

Désinfection des eaux usées traitées par l'acide performique et réactivité avec les composés organiques

Christelle Nabintu Kajoka, Maolida Nihemaiti, Nina Huynh, Johnny Gasperi, Stephan Brosillon,
Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Julien Le Roux



Baignade dans les milieux aquatiques urbains

La Villette (Paris)

- Sport olympique

Éviter les risques sanitaires

Directive « Baignade » 2006/7/EC

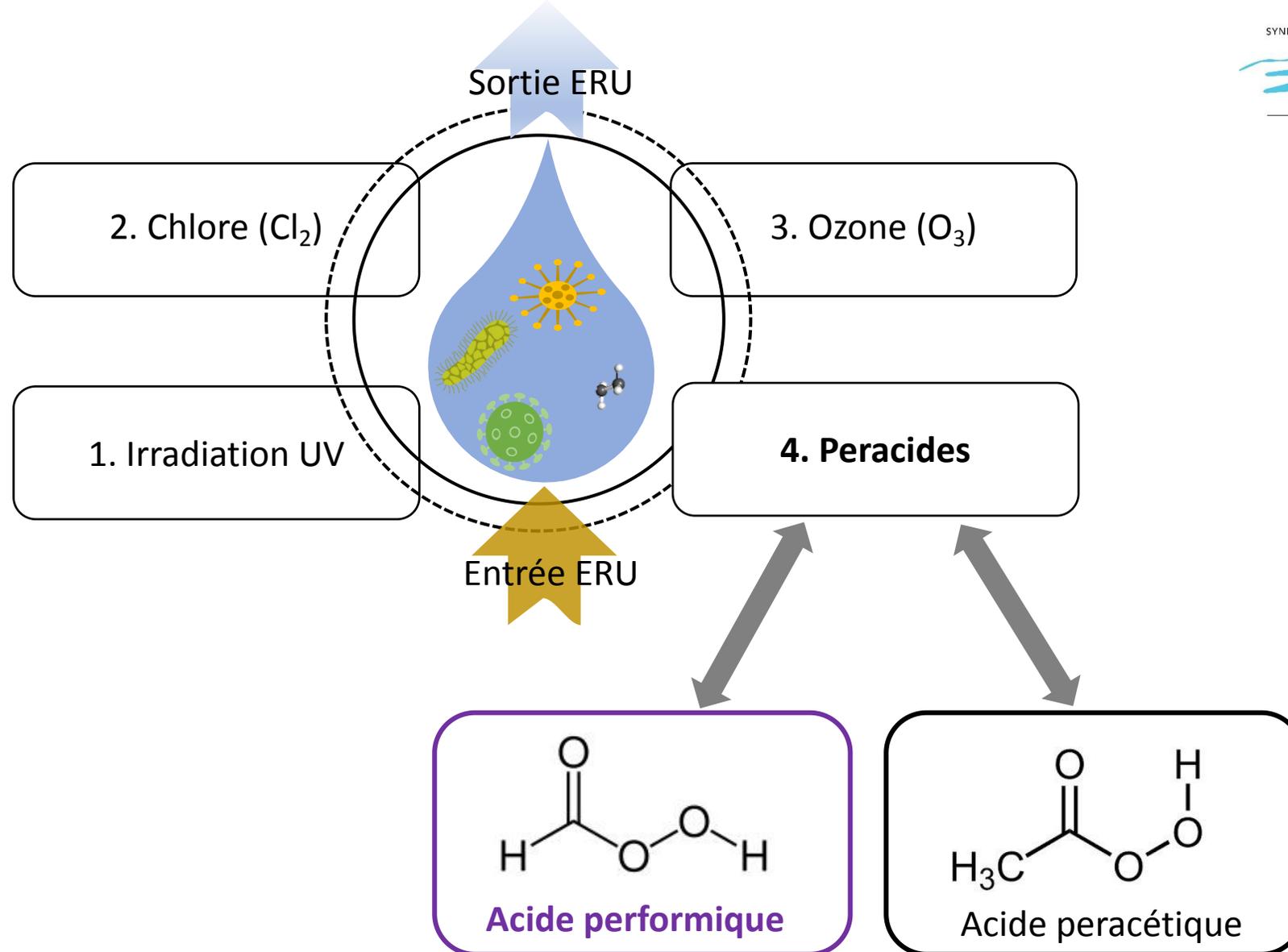
Bactéries indicatrices fécales (BIF) :

- *E. coli* et entérocoques intestinaux (EI)

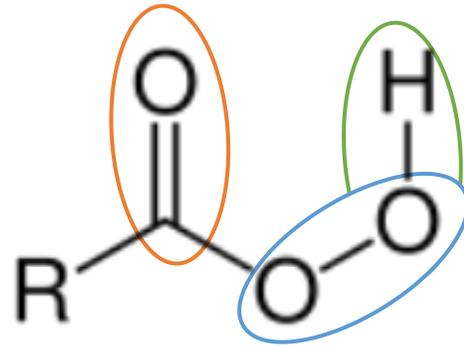


FINA Marathon, 10/07/2022



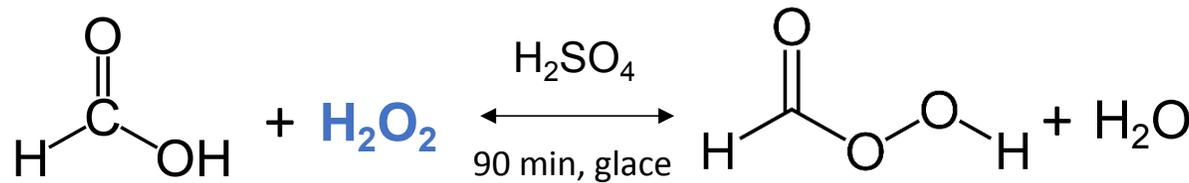


Que savons-nous sur l'acide performique (PFA)?



Peracide

1. groupement peroxyde
2. oxygène lié à un hydrogène
3. oxygène lié à un carbone substitué par un oxygène avec lequel il forme une double liaison.



Acide formique

$E^\circ = 1,349\text{V}$

PFA

$E^\circ = 1,537\text{V}; pka = 7,1$

- Commercialisé depuis 2013 par Kemira (DesinFix®)

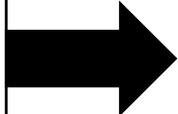
- Production sur place juste avant l'injection et activé uniquement en été (baignade)

- **Dégradation de PFA** => $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ non toxique à la faune aquatique [1,2]

[1] Gehr et al., 2009 ; [2] Karpova et al., 2013

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

Désinfection

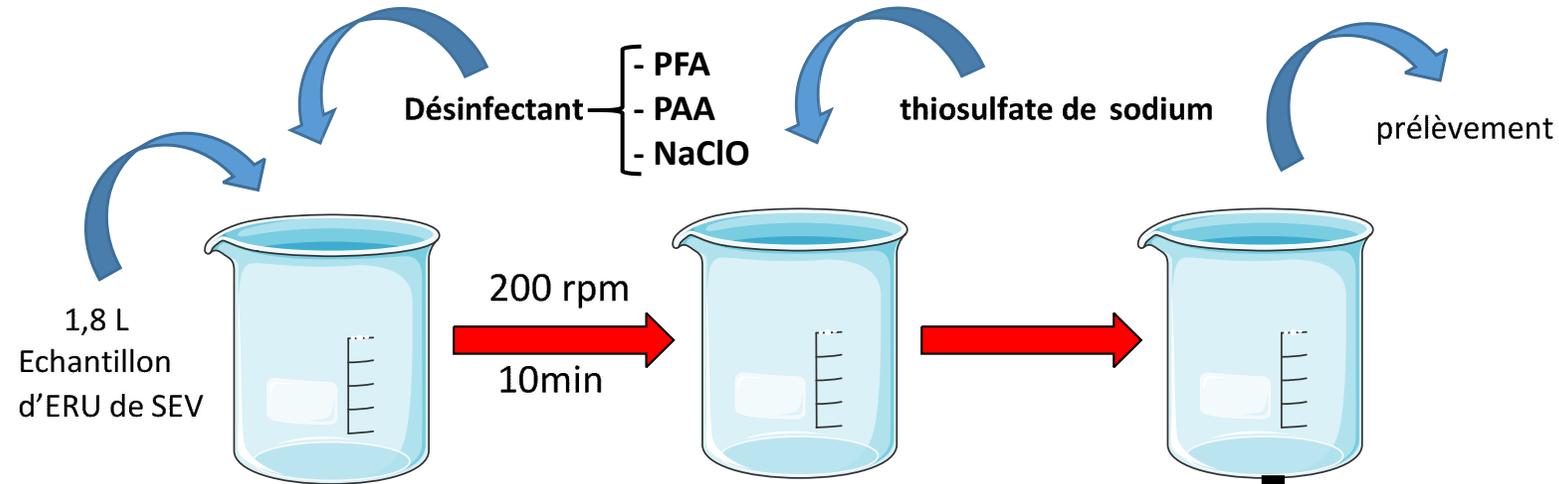


- § Efficace à faible dose sur un large spectre de μorganismes²
- § Pas de SPDs formés (bromoforme, LD = 0,5μg/L) dans les ERU désinfectées avec du PFA (1 mg/L) et contenant 0,4 mg/L de bromure³

^[2]Karpova et al., 2013; ^[3]Ragazzo et al., 2013

- Comparer le **PFA avec le PAA et la javel**
- Facteurs de **l'efficacité de désinfection au PFA**
=> **Cxt**

I. Essais de désinfection des effluents d'ERU rejetés en Seine par le PFA pour les JO 2024



Essais labo et industriel

1. Comparer 3 désinfectants
2. Choix du Cxt optimal



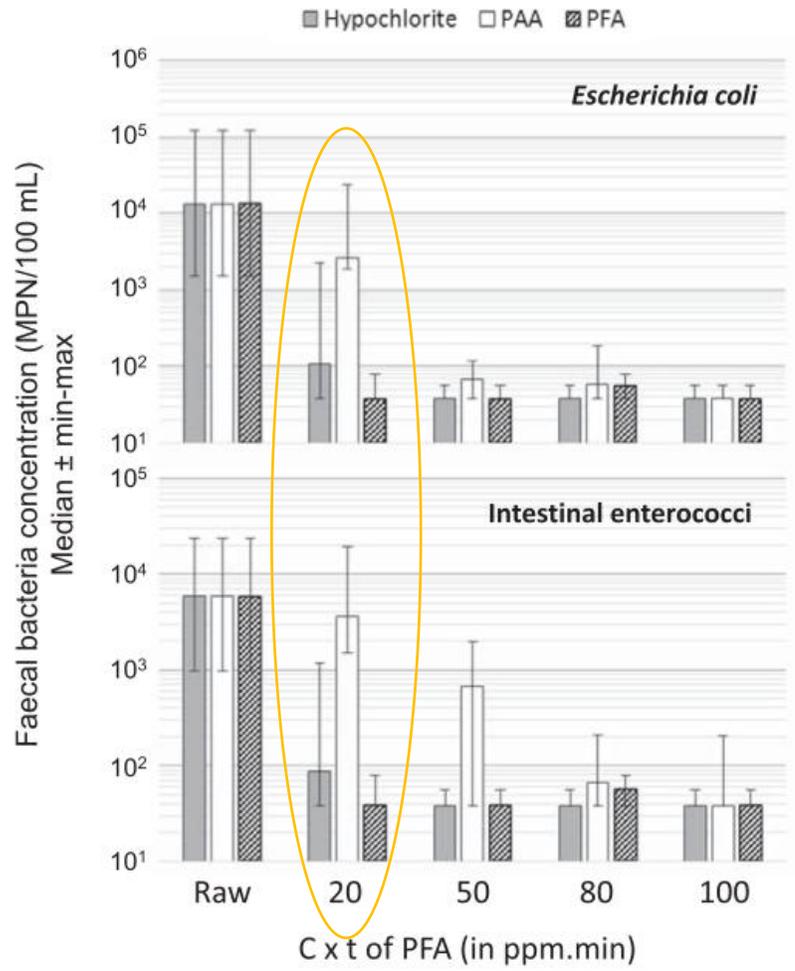
SPDs :

- trihalomethanes (THM), haloacetonitriles (HAN)
- N-nitrosamines
- composés organiques totaux (AOX)



I. Essais de désinfection des effluents d'ERU rejetés en Seine par le PFA pour les JO 2024

1. Comparaison des désinfectants : PFA, PAA, Javel (10min de réaction)



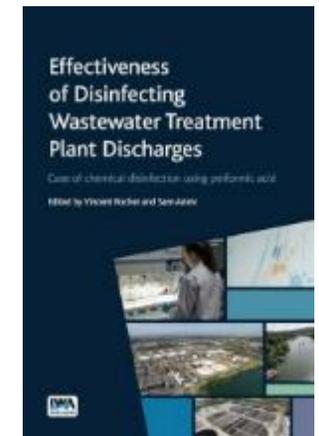
	Paramètre	Excellente qualité	Bonne qualité	Qualité suffisante
1	Entérocoques intestinaux (UFC/100 ml)	200 (*)	400 (*)	330 (**)
2	Escherichia coli (UFC/100 ml)	500 (*)	1 000 (*)	900 (**)

(*) Évaluation au 95^e percentile. Voir l'annexe II.
 (**) Évaluation au 90^e percentile. Voir l'annexe II.

A dose équivalente pour avoir ≤ 100 NPP/100ml :

- **PFA + efficace que PAA :**
 - *E coli* => PFA (2ppm) et PAA (5ppm)
 - EI => PFA (2ppm) et PAA (8ppm)
- **PFA aussi efficace que la javel**

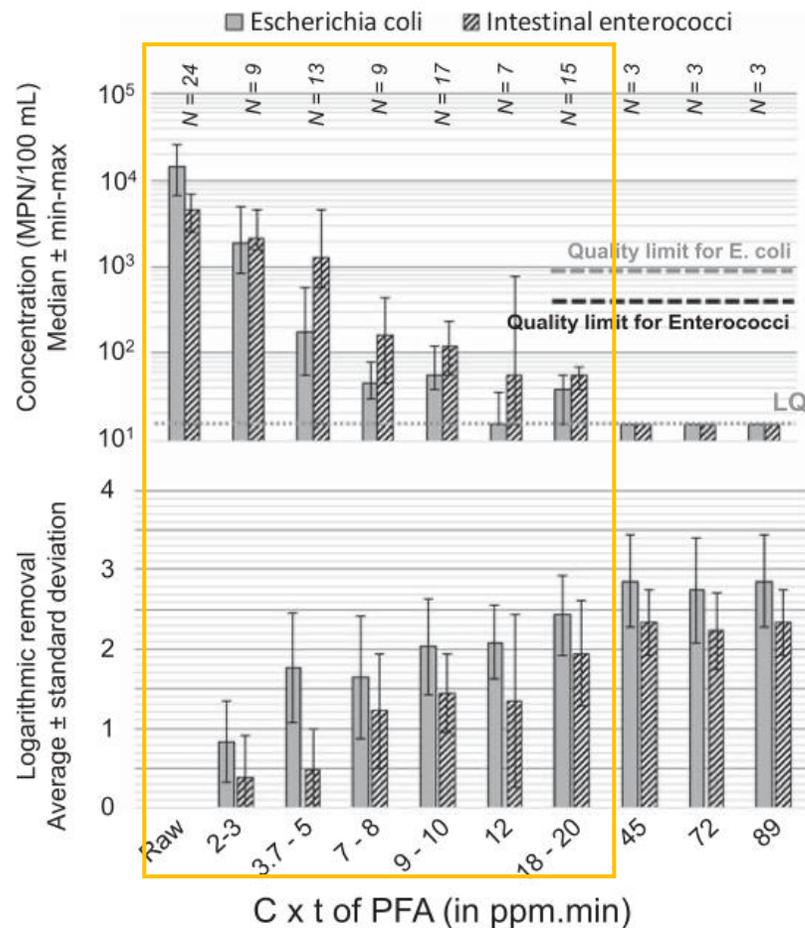
Ordre d'efficacité : PFA ≈ Javel > PAA



Rocher et Azimi., 2021

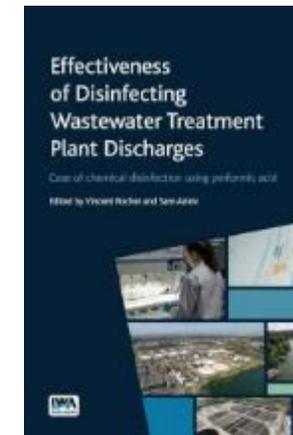
I. Essais de désinfection des effluents d'ERU rejetés en Seine par le PFA pour les JO 2024

2. Choix du Cxt optimal de PFA (10min de réaction)



	Paramètre	Excellente qualité	Bonne qualité	Qualité suffisante
1	Entérocoques intestinaux (UFC/100 ml)	200 (*)	400 (*)	330 (**)
2	Escherichia coli (UFC/100 ml)	500 (*)	1 000 (*)	900 (**)

(*) Évaluation au 95^e percentile. Voir l'annexe II.
 (**) Évaluation au 90^e percentile. Voir l'annexe II.



Rocher et Azimi, 2021

- ↗ abattement (η) des BIF jusqu'à 1,2-2 ppm
- *E coli* : 0,4-0,5 ppm => [bactéries] < 900 NPP/100 mL
- EI : 0,7-0,8 ppm => [bactéries] < 330 NPP/100 mL

Ragazzo et al., 2020⁴ : 0,6-0,8 ppm pour une ERU biologique

Essais de **PFA** sur **des effluents d'ERU** rejetés en Seine en vue d'améliorer la qualité sanitaire des eaux pour les **JO 2024**.

3. Formation des SPDs après désinfection des ERU par le PFA

- ∨ pas de quantités significatives de **NDMA** et autres N-nitrosamines
- ∨ **[AOX]** → **75 à 10 µg/L** par rapport aux Co de 30 à 40 µg/l (20-300ppm.min)
- ∨ **SPDs halogénés (THMs, HANs)** : non détectés à faible dose (10-30ppm.min)



GC- triple quadrupole MS
(GC-FID Trace Ultra, Thermo)

Formation de AOX et SPDs halogénés issus de la désinfection du rejet de SEV par le PFA pdt 10min

Cxt (ppm.min)	AOX (µg/L)	SPDs (µg/L)
0	45,0	NA
10	40,6	NA
20	48,9	NA
300	49,2	0,14

Faibles [SPDs halogénés] < seuil réglementaire pour l'eau potable (norme UE : Σ THM = 100µg/l) même à 300ppm.min

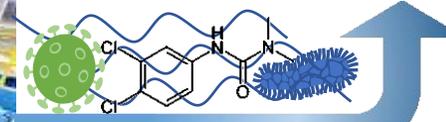
20ppm.min : chloration du rejet de SEC → ~150 µg/L d'AOX vs 10 µg/L pour le PFA



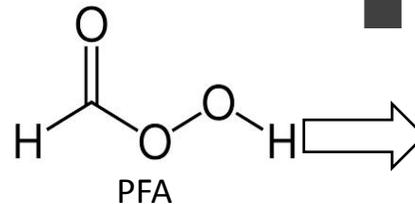
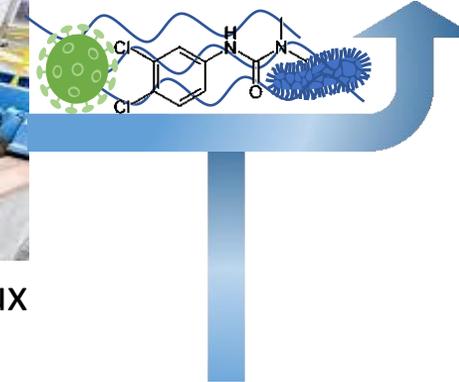
Micropolluants organiques (MPO) émis
par les activités humaines



Station de traitement des eaux
résiduares urbaines (STEU)



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



Efficace en désinfection
Peu de SPDs

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

Oxydation

1. *Ragazzo et al., 2020*⁴ :

- composés organiques (phénol, chlorophénols)+ PFA
- Hormones (estrone) + PFA

=> pas de dégradation



Impacts of PAA and PFA on estrone.

Disinf.	Dose mg/L	Estrone (ng/L) Sampling		
		1st	2nd	3rd
Blank	—	143	111	107
PFA	2	184	142	104
	10	195	136	110
	20	192	156	95

Peu de données sur *la réactivité du PFA avec les MPO* => Objectif de la thèse

2. *Luukkonen et al., 2015*⁵ : BPA + PFA => pas de réaction

III. Cinétique d'oxydation de MPOs

Oxydation de MPO

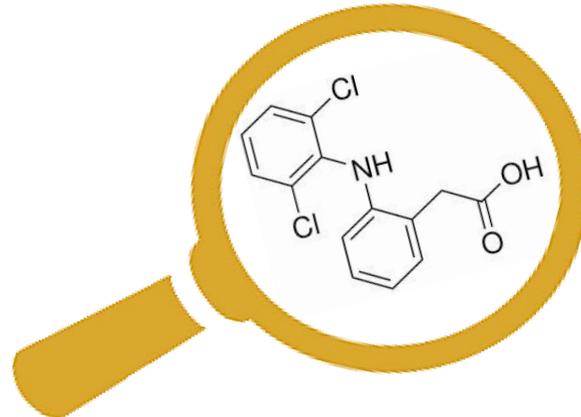
- **1 μM de MPO** en tampon phosphate à pH7,0 et 20°C
- **500 μM de PFA \Rightarrow PFA en excès**
- 30 min de réaction en du (tri)plicat



[Composé] = f(t) en HPLC-UV

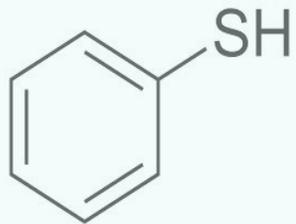


constantes
cinétiques

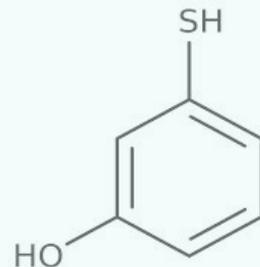


III. Cinétique d'oxydation de MPOs

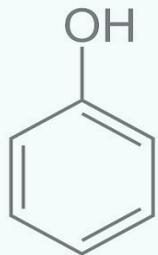
1. Composés organiques modèles



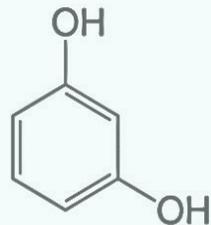
Benzènthiol



3-mercaptophénol



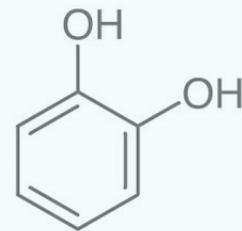
phénol



résorcinol

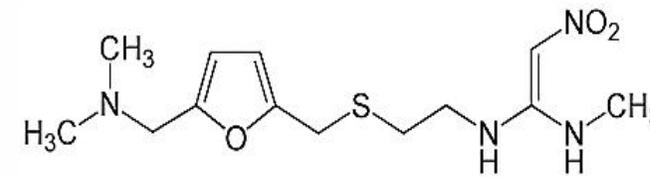


hydroquinone

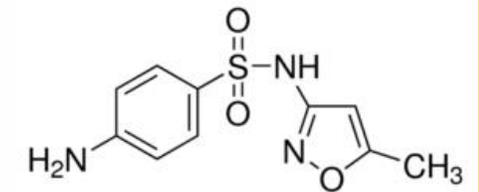


catéchol

2. Composés pharmaceutiques



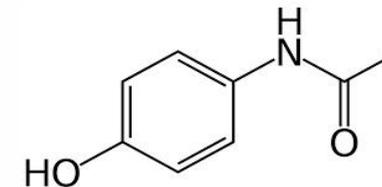
ranitidine



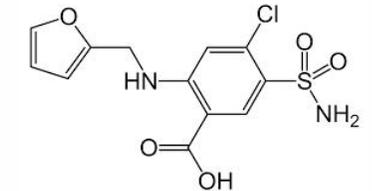
sulfaméthoxazole



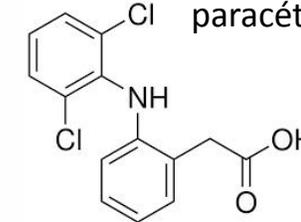
carbamazépine



paracétamol



furosémide



diclofénac

IV. Elimination de MPOs dans le rejet de SAM par le PFA

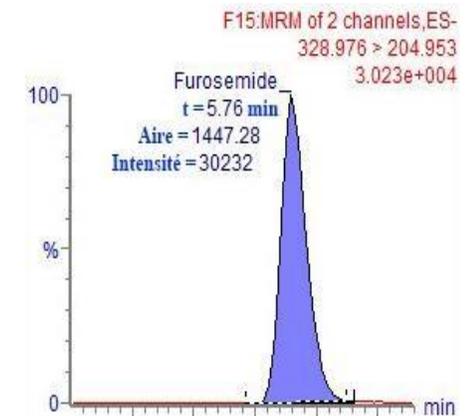
- **1 µg/l** de MPO dopé
- **1, 2, 5, 10 et 100 ppm** de PFA
- 60 min de réaction

Rejet
SAM

UPLC-MS-TQD



Abattement
(%)



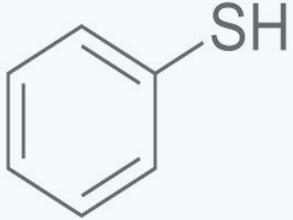
Sous-produits
d'oxydation



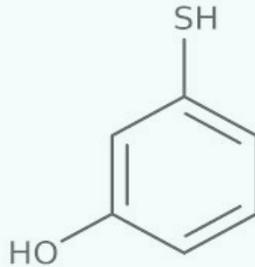
UPLC-IMS-QTOF (Waters Vion)

III. Cinétique d'oxydation de MPOs

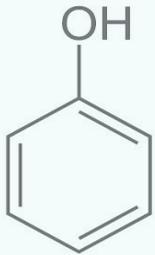
1. Composés organiques modèles



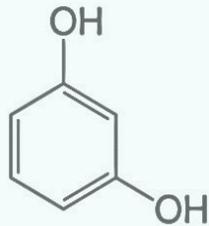
Benzènthiol



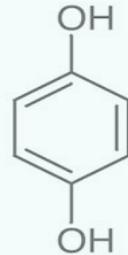
3-mercaptophénol



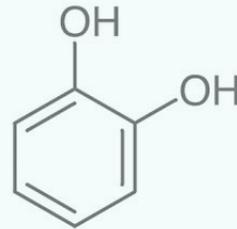
phénol



réSORCInol



hydroquinone

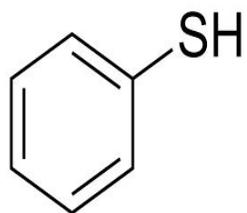


catéchol

III. Cinétique d'oxydation de MPOs

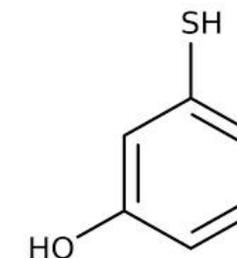
1. Composés organiques modèles : soufrés

Co PFA = 500 μ M



Benzènthiol (Thiophénol)

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

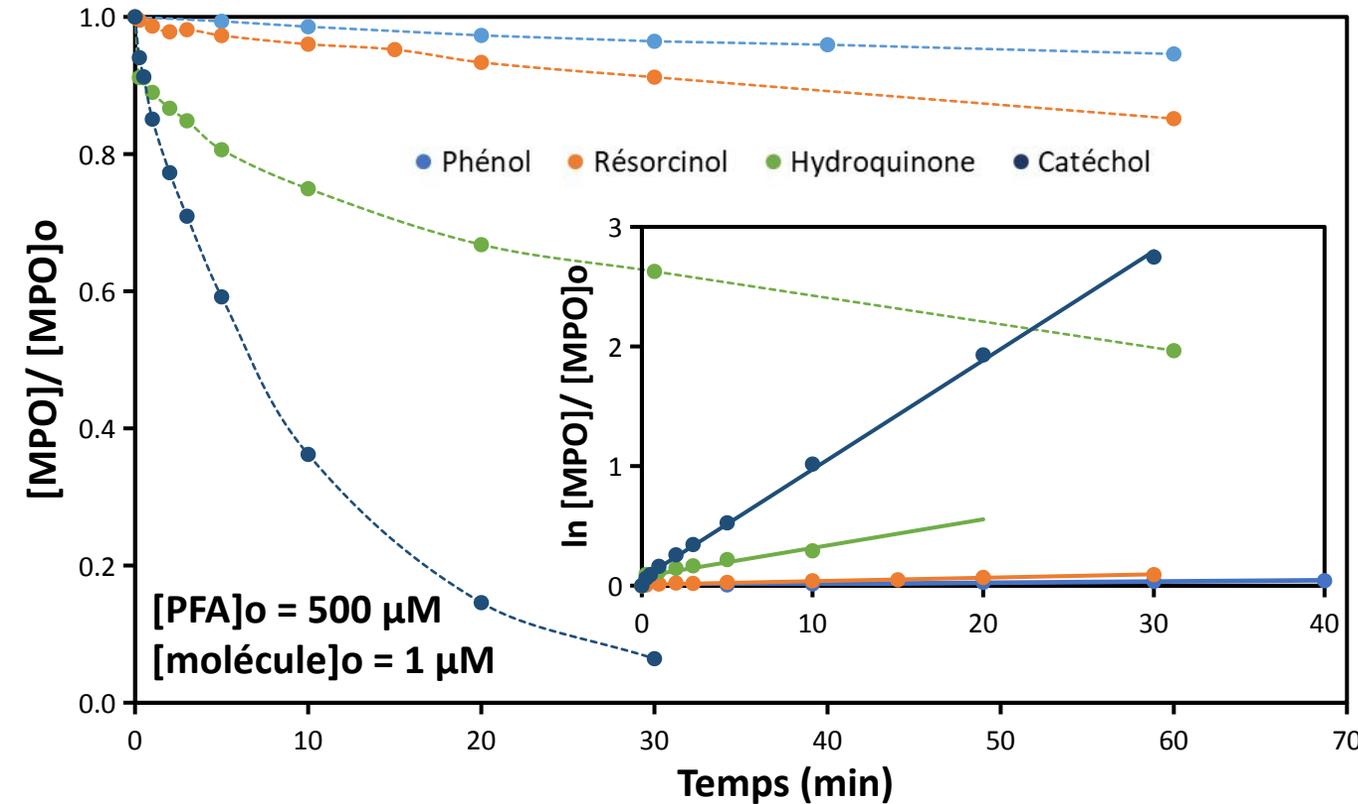


3-mercaptophénol

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

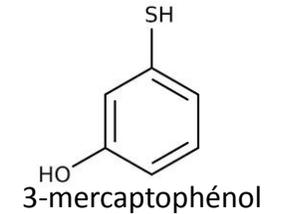
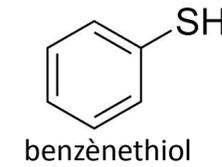
III. Cinétique d'oxydation de MPOs

1. Composés organiques modèles : phénoliques



k_{PFA}

Molécule	Phénol	Résorcinol	Hydroquinone	Catéchol
	<chem>Oc1ccccc1</chem>	<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	<chem>Oc1ccccc1O</chem>
$k_{PFA} (M^{-1}.s^{-1})$	$0,04 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,21$	$3,04 \pm 0,06$



- + **groupe** donneur d'électrons au phénol : hydroxyle (-OH), thiol (-SH), =>

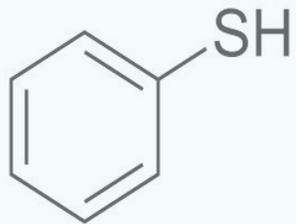
↗ **réactivité de la molécule**

- ⁶Kim et Huang, 2021 (pH5) : composés organiques + PAA

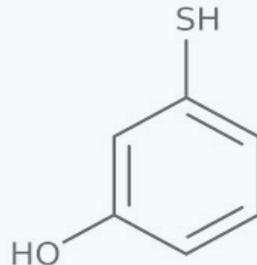
⇒ **Réactivité similaire entre le PFA et le PAA**

III. Cinétique d'oxydation de MPOs

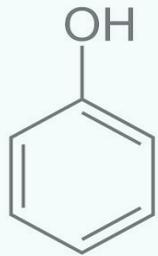
1. Composés organiques modèles



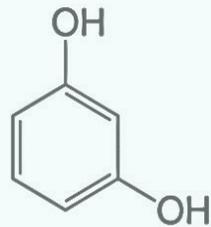
Benzènthiol



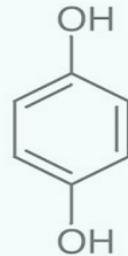
3-mercaptophénol



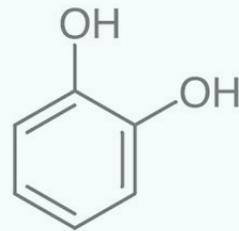
phénol



résorcinol

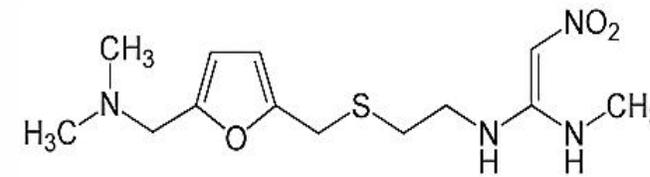


hydroquinone

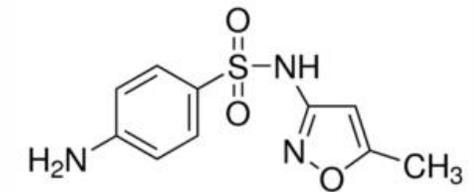


catéchol

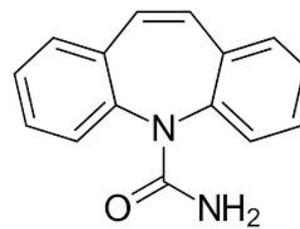
2. Composés pharmaceutiques



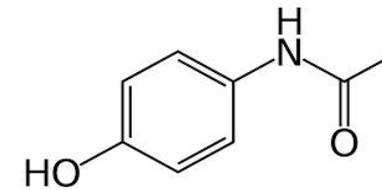
ranitidine



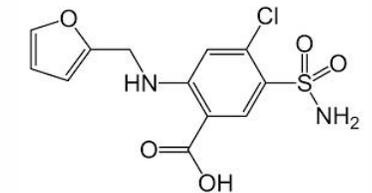
sulfaméthoxazole



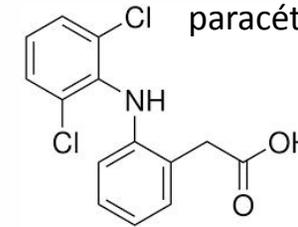
carbamazépine



paracétamol



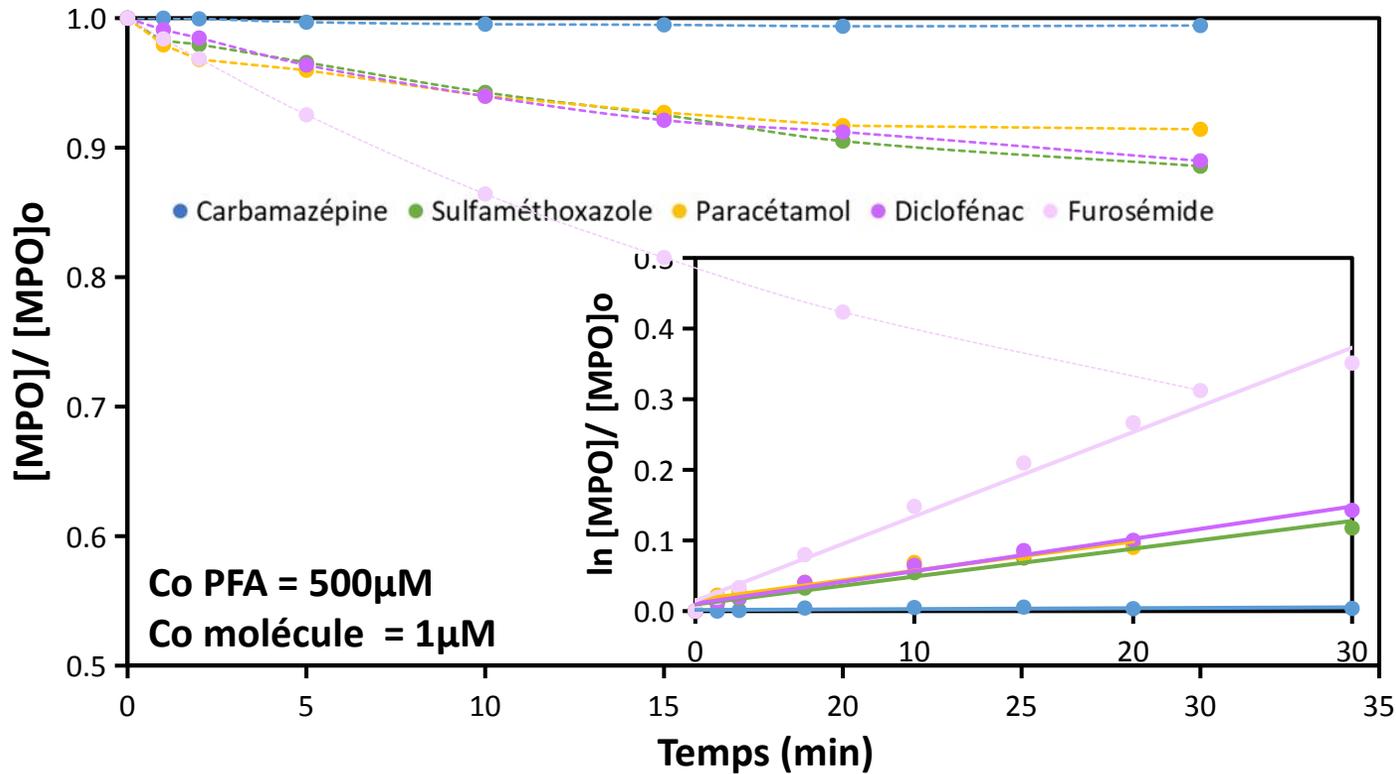
furosémide



diclofénac

III. Cinétique d'oxydation de MPOs

3. Composés organiques pharmaceutiques



Forte réactivité des composés soufrés ($k_{\text{ranitidine}} > 3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)



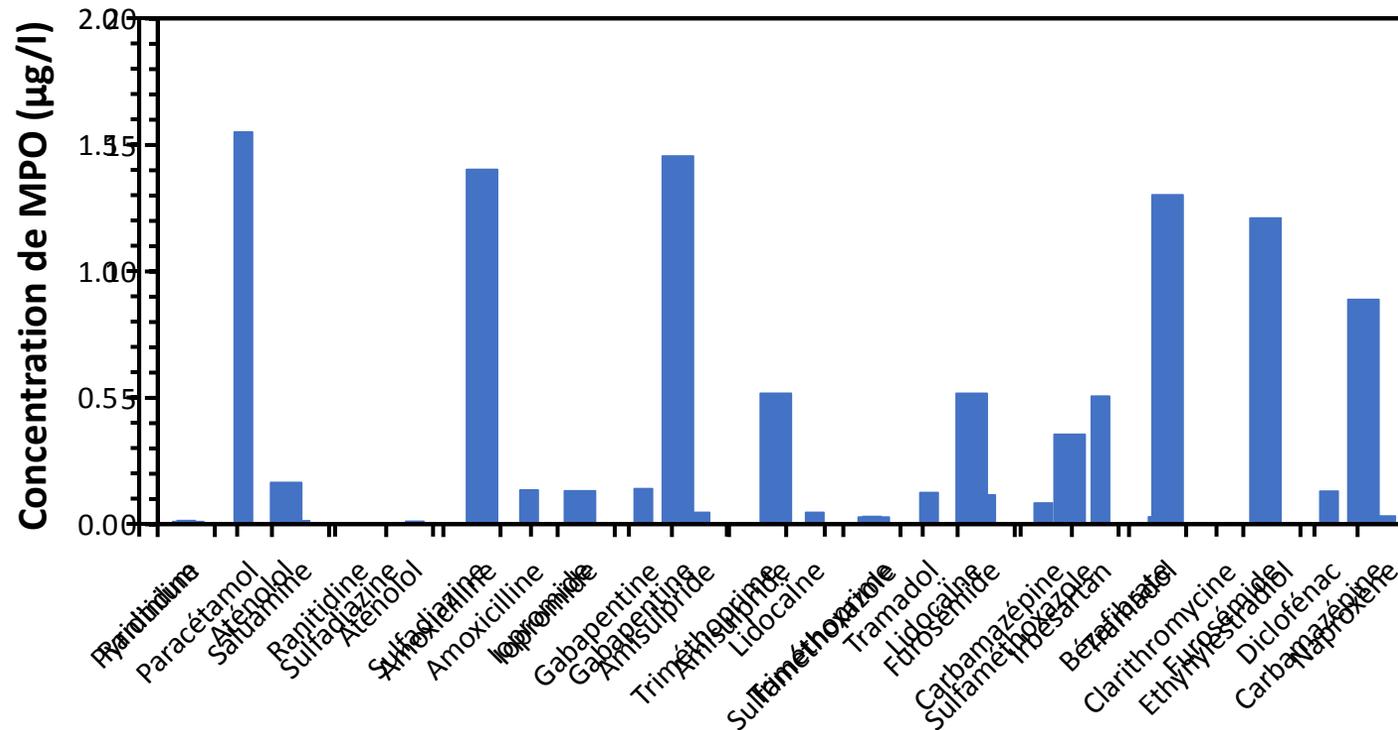
		$k \text{ (M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
MPO		k_{PFA}
CBZ		$4,56 \pm 0,04 \times 10^{-3}$
SMX		$0,13 \pm 0,02$
PARA		$0,14 \pm 0,05$
DCF		$0,15 \pm 0,05$
FURO		$0,41 \pm 0,18$

⁶Kim et Huang 2021

$k_{\text{PFA}} \approx 100 \cdot k_{\text{PAA}} \Rightarrow \text{PFA} > \text{efficace que PAA en oxydation}$

IV. Elimination de MPOs dans le rejet de SAM par le PFA

1. Concentration des MPOs dans le rejet SAM avant dopage

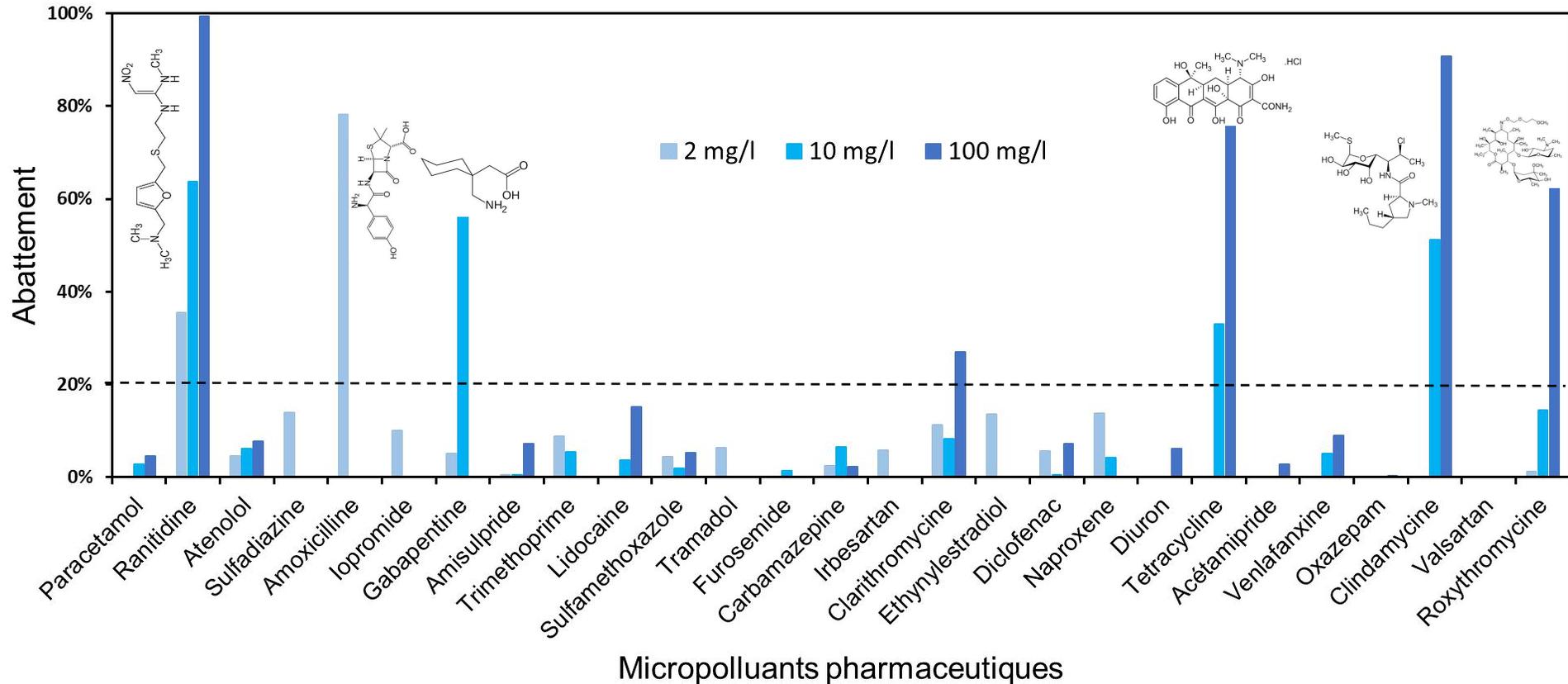


Présence des 20/27 MPOs dopés dans le rejet SEV et leur SPOs (saluamine et pyridinium à 200ng/L contre 1,5µg/L pour le furosémide)

- 1 2 MPOs très concentrés : Paracétamol (15µg/L), Irbesartan (5µg/L)
- 1 Concentration médiane de 16 MPOs : 0,44 µg/L

IV. Elimination de MPOs dans le rejet de SAM par le PFA

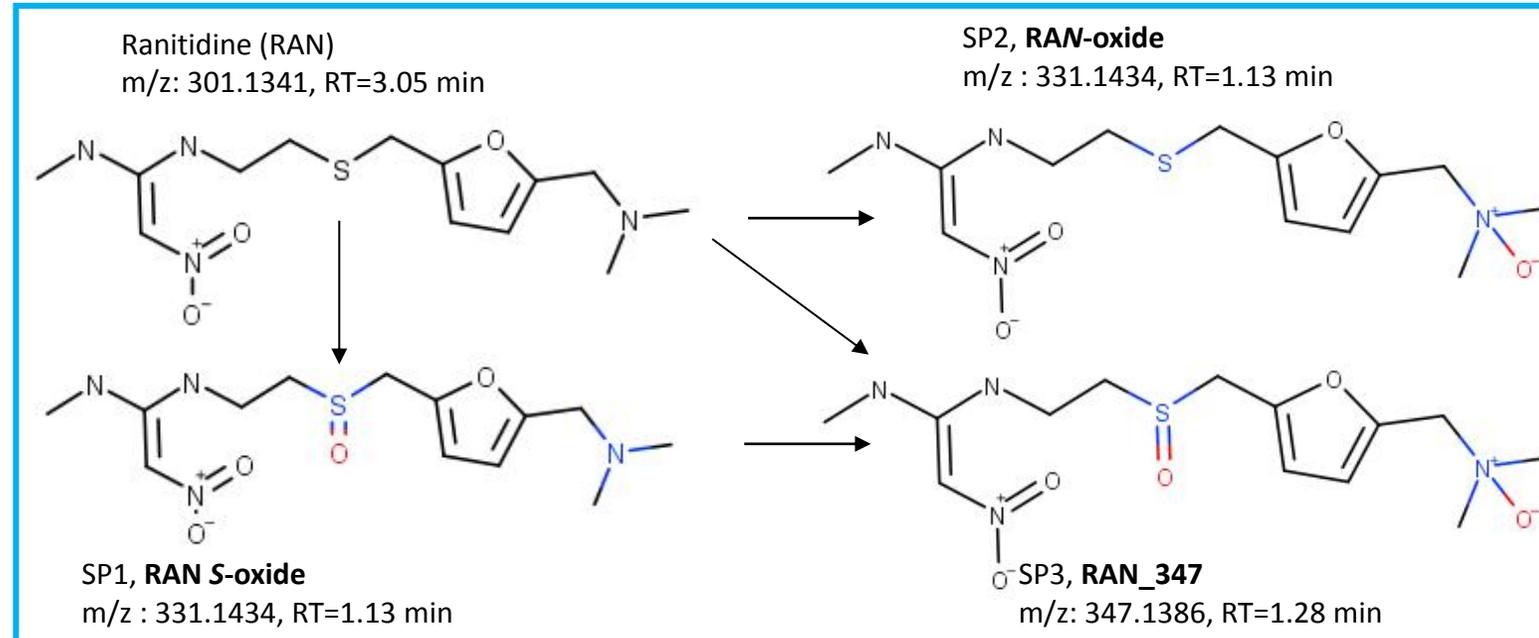
1µg/l de chaque MPO dopé dans rejet SEV



Faible η ($< 20\%$) pour la majorité de MPO à \neq ntes doses de PFA \rightarrow PFA peu oxydant
10ppm, $\eta > 20\%$ pour RAN, AMX, GAB, TET, CLI \Rightarrow réactivité des composés soufrés, azotés et phénoliques
 $\nearrow \eta$ avec \nearrow [PFA] pour RAN, GAB, LID, CLA, TET, CLI, ROX

IV. Elimination de MPOs dans le rejet de SAM par le PFA

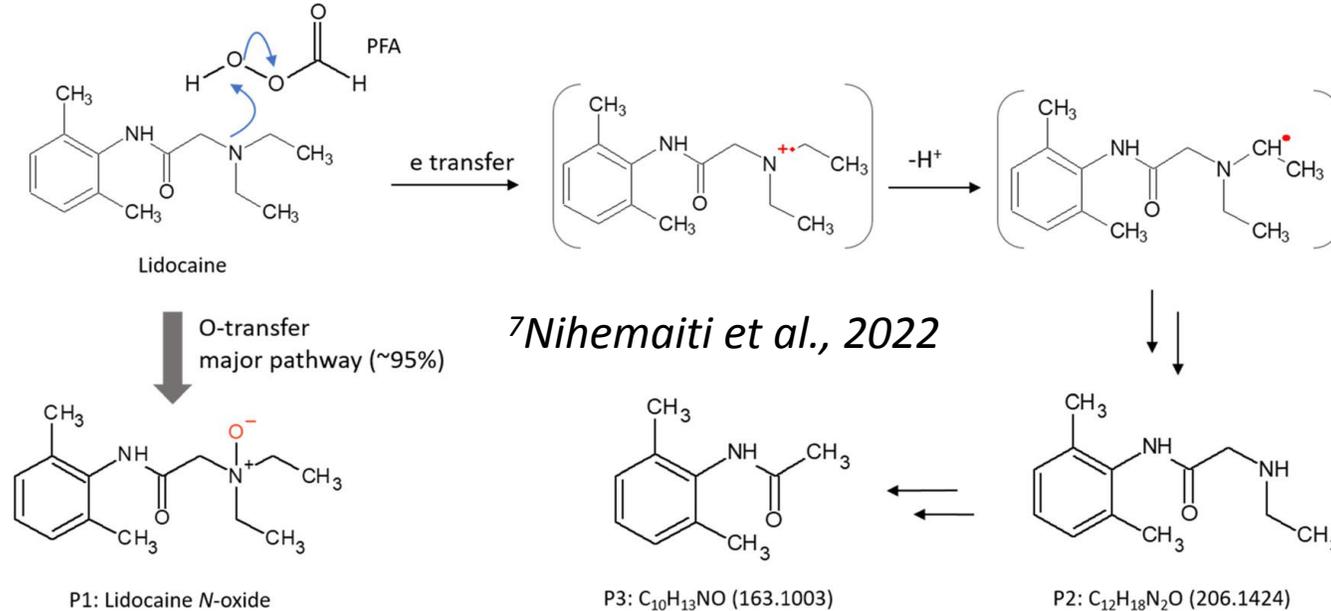
Identification des SPOs et du mécanismes d'oxydation



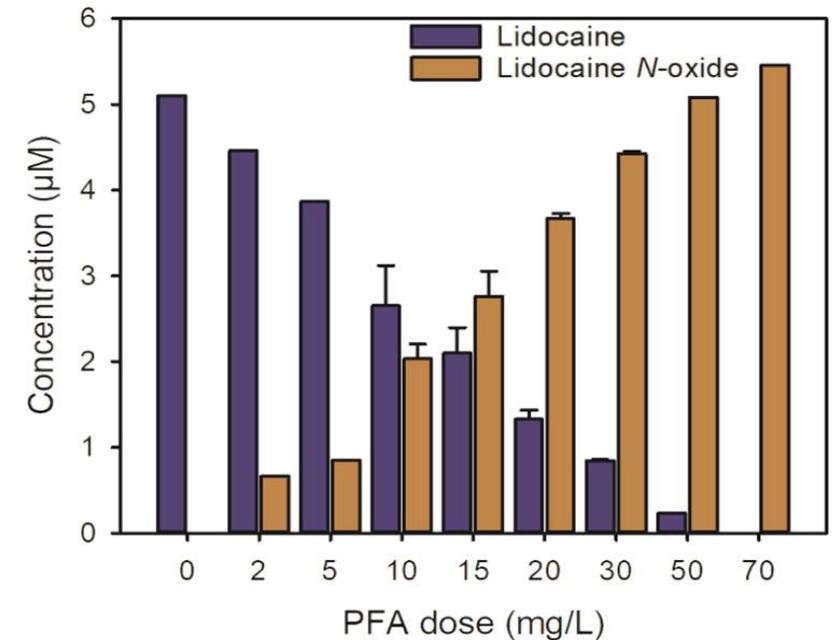
- **Mécanisme d'oxydation : ajout oxygène**
- **N et S-oxide : SPOs connus en ozonation (⁸Gulde et al.,2021; ¹⁰Perkons et al.,2021)**

IV. Elimination de MPOs dans le rejet de SAM par le PFA

Identification des SPOs et du mécanismes d'oxydation



Mécanisme d'oxydation de la lidocaïne par le PFA
Rejet de SEV + 2 ppm de PFA pendant 10min



Bilan molaire de l'oxydation de la lidocaïne par le PFA
[lidocaïne]₀ = 5 µM à pH 8.0)

- Mécanisme principal : ajout oxygène
- Bilan molaire conservé entre lidocaïne et son N-oxyde
- PFA : pas efficace sur les N-oxydes

Désinfection :

- **PFA ≈ Javel > PAA** : faible dose pour un même niveau de désinfection.
- 10 à 12 ppm.min => qualité satisfaisante pour les eaux de baignade
- EI + résistants au PFA qu'*E. coli*

Oxydation :

- composés **soufrés, azotés et benzéniques** réagissent avec le PFA :
∅ **composés soufrés totalement oxydés en moins de 10 min** dans des conditions équimolaires.
- + un groupe donneur d'électrons au phénol, **thiol (-SH) ou hydroxyle (-OH)**, ↗ la réactivité
- **PFA : + oxydant que le PAA ($k_{PFA} > k_{PAA}$)**
- **Mécanisme d'oxydation des MPOs par le PFA similaire par le PAA et l'ozone**

Perspectives :

- **conditions optimales (Cxt)** pour la désinfection et l'oxydation
- Oxydation des MPOs par le PFA en matrice réelle + essais de validation à l'échelle pilote
- **Couplage PFA-UV et PFA-O₃** => ↗ η des polluants réfractaires (MPOs et SPOs)
- **Identification des SPOs** et des **mécanismes d'oxydation** associés





Merci pour votre attention

christelle.nabintu-kajoka@enpc.fr

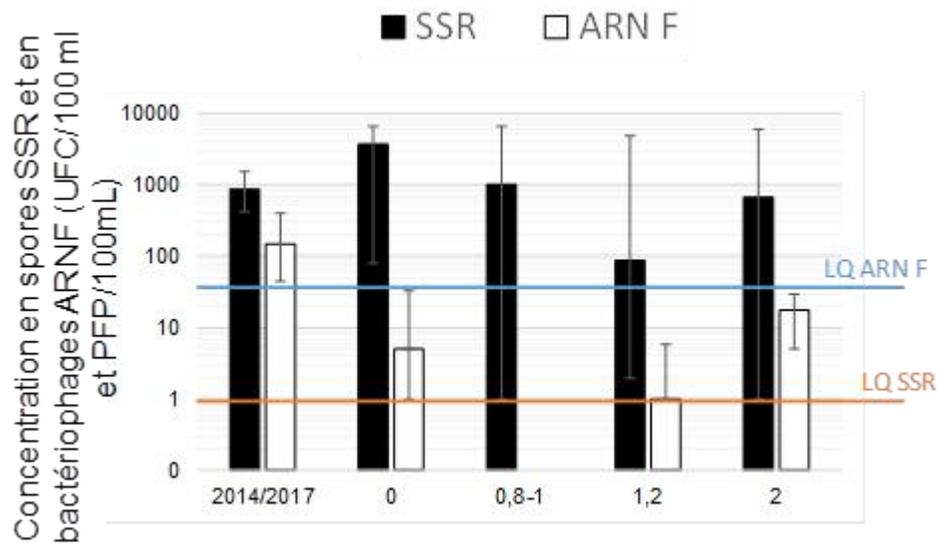


REFERENCES

1. Gehr, R., et al., 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.
2. 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.
3. Ragazzo, P., et al. 2013. A new disinfection system for wastewater treatment : Performic acid full-scale trial evaluations. *Water Science and Technology*, 67(11), 2476-2487.
4. Ragazzo, P., et al. 2020. Wastewater disinfection : Long-term laboratory and full-scale studies on performic acid in comparison with peracetic acid and chlorine. *Water Research*, 184, 116169.
5. Luukkonen, T., et al. 2015. Comparison of organic peracids in wastewater treatment : Disinfection, oxidation and corrosion. *Water Research*, 85, 275-285.
6. 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.
7. 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.
8. Rocher, Vincent, et Sam Azimi, éd. 2021. *Effectiveness of Disinfecting Wastewater Treatment Plant Discharges: Case of Chemical Disinfection Using Performic Acid*. IWA.

I. Essais de désinfection des effluents d'ERU rejetés en Seine par le PFA pour les JO 2024

3. effet du PFA sur les spores SSR et les bactériophages ARN F (10min de réaction)



Effet sur les virus humains (adenovirus, rotavirus, norovirus, polyomavirus,, enterovirus) :

- pas de résultats pour le PFA
- Inefficace pour le PAA (Tondera et al., 2016)

- Faible abattement des spores SSR
- bactériophages ARN F : < LQ dans l'échantillon initial

les microorganismes capables de sporuler ou de former des kystes (Clostridia ou Giardia) résistent à la désinfection par le PFA (Karpova et al., 2013) et le PAA (Luukkonen et Pehkonen, 2017).