

Webinaire OPUR

DERU2 apports du programme OPUR et projections

Julien LE ROUX

12/11/2025



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**

Travaux OPUR sur l'élimination des micropolluants

monitoring/occurrence

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

traitement avancé

thèse R. Mailler (2012-2015)

- **biofiltres vs boues activées** (Mailler et al., 2013. ESPR, doi:10.1007/s11356-013-2388-0)
- **file boues** (Mailler et al. 2014. Waste Management 34, doi:10.1016/j.wasman.2014.03.028)
 - **adsorption sur charbon actif** (pilote, PAC, µGAC)
PAC : Mailler et al. 2015. Water Research 72, doi:10.1016/j.watres.2014.10.047
µGAC : Mailler et al. 2016. STOTEN 542. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.10.153

thèse R. Guillosoy (2016-2019)

- **caractérisation non-ciblée**
(Bergé et al. 2018, Chemosphere 213. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.09.101)
 - **Sources et flux de polluants (biocides)**
(Paijens et al. 2021, HAZMAT, doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123765)
 - **Fluo 3D vs abattement par adsorption** (Water Research 2020, 190. doi:10.1016/j.watres.2020.116749)
- **conventionnel vs adsorption sur charbon actif** (STEP + pilote µGAC)
(Chemosphere 2019, 218, doi:10.1016/j.chemosphere.2018.11.182)
 - **caractérisation de charbons actifs (µGAC)**
(Chemosphere 2019, 125306. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125306)
 - **influence MOD sur adsorption**
(Water Research 2020, 172. doi:10.1016/j.watres.2020.115487)
 - **ozonation + adsorption**
(Chemosphere 2019, 245. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125530)

post-doc M. Nihemaiti (2018-2019), thèse C. Nabintu Kajoka (2020-2023)

- **Désinfection acide performique** (échelle indus et lab):
Travaux SIAAP (ouvrage IWA 2021) + Nihemaiti et al. 2022. ACS ES&T Water 2, doi:10.1021/acsestwater.2c00075)
- **Nouvelles méthodes de caractérisation**
HRMS (Huynh et al. 2021, Molecules, doi: 10.3390/molecules26237064),
écotoxicité (Sandré al. 2023, chemosphere, doi:10.1016/j.chemosphere.2023.138212),
 - **Réactivité acide performique**
(Nabintu Kajoka et al. 2023. ACS ES&T Water 3, doi:10.1021/acsestwater.3c00279)
 - **PFA et oxydation avancée**
(Nabintu Kajoka et al. 2025. HAZMAT 495, doi:10.1016/j.jhazmat.2025.139016)

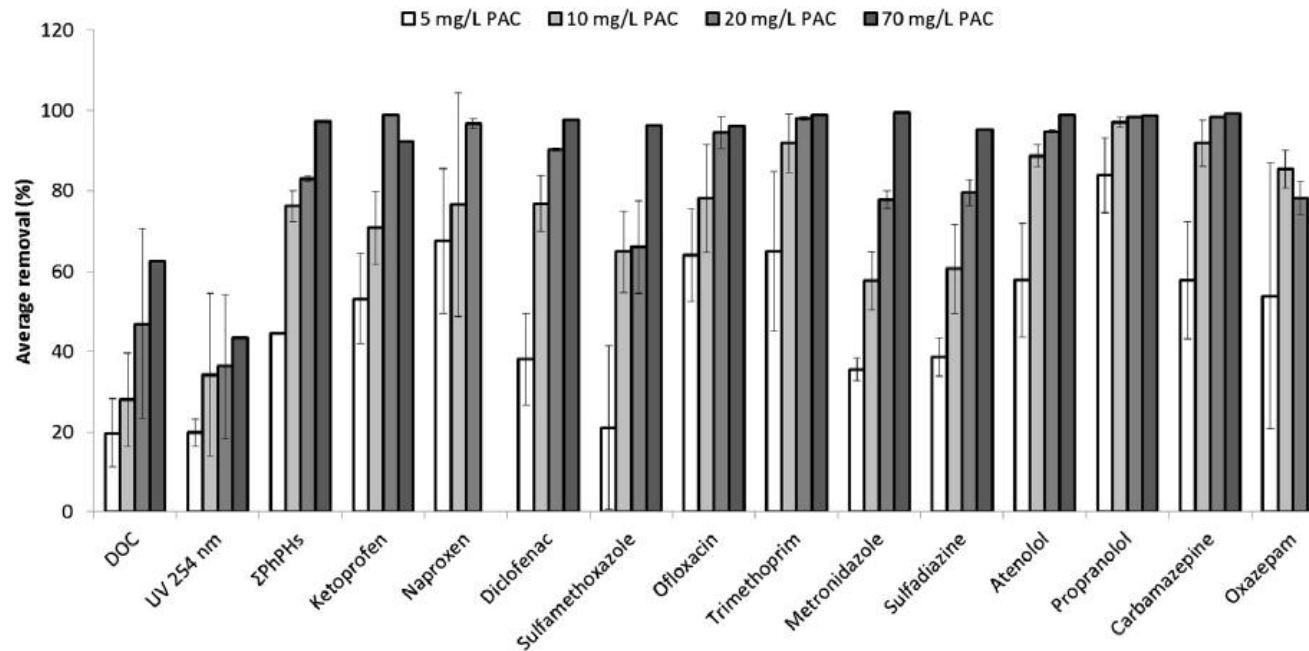
Traitement des micropolluants par adsorption (SIAAP – OPUR)

Anticipation de réglementation

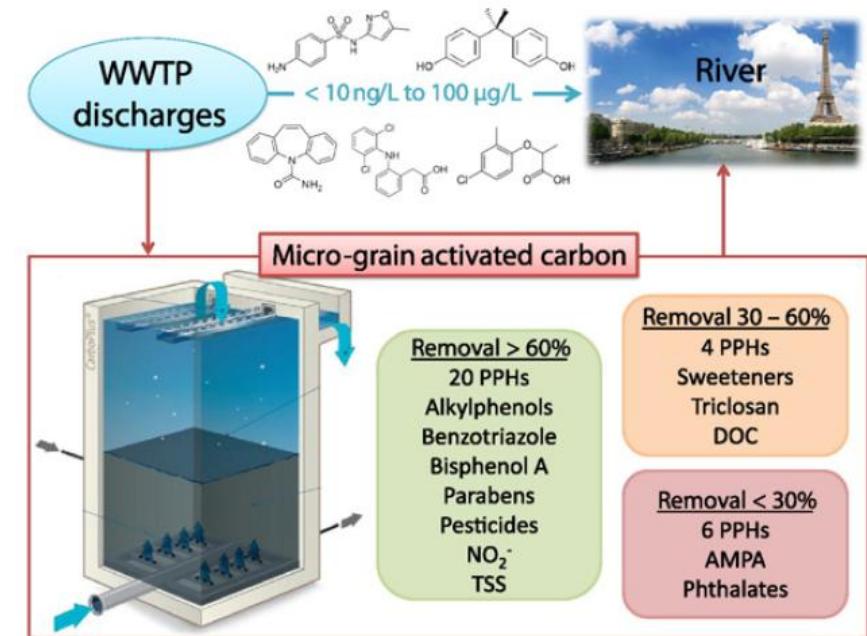
Elimination des micropolluants par charbon actif en lit fluidisé, dans les eaux résiduaires parisiennes



Projet CarboPlus : **PhD** Romain Mailler (2012-2015)
Projet CarboPlus 2 : **PhD** Ronan Guillosoy (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 : thèse R. Mailler (2012-2015)

Filières conventionnelles



Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment

R. Mailler^{a,*}, J. Gasperi^a, G. Chebbo^a, V. Rocher^b

^a LEESU, UMR MA 102, Université Paris-Est, Agro Paris Tech, 6-8 avenue Blaise Pascal, Champs-sur-Marne, 77455 Marne-la-Vallée Cedex 2, France
^b SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, 82 avenue Kléber, 92700 Colombes, France

• Occurrence et élimination dans la filière boue

Environ Sci Pollut Res (2014) 21:5379–5390
DOI 10.1007/s11356-013-2388-0

CHEMICAL, MICROBIOLOGICAL, SPATIAL CHARACTERISTICS AND IMPACTS OF CONTAMINANTS FROM URBAN CATCHMENTS: CABRES PROJECT

Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal?

R. Mailler • J. Gasperi • V. Rocher • S. Gilbert-Pawlik •
D. Geara-Matta • R. Moilleron • G. Chebbo

• File eau : biofiltration vs boues activées

traitement avancé



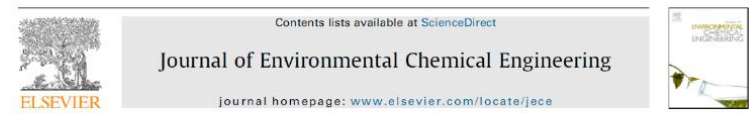
Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents

R. Mailler^{a,*}, J. Gasperi^{a,*}, Y. Coquet^b, S. Deshayes^{a,c}, S. Zedek^a,
C. Cren-Olivé^d, N. Cartiser^d, V. Eudes^c, A. Bressy^a, E. Caupos^a,
R. Moilleron^a, G. Chebbo^e, V. Rocher^f



Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale

R. Mailler^{a,*}, J. Gasperi^{a,*}, Y. Coquet^b, A. Buleté^c, E. Vulliet^c, S. Deshayes^{a,d}, S. Zedek^a, C. Mirande-Bret^a,
V. Eudes^d, A. Bressy^e, E. Caupos^a, R. Moilleron^a, G. Chebbo^e, V. Rocher^f



Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater

R. Mailler^{a,*}, J. Gasperi^{a,*}, Y. Coquet^b, C. Derome^d, A. Buleté^c, E. Vulliet^c, A. Bressy^d,
G. Varrault^a, G. Chebbo^e, V. Rocher^f

- Elimination > **70 %** sur le **pilote CarboPlus** pour la majorité des micropolluants organiques recherchés (n > 100)
- Résultats satisfaisants et similaires avec du charbon actif en poudre ou en micro-grain
- Influence de la dose de charbon, de la qualité de l'eau (temps sec vs. temps de pluie), de la présence de chlorure ferrique et de méthanol
- Absorbance UV à 254 nm potentiel outil de suivi indirect de l'élimination des micropolluants organiques

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

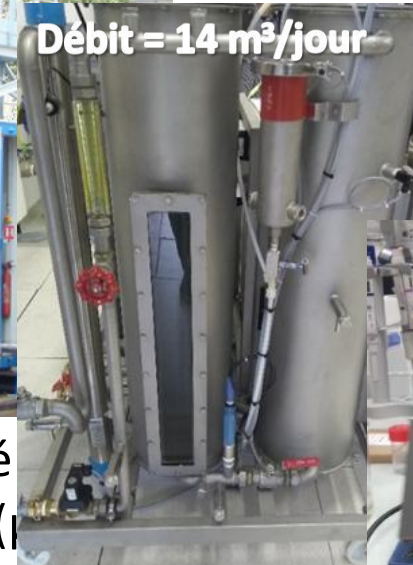
Travaux menés à l'échelle de l'usine, du pilote et du laboratoire



Devenir des micropo
dans les **filières convent**



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



Traitement avancé
sur **pilote d'ozonation**

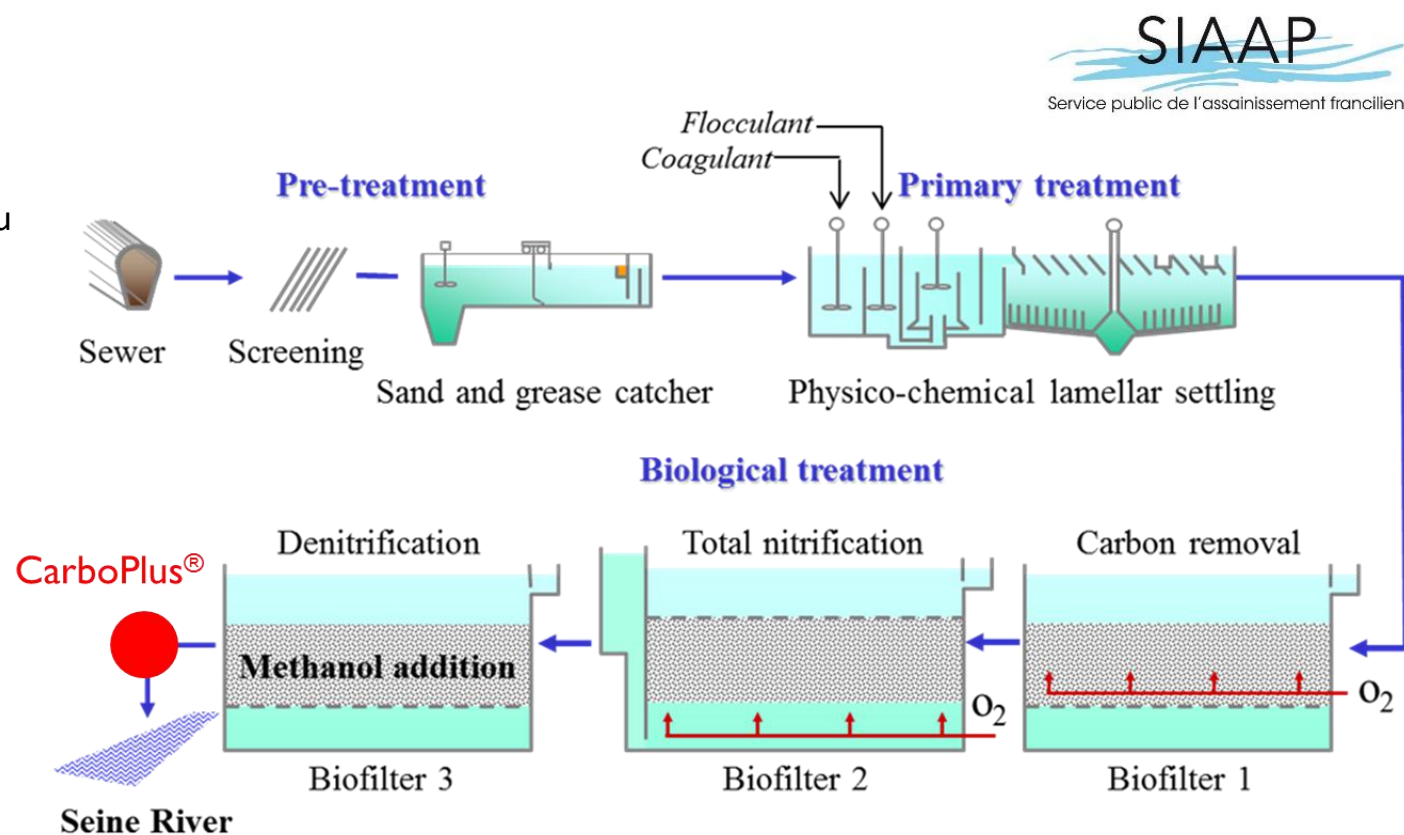


expériences labo :
compréhension des **processus**

Etude à l'échelle pilote

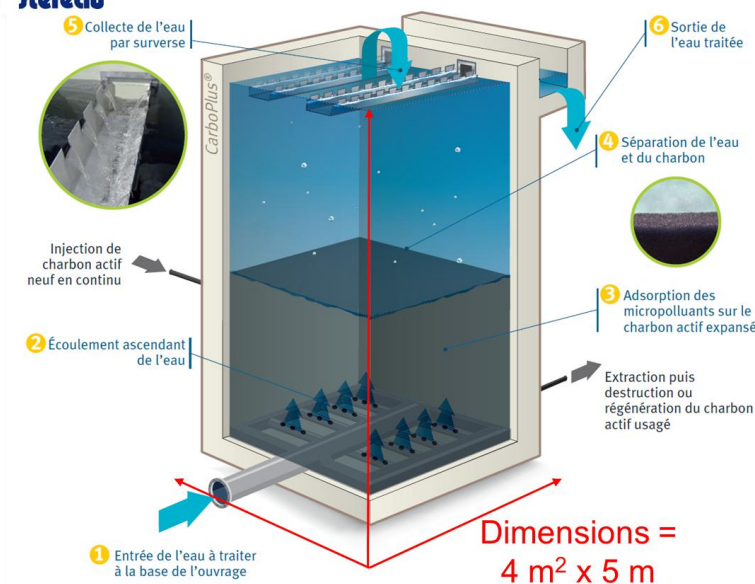


Ronan Guillosoou
(PhD 2019)



Seine-Centre WWTP - 240 000 m³/d – 1 million e.h.

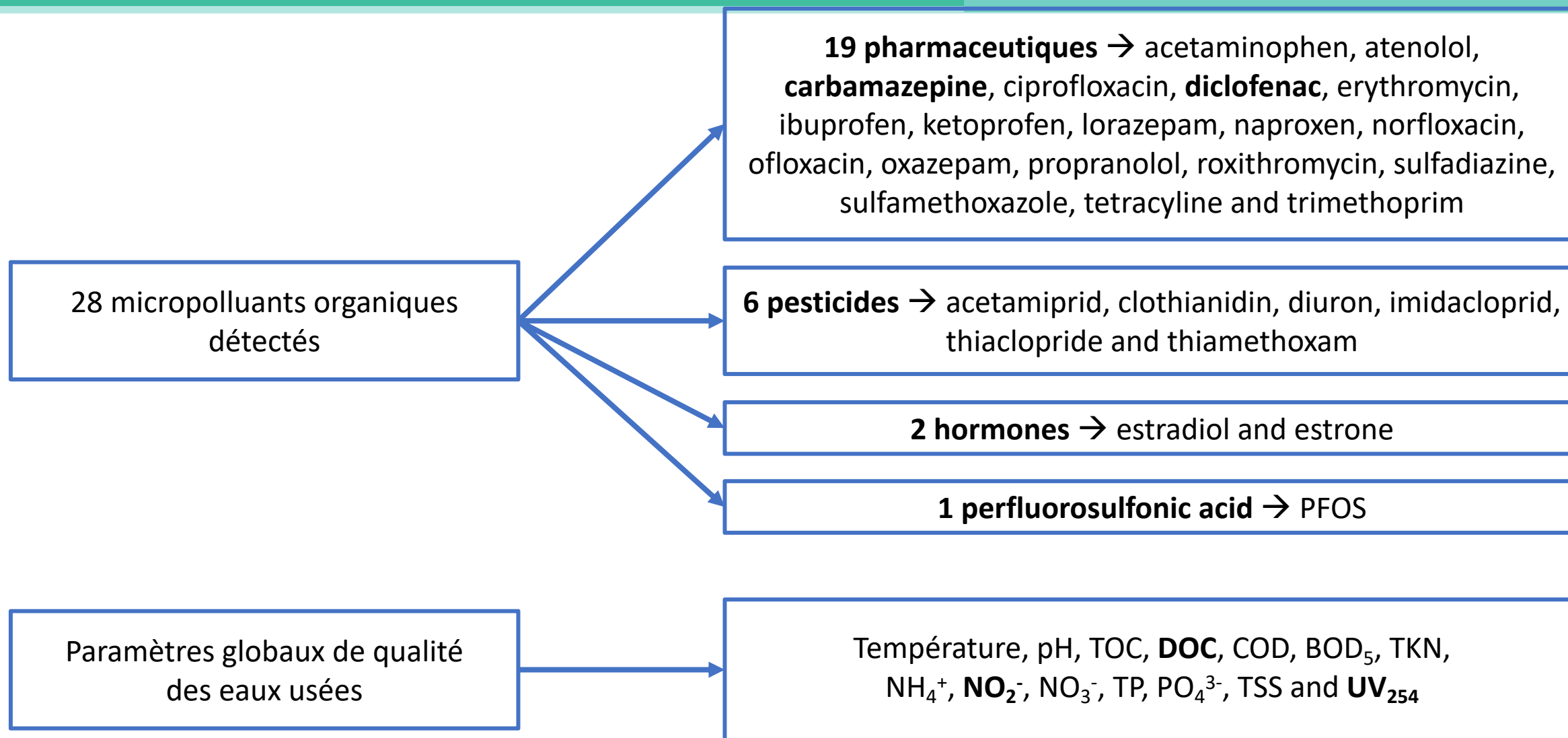
- 10 analytical campaigns, 48 organic micropollutants targeted
- Sampling: raw wastewater, settled water, pilot influent and effluent
- 1 ton micro-grain activated carbon (CycleCarb 305®), 10 g/m³, fluidized (15 m/h)



Pilote CarboPlus® (SAUR-STEREAU)

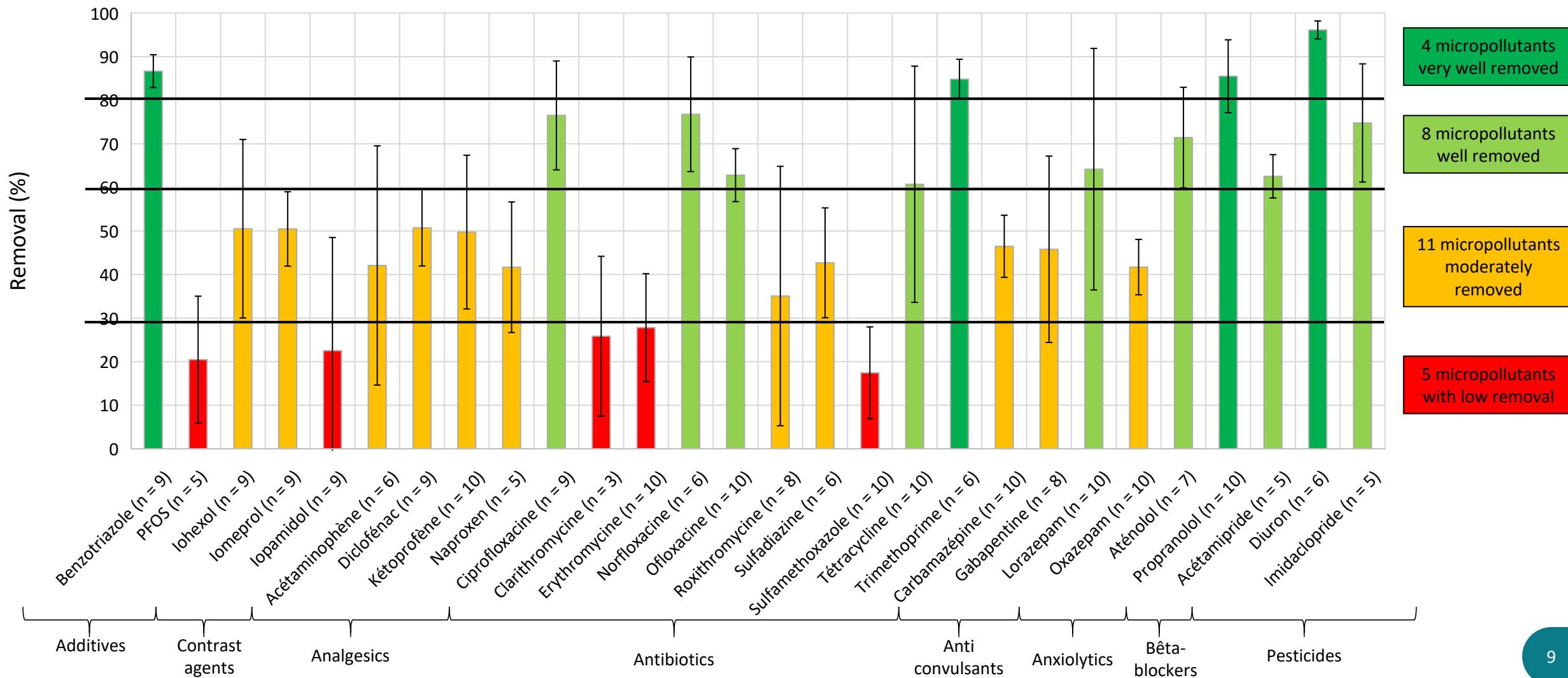
860 m³/d

Etude pilote sur site



Elimination des micropolluants par adsorption

Average removal of 28 detected micropollutants (10 sampling campaigns)



Elimination des micropolluants par adsorption vs traitement conventionnel

Elimination en STEP (traitement bio + sorption)

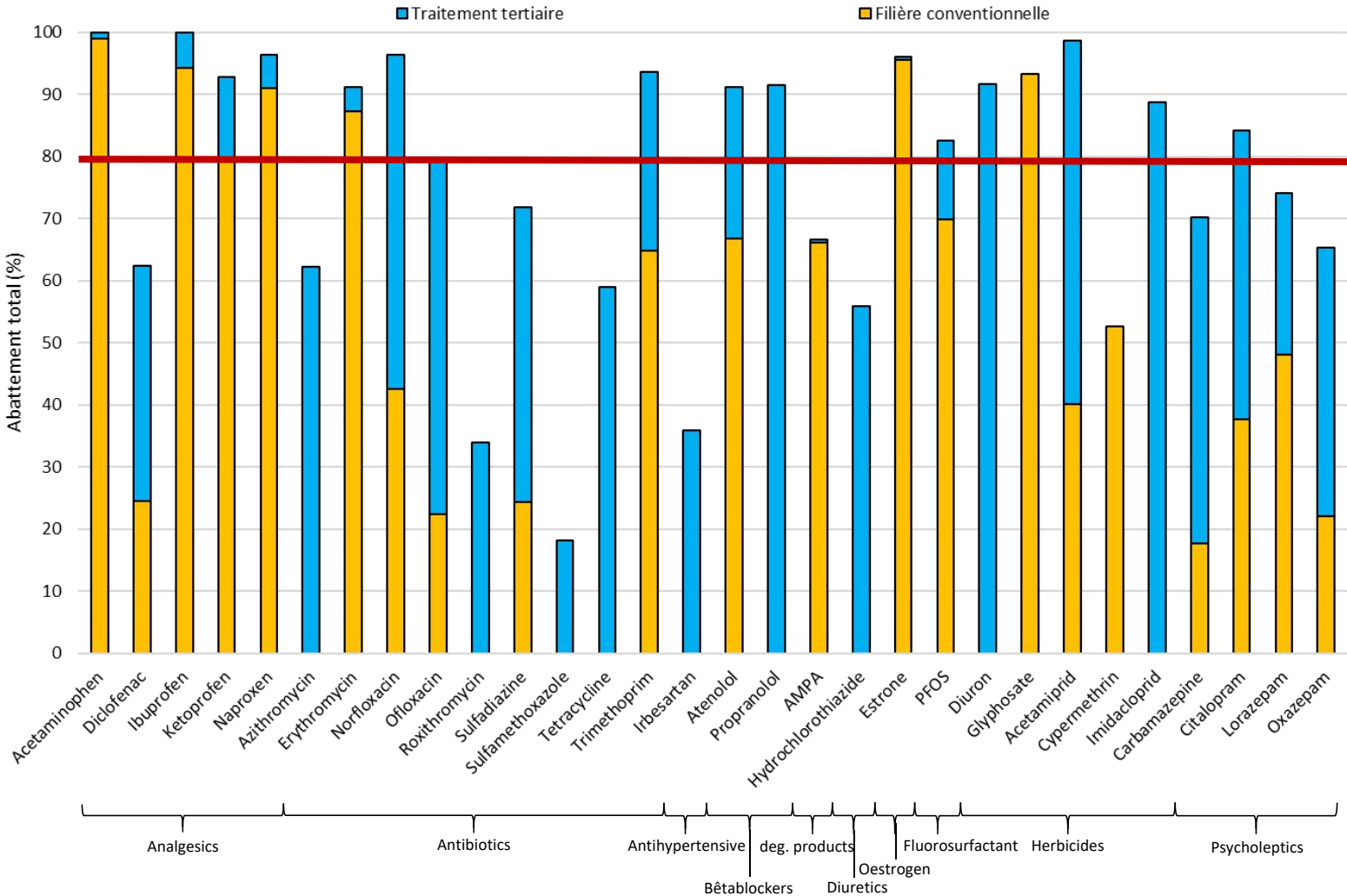
Elimination par adsorption sur charbon actif

Réglementation suisse
(2016-2040)



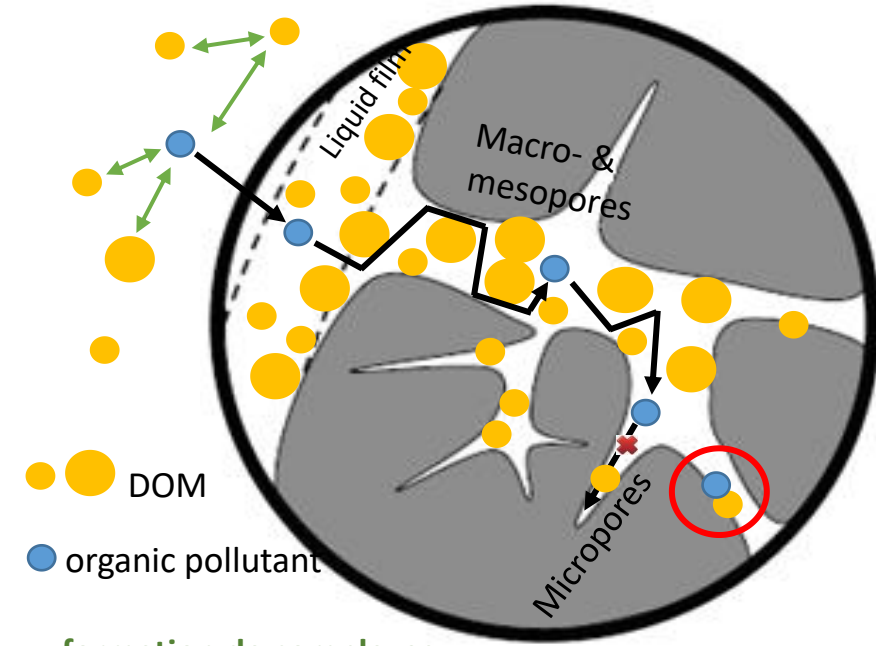
➔ Abattement moyen
> 80% pour 6 molécules ²

Molécule	Use
Amisulprid	Pharmaceutical
Carbamazepine	Pharmaceutical
Citalopram	Pharmaceutical
Clarithromycin	Pharmaceutical
Diclofenac	Pharmaceutical
Metoprolol	Pharmaceutical
Venlafaxine	Pharmaceutical
Hydrochlorothiazide	Pharmaceutical
Irbésartan	Pharmaceutical
Benzotriazole	Anticorrosive
Candesartan	Pharmaceutical
Mécoprop	Biocide

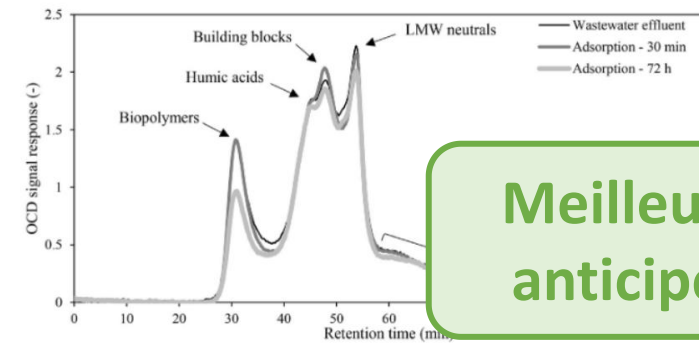


Adsorption : des interactions complexes

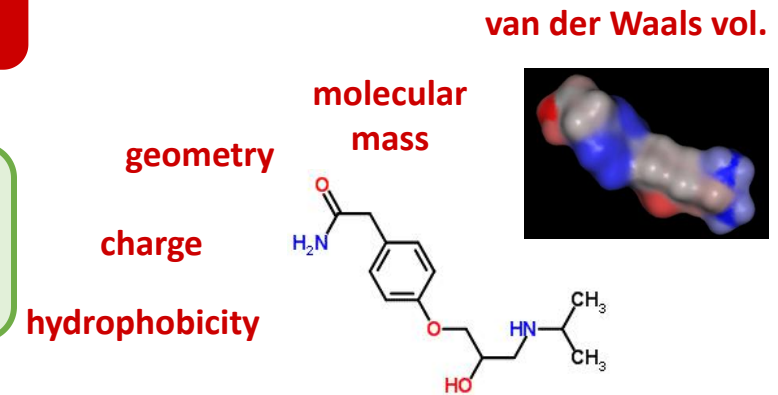
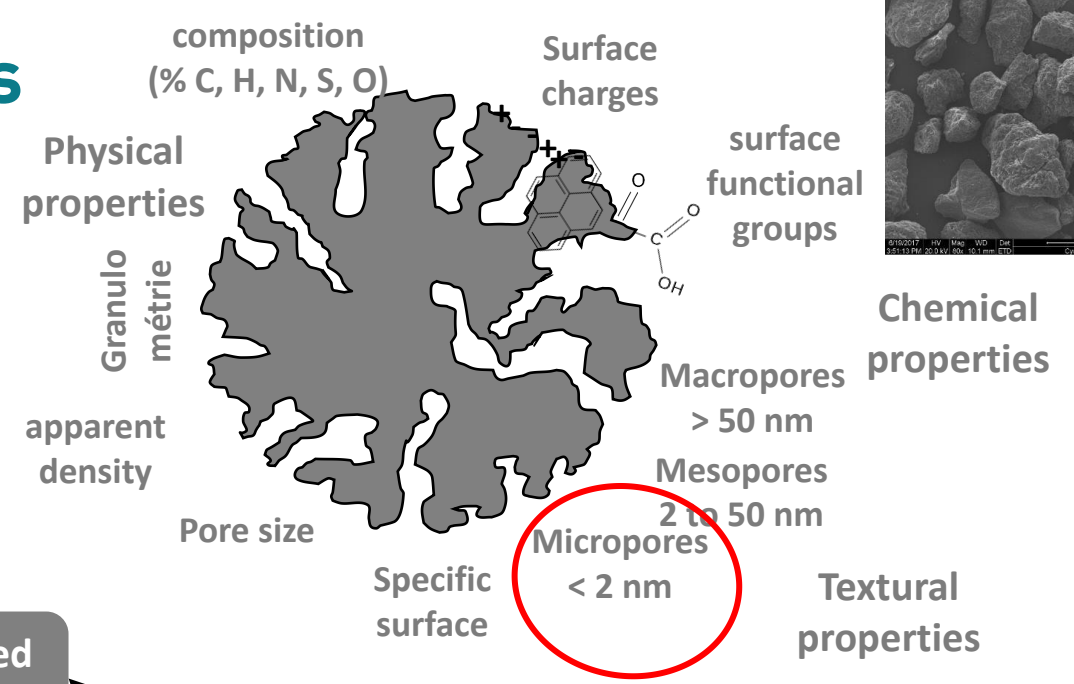
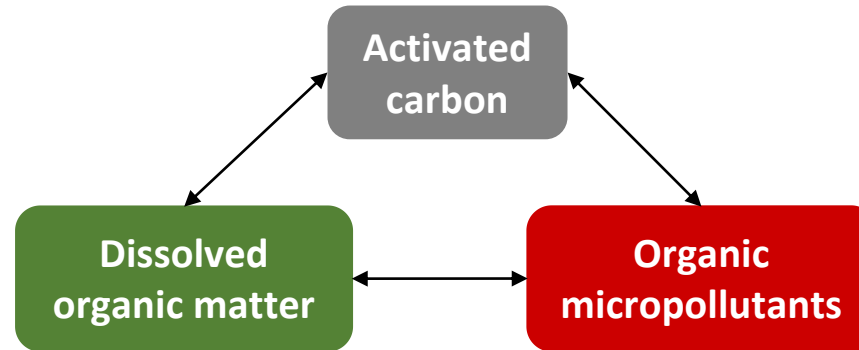
Interactions en phase liquide : formation de complexes favorisant l'adsorption ?



formation de complexes



Meilleure compréhension des phénomènes : anticiper les facteurs favorisant l'adsorption



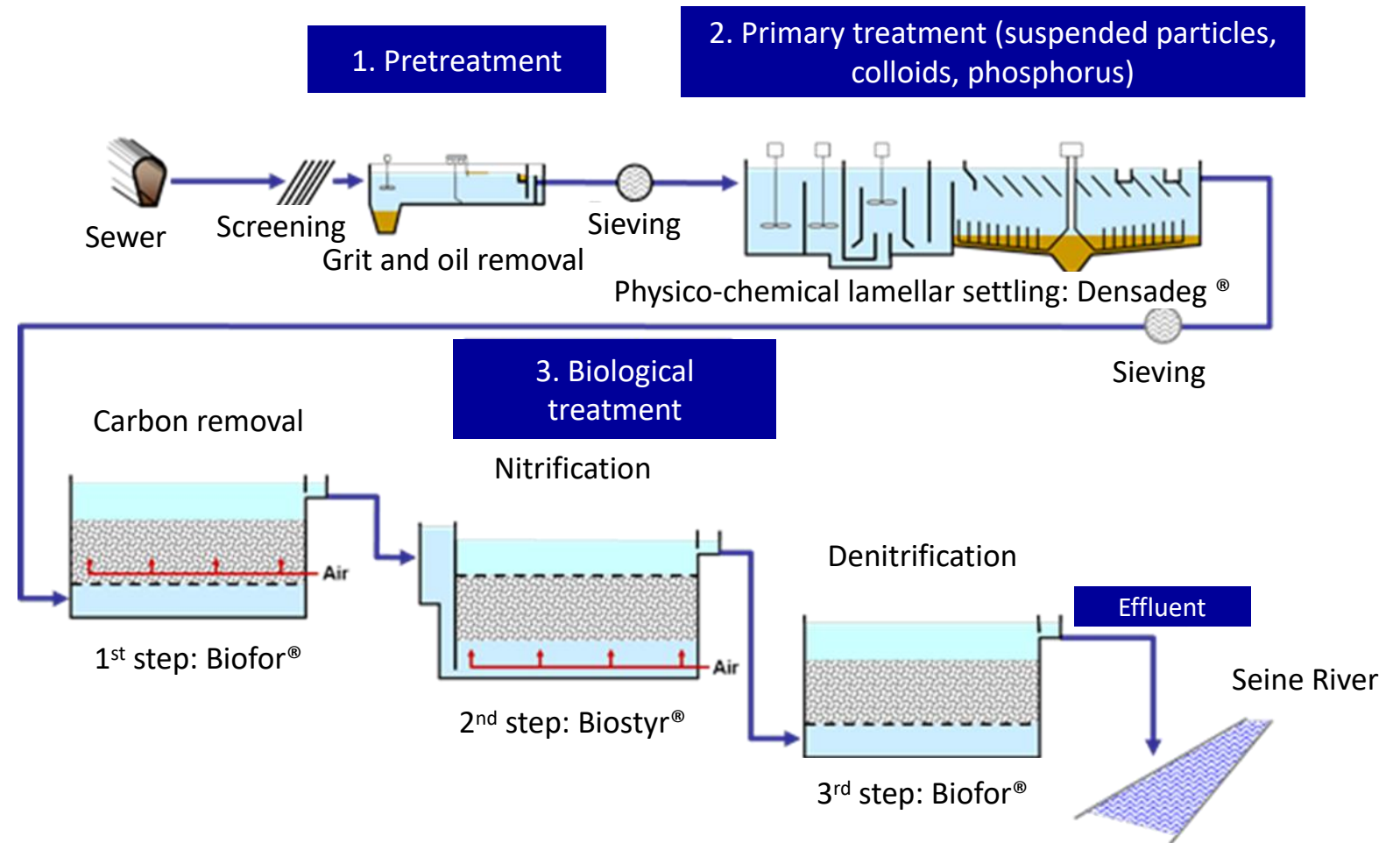
Guillossou et al. 2020. Water Research 172, 115487. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115487>

Guillossou et al. 2020. Chemosphere 243, 125306. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125306>

Ozonation à l'échelle pilote (Seine Centre)

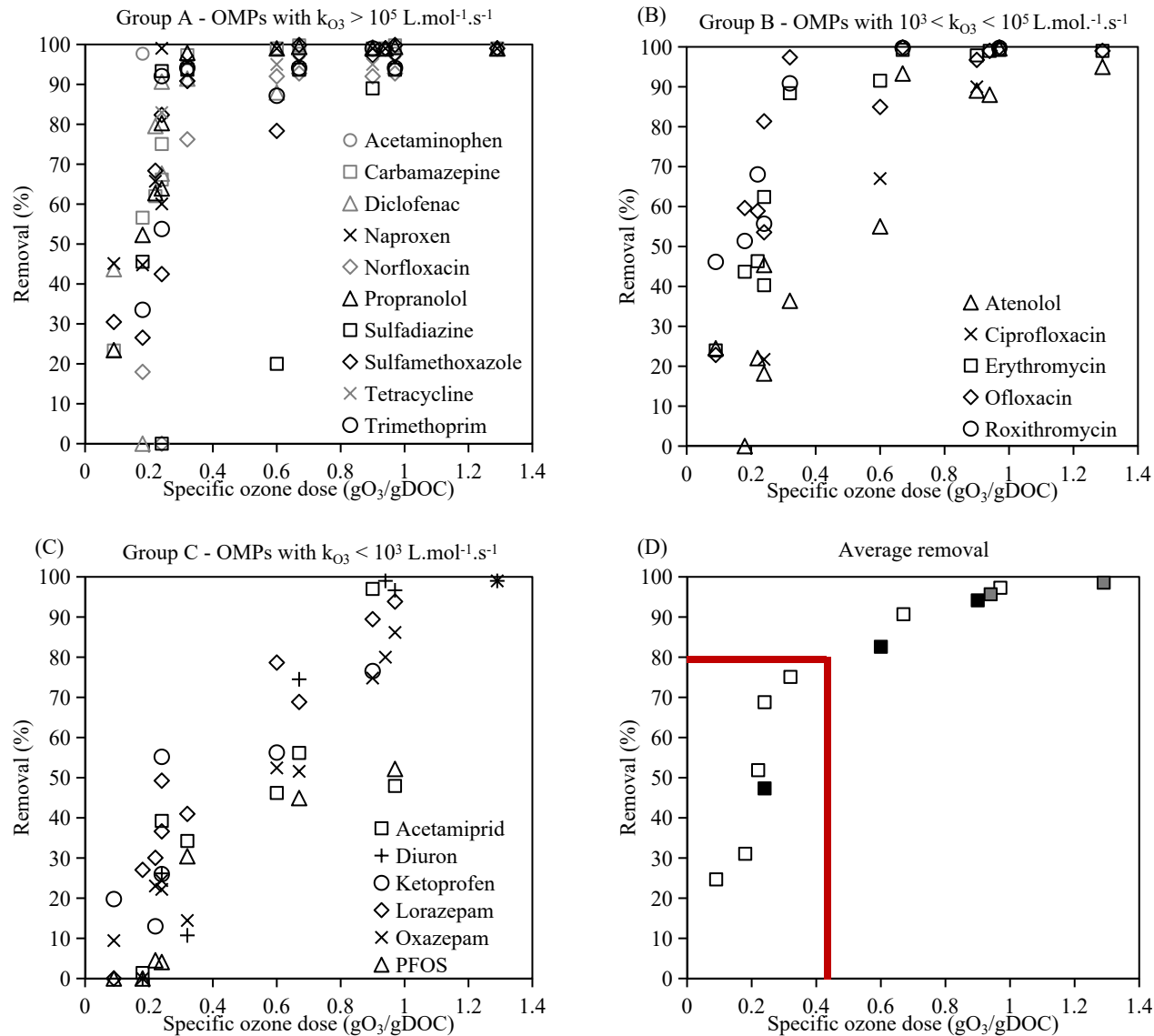
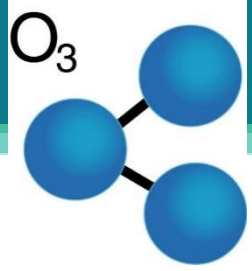


Counter-current flow ozonation pilot
Transfer column + contact column (HRT = 5 min)
 $10 \text{ L}_{\text{water}}/\text{min}$, $2 \text{ NL}_{\text{gas}}/\text{min}$, $[\text{O}_3] = 8 \text{ to } 45 \text{ g/m}^3_{\text{air}}$
BMT 964 ozone analyser for generated and residual gasses



Seine-Centre WWTP (SIAAP, Paris conurbation)
Treated flow: $240\,000 \text{ m}^3/\text{day}$ – 1 million inhabitants
Nitrified water used for ozonation tests

Ozonation : différentes réactivités, fonction de la dose spécifique



Eau nitrifiée

$T = 16^\circ\text{C}$

$\text{pH} = 7.8$

$[\text{DOC}] = 5.9 \text{ mgC/L}$

$[\text{NO}_2^-] < 0.02 \text{ mgN/L}$

$\text{UV}_{254} = 0.093 \text{ 1/cm}$

3 groupes de réactivité,
en accord avec k_{O_3}

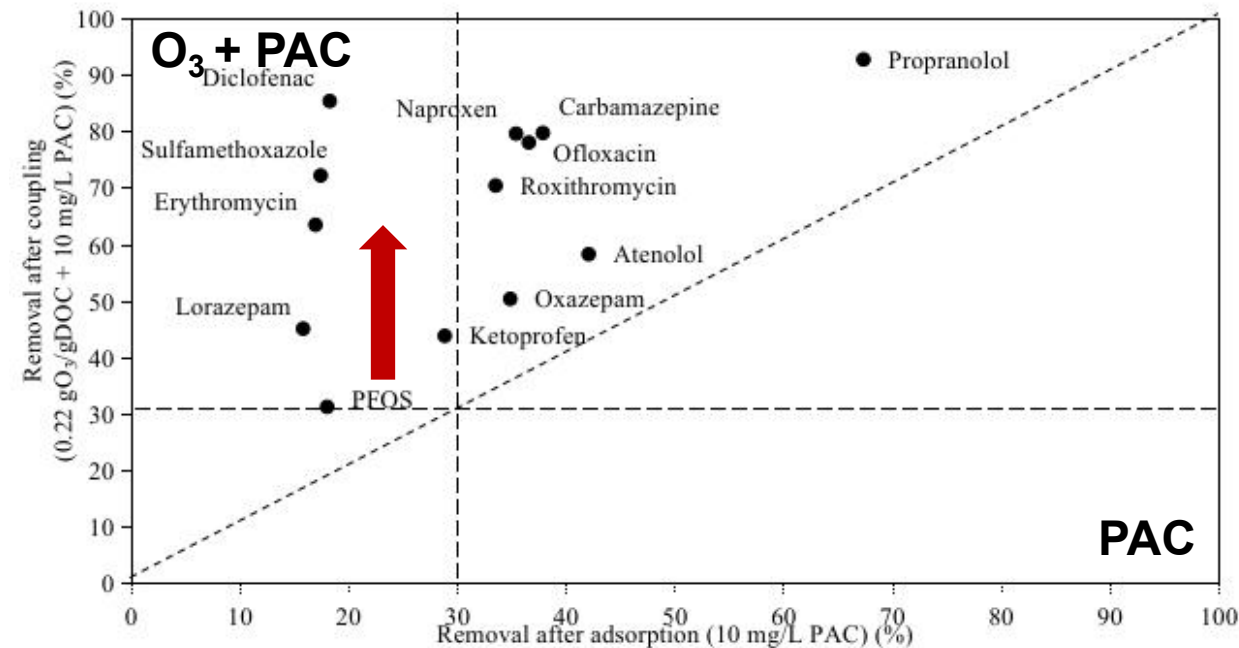
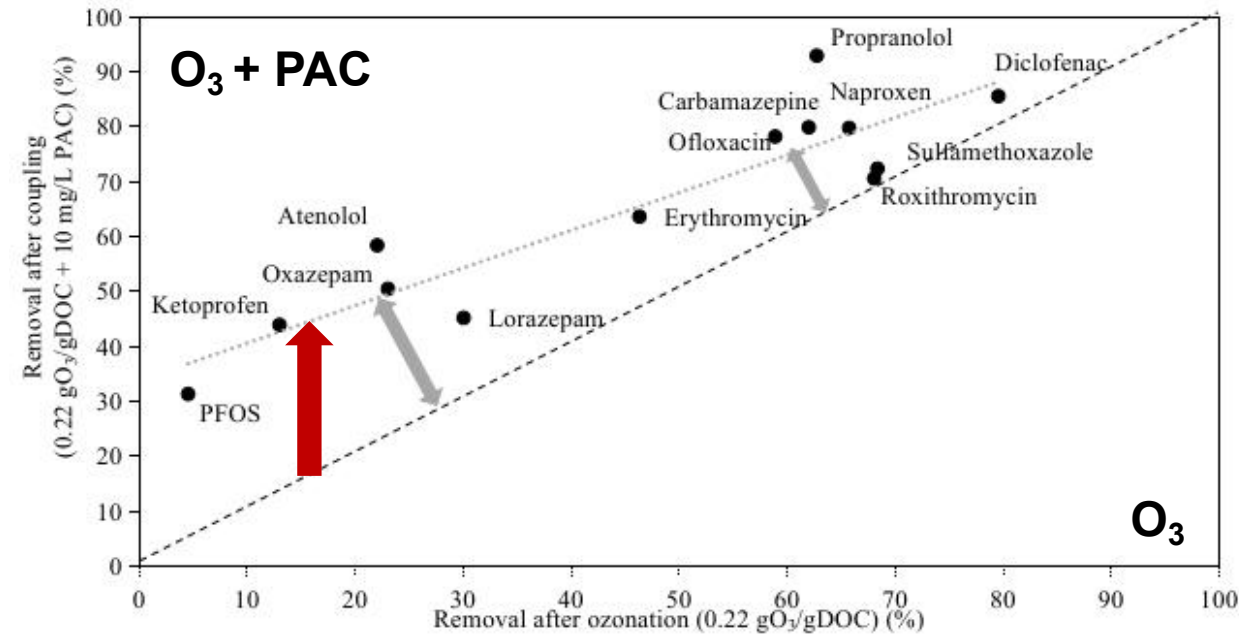
dose spécifique > 0.4
 gO_3/gDOC nécessaire
pour abattement $> 80\%$

Couplage ozone/adsorption

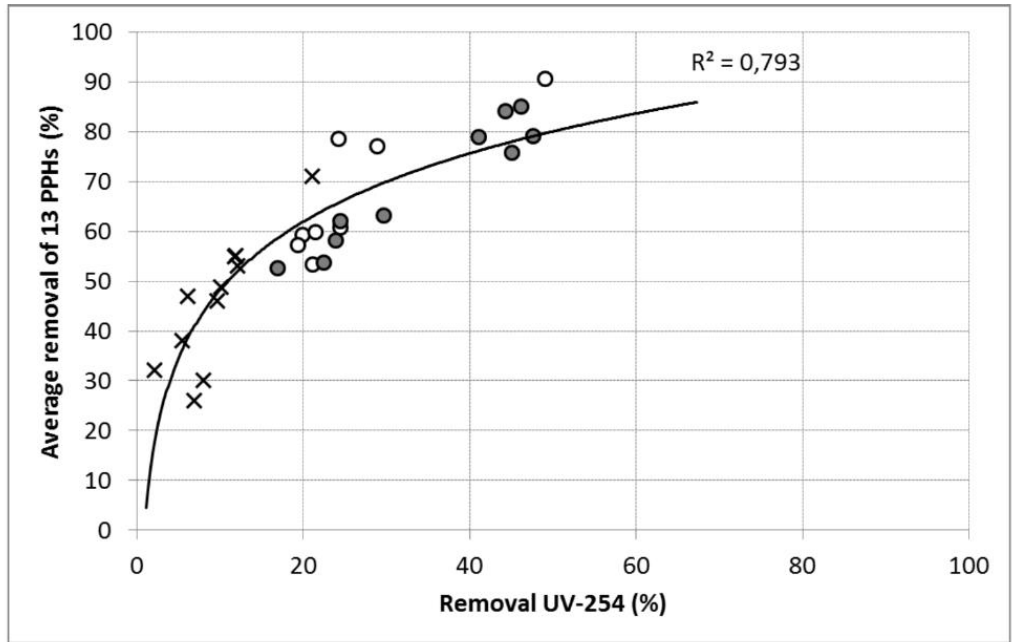
Rendements d'élimination plus élevés des composés de faible k_{O_3} grâce au PAC

Plus forte adsorption après une faible dose d' O_3

O_3 compense l'élimination des composés faiblement adsorbés



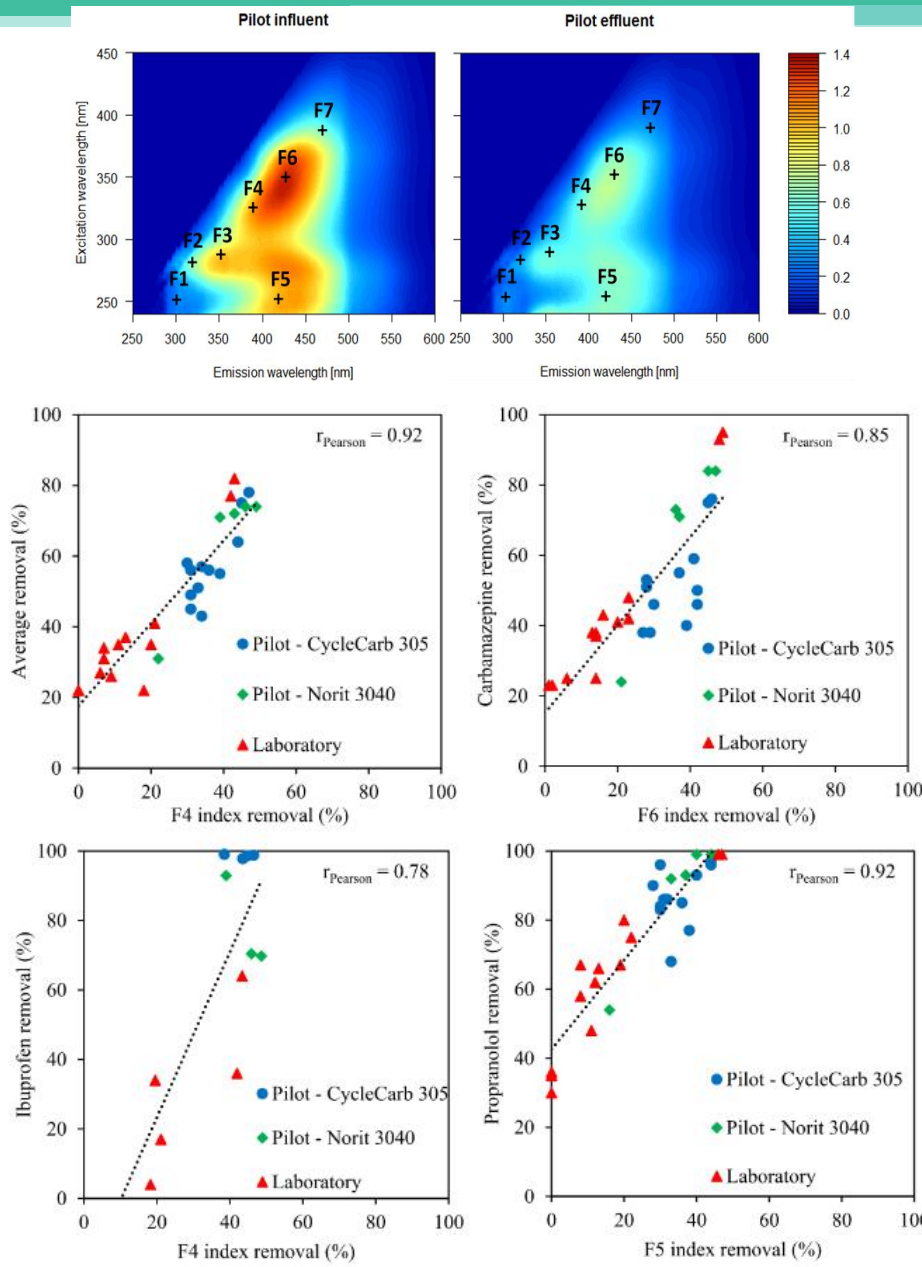
Potentiel de la fluo3D pour prédire l'abattement des micropolluants



13 PPHs: atenolol, carbamazepine, ciprofloxacin, diclofenac, erythromycin, ketoprofen, lorazepam, norfloxacin, ofloxacin, oxazepam, propranolol, roxithromycin, and sulfamethoxazole.

Mailler et al. 2016 (STOTEN) :
Absorbance UV à 254 nm comme potentiel outil de suivi indirect de l'élimination des micropolluants organiques

Question : meilleures performances de prédiction avec **spectroscopie de fluorescence** ?



Corrélation
abattement moyen
et UV₂₅₄ : $r = 0.84$

avec fluorescence :
 $r = 0.92$

+ modèles pour
molécules
individuelles

Guillossou et al.,
2021, Water
Research

Ecotoxicité de produits de dégradation



Pr. Laure
Garrigue-Antar

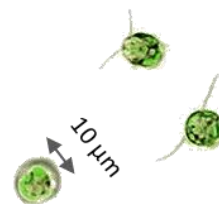


Fidji Sandré
(PhD 2020-2023)

multi-models approach

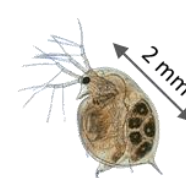
Green algae

Chlamydomonas reinhardtii



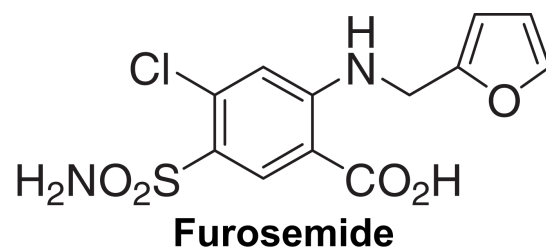
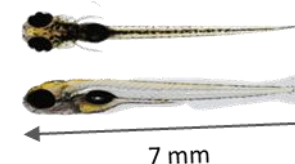
Daphnia

Daphnia magna

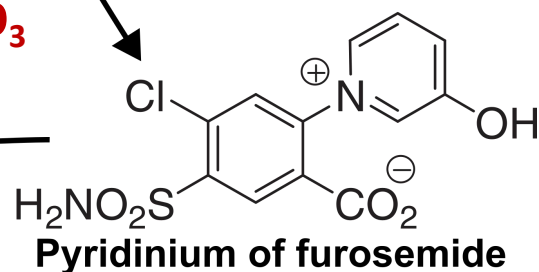
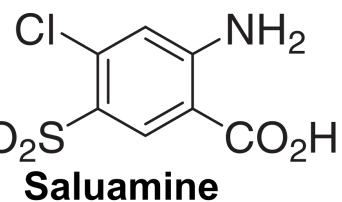


Zebra fish

Danio rerio

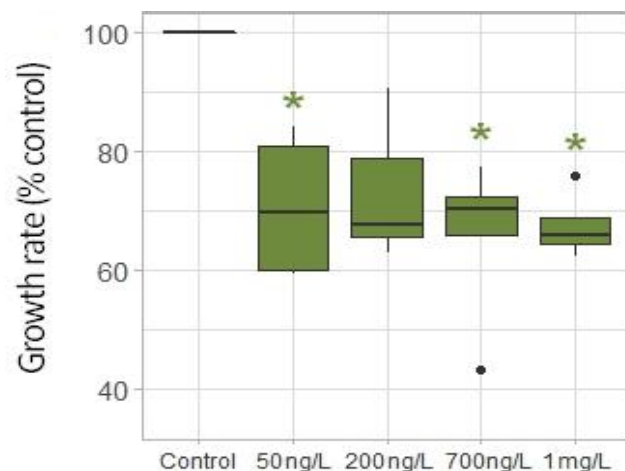


O_3



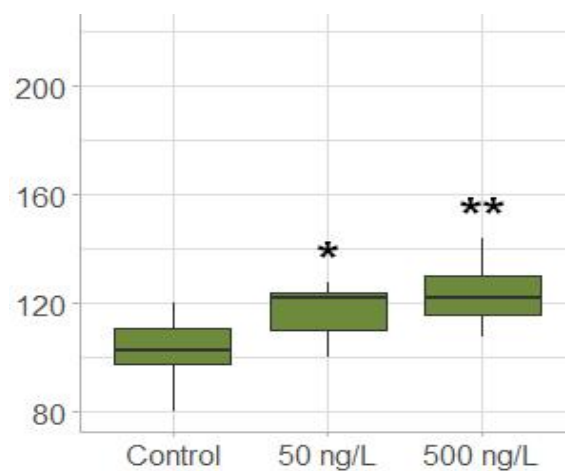
Green algae growth

Saluamine



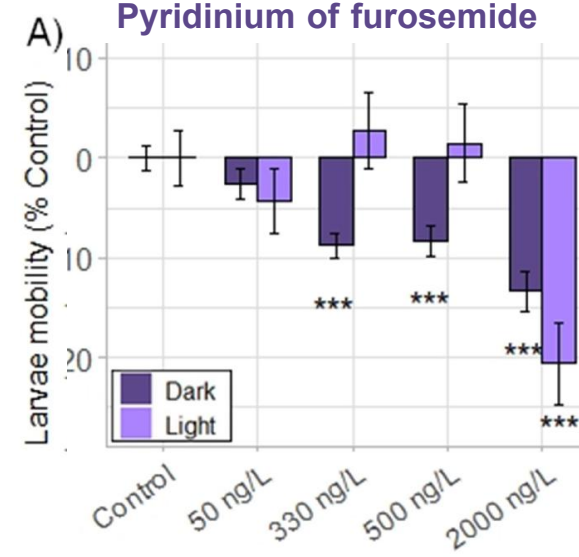
Zebra fish heart beat rate ♥

Saluamine



Zebra fish mobility

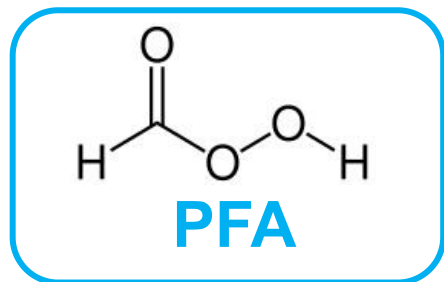
Pyridinium of furosemide



Impacts on survival:

- overconsumption of energetic ressources
- compromission of escape from predators,
- impact on mating...

L'acide performique, un oxydant/désinfectant émergent



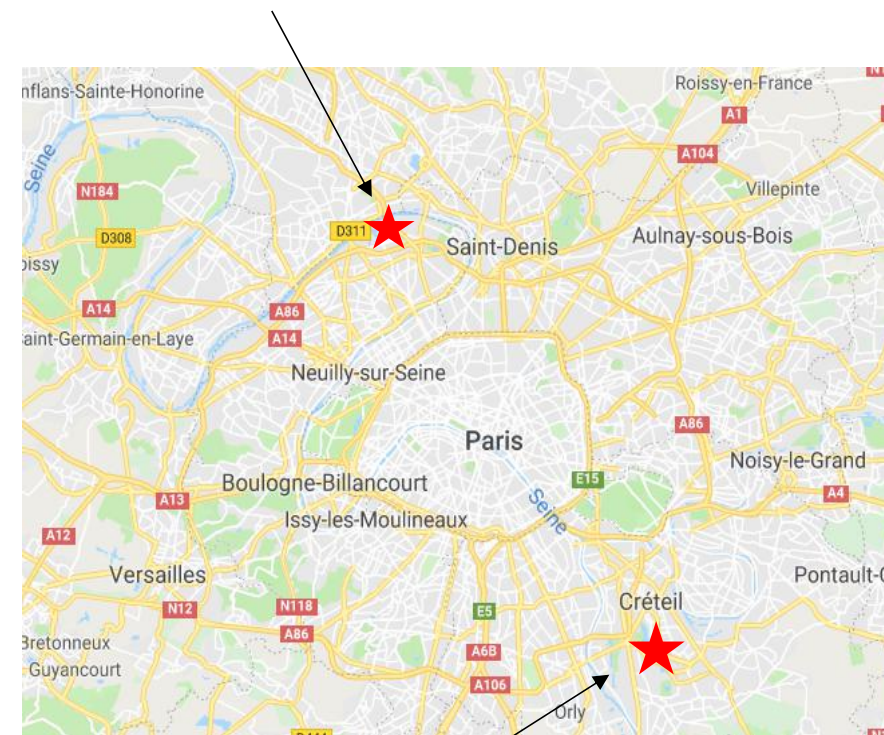
SIAAP
Service public de l'assainissement francilien

Baignabilité de la Seine pour les JOP 2024



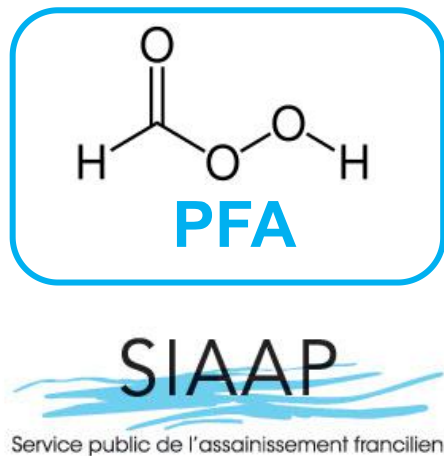
SIAAP : mise en place d'essais pour caractériser l'efficacité et l'innocuité du PFA (2019-2021)

Seine Centre WWTP (Colombes):
essais labo



Seine Amont WWTP (Valenton):
essais échelle industrielle

L'acide performique, un oxydant/désinfectant émergent



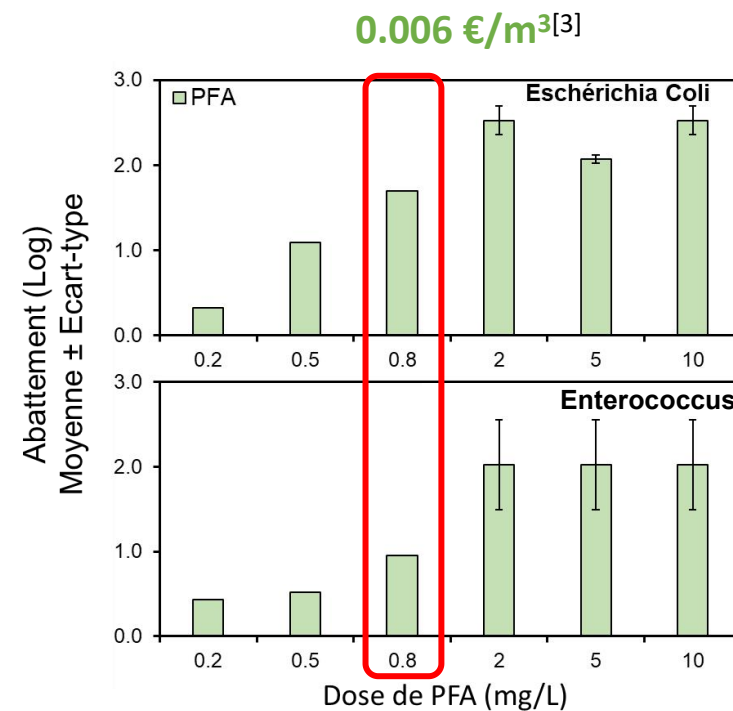
Baignabilité de la Seine pour les JOP 2024



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

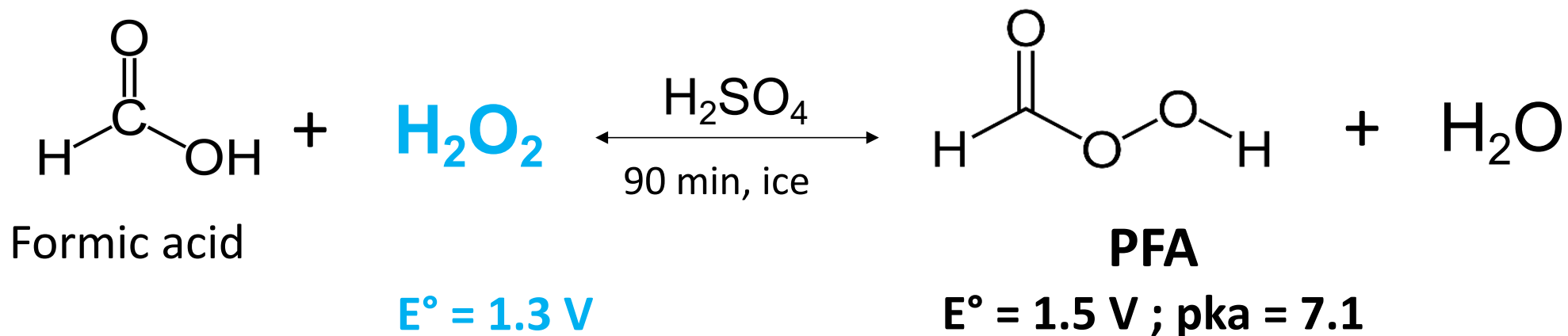
- Efficace sur une large gamme de microorganismes (bactéries, virus, phages) à 0.6 à 0.8 mg/L^[1-6]
- 0.3 à > 2 log d'abattement d'indicateurs fécaux

Nabintu Kajoka et al. , 2024. TSM. <https://doi.org/10.36904/tsm/202412195>



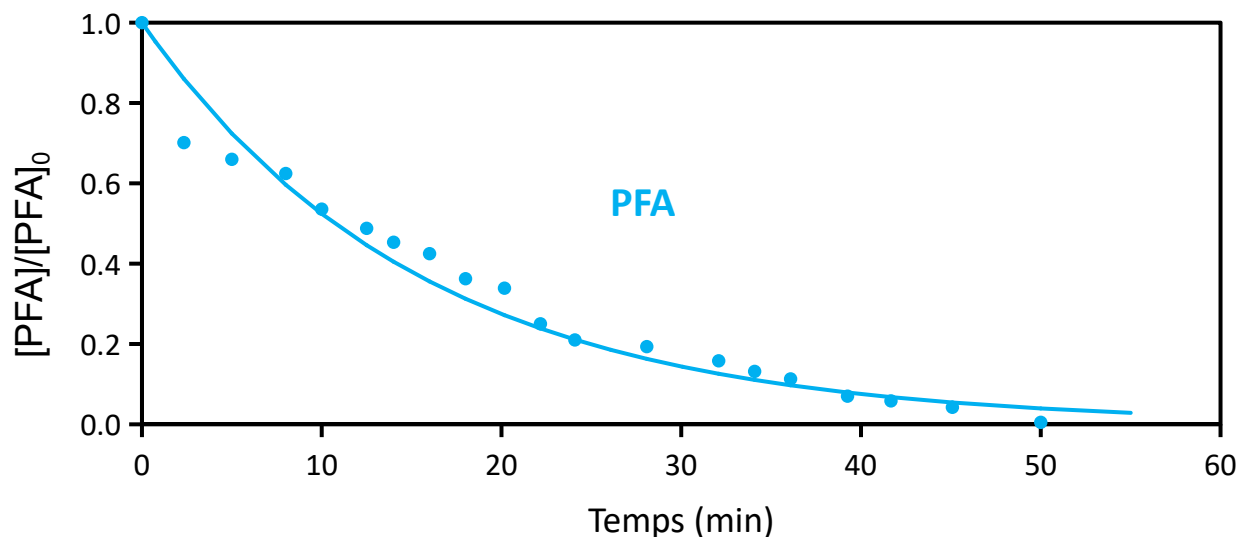
¹Chhetri et al., 2014, ²Gehr et al., 2009, ³Ragazzo et al., 2020, ⁴Luukkonen et al., 2015, ⁵Dell'Erba et al., 2007; ⁶Rocher & Azimi, 2021

L'acide performique, un oxydant/désinfectant émergent



Brevet Kemira (DesinFix®)

Auto-decomposition
du PFA



$[\text{PFA}]_0 = 1.8 \text{ mg/L}$
 $\text{pH} = 7.0 \text{ \& } 7.7$

Réactivité du PFA avec les composés organiques ?



UPLC-IMS-QTOF
(Vion, Waters)

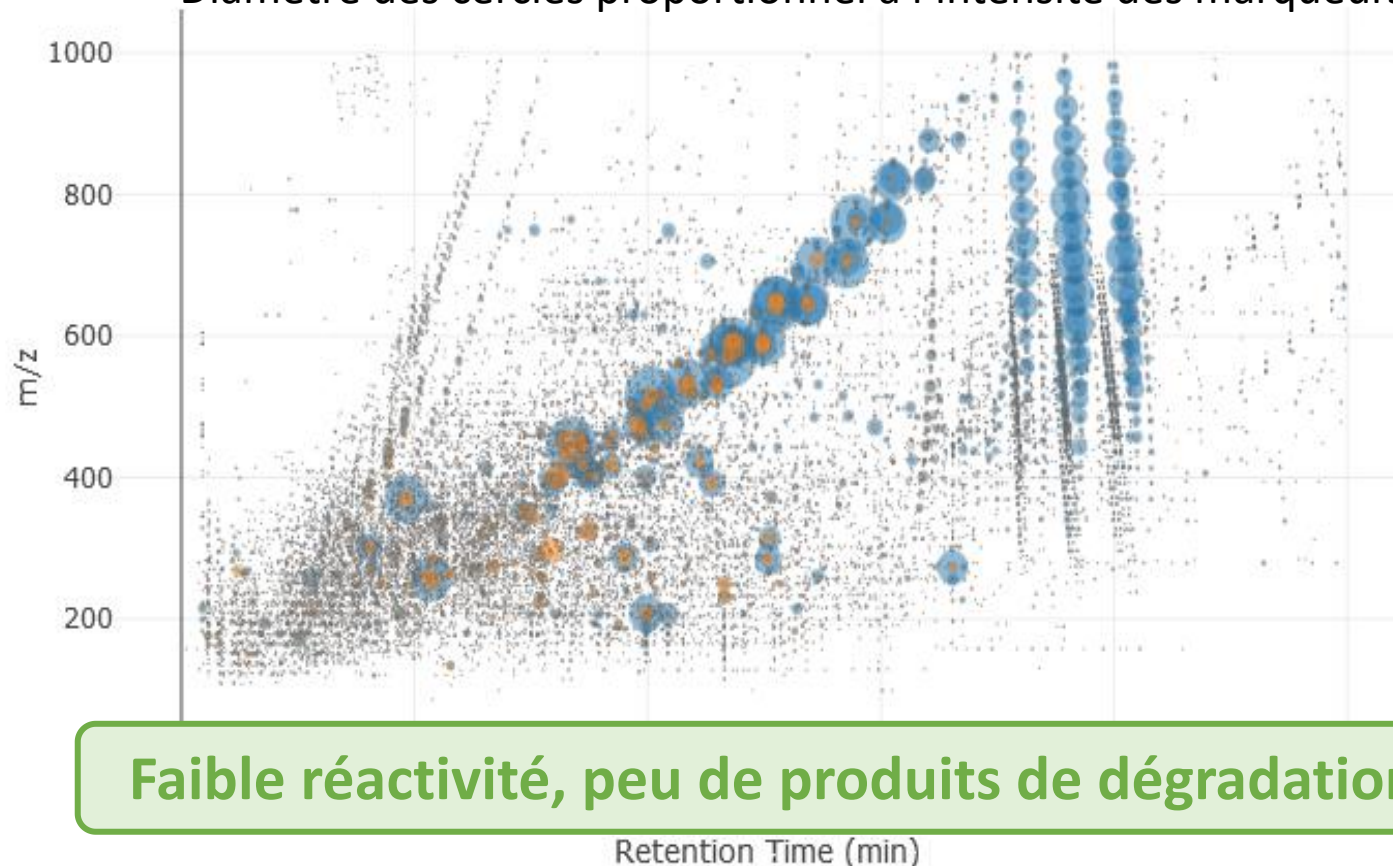


Maolida Nihemaiti
(post-doc 2018-2019)

Spectrométrie de masse haute résolution

Bleu : avant désinfection ; **Orange** : après désinfection (2 ppm PFA, 10 min)

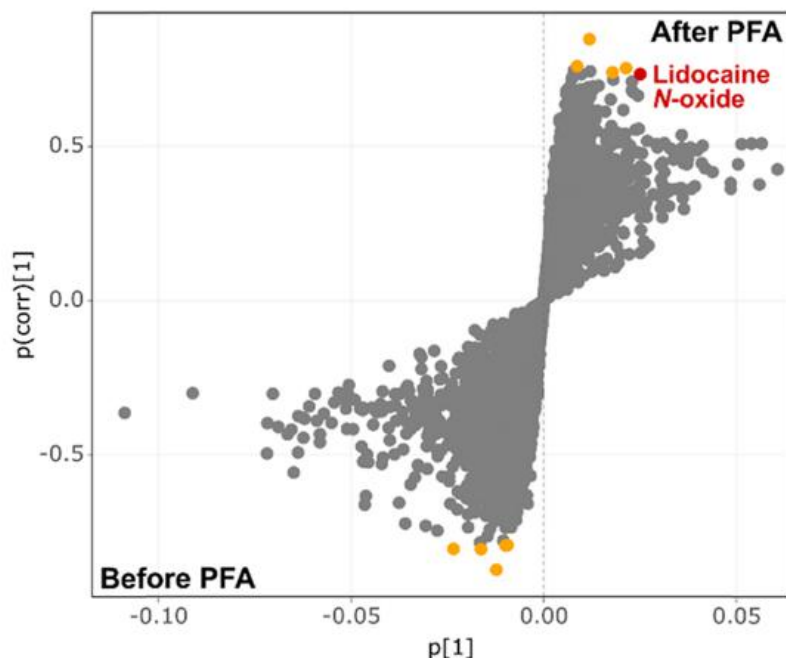
Diamètre des cercles proportionnel à l'intensité des marqueurs



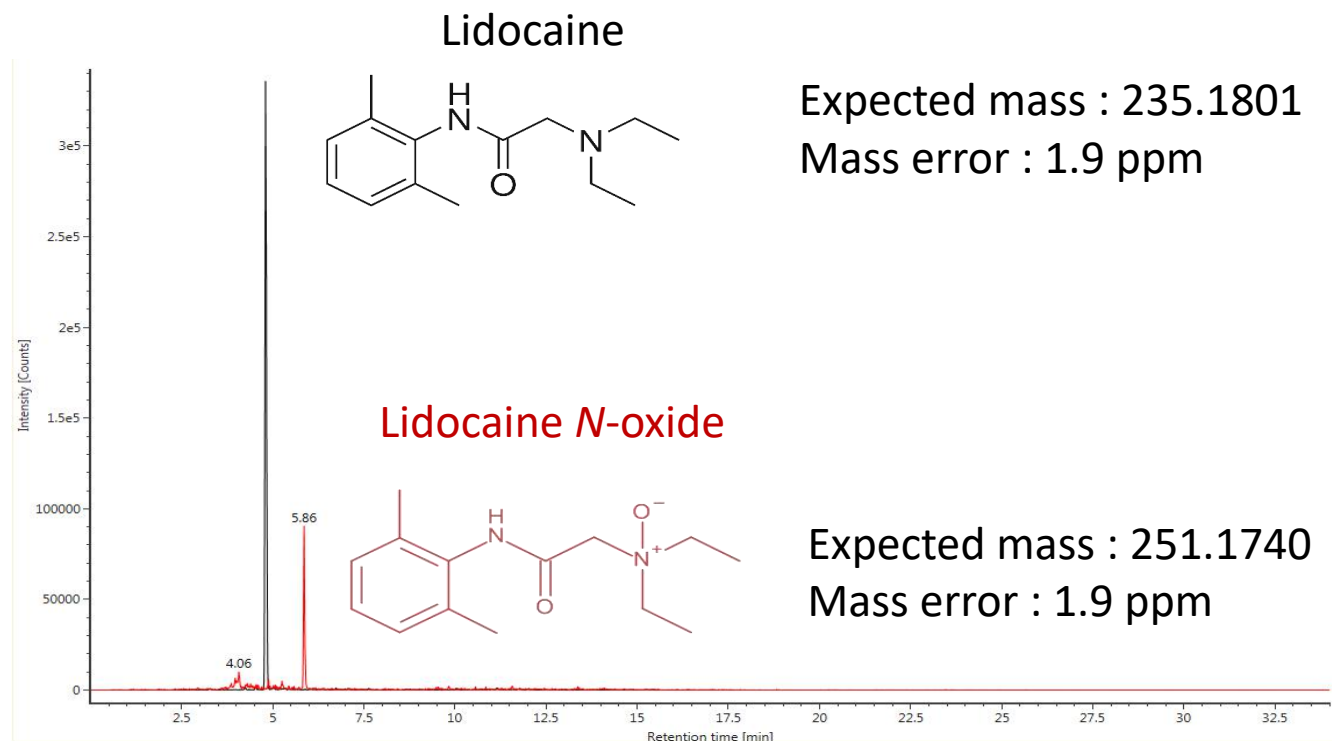
+ peu/pas de sous-produits ciblés
(THMs, HANs, Nitrosamines)

Réactivité du PFA : formation de N-oxydes

Analyse statistique des marqueurs détectés, contribuant le plus à la variabilité des signaux (OPLS-DA)



Identification et confirmation avec standards analytiques

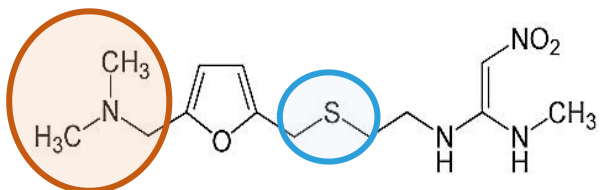


Premiers résultats sur la réactivité chimique du PFA et les mécanismes associés

Réactivité du PFA avec les composés organiques



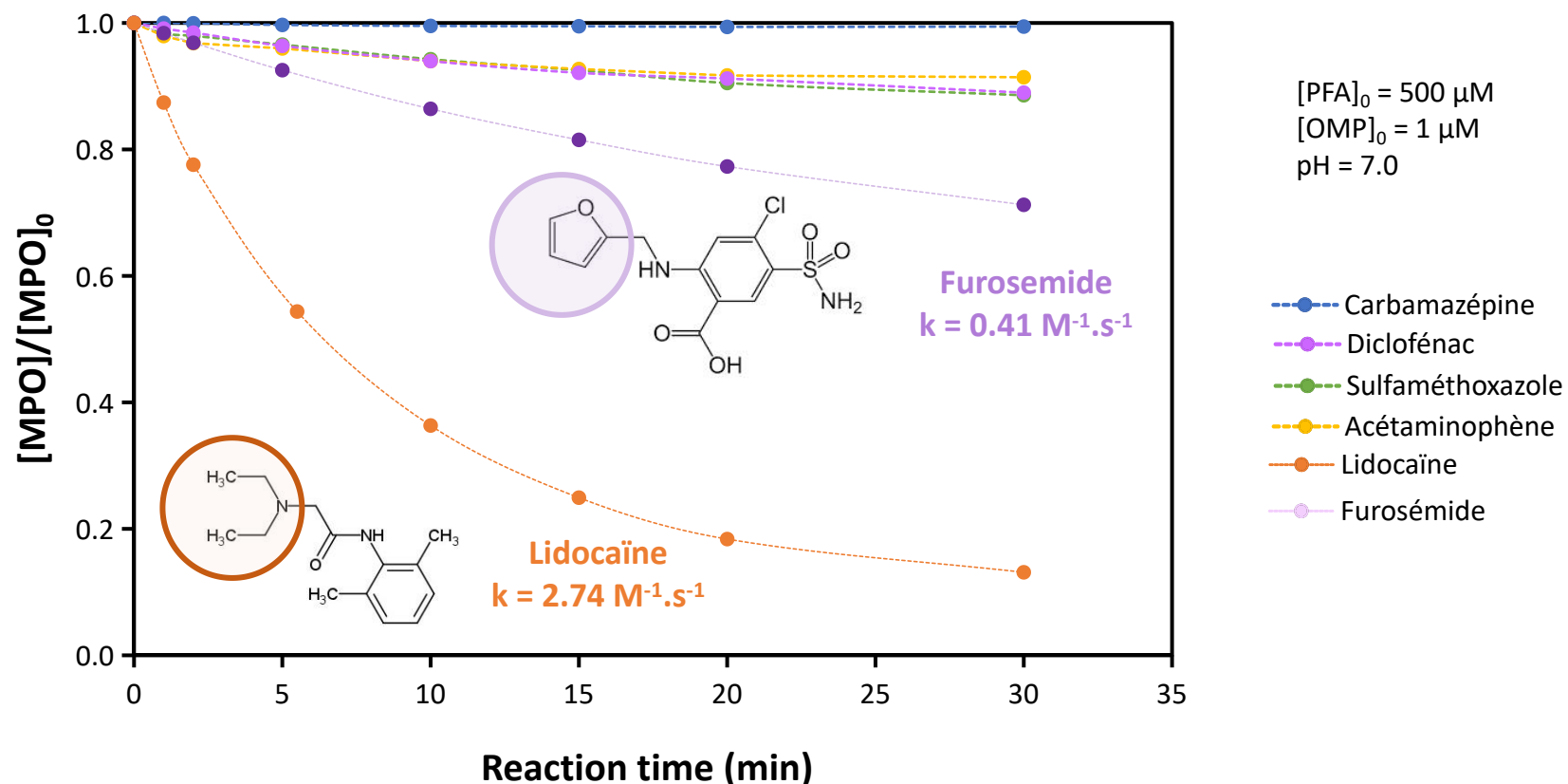
Christelle
Nabintu Kajoka
(PhD 2023)



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

dégradation instantanée

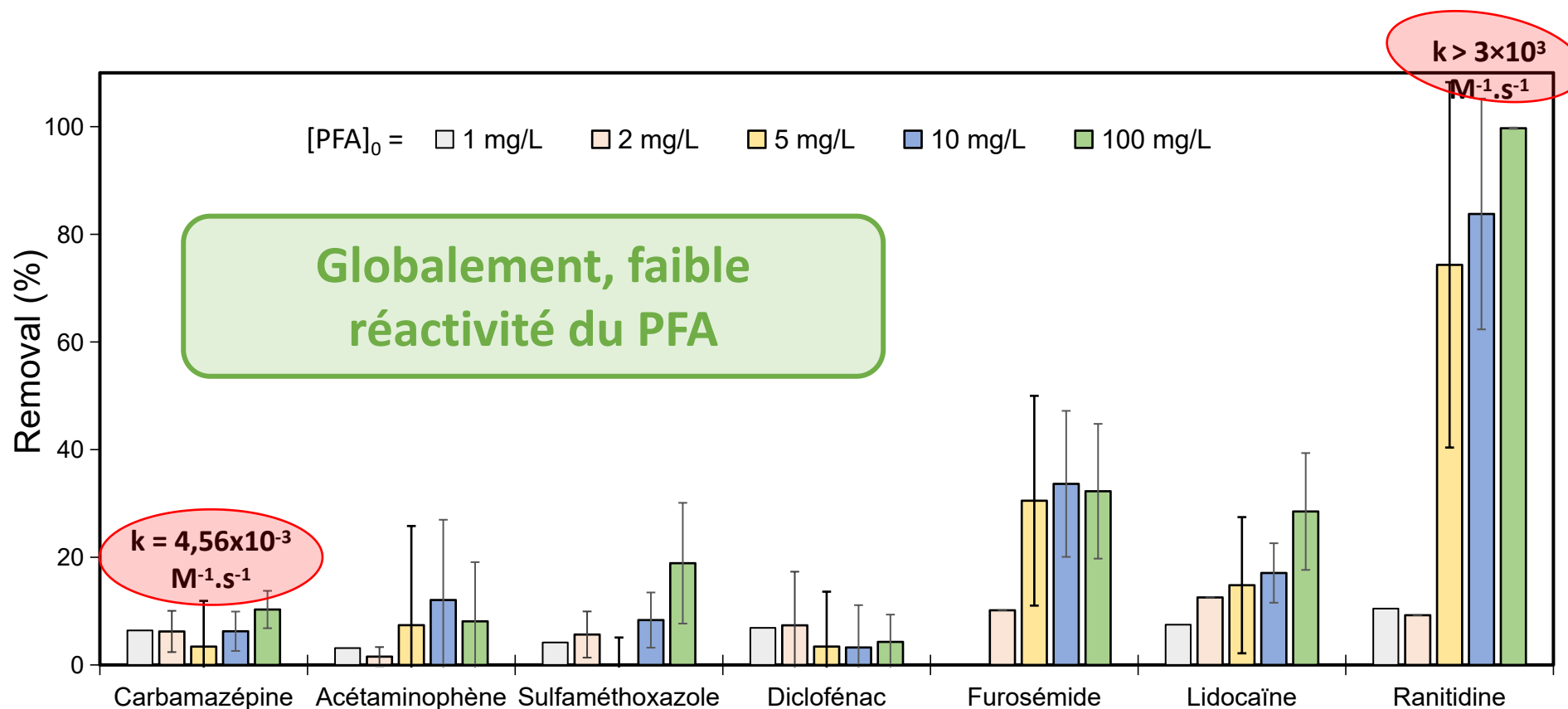
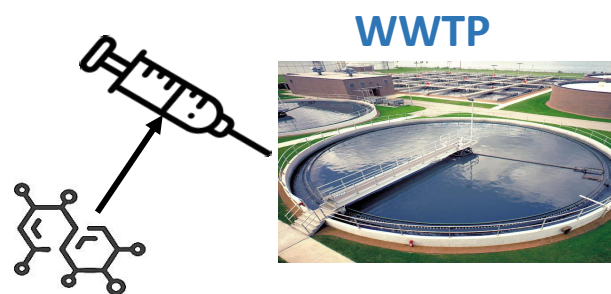
Cinétiques d'oxydation de produits pharmaceutiques (et autres composés modèles)



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)



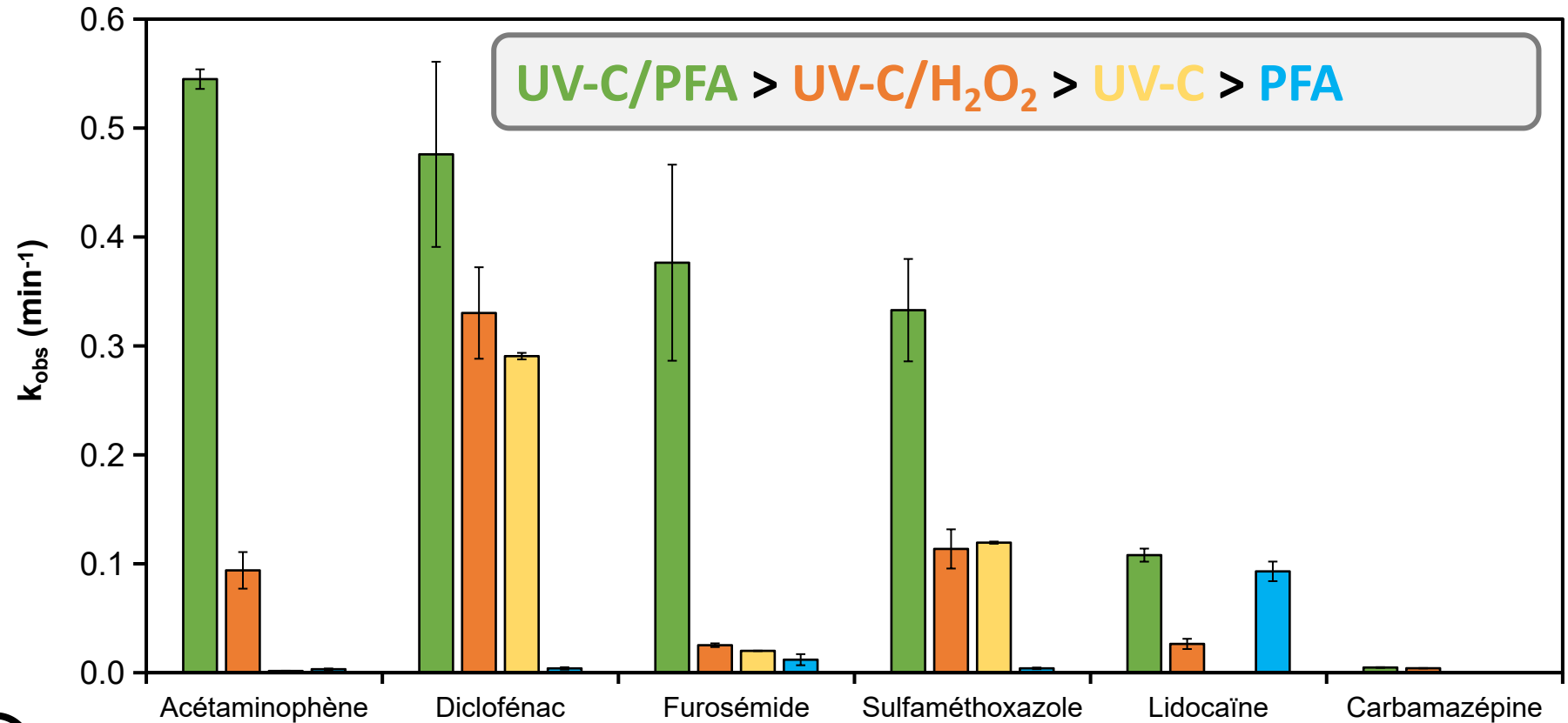
Dégradation plus faibles dans les eaux usées car compétition avec la matrice + décomposition du PFA plus élevée

Le PFA intégré comme procédé d'oxydation avancée ?

PFA couplé
avec **UV-C**

[OMP] = 1 μM
in ultrapure water
pH = 7.0
[PFA] = 500 μM
UV fluence = 0.5 mW/cm^2

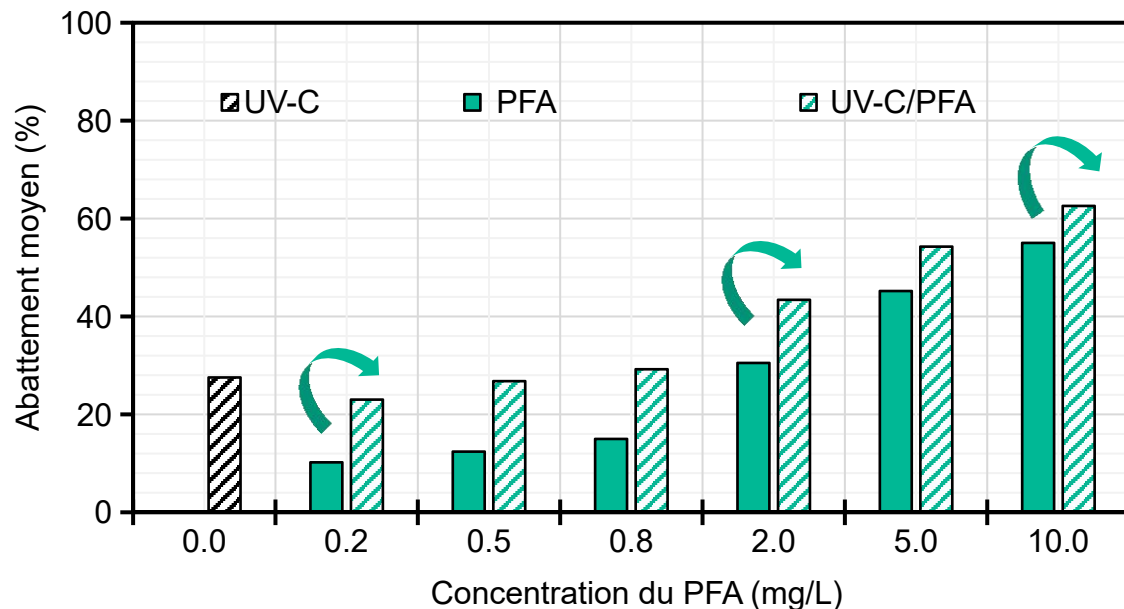
Constantes cinétiques de plusieurs produits pharmaceutiques



**UV-C/PFA : réactivité sélective
(mais différente du PFA seul)**

Comparaison de procédés d'oxydation avancée

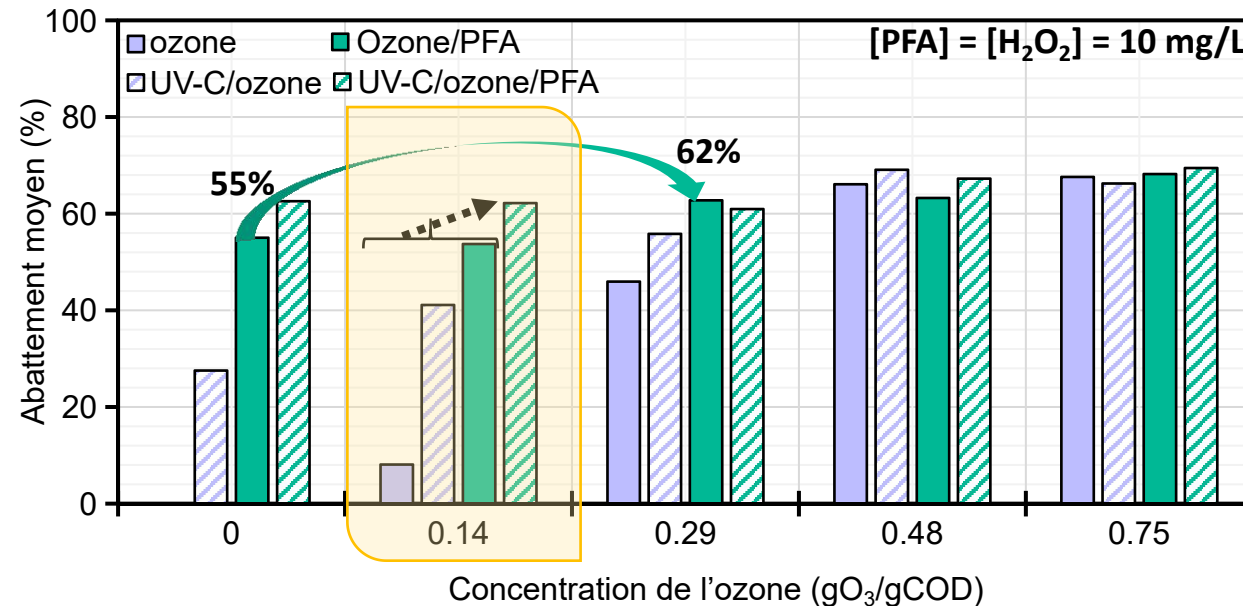
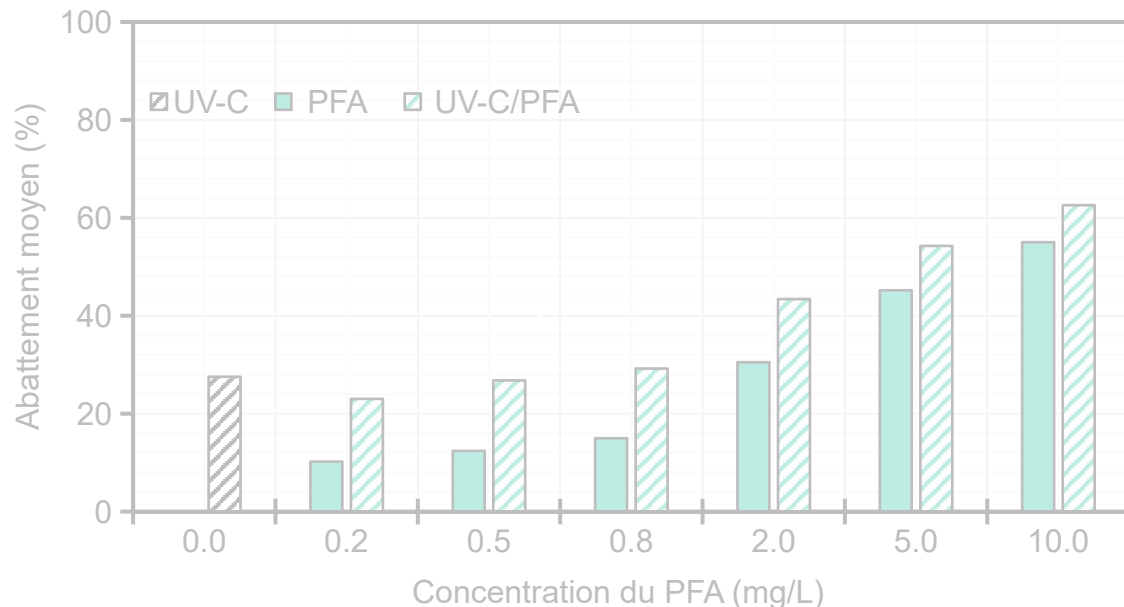
Élimination de composés pharmaceutiques dans l'ERU (échelle pilote)



- 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

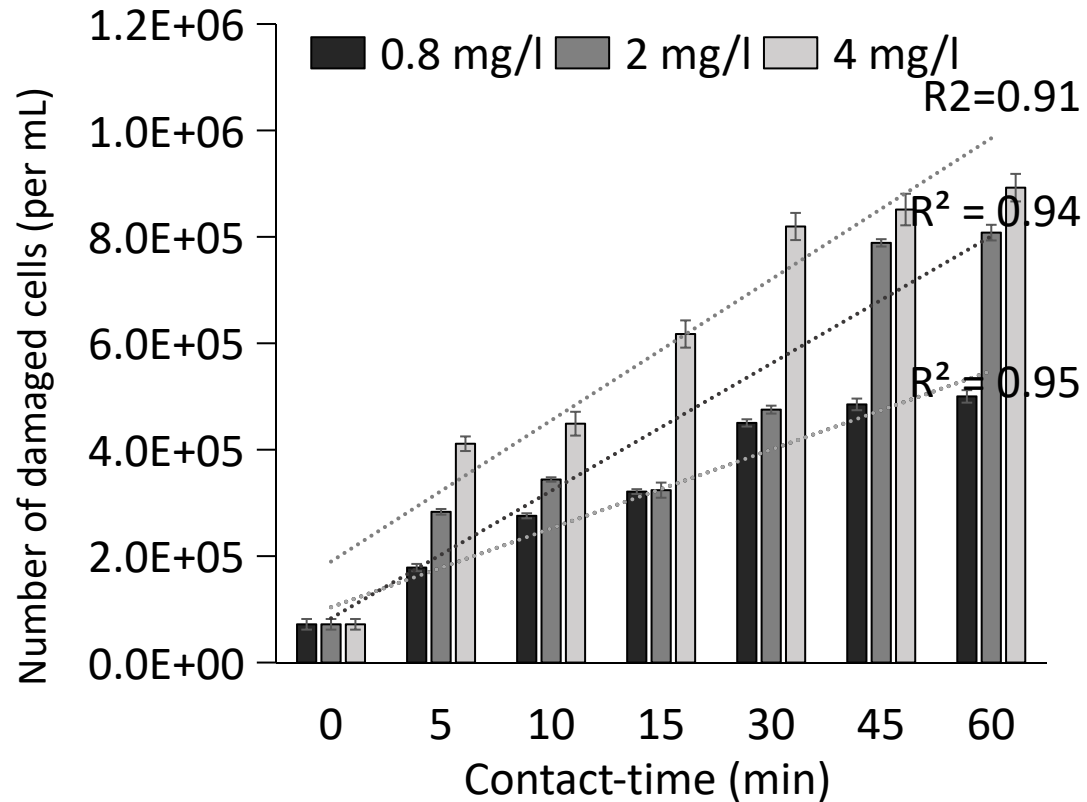
Élimination de composés pharmaceutiques dans l'ERU (échelle pilote)



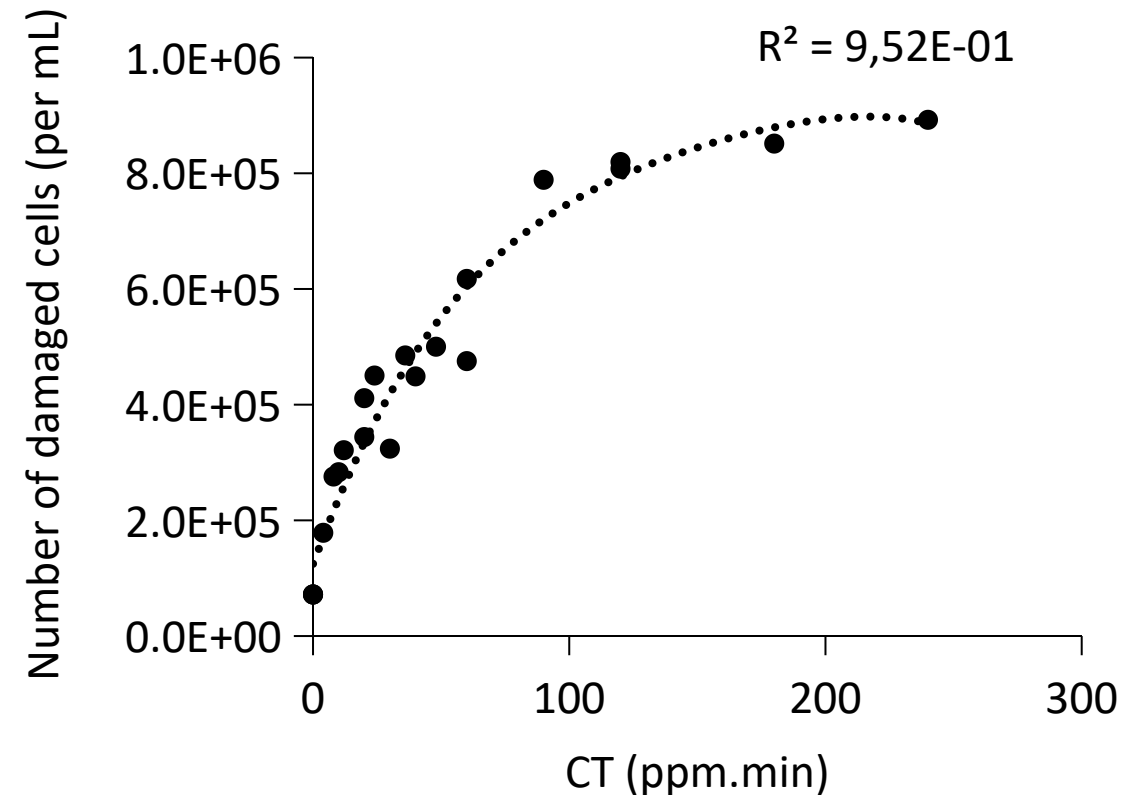
- Ozone/PFA : synergie uniquement à 0,29 gO_3/gCOD , à $\gg 0,29 \text{ gO}_3/\text{gCOD}$ → peu de bénéfice
- UV-C/ozone/PFA : légère amélioration à 0,14 gO_3/gCOD → au-delà pas d'augmentation
- ➔ Générer trop de radicaux $\text{OH}^\bullet$ n'est pas bénéfique : réaction entre eux ou avec d'autres radicaux sans réagir sur les MPOs

Efficacité du PFA sur les ARGs et effets sur les microorganismes

Résultats d'abondance microbienne



- Augmentation de la PFA concentration et temps de contact
- ➔ Augmentation de nombre des cellules endommagées



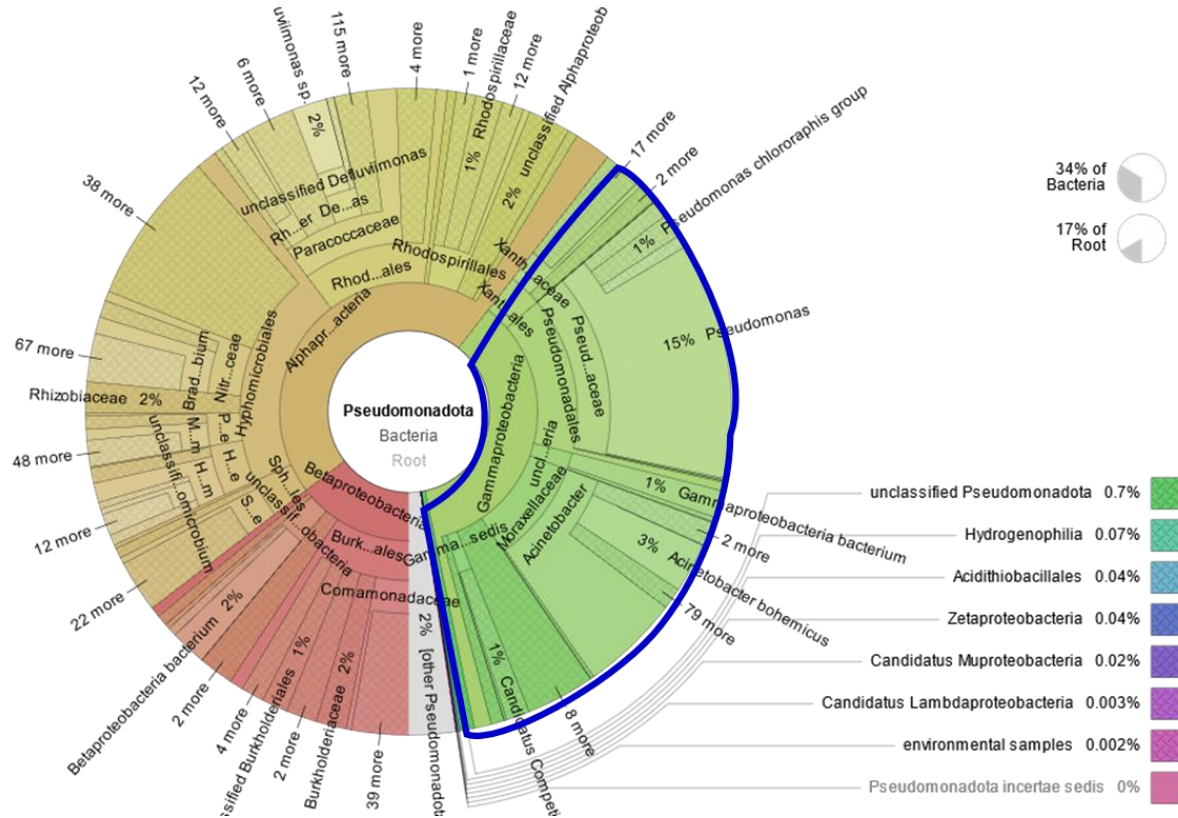
- Action du PFA dès la mise en contact
- Abattement stable pour un CT dès 60 mg/l.min

Efficacité du PFA sur les ARGs et effets sur les microorganismes

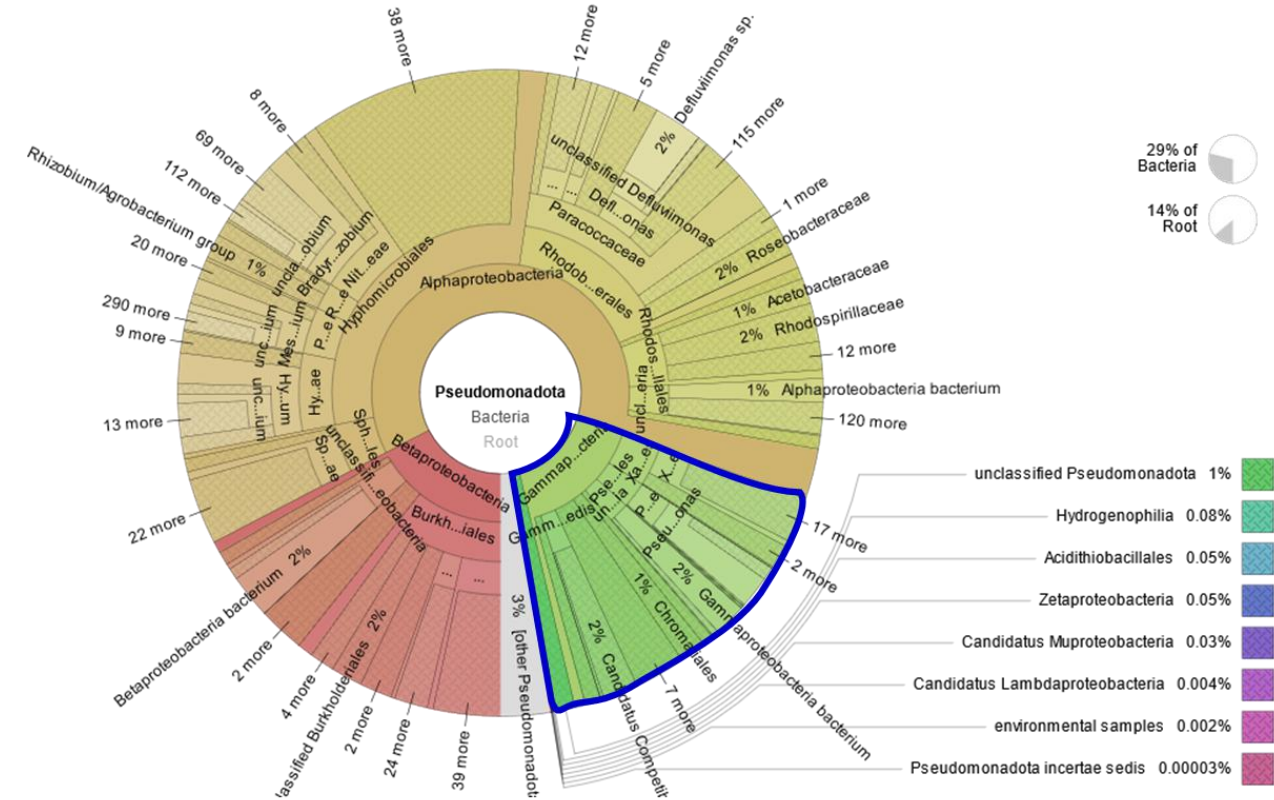
thèse B. Guzel

Résultats de diversité microbienne

Contrôle (sans PFA)



Traitement (avec PFA à 2 mg/L pendant 60 min)



➤ Réduction de l'abondance relative de la classe des Gamma-Proteobacteria (phylum *Proteobacteria*)

Hypothèses : Les *Proteobacteria* sont des bactéries à Gram-négatif (ayant une fine couche de peptidoglycane)

→ Mise en évidence de l'action du PFA à travers les membranes cellulaires

cibles DERU2

Traitement des micropolluants chimiques et biologiques

- **suites thèse C. Nabintu Kajoka : évaluation technico-économique des procédés d'oxydation**
(post-doc J. Sade - R1.3.1)
compréhension des **mécanismes d'oxydation (QSAR)**
(post-doc J. Sade - R1.3.1)
- **désinfection PFA (et autres procédés d'oxydation) : élimination virus et ARGs** (thèse B. Guzel - R1.3.2)

Surveillance

- **biocides** (axe R1.1)
- **microplastiques** (axe R1.2)
- **PFAS** (axe R1.1 et O1)
- **ARGs** (axe R1.3)
- **impacts** des rejets :
 - estimation **toxicité (HRMS)** (R1.3.1 - post-doc J.Sade)
 - **effets des procédés** d'oxydation (R1.3.2 - toxicité de produits de dégradation - effets sur ARGs - thèse L. Grimault)
- surveillance des **boues** (multi-paramètres) (R1.3.3 - thèses R. Belleau, N. Fernandez)

Collecte et pollution des eaux de pluies

- Thème R2 : connaissances sur la **gestion décentralisée des eaux pluviales** et de la contamination de ces eaux (micropolluants, macro/microplastiques) (et toutes les connaissances des phases passées)