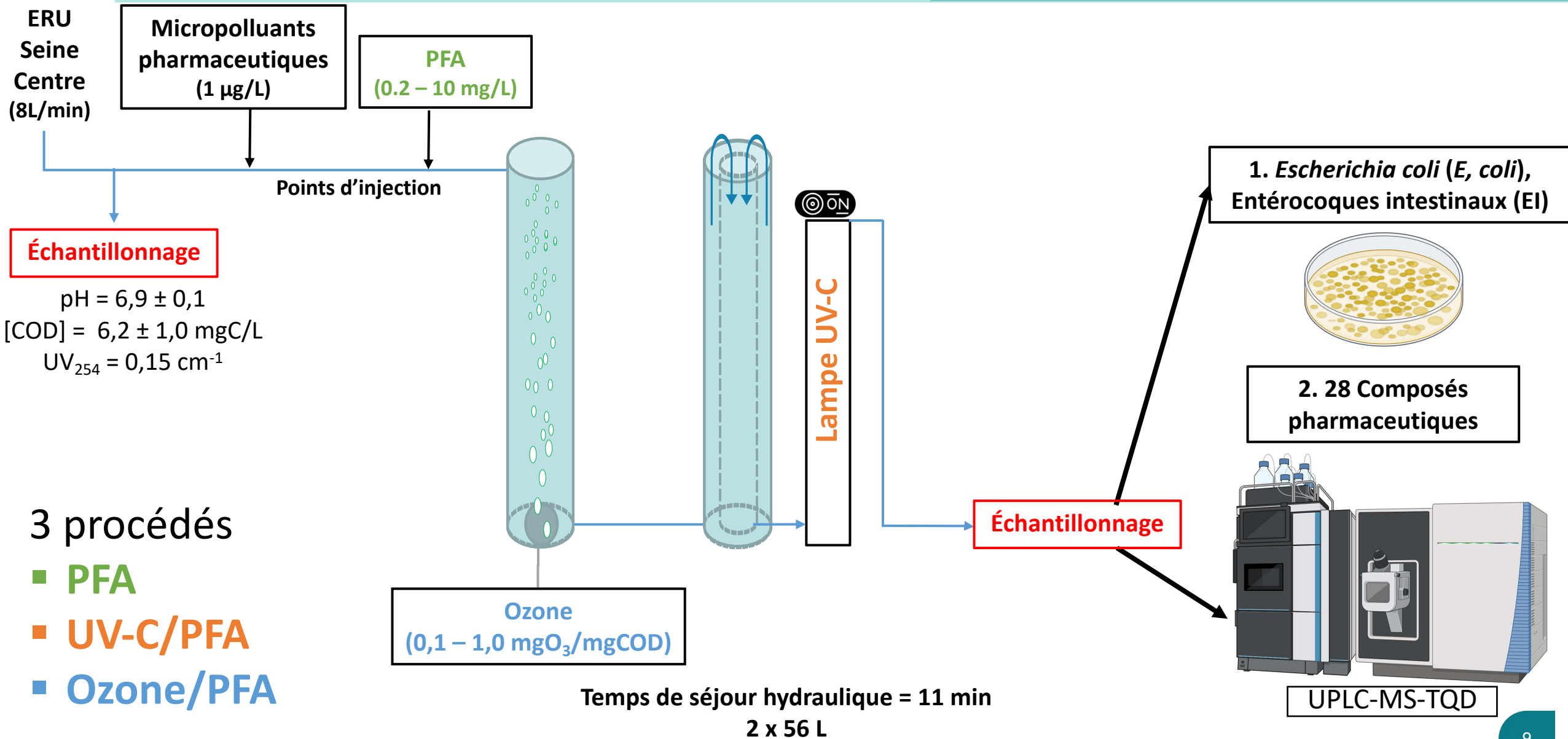
Réactivité du PFA avec les composés organiques

Pharmaceuticals spiked
in WW effluent (1 µg/L)



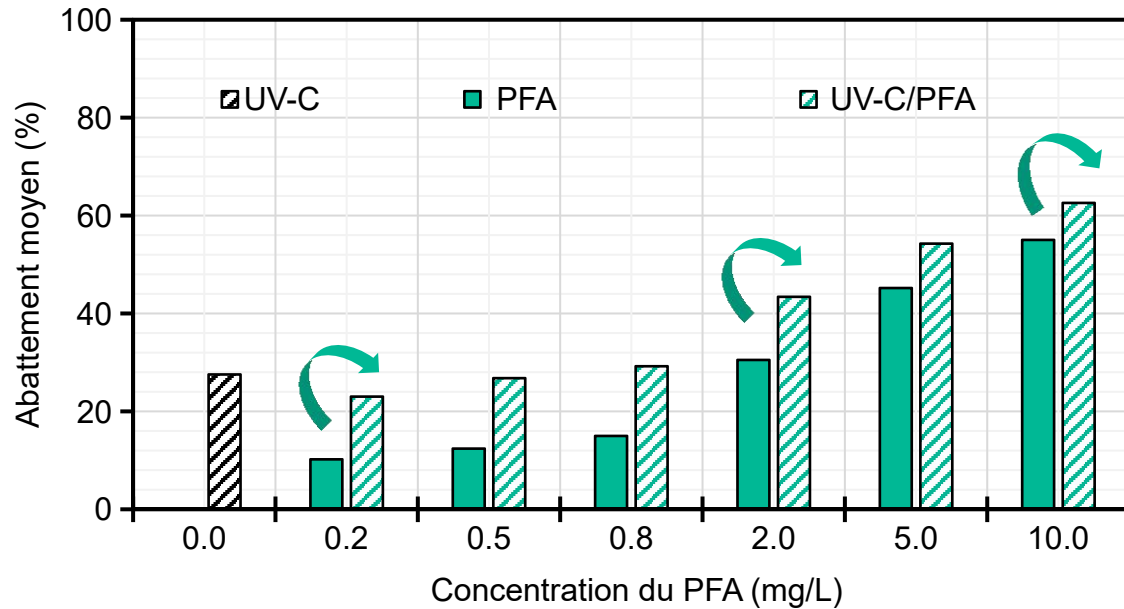
Dégradation plus faibles dans les eaux usées car compétition avec la matrice + decomposition du PFA plus élevée

Essais à l'échelle pilote avec dopage en micropolluants



Comparaison de procédés d'oxydation avancée

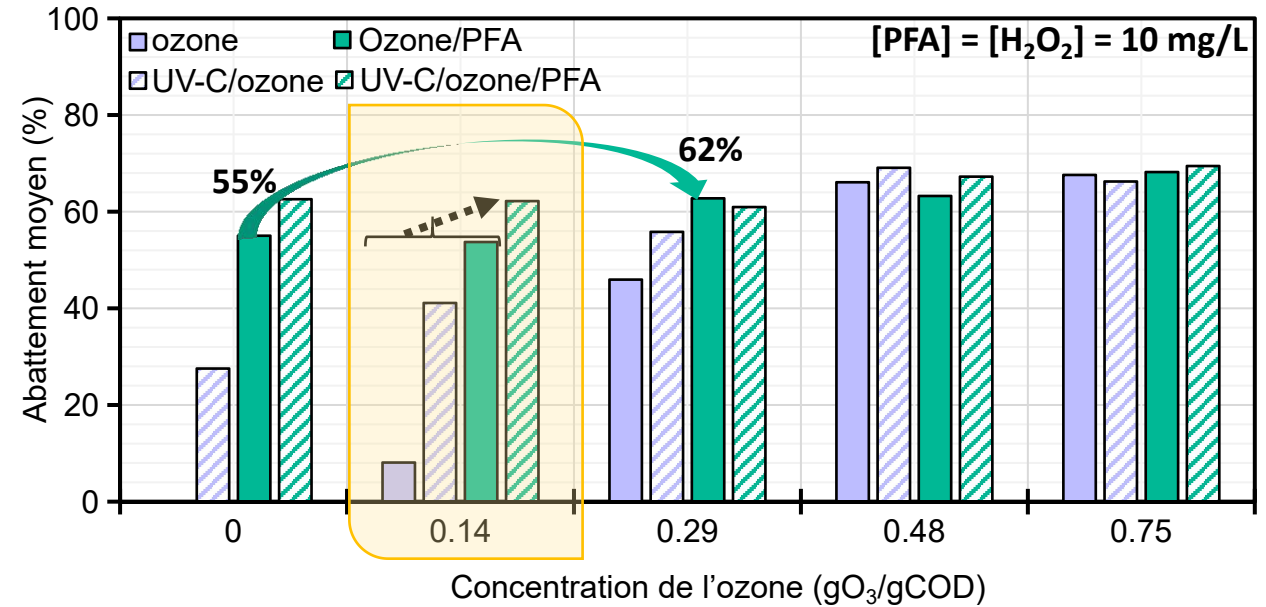
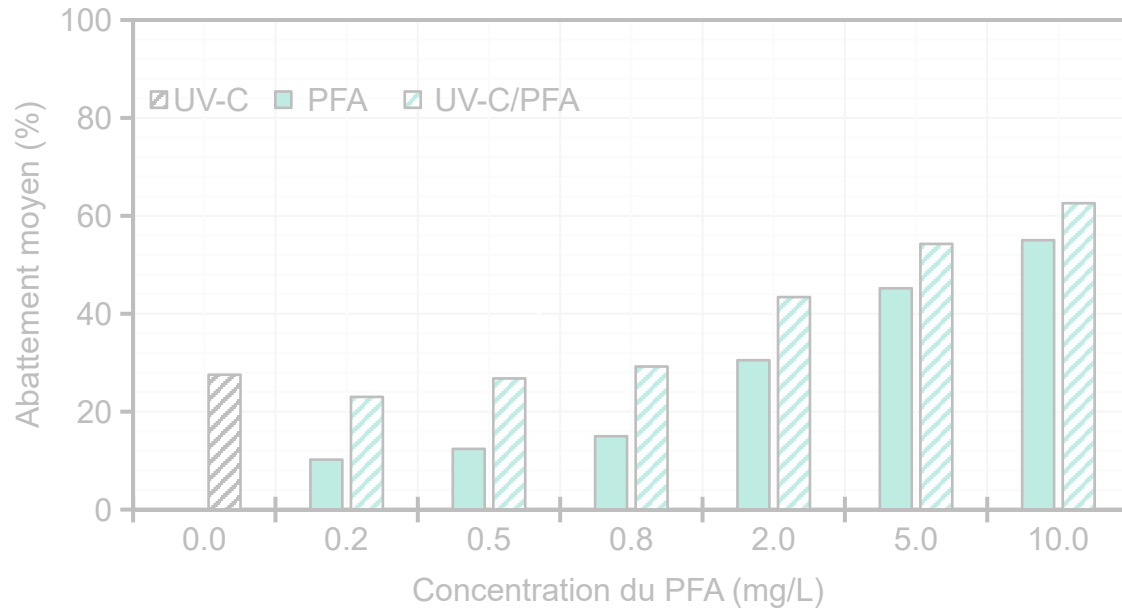
Élimination de composés pharmaceutiques dans l'ERU (échelle pilote)



- Augmentation de l'abattement moyen avec la concentration du PFA (55% à 10 mg/L)
- UV-C/PFA > PFA aux faibles concentrations
→ Rendements variables : -22 % à 98% selon la molécule
- UV-C seul : aussi efficace que PFA seul à 2 mg/L

Comparaison de procédés d'oxydation avancée

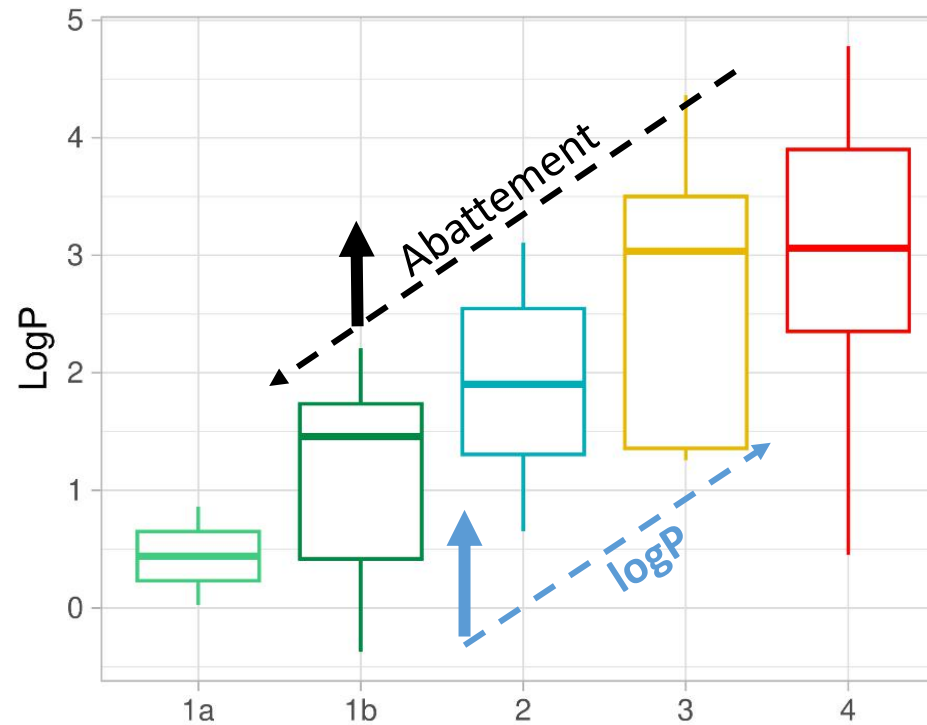
Élimination de composés pharmaceutiques dans l'ERU (échelle pilote)



- Ozone/PFA : synergie uniquement à 0,29 gO₃/gCOD, à >> 0,29 gO₃/gCOD → peu de bénéfice
- UV-C/ozone/PFA : légère amélioration à 0,14 gO₃/gCOD → au-delà pas d'augmentation
- ➔ Générer trop de radicaux OH• n'est pas bénéfique : réaction entre eux ou avec d'autres radicaux sans réagir sur les MPOs

Compréhension mécanistique des résultats

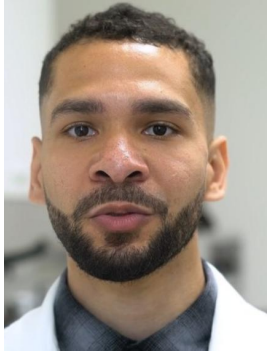
Relation entre la réactivité du PFA et les propriétés physico-chimiques des micropolluants



Groupes de micropolluants pharmaceutiques
sur la base de leur réactivité avec le PFA

Objectifs de l'étude

- Comparer les performances de procédés d'oxydation avancée
- Comprendre l'élimination de 28 molécules pharmaceutiques
- Identifier les relations structure-réactivité
- Développer des modèles QSAR prédictifs
- Intégrer paramètres moléculaires et opérationnels



Julien Sade
(post-doc 2025)

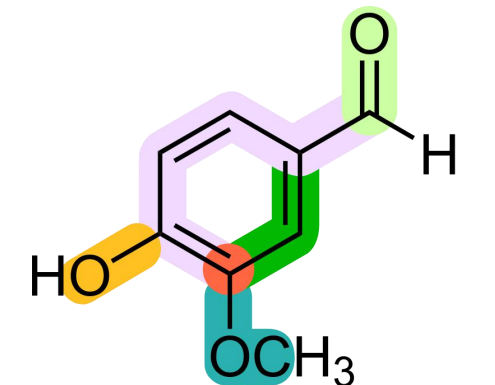
Molécules étudiées

28 composés pharmaceutiques dopés chacun à 1 µg/L dans l'ERU : 7 d'entre eux réglementation Suisse et DERU2



<p>4 Antalgiques</p>	<p>Acétaminophène</p>	<p>Diclofénac</p>	<p>Kétoprofène</p>	<p>Naproxène</p>	<p>1 Hormone</p>	<p>17α-ethinylestradiol</p>	<p>1 Antihistaminique</p>	<p>Ranitidine</p>	<p>1 Anesthésique</p>	<p>Lidocaïne</p>
<p>11 Antibiotiques</p>	<p>Amoxicilline</p>	<p>Pénicilline</p>	<p>Céphalexine</p>	<p>Ciprofloxacine</p>	<p>Clarithromycine</p>	<p>Sulfaméthoxazole</p>	<p>Tétracycline</p>	<p>2 Antiépileptiques</p>	<p>Carbamazépine</p>	<p>Gabapentine</p>
<p>2 Antidépresseurs</p>	<p>Citalopram</p>	<p>Oxazepam</p>	<p>2 Antiéhypertenseurs</p>	<p>Irbesartan</p>	<p>Valsartan</p>	<p>2 Psychotropes</p>	<p>Venlafaxine</p>	<p>Amisulpride</p>	<p>Aténolol, Furosémide Iopromide, Diuron 4 autres classes</p>	

Descripteurs moléculaires



O=Cc1ccc(OC)c(O)c1

Code SMILES
des molécules

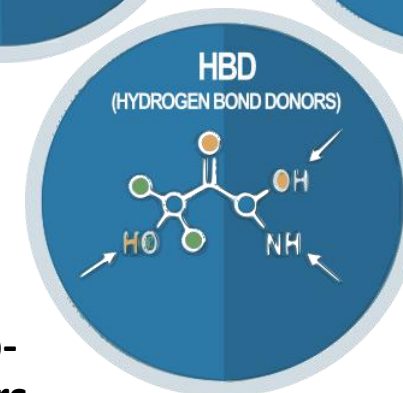
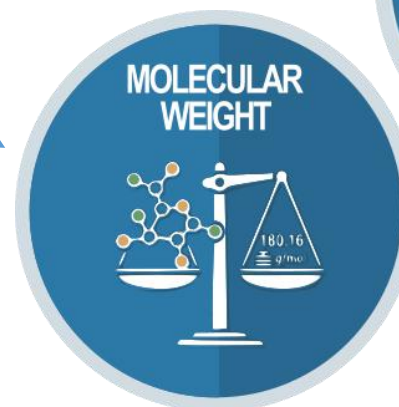
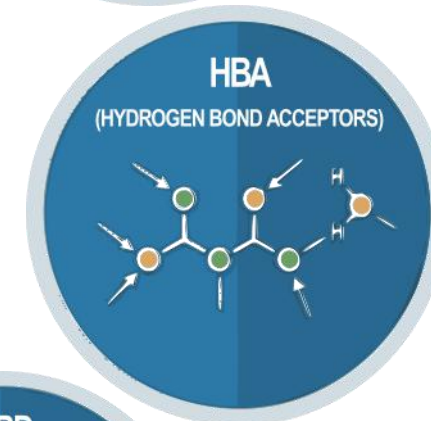
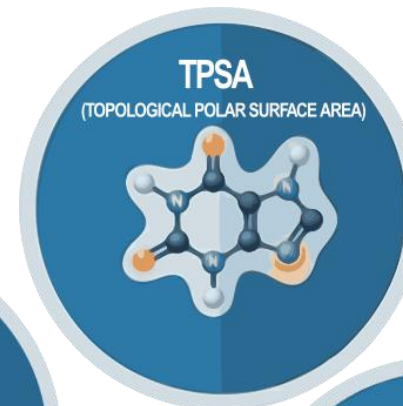
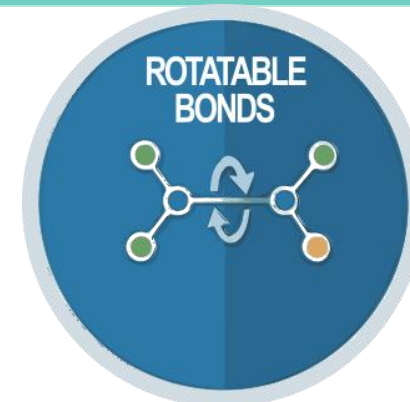
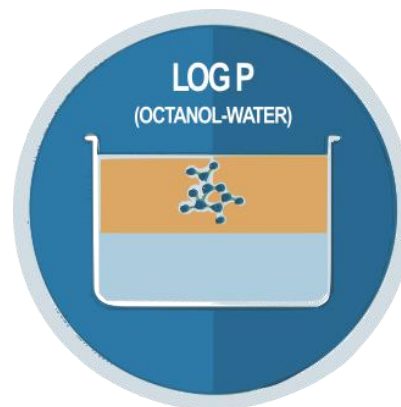
Masses molaires : 151 – 837 Da
logP : -1.03 à 4.78
Structures chimiques variées



Open-Source Cheminformatics
and Machine Learning



+ MORDRED
(3D descripteurs)



2300 propriétés physico-
chimiques et descripteurs
2D et 3D

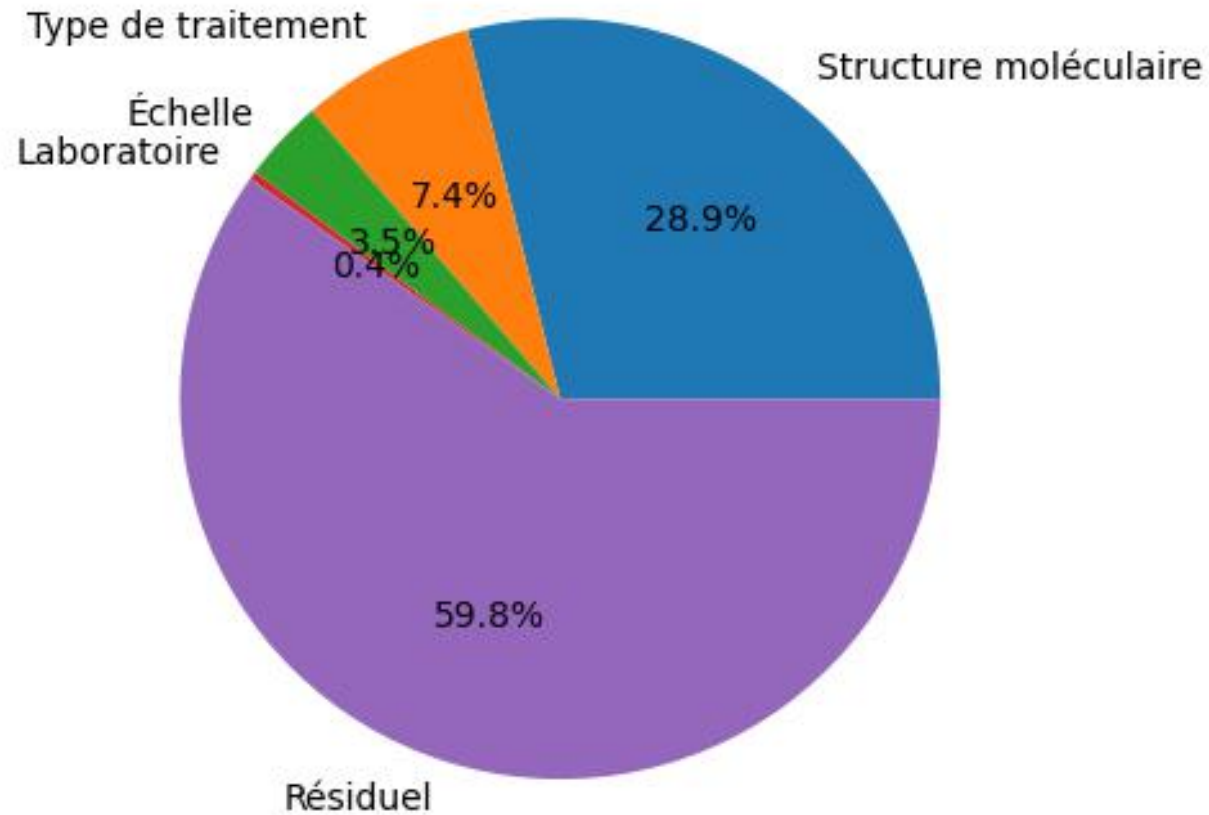
Jeu de données

- Analyses dans deux laboratoires : LEESU et ISA
- Deux échelles : laboratoire ($n = 843$) et pilote ($n = 2715$)
- 3558 points de données (toutes molécules/conditions)
- 11 configurations de traitement AOP

Treatment	ISA ($n = 1262$)	LEESU ($n = 2296$)	Total ($n = 3558$)
H ₂ O ₂	65	114	179
H ₂ O ₂ + O ₃	25	43	68
H ₂ O ₂ + O ₃ + UV	29	52	81
H ₂ O ₂ + UV	65	123	188
O ₃	138	223	361
O ₃ + UV	138	230	368
PFA + H ₂ O ₂	257	462	719
PFA + H ₂ O ₂ + O ₃	250	468	718
PFA + H ₂ O ₂ + O ₃ + UV	110	203	313
PFA + H ₂ O ₂ + UV	148	305	453
UV	37	73	110
Total	1262	2296	3558

Analyse statistique exploratoire

Décomposition de la variance de l'efficacité d'élimination

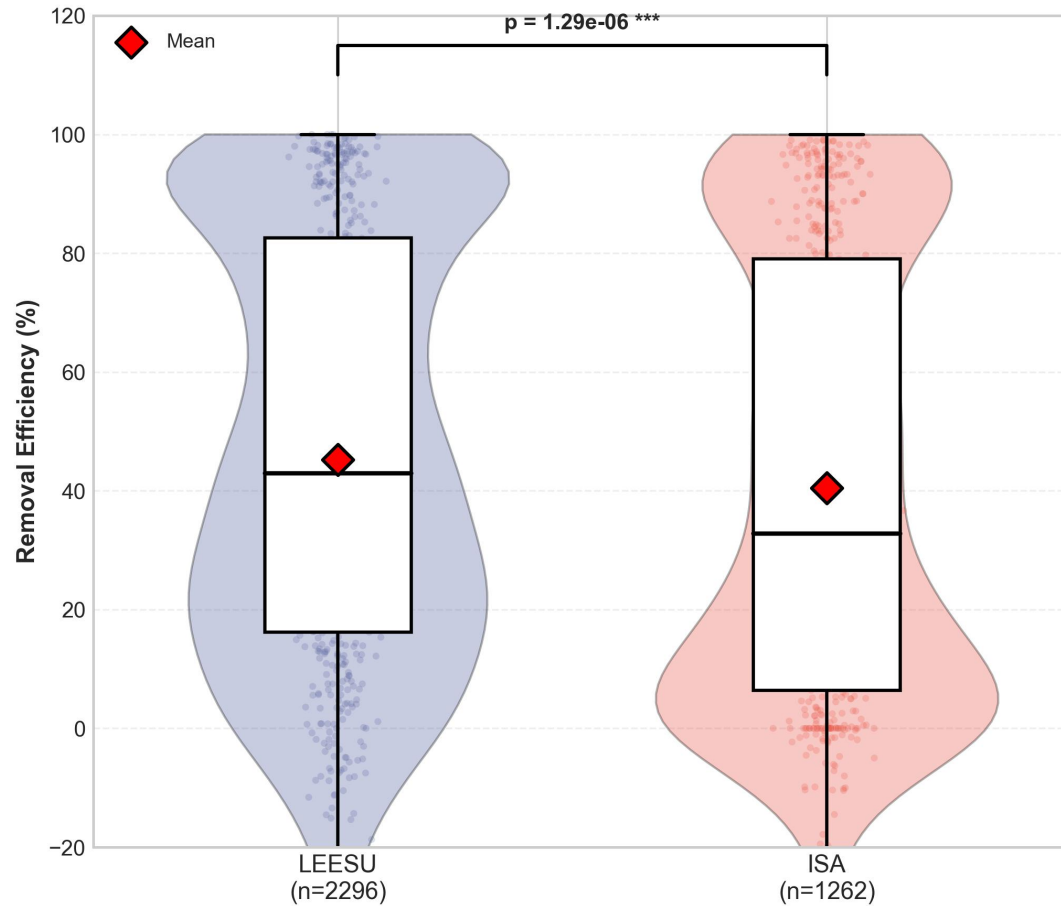


Analyse de covariance

Removal efficiency =
 $\beta_0 +$
 $\beta_1 \cdot \text{Laboratory} +$
 $\beta_2 \cdot \text{Molecule} +$
 $\beta_3 \cdot \text{Treatment} +$
 $\beta_4 \cdot \text{Scale}$

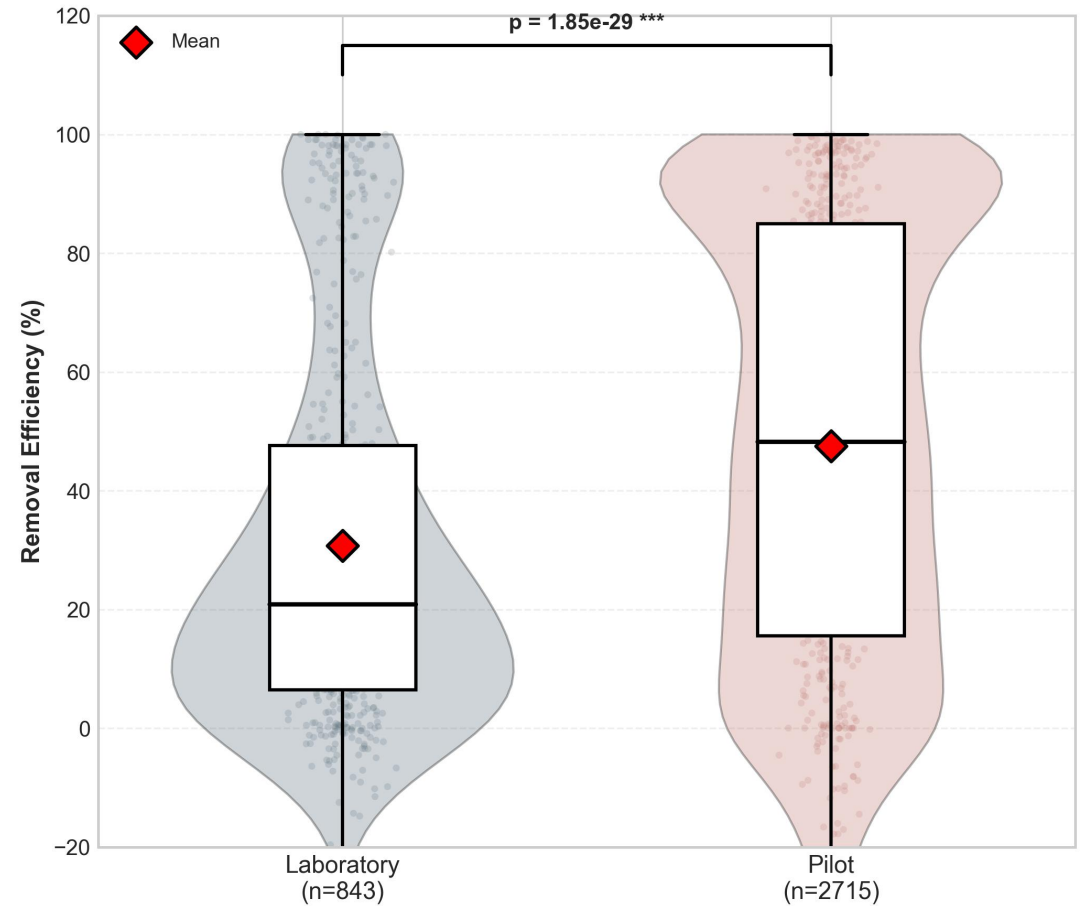
Effets laboratoires et échelles

Effet "laboratoire d'analyse"



Faible différence mais significative, malgré correction des conditions de traitement (doses). Biais analytique ?

Effet "échelle"

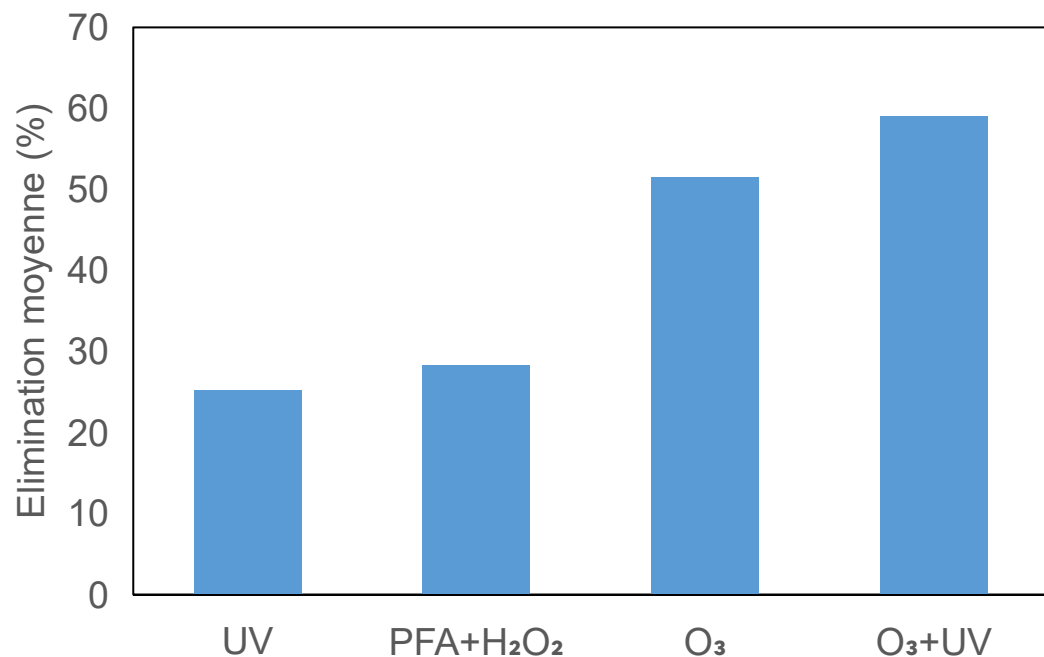


Rendements d'élimination plus élevés à l'échelle pilote (même avec correction de diversité de traitements et doses)

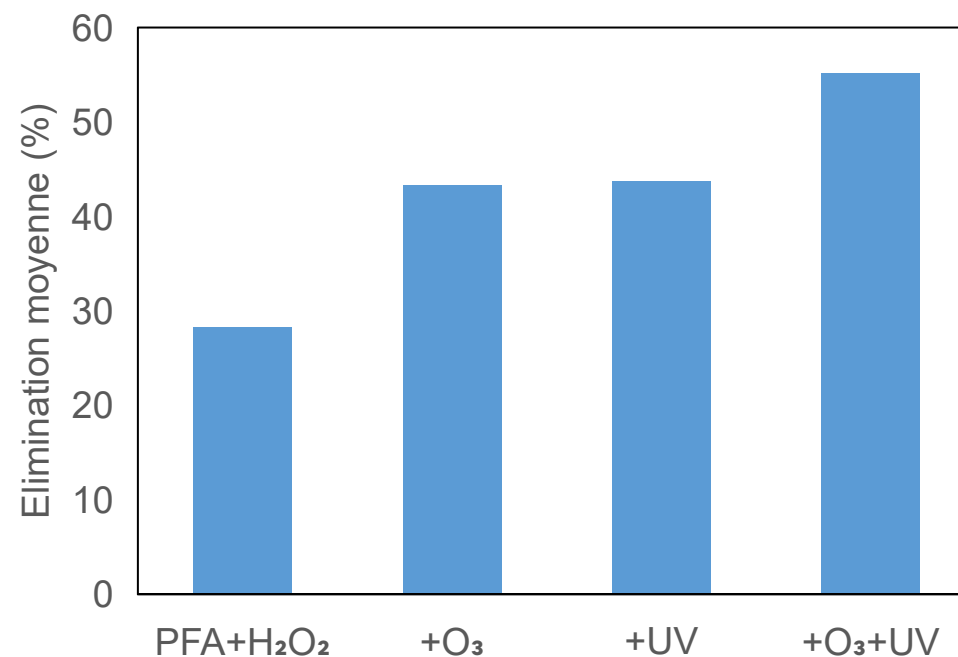
Performance moyenne des traitements

- Rendement moyen calculé pour chaque procédé (avec normalisation des doses)
- UV seul : $\approx 28\%$
- O₃ + UV : $\approx 57\%$ (meilleur traitement)
- Combinaisons multi-oxydants : améliorent la dégradation (différents radicaux produits, mais peu d'intérêt des couplages avec le PFA comparé à O₃/UV)

Performance moyenne des procédés AOP

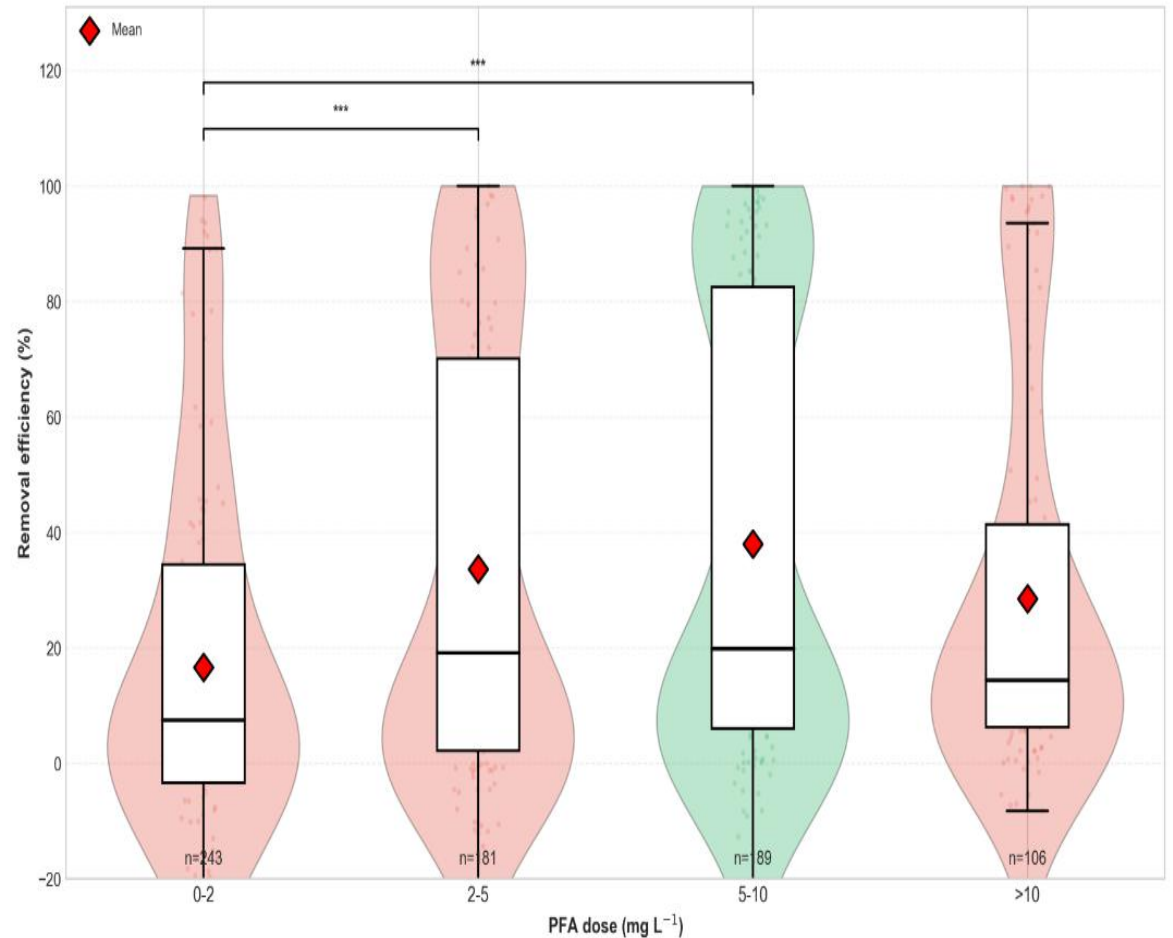


Effet de l'ajout d'oxydants

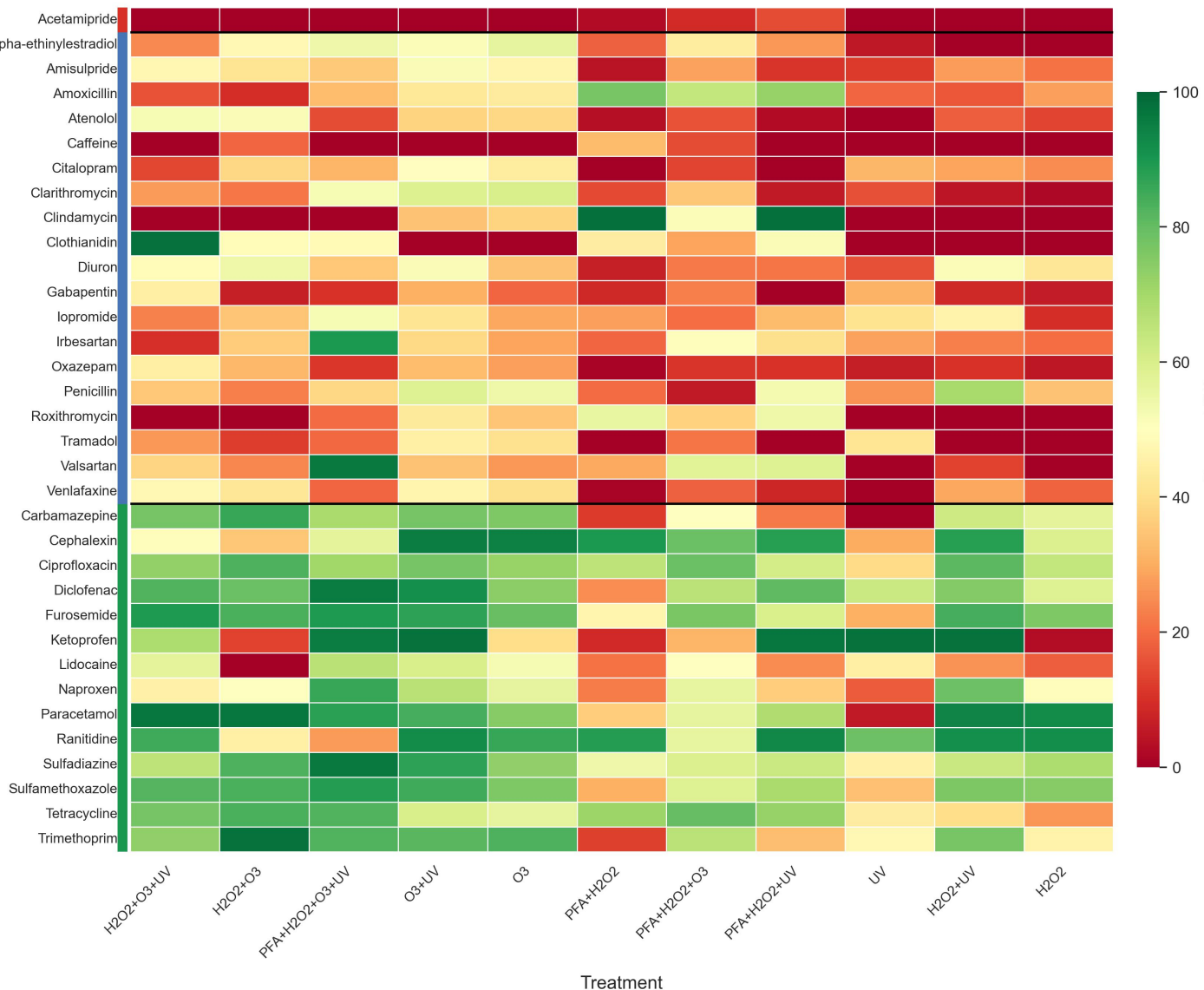


Dose optimale de PFA

- Analyse dose-réponse :
 - Concentrations optimales: 5–10 mg/L
 - Elimination $\approx 38\%$
 - Pas d'amélioration aux plus fortes concentrations
 - Possible autodégradation accentuée du PFA aux fortes concentrations (>10 mg/L)



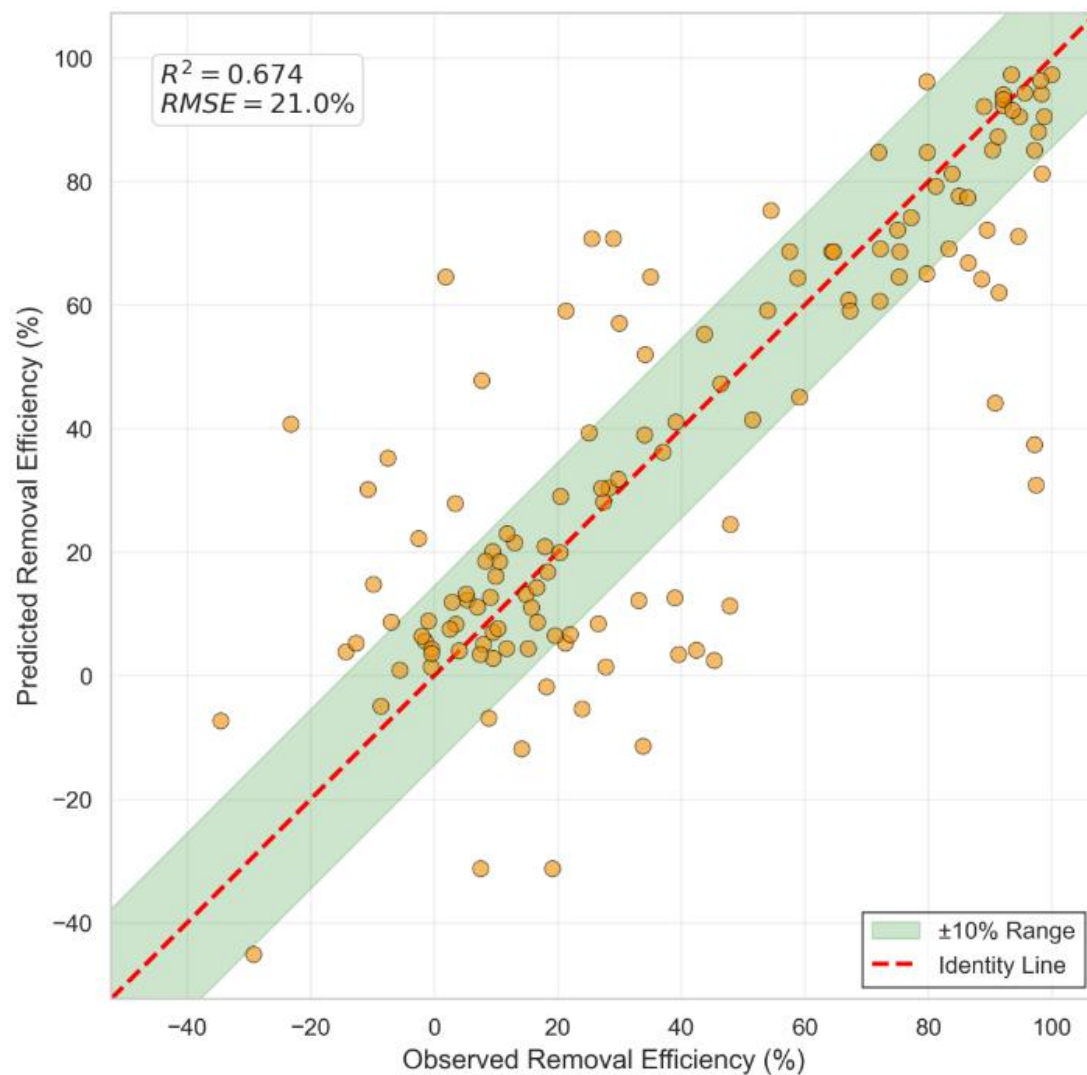
Matrice molécules × traitements



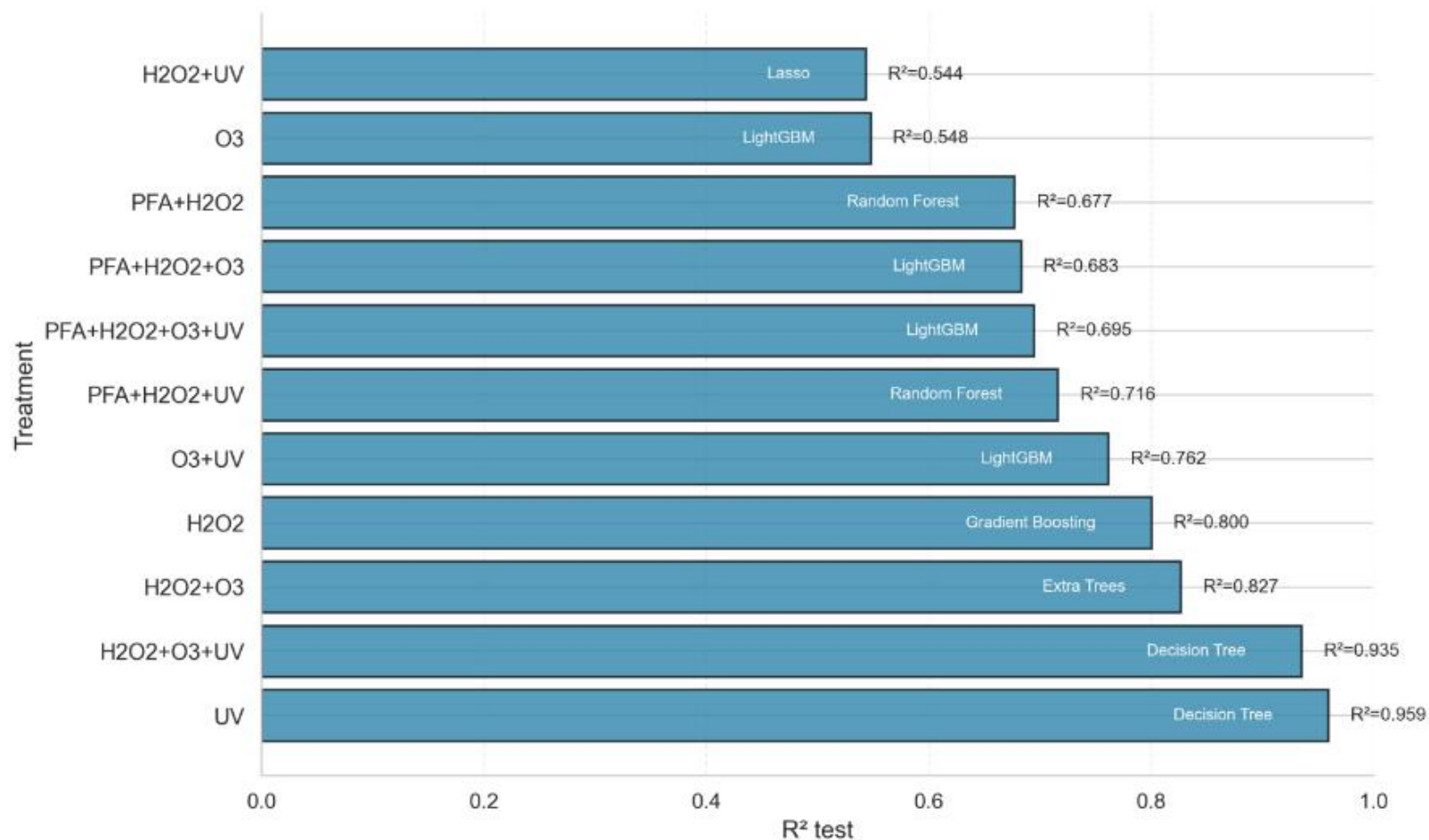
- Trois comportements observés :
 - molécules facilement dégradables (ex : ranitidine, paracétamol)
 - répondant à certains traitements seulement
 - composés récalcitrants (ex : acétamidipride)
- Plus faible efficacité du PFA et de l'UV
- Meilleure efficacité O₃/UV

Modélisation QSAR - PFA seul

- 14 algorithmes de machine learning testés
Ridge, Random Forest, Gradient Boosting, SVR, etc.
- Sélection de variables (filtration autocorrélation, réduction à 165 descripteurs)
- Validation croisée
- Performances moyennes (meilleur modèle : Random Forest)
- $R^2 = 0,4$ avec uniquement les descripteurs moléculaires
- Rôle prépondérant de **descripteurs 3D** et de **groupements soufrés**
- Nécessité d'inclure le maximum de **paramètres expérimentaux** (dose, température, MES, DCO, TN)



Modèles pour chaque modalité de traitement



- Performances variables suivant les traitements
- Forte contribution de la **dose d'ozone** dans les modèles pour O₃
- Influence de la **température** sur PFA et PFA/UV (stabilité du PFA)
- Influence des **MES** sur PFA, PFA/O₃ et PFA/UV/O₃
- Différents descripteurs moléculaires : **topologiques/surface** pour PFA, **3D** pour ozone (encombrement stérique gouvernant les attaques électrophiles)

Conclusions et perspectives

- **Modélisation** des rendements d'élimination prometteuse à partir des **structures moléculaires**
- Forte influence des **paramètres expérimentaux** et des **paramètres globaux**
- Approche utile pour **optimiser les procédés** et **anticiper les performances** dans différentes conditions

à poursuivre :

- **Analyses technico-économiques** des différents procédés