

Utilisation de l'acide performique pour réduire la pollution microbiologique et chimique des eaux résiduaires urbaines

Use of performic acid to reduce microbial and chemical pollution from urban wastewater

■ C. NABINTU KAJOKA¹, M. OLIVEIRA², W. BA², B. GIROUD³, E. VULLIET³, É. CAUPOS¹,
G. CHEBBO¹, S. GUÉRIN², V. ROCHER², J. GASPERI⁴, S. BROSILLON⁵, J. LE ROUX^{1*}

¹ Laboratoire Eau, Environnement et Systèmes Urbains (Leesu) – ENPC – Institut Polytechnique de Paris – Université Paris Est Créteil – Marne-la-Vallée

² Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne (Siaap) – Direction Innovation – Colombes

³ Institut des Sciences Analytiques (ISA) – Université de Lyon – CNRS – Villeurbanne

⁴ Laboratoire Eau et Environnement – Université Gustave Eiffel (GERS-LEE) – Bouguenais

⁵ IEM - Institut Européen des Membranes – UMR 5635 – Université de Montpellier – CNRS

Mots-clés :

Station d'épuration

Traitement avancé

Ozone

Micro-organismes

pathogènes

Molécules

pharmaceutiques

RÉSUMÉ L'acide performique (PFA) est utilisé pour désinfecter les eaux résiduaires urbaines (ERU) en raison de son efficacité prouvée contre divers micro-organismes pathogènes. Cependant, ses avantages par rapport à l'ozone, l'un des désinfectants principaux dans le traitement des ERU, ainsi que sa réactivité avec les molécules pharmaceutiques, restent peu documentés. Cette étude, menée sur un pilote alimenté en continu par de l'eau nitrifiée, compare l'efficacité du PFA, seul ou en couplage pour générer des procédés d'oxydation avancée (POA), à celle de l'ozone pour éliminer trois micro-organismes pathogènes (*Escherichia coli*, entérocoques intestinaux (EI) et spores de bactéries sulfite-réductrices (SSBR)) et sept molécules pharmaceutiques couramment détectées dans les ERU de la région parisienne. Les résultats montrent que le PFA élimine efficacement *E. coli* et les EI (élimination croissante entre 0,8 et 2 mg PFA/L) et qu'il est plus efficace que l'ozone à toutes les doses spécifiques testées (0,14 à 1,00 gO₃/g de carbone organique dissous (COD)). Les SSBR ont été mieux éliminées avec les POA UV-C/PFA et ozone/PFA, grâce aux espèces réactives issues de la décomposition du PFA par l'ozone et/ou la photolyse UV-C. En outre, l'élimination des molécules pharmaceutiques par le PFA a montré des abattements moyens faibles (de 6 à 45 % pour 2 à 10 mg PFA/L). Par ailleurs, l'UV-C/PFA améliore les abattements moyens, en particulier à faible dose (22 % à 2 mg PFA/L), bien que cette amélioration ne soit pas due à un effet synergique. En revanche, comparé au PFA, l'ozone à fortes doses spécifiques a conduit à des abattements plus élevés (de 62 à 92 % pour 0,48 à 1,00 gO₃/gCOD). De plus, à une faible dose d'ozone spécifique (0,29 gO₃/gCOD), ozone/PFA s'est avéré plus efficace que l'utilisation individuelle du PFA ou de l'ozone.

Keywords:

Wastewater treatment plant

Advanced treatment

Ozone

Pathogenic microorganisms

Pharmaceutical molecules

ABSTRACT Performic acid (PFA) is used to disinfect urban wastewater (WW) due to its proven effectiveness against various pathogenic microorganisms. However, its advantages over ozone, one of the main disinfectants in WW treatment, as well as its reactivity with pharmaceutical molecules, remain poorly documented. This study, conducted on a pilot plant continuously fed with nitrified water, compares the efficiency of PFA, either alone or in combination to generate advanced oxidation processes (AOPs), to that of ozone in eliminating three pathogenic microorganisms (*Escherichia coli* (*E. coli*)), intestinal enterococci (IE), and spores of sulfite-reducing bacteria, SSRB) and seven pharmaceutical molecules commonly detected in the Parisian WW. The results show that PFA effectively removes *E. coli* and IE (with increasing removal between 0.8 and 2 mg PFA/L) and is more efficient than ozone at all tested specific doses (0.14 to 1.00 gO₃/gDOC). The SSRBs were better removed with UV-C/PFA and ozone/PFA AOPs, due to reactive species generated by the decomposition of PFA through ozone and/or UV-C photolysis. In addition, the removal of pharmaceutical molecules by PFA showed low average removals (from 6 to 45% for 2 to 10 mg PFA/L). Moreover, UV-C/PFA improved the average removal rates, particularly at low doses (22% at 2 mg PFA/L), although this improvement was not due to a synergistic effect. In contrast, compared to PFA, ozone at high specific doses led to higher removal rates (from 62 to 92% for 0.48 to 1.00 gO₃/gDOC). Furthermore, at a low specific ozone dose (0.29 gO₃/gDOC), ozone/PFA proved more effective than the individual use of PFA or ozone.

Introduction

La dégradation des écosystèmes aquatiques s'intensifie en raison de l'accumulation de polluants microbiologique et chimique provenant des rejets d'eaux rési-

duaires urbaines (ERU), insuffisamment traitées par les filières conventionnelles en stations d'épuration (STEP).

Dans les zones de baignade, les rejets d'ERU sont réglementés par la directive européenne (2006/7/EC), qui fixe des normes microbiologiques basées sur la présence de deux contaminants fécaux : *Escherichia coli* (*E. coli*) et entérocoques intestinaux (EI). Pour qu'une

* Auteur correspondant – Courriel : julien.le-roux@u-pec.fr

zone soit ouverte à la baignade, elle doit maintenir des concentrations maximales de 900 et 300 unités formant colonies (UFC) respectivement pour *E. coli* et El. Pour respecter ces normes de baignade, les STEP peuvent recourir à des traitements avancés, de type physique (irradiation UV, procédés membranaires) ou chimique (chloration, ozonation). Par ailleurs, au cours des dernières années, en réponse aux réglementations en vigueur en Suisse [OFFICE FÉDÉRAL DE L'ENVIRONNEMENT, DIVISION EAUX, 2014] et en Allemagne, en plus de la pollution microbiologique, un accent particulier est porté sur la pollution chimique, notamment les micropolluants organiques (MPO). En Suisse, afin de limiter le transfert de MPO vers le milieu naturel, depuis 2016, une loi (loi LEaux, RS 814.20) impose aux STEP un abattement moyen supérieur à 80 % pour six molécules indicatrices parmi une liste de 12 MPO à surveiller (amisulpride, benzotriazole, candésartan, carbamazépine, citalopram, clarithromycine, diclofénac, hydrochlorothiazide, irbesartan, mécoprop, métaprolol, venlafaxine). Ces MPO comprennent des molécules pharmaceutiques, des biocides et des agents anticorrosion [OFFICE FÉDÉRAL DE L'ENVIRONNEMENT, DIVISION EAUX, 2014]. Ces 12 MPO ont été sélectionnés en raison de leurs propriétés physico-chimiques différentes, leur occurrence dans les ERU et leur capacité à être éliminés par le traitement avancé, contrairement aux traitements conventionnels. Des réglementations similaires devraient être adoptées dans d'autres pays européens, grâce à la proposition de loi à l'échelle européenne parue en avril 2024. L'oxydation chimique, notamment par ozonation, est une solution largement étudiée [MARGOT et al., 2013; BESNAULT et al., 2015], avec les premières installations à pleine échelle en France depuis 2012 [PENRU et al., 2018] et en Suisse depuis 2014 [BOURGIN et al., 2018]. Cependant, malgré leur efficacité, l'utilisation de certains désinfectants (appelés aussi oxydants) chimiques peut être limitée par la formation de sous-produits de désinfection (SPD) toxiques, tels que les N-nitrosamines et les bromates, résultant de la réaction entre les oxydants et les composés organiques et inorganiques présents dans les ERU [KHAREL et al., 2020]. Ainsi, pour pallier ce problème, de nouveaux oxydants chimiques, comme l'acide performique (PFA), sont proposés.

Le PFA est un désinfectant alternatif de plus en plus documenté pour son efficacité contre divers micro-organismes à différentes étapes de traitement dans les STEP et dans les surverses de déversoirs d'orage [GEHR et al., 2009; KARPOVA et al., 2013; CHHETRI et al., 2014, 2015; LUUKKONEN et al., 2015; CAMPO et al., 2020], sa faible production de SPD par rapport aux désinfectants traditionnels comme le chlore [KARPOVA et al.,

2013; LUUKKONEN et al., 2015], et sa facilité de mise en œuvre technique sur une STEP existante [KITIS, 2004]. Son déploiement se développe petit à petit en raison de son faible coût d'investissement estimé à 0,05 M€ pour un débit allant jusqu'à 200 000 m³/jour [LUUKKONEN et al., 2015], comparé à celui de l'ozone, qui est de 0,44 M€ pour un débit de 24 000 m³/jour [BESNAULT et al., 2015], bien que le coût d'exploitation de ces deux technologies soit similaire (~ 0,01 €/m³). Cependant, l'implantation des unités de désinfection au PFA reste limitée à l'échelle industrielle en raison de plusieurs contraintes. Tout d'abord, l'indisponibilité du PFA sous forme de solution prête à l'emploi, ce qui impose aux exploitants de recourir à la technologie brevetée par Kemira pour sa production sur site. Cette contrainte limite la flexibilité des approvisionnements, d'autant plus que la matière première provient exclusivement de Finlande. De plus, l'implantation d'une zone de contact suffisamment grande entre l'eau et le PFA, indispensable pour une efficacité optimale, peut engendrer des coûts significatifs. Enfin, la production de PFA sur site implique la gestion de quantités supplémentaires de produits chimiques, ce qui est particulièrement critique pour les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE), nécessitant des précautions supplémentaires pour assurer la conformité réglementaire.

Par ailleurs, pour garantir la qualité de la Seine pour les jeux Olympiques et Paralympiques de Paris en 2024, le PFA a été sélectionné comme désinfectant des ERU par le service public de l'assainissement francilien (Siaap) grâce à son efficacité technique sur l'élimination des contaminants fécaux (essais menés sur les ERU de la STEP Seine Valenton située en amont de Paris), économique et environnemental [ROCHER et AZIMI, 2021]. Cependant, même si des unités de désinfection au PFA sont installées dans certaines STEP en Europe, peu d'études se sont penchées sur la capacité du PFA à dégrader la pollution chimique, notamment les MPO. Les quelques études disponibles ont souligné la faible et sélective réactivité du PFA avec les molécules pharmaceutiques, tant à l'échelle laboratoire [GAGNON et al., 2008; NABINTU KAJOKA et al., 2023] qu'industrielle [RAGAZZO et al., 2020]. Cette faible réactivité du PFA avec certaines molécules pharmaceutiques suscite l'intérêt de mettre en place des procédés d'oxydation avancée (POA), en l'occurrence le couplage du PFA avec la photolyse UV-C (UV-C/PFA) ou l'ozone (ozone/PFA), pour améliorer son efficacité. De plus, bien que l'efficacité du PFA en désinfection soit de plus en plus documentée, peu d'études ont comparé ses performances à celles de l'ozone, l'un des désinfectants principaux dans le traitement des ERU.

Ainsi, cette étude menée entre février et juin 2023, vise à comparer l'impact du PFA (seul et en couplage) à celui de l'ozone (seul et en couplage) sur :

- 1) l'élimination de la pollution microbiologique à l'aide de trois indicateurs : *E. coli* et EI, réglementés pour les eaux de baignade, ainsi que les spores de bactéries sulfito-réductrices (SBSR), réglementées en France pour la réutilisation des ERU dans l'irrigation agricole et paysagère [ARRÊTÉ, 2014];
- 2) l'élimination de sept molécules pharmaceutiques contenues dans les ERU, réglementées en Suisse et présentes dans la proposition de loi européenne : amisulpride, carbamazépine, citalopram, clarithromycine, diclofénac, irbésartan et venlafaxine.

De plus, en raison de son instabilité, le PFA est produit sur place à l'échelle laboratoire et industrielle par réaction entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'acide formique (équation 1), résultant en une solution à l'équilibre composée d'acide formique, d'eau et de deux oxydants, le PFA et l' H_2O_2 .



Ainsi, cette étude vise également à évaluer (3) la contribution du H_2O_2 à l'élimination de la pollution microbiologique et chimique des ERU par le PFA et ses POA.

De plus, étant donné que des SPD toxiques, notamment les bromates et les N-nitrosamines, sont parfois générés en désinfection des ERU, en particulier lors de l'ozonation [VON SONNTAG et VON GUNTEN, 2012], leur formation a également été investiguée.

1. Matériels et méthodes

1.1. Description du pilote expérimental

Les expériences ont été effectuées sur un pilote installé dans le hall d'essai du Siaap (site de Colombes) à la STEP

Seine Centre, dont les étapes de traitement ont été décrites précédemment [GUILLOSSOU et al., 2019]. Ce pilote, dont les caractéristiques ont été également décrites précédemment [GUILLOSSOU et al., 2020], est alimenté en continu en eau nitrifiée (8 L/min) provenant de la sortie du deuxième étage de biofiltration. Ce pilote se compose de deux colonnes cylindriques en acier inoxydable (figure 1).

La première, nommée colonne de transfert, met en contact l'eau à traiter avec un gaz injecté à travers un fritté poreux situé en bas de la colonne, ce gaz pouvant être de l'ozone pour les expériences d'ozonation ou du dioxygène pour les expériences avec d'autres oxydants (PFA ou H_2O_2). La deuxième colonne (colonne de contact), de dimensions identiques et placée en série, permet de prolonger le temps de contact et décomposer l'ozone dissous résiduel pour les expériences d'ozonation. L'ozone est produit à partir d'une décharge corona et d'air concentré en oxygène (90 % O_2) produit par un concentrateur d'oxygène (OnyxUltra, AirSep). La concentration d'ozone produit et résiduel en sortie de colonne de transfert est mesurée par un analyseur (BMT 964, BMT Messtechnik GMBH). Le temps de contact de l'eau nitrifiée dans le pilote est de 11,4 min.

Deux points d'injection situés entre le débitmètre et la colonne de transfert permettent l'ajout des réactifs (stockés au frais durant toute l'expérience) : le premier pour la solution des molécules pharmaceutiques et le second pour le PFA ou l' H_2O_2 . À la sortie de la deuxième colonne, un réacteur en acier inoxydable est équipé d'une lampe UV-C basse pression de 110 Watts (~1800 mJ/cm²). Cette lampe, conçue pour éliminer l'ozone résiduel dissous lors des expériences

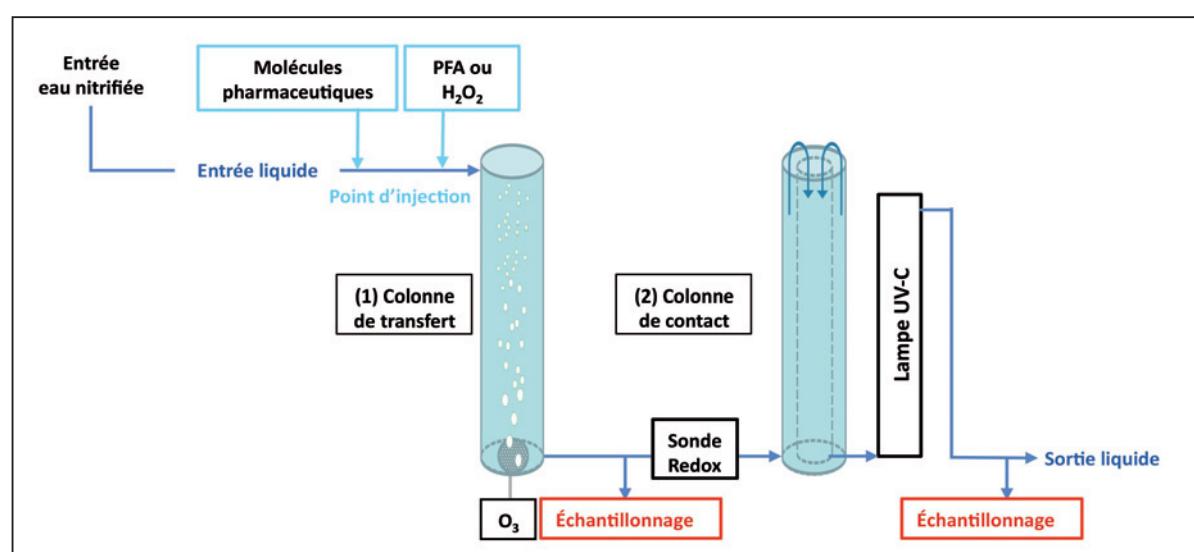


Figure 1. Pilote expérimental utilisé pour le traitement avancé des eaux résiduaires urbaines

d'ozonation, est utilisée pour générer les POA basés sur la photolyse (UV-C/PFA, UV-C/H₂O₂, UV-C/ozone et UV-C/Ozone/PFA).

1.2. Expériences de désinfection et d'oxydation

Pour chaque campagne, une solution de molécules pharmaceutiques (2,5 mg/L) a été préparée puis injectée dans l'eau nitrifiée pour obtenir à l'entrée du pilote et avant oxydation 1 µg/L de chaque molécule pharmaceutique, en plus de sa concentration initiale dans l'eau nitrifiée. Le dopage en molécules pharmaceutiques a été réalisé pour éviter les fluctuations de leur concentration initiale dans l'eau nitrifiée. Les sept molécules pharmaceutiques (amisulpride, carbamazépine, citalopram, clarithromycine, diclofénac, irbesartan et venlafaxine) ont été choisies, car elles sont réglementées en Suisse et fréquemment détectées dans les ERU de la STEP Seine Centre [GUILLOSSOU et al., 2019].

Le PFA a été préparé sur place au laboratoire et dosé selon les méthodes décrites précédemment [NABINTU KAJOKA et al., 2023]. Une solution de PFA à 2,5 g/L a été injectée directement dans le pilote à des débits variés pour obtenir une concentration à l'entrée du pilote allant de 0,2 à 10 mg/L. Étant donné que les solutions de PFA contiennent une concentration équimasseuse d'H₂O₂ (234 ± 17 g/L dans 230 ± 14 g/L de PFA) qui est également un oxydant, des expériences ont été menées en remplaçant la solution de PFA par de l'H₂O₂ pur (à la même concentration que dans la solution de PFA) pour évaluer sa contribution à la dégradation des micro-organismes pathogènes et des molécules pharmaceutiques. Pour évaluer l'impact de l'ozone, cinq doses d'ozone spécifiques ont été testées : 0,14 - 0,29 - 0,48 - 0,75 et 1,00 gO₃/g COD (carbone organique dissous) (dose normalisée par rapport au carbone organique dissous et corrigée par la quantité des ions nitrites). Pour les POA, toutes les doses de PFA, d'H₂O₂ et d'ozone ont été couplées à la photolyse UV-C. Ce-

pendant, pour le procédé ozone/PFA, une concentration de 10 mg/L de PFA a été utilisée et quatre doses d'ozone spécifiques ont été testées (0,14 - 0,29 - 0,48 et 0,75 gO₃/gCOD).

Un temps de réaction de 20 min (supérieur au 11,4 min de temps de rétention hydraulique de l'eau nitrifiée dans le pilote) est appliqué dans toutes les expériences afin de favoriser la réaction entre les oxydants et les polluants (microbiologique et chimique). Des échantillons sont prélevés à l'entrée (plusieurs prélèvements ponctuels de 1 L ont été effectués, puis mélangés à la fin de l'expérience pour reconstituer un échantillon moyen représentatif de toute la durée de l'expérimentation) et à la sortie du pilote (après oxydation) pour diverses analyses, notamment les paramètres physico-chimiques et les concentrations en molécules pharmaceutiques ainsi qu'en indicateurs microbiologiques. Ensuite, la lampe UV-C est allumée pendant 5 min (supérieur au 20 secondes de temps de rétention hydraulique de l'eau nitrifiée dans ce réacteur) pour mettre en œuvre les POA utilisant la photolyse UV-C (UV-C/PFA, UV-C/H₂O₂, UV-C/ozone, UV-C/PFA/ozone, UV-C/H₂O₂/ozone). Des échantillons sont à nouveau prélevés pour effectuer les mêmes analyses.

1.3. Procédures analytiques

E. coli, les EI et les SBSR ont été analysés par les services de la direction des laboratoires du Siaap, accrédité Cofrac. Les échantillons ont été préparés dans des flacons stériles contenant du thiosulfate de sodium (pour éliminer l'oxydant résiduel et ainsi stopper la réaction), puis conservés au frais (4 °C) avant leur analyse le lendemain. Le tableau I présente les détails analytiques de ces trois indicateurs microbiologiques.

Les paramètres physico-chimiques des ERU ont également été analysés par les services de la direction des laboratoires du Siaap, et les détails analytiques ont été précédemment décrits ([GUILLOSSOU, 2019], annexe 1) :

Paramètre analytique	Méthode	Norme appliquée	Limite de quantification (LQ)
<i>E. coli</i>	Ensemencement en milieu liquide	NF EN ISO 9308-3 de mars 1999	LQI : 1,5 × 10 ¹ NPP/100 mL LQS : 3,2 × 10 ⁶ NPP/100 mL
EI	Ensemencement en milieu liquide	NF EN ISO 7899-1 de mars 1999	LQI : 3,8 × 10 ¹ NPP/100 mL LQS : 3,2 × 10 ⁸ NPP/100 mL
SBSR	Filtration	NF EN ISO 26461-2 de juillet 1993	LQI : 1,0 × 10 ⁰ UFP/50 mL LQS : 8,0 × 10 ⁵ UFP/50 mL

LQI : Limite de quantification inférieure; LQS : limite de quantification supérieure; SBSR : spores de bactéries sulfito-réductrices; NPP : nombre le plus probable; UFP : unité formant plaque.

Tableau I. Méthodes d'analyses pour les trois indicateurs microbiologiques

pH, conductivité, carbone organique total (COT), carbone organique dissous (COD), demande chimique en oxygène soluble (DCO), demande biologique en oxygène (DBO_5 , appelée ici DBO par simplification), azote global (NGL), azote Kjeldahl (NTK), ammonium (NH_4^+), ions nitrites (NO_2^-), ions nitrates (NO_3^-), ions sulfates (SO_4^{2-}), ions chlorures (Cl^-), phosphore total (Pt), ions orthophosphates (PO_4^{3-}), titre alcalimétrique (TA), titre alcalimétrique complet (TAC), matières minérales (MM), matières organiques (MO), matières en suspension (MES), turbidité, absorbance à 254 nm (UV_{254}) et fer total (Fe_t).

Sept molécules pharmaceutiques ont été analysées et quantifiées au Laboratoire Eau, Environnement et Systèmes urbains (Leesu) et à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (triple quadrupôles) [VULLIET et al., 2011 ; NABINTU KAJOKA et al., 2023]. Au cours de chaque campagne de mesure, les échantillons ont été préparés dans des bouteilles en plastique adaptées, homogénéisés et filtrés à 0,45 µm à l'aide de filtres en polyfluorure de vinylidène (PVDF). Ensuite, ils ont été stockés à -20 °C avant d'être expédiés à l'ISA (Villeurbanne, France) ainsi qu'au Leesu (Créteil, France). Les limites de quantifications (LQ) des molécules pharmaceutiques analysées sont disponibles dans le tableau II.

En outre, les ions bromates et deux *N*-nitrosamines (*N*-nitrosodiméthylamine, NDMA et *N*-nitrosomorpholine, NMOR) ont été analysés par le laboratoire Carso (accréditation Cofrac). Les échantillons ont été préparés dans des bouteilles en verre, puis stockés au congélateur (-20 °C) avant d'être envoyés pour l'analyse. Les ions bromates ont été analysés par chromatographie ionique (LQ de 300 µg/L), tandis que les *N*-nitrosamines ont été analysées par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LQ de 5 µg/L).

2. Résultats et discussion

2.1. Élimination des micro-organismes pathogènes

L'efficacité du PFA, de l'ozone et de leur POA a été évaluée pour l'élimination d'*E. coli*, des EI et des SBSR. Les SBSR ont été étudiées, car elles n'avaient pas été précédemment investiguées lors des travaux du Siaap sur la désinfection des ERU de la STEP Seine Amont par le PFA, en raison de concentrations initiales systématiquement inférieures à la LQ dans les échantillons à traiter [ROCHER et AZIMI, 2021]. Pendant la campagne de quatre mois, les concentrations initiales de ces trois indicateurs ont montré une grande variabilité, avec des valeurs allant de 2930 à 34 700 NPP/100 mL pour *E. coli*, 292 à 3 800 NPP/100 mL pour les EI et 320 à 4 100 UFP/50 mL pour les SBSR. Pour calculer l'abattement des micro-organismes pathogènes dans l'eau nitrifiée (avant et après oxydation), les concentrations résiduelles inférieures à la LQ ont été remplacées par la LQ pour déterminer l'abattement minimum.

2.1.1. Désinfection par PFA et UV-C/PFA

La figure 2 illustre les résultats obtenus lors de la désinfection par le PFA et l' H_2O_2 (seul et en couplage avec la photolyse UV-C) à six doses de PFA (0,2 - 0,5 - 0,8 - 2,0 - 5,0 - 10,0 mg/L) et trois doses d' H_2O_2 (2,0 - 5,0 - 10,0 mg/L). Les histogrammes représentent les abattements moyens (échelle log = $\log_{10}(N_0/N)$) pour les différentes doses de PFA ou d' H_2O_2 et les barres d'erreur représentent les écarts types. Les résultats à 0 mg/L pour UV-C/PFA et UV-C/ H_2O_2 représentent la photolyse UV-C directe et ont permis d'évaluer sa contribution dans les POA. Les résultats pour la photolyse UV-C, l'UV-C/PFA et l'UV-C/ H_2O_2 pour *E. coli* et les EI correspondent à l'abattement moyen minimum, car la concentration résiduelle en micro-organismes pathogènes après la désinfection est systématiquement inférieure à la LQ.

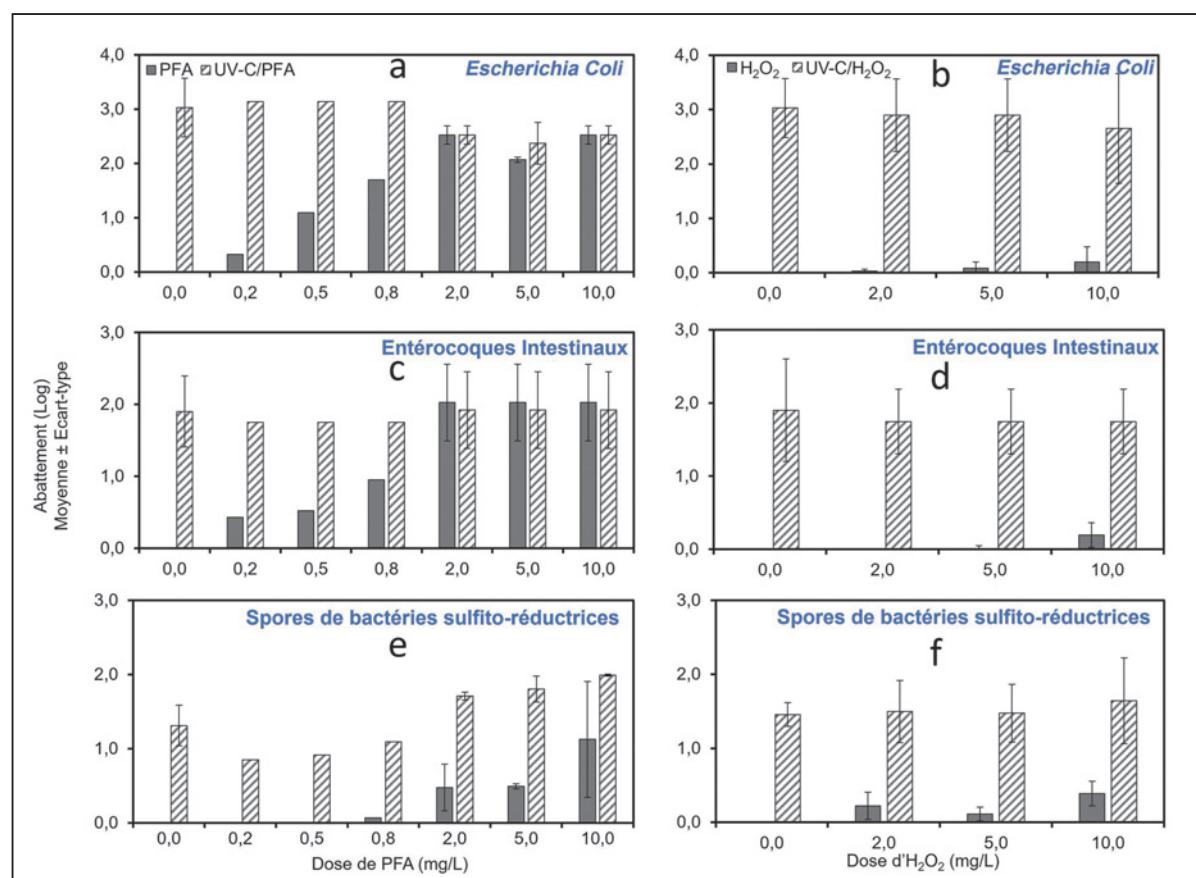
Molécule pharmaceutique	Utilisation	ISA	LQ ISA (µg/L)	LEESU	LQ LEESU (µg/L)
Diclofénac	Antalgique	x	0,1	x	0,18
Clarithromycine	Antibiotique			x	0,26
Citalopram	Antidépresseur			x	0,24
Carbamazépine	Antiépileptique	x	0,03	x	0,17
Irbésartan	Antihypertenseur			x	0,21
Amisulpride	Neuroleptique	x	0,05	x	0,24
Venlafaxine	Psychotrope	x	0,05		

Tableau II. Liste des molécules pharmaceutiques analysées. LQ = limite de quantification

Lorsque le PFA seul est utilisé (0,2 à 10 mg/L), l'abattement moyen observé passe de 0,33 à $> 2,52 \pm 0,17$ log pour *E. coli* (figure 2a) et de 0,43 à $> 2,03 \pm 0,53$ log pour les EI (figure 2c). À partir de 2 mg/L, l'abattement moyen calculé est le minimum observable, car la concentration résiduelle mesurée après la désinfection est inférieure à la LQ (15 NPP/100 mL). Pour les SBSR, on observe une augmentation de l'abattement moyen de -0,24 à 1,13 log. Une étude antérieure, menée au Siaap à l'échelle laboratoire et industrielle sur le rejet d'une autre STEP (Seine Amont à Valenton), a montré qu'une dose allant de 1,2 à 2,0 mg/L et un temps de contact de 10 min sont suffisants pour obtenir des abattements moyens de ~2 log pour *E. coli* et les EI, et satisfaire à la norme européenne de baignade [ROCHER et AZIMI, 2021]. Comme attendu, étant donné leur structure, les SBSR montrent une plus grande résistance au PFA comparé aux *E. coli* et EI, et les faibles doses de PFA ($\le 0,8$ mg/L) ne permettent pas de les éliminer. À toutes les doses testées, le PFA permet un abattement moyen supplémentaire (en plus de celui déjà apporté par le traitement secondaire) ≤ 2 log.

Une autre étude du Siaap, menée sur le rejet d'ERU issu de la STEP Seine Amont, a montré que des doses de 0,8 à 1,2 mg/L permettent d'obtenir des abattements de 2,0 à 2,5 et de 1,5 à 2,0 log pour *E. coli* et les EI, respectivement, tout en atteignant un abattement de moins de 1,0 log pour les SBSR [MAILLER et al., 2021]. Ces deux études confirment une forte élimination d'*E. coli* et des EI, et une nécessité des doses de PFA plus élevées pour l'élimination des SBSR.

Une fois couplé avec la photolyse UV-C (UV-C/PFA, figure 2a, c et e), l'abattement moyen des trois indicateurs microbiologiques augmente. Cependant, pour *E. coli* et les EI (figure 2a et c), cette augmentation est uniquement due à la photolyse UV-C (probablement à cause de la forte dose appliquée : ~ 1800 mJ/cm²), l'abattement étant similaire pour toutes les doses de PFA testées. Pour les SBSR (figure 2e), l'augmentation de l'abattement est influencée à la fois par la photolyse UV-C directe et les espèces réactives produites par UV-C/PFA, telles que les radicaux hydroxyles (HO•) et peroxydes (R-O•). L'abattement moyen de $1,31 \pm 0,28$ log



Les données relatives à la photolyse UV-C, l'UV-C/PFA et l'UV-C/H₂O₂ pour *Escherichia coli* et les entérocoques intestinaux correspondent à un abattement moyen minimum, car la concentration résiduelle en micro-organismes pathogènes après désinfection est inférieure à la limite de quantification. Les histogrammes hachurés correspondent aux résultats avec la photolyse UV-C. Les résultats à 0 mg/L pour UV-C/PFA ou UV-C/H₂O₂ représentent la photolyse UV-C.

Figure 2. Élimination des micro-organismes pathogènes dans l'eau nitrifiée par le PFA et l'UV-CPFA (gauche), l'H₂O₂ et l'UV-C/H₂O₂ (droite)

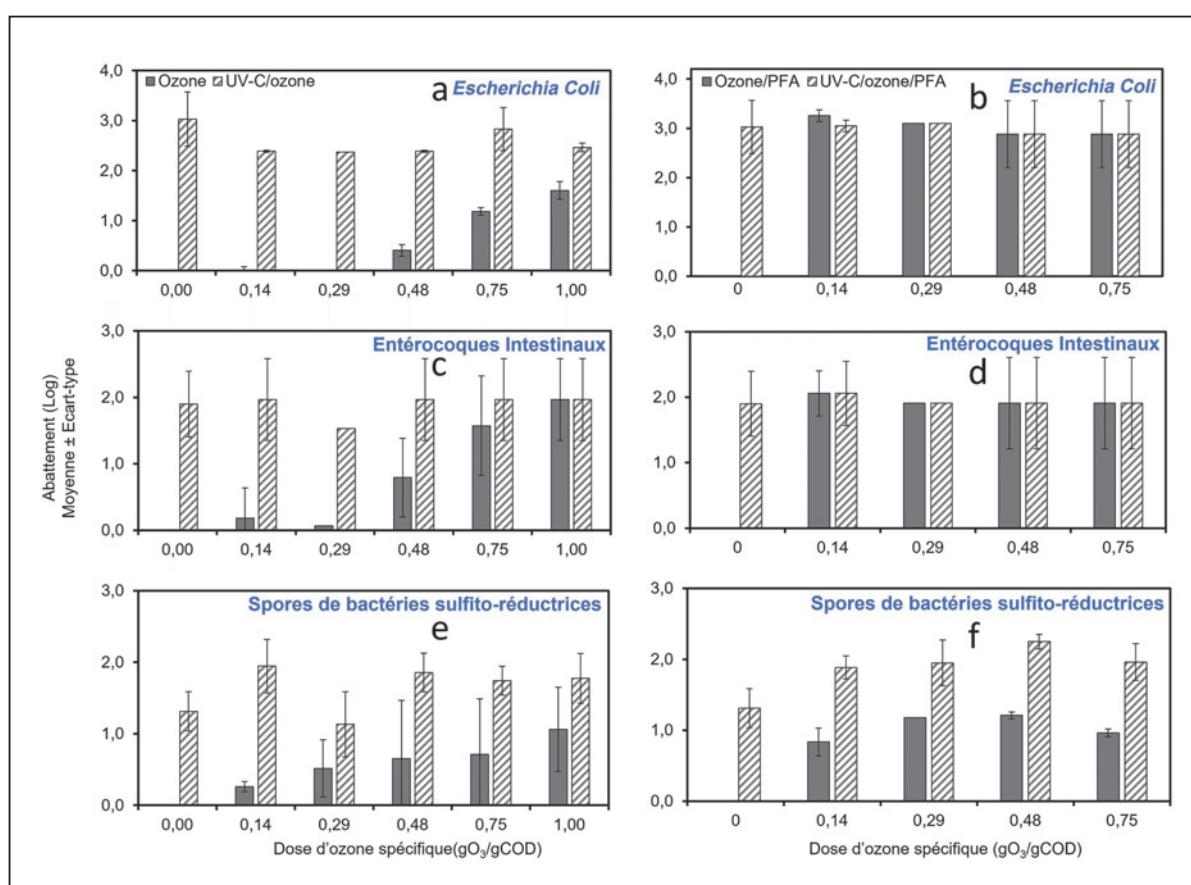
obtenu pour la photolyse UV-C atteint jusqu'à $1,99 \pm 0,01$ log avec l'UV-C/PFA. Cependant, malgré cette augmentation, l'abattement peine à dépasser 2 log. Par ailleurs, la légère diminution des abattements moyens sous UV-C/PFA, aux concentrations inférieures à 0,8 mg/L de PFA (figure 2e, SBSR), est inattendue et difficile à expliquer.

De plus, pour la désinfection par H_2O_2 (figure 2b, d et f), il apparaît évident que ce dernier a un impact limité sur l'abattement de trois indicateurs microbiologiques étudiés, avec des abattements moyens inférieurs à 0,4 log lorsqu'il est utilisé seul (sans photolyse UV-C). L'augmentation de l'abattement moyen observée pour UV-C/ H_2O_2 est également due à la photolyse UV-C, car les résultats obtenus pour les différentes doses d' H_2O_2 (0 mg/L) sont équivalents à ceux obtenus avec la photolyse UV-C seule (0 mg/L d' H_2O_2).

2.1.2. Désinfection par ozone et UV-C/ozone

La figure 3(a, c et e) présente les résultats de désinfection par l'ozone seul et en couplage (UV-C/ozone).

L'abattement moyen d'*E. coli* et des EI augmente avec la dose d'ozone spécifique, de 0 (0,14 gO₃/gCOD) à $1,6 \pm 0,2$ log et $2,0 \pm 0,6$ log (1,00 gO₃/gCOD), respectivement. Pour les SBSR (figure 3e), l'abattement moyen augmente plus lentement, de $0,3 \pm 0,1$ log (0,14 gO₃/gCOD) à $1,1 \pm 0,6$ log (1,00 gO₃/gCOD). Des doses supérieures seraient nécessaires pour éliminer totalement ces trois micro-organismes pathogènes, dont la concentration résiduelle après désinfection reste toujours supérieure à la LQ. Les abattements obtenus sont inférieurs à certaines valeurs rapportées dans la littérature ($> 2,5$ log d'élimination d'*E. coli* à $\leq 0,2$ gO₃/gCOD [TRIPATHI et al., 2011; SIGMON et al., 2015]), mais similaires à d'autres ($1,7 \pm 0,2$ log pour *E. coli* et 1,0-1,1 log pour les EI et les SBSR) pour le même effluent, mais à des doses d'ozone spécifiques plus élevées (0,9-1,3 gO₃/gCOD) [MAILLER et al., 2021]. On constate, dans notre cas, que le PFA ($> 0,8$ mg/L, figure 2a, c et e) est plus efficace que l'ozone seul (figure 3a, c et e), même à des doses d'ozone spécifiques élevées qui dépassent la fourchette supérieure



La dose de PFA est de 10 mg/L et la puissance de la lampe UV-C est de 110 W. Les données relatives à la photolyse UV-C, l'UV-C/ozone, ozone/PFA et l'UV-C/ozone/PFA pour *Escherichia coli* et les entérocoques intestinaux correspondent à l'abattement moyen minimum, car la concentration résiduelle en micro-organismes pathogènes après désinfection est inférieure à la limite de quantification. Les histogrammes hachurés correspondent aux résultats avec la photolyse UV-C. Les résultats à 0 gO₃/gCOD pour UV-C/ozone ou UV-C/ozone/PFA représentent la photolyse UV-C.

Figure 3. Élimination des micro-organismes pathogènes dans l'eau nitrifiée par l'ozone et l'UV-C/ozone (gauche), l'ozone/PFA et l'UV-C/ozone/PFA (droite)

des doses actuellement recommandées en Suisse (0,4-0,7 gO₃/gCOD) pour l'élimination des MPO [BOURGIN et al., 2018]. À la connaissance des auteurs, il s'agit de l'une des premières études à mettre en évidence l'efficacité supérieure du PFA par rapport à l'ozone en désinfection. Le couplage UV-C/ozone donne des résultats similaires à ceux de la photolyse UV-C, à l'exception d'une légère amélioration pour l'élimination des SBSR, bien que l'augmentation de la dose d'ozone spécifique n'entraîne pas de gain additionnel significatif.

2.1.3. Désinfection par ozone/PFA et UV-C/ozone/PFA

Un nouveau POA basé sur le couplage entre le PFA (10 mg/L) et l'ozone (0,14 à 0,75 gO₃/gCOD) a également été évalué (figure 3b, d, f). Avec ozone/PFA, l'abattement moyen d'*E. coli* et des EI est respectivement de > 3,0 et > 2,0 log, résultats similaires à ceux obtenus avec le PFA seul. Par ailleurs, le couplage avec la photolyse UV-C (UV-C/ozone/PFA) n'améliore pas non plus l'abattement de ces deux types de bactéries, la photolyse UV-C permettant à elle seule d'atteindre l'abattement moyen minimum de > 3,0 log (concentration bactérienne résiduelle inférieure à la LQ). À l'inverse, l'abattement des SBSR augmente légèrement avec ozone/ PFA (figure 3e) comparé au PFA et à l'ozone et cela indépendamment de la dose d'ozone spécifique appliquée (atteignant un maximum de 1,21 ± 0,05 log à 0,48 gO₃/gCOD), et le couplage UV-C/ozone/PFA entraîne également une augmentation de l'abattement (maximum de 2,25 ± 0,10 log à 0,48 gO₃/gCOD). Cette augmentation peut être attribuée aux espèces réactives, telles que les radicaux HO• générés conjointement par ces POA et l'ozone et aux radicaux R-O• produits uniquement par ces POA.

Par ailleurs, des études antérieures ont indiqué que la désinfection peut être réduite dans le procédé peroxyde (ozone/H₂O₂) en raison d'une exposition réduite des micro-organismes à l'ozone moléculaire [VON GUNTEN, 2003; GAMAGE et al., 2013; LEE et al., 2023]. Cependant, même si le PFA contient toujours une quantité équimassique d'H₂O₂, les couplages ozone/PFA et UV-C/ozone/PFA ne conduisent pas à un abattement plus faible des micro-organismes étudiés (figure 3) comparé à l'ozone. Pour approfondir cette question, une expérience de désinfection avec ozone/H₂O₂ a été menée (figure 4). Les résultats montrent qu'à la dose d'ozone spécifique étudiée (0,14 gO₃/g COD), ozone/H₂O₂ est aussi inefficace qu'ozone seul. La diminution de l'abattement attendue avec ozone/H₂O₂ n'a peut-être pas été observée en raison de la faible dose

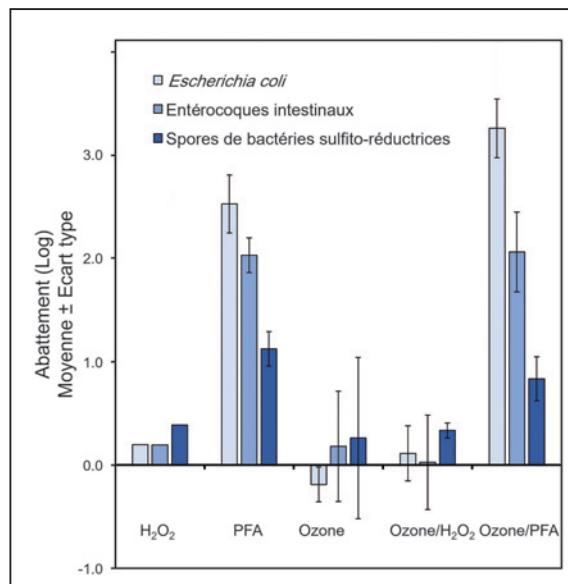


Figure 4. Élimination des micro-organismes pathogènes dans l'eau nitrifiée par tous les procédés d'oxydation étudiés. Conditions expérimentales : [PFA ou H₂O₂] = 10 mg/L, [ozone] = 0,14 gO₃/gCOD, ce qui correspond à un ratio molaire ozone/H₂O₂ de 0,06 : 1 et ozone/PFA de 0,11 : 1

d'ozone spécifique appliquée. En revanche, pour la même dose d'ozone spécifique (0,14 gO₃/g COD), ozone/PFA est plus efficace qu'ozone et ozone/H₂O₂ (figure 4) et cela est dû à l'efficacité intrinsèque du PFA seul et aux espèces réactives produites exclusivement par ozone/PFA. Lors de la désinfection par ozone/PFA, l'ozone décompose le PFA pour produire les radicaux HO• et R-O•. Ces derniers, produits uniquement par les POA basés sur le PFA, seraient plus efficaces que les radicaux HO• produits par les procédés classiques comme ozone et ozone/H₂O₂, ce qui expliquerait la remarquable efficacité observée avec ozone/PFA. Les résultats relatifs au couplage avec la photolyse UV-C ne sont pas discutés, car il a été observé que, dans la plupart des cas, la photolyse UV-C permet à elle seule d'atteindre les abattements moyens minimums (concentration bactérienne résiduelle inférieure à la LQ).

2.1.4. Synthèse des résultats de la désinfection

Le tableau III compare l'efficacité du PFA et de l'ozone en désinfection. La dose de 2 mg/L de PFA a été sélectionnée, car elle représente la limite réglementaire actuelle, tandis que 0,75 gO₃/gCOD d'ozone a été choisie conformément aux recommandations de la littérature pour l'élimination conjointe des micro-organismes pathogènes et des MPO moins réactifs à l'ozone [LEE et al., 2023]. Le PFA (≥ 2 mg/L) et la photolyse UV-C éliminent totalement *E. coli* et les EI, tandis que tous les couplages testés améliorent l'élimination des SBSR, sans effet additif ni synergique.

Procédé d'oxydation	Abattement moyen (log)		
	<i>E. coli</i>	El	SBSR
UV-C	> 3,03 ± 0,54	> 1,84 ± 0,51	1,28 ± 0,33
PFA	> 2,52 ± 0,17	> 2,03 ± 0,53	0,48 ± 0,32
Ozone	1,18 ± 0,08	1,57 ± 0,75	0,71 ± 0,78
Ozone/PFA	> 2,88 ± 0,68	1,91 ± 0,70	0,96 ± 0,05

La dose de PFA est de 2 mg/L pour la désinfection par le PFA et 10 mg/L pour ozone/PFA. La dose d'ozone spécifique est de 0,75 gO₃/gCOD et la puissance de la lampe UV-C est de 110 W.

Tableau III. Résultats synthétiques de l'abattement des micro-organismes pathogènes dans l'eau nitrifiée par différents procédés d'oxydation (avancée)

2.2. Évolution des paramètres physico-chimiques

Vingt-deux paramètres physico-chimiques de l'eau nitrifiée ont été analysés avant et après oxydation et sont répertoriés dans le tableau IV.

L'oxydation de l'eau nitrifiée par l'H₂O₂, la photolyse UV-C, l'ozone et l'ozone/H₂O₂ n'entraînent pas de variation significative du pH (7,1 ± 0,1), mais l'utilisation du PFA (seul et en couplage) entraîne une légère diminution de pH jusqu'à 6,7 ± 0,1, probablement due à l'acide formique contenu dans la solution de PFA.

Bien que les NO₂⁻ consomment les oxydants chimiques (ozone, chlore, etc.), réduisant ainsi la dose d'oxydant disponible, leur impact sur le PFA n'a pas été étudié ici en raison de leurs concentrations constamment proches de la LQ (0,02 mg N/L). Par ailleurs, notre étude précédente a montré l'absence de consommation des NO₂⁻ (~0,6 mg N/L) par le PFA (1 mg/L) dans une solution tampon phosphate [NABINTU KAJOKA et al., 2023]. De plus, une autre étude interne a révélé que,

dans les ERU, les NO₂⁻ à forte concentration (supérieure à 2 mg NO₂⁻/L) peuvent interagir avec le PFA (1 mg/L) et avoir un impact léger, se traduisant par une légère augmentation de la formation de N-nitrosamines [ROCHER et AZIMI, 2021]. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'ajuster la dose de PFA en fonction des NO₂⁻, dont les concentrations sont généralement faibles (< 1 mg/L) dans les ERU issues du traitement secondaire.

En outre, parmi les paramètres physico-chimiques suivis, cinq paramètres (COD, COT, DBO, DCO et UV₂₅₄) ont présenté des variations sous certaines conditions testées (l'évolution du COT et du COD suivant la même tendance) et sont discutés dans les paragraphes qui suivent.

2.2.1. UV₂₅₄ et carbone organique dissous (COD)

L'UV₂₅₄ a été investiguée en tant que proxy de l'abattement moyen des molécules pharmaceutiques, en raison des fortes corrélations observées précédemment dans la littérature entre ces deux paramètres (MAILLER et al., 2016; GUILLOSSOU et al., 2021). L'UV₂₅₄ est également un indicateur de concentration des substances de type humique dans un effluent [WONG et al., 2007] et son élimination suggère une potentielle destruction des composés organiques aromatiques.

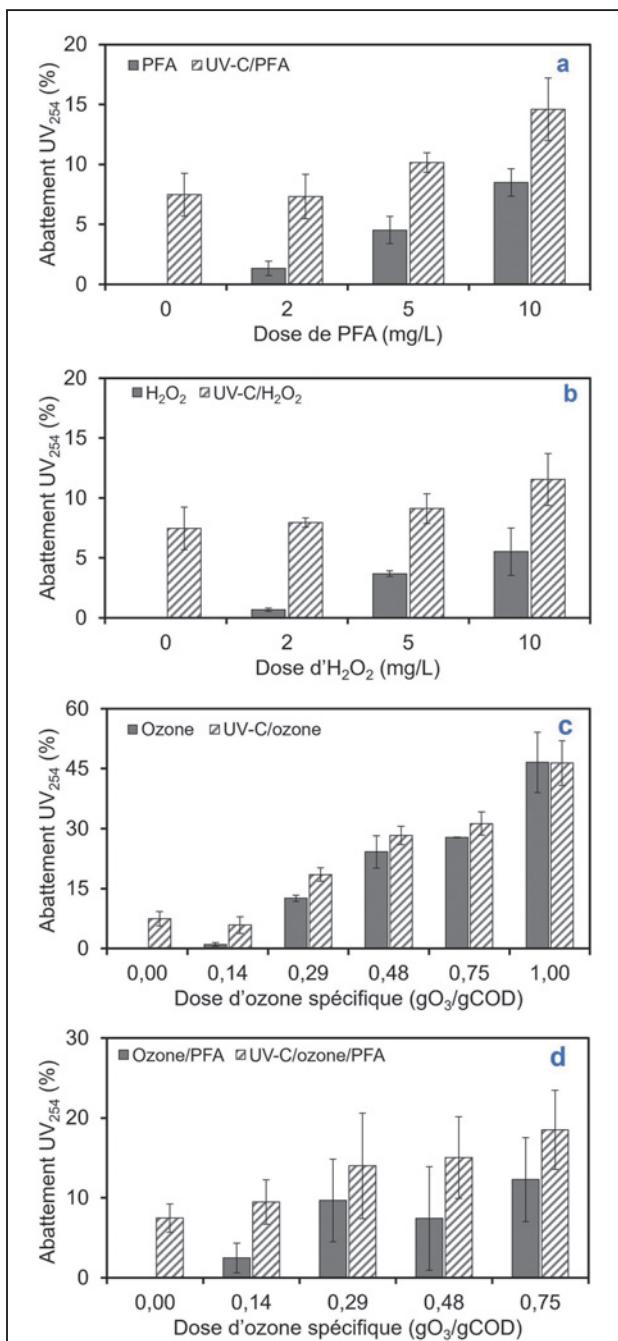
Globalement, quel que soit l'oxydant étudié, l'UV₂₅₄ diminue avec la dose (figure 5). L'ordre de l'abattement de l'UV₂₅₄ est H₂O₂ < PFA < ozone, ce qui est cohérent avec leur mécanisme de réaction et leur potentiel d'oxydation (leur capacité à réagir avec certains composés) : 1,349 V/électrode standard d'hydrogène (ESH) pour H₂O₂, 1,537 V/ESH pour PFA et 1,720 V/ESH pour

Paramètre	Unité	Valeur	Paramètre	Unité	Valeur
pH	–	6,99 ± 0,16	MES	mg/L	4,08 ± 1,46
NH ₄ ⁺	mg N/L	0,30 ± 0,00	Turbidité	NTU	1,93 ± 0,54
NGL	mg N/L	22,51 ± 3,47	UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,15 ± 0,01
NTK	mg N/L	1,14 ± 0,35	MM	mg/L	0,70 ± 0,85
NO ₃ ⁻	mg N/L	21,48 ± 3,12	MO	mg/L	5,58 ± 3,59
NO ₂ ⁻	mg N/L	0,05 ± 0,04	COD	mg/L	6,10 ± 0,91
Cl ⁻	mg Cl/L	99,38 ± 9,42	COT	mg/L	7,45 ± 0,80
SO ₄ ²⁻	mg SO ₄ ²⁻ /L	103,46 ± 15,88	DBO	mg O ₂ /L	4,77 ± 2,89
Fe _t	mg/L	0,24 ± 0,07	DCO	mg O ₂ /L	21,20 ± 1,58
PO ₄ ³⁻	mg P/L	0,33 ± 0,10	TA	mg CaCO ₃ /L	0
Conductivité	mS/m	81,11 ± 10,25	TAC	mg CaCO ₃ /L	148,71 ± 22,34

COD : carbone organique dissous; COT : carbone organique total; DBO : demande biologique en oxygène; DCO : demande chimique en oxygène; MES : matières en suspension; MM : matières minérales; MO : matières organiques; NGL : azote global; NTK : azote Kjeldahl; TA : titre alcalimétrique; TAC : titre alcalimétrique complet.

Tableau IV. Paramètres physico-chimiques de l'eau nitrifiée provenant de la station d'épuration Seine Centre (Colombes) après dopage par les molécules pharmaceutiques et avant l'oxydation

ozone. L'abattement de l'UV₂₅₄ observé pour le PFA (figure 5a) est faible (inférieur à 10 % à 10 mg/L), mais conforme à son principal mécanisme d'oxydation, qui consiste en l'addition d'atomes d'oxygène [NABINTU KAJOKA et al., 2023] sans détruire les doubles liaisons



Les histogrammes hachurés correspondent aux résultats obtenus lors du couplage avec la photolyse UV-C. Conditions expérimentales : [molécule pharmaceutique]₀ = C₀ + 1 µg/L dopé dans l'eau nitrifiée, avec C₀ la concentration initiale de la molécule pharmaceutique dans l'eau nitrifiée, temps de séjour hydraulique = 11,4 min, pH initial = 7,1 ± 0,2, et intensité UV-C = 110 W. Les barres d'erreur représentent l'écart type à partir d'au moins deux échantillons.

Figure 5. Abattement de l'UV₂₅₄ lors de l'oxydation des molécules pharmaceutiques dopées dans l'eau nitrifiée par différents procédés d'oxydation (avancée) : PFA et UV-C/PFA (a), H₂O₂ et UV-C/H₂O₂ (b), ozone et UV-C/ozone (c), et ozone/PFA et UV-C/ozone/PFA (d)

insaturées caractéristiques des composés organiques aromatiques. L'abattement de l'UV₂₅₄ observé pour l'H₂O₂ (figure 5b) suit la même tendance que le PFA, mais avec des valeurs plus faibles. Pour l'ozone (figure 5c), l'abattement élevé (~ 24 % et 47 % respectivement à 0,48 et 1,00 gO₃/gCOD) est attribué au mécanisme d'oxydation sélective de l'ozone moléculaire, qui repose sur des réactions de cycloaddition sur les doubles liaisons insaturées (réaction de Criegee, [CRIEGEE, 1975]), à la forte réactivité des radicaux HO• issus de son autodécomposition et est en accord avec des valeurs rapportées dans la littérature comprises entre 19 et 38 % [GONZALEZ OSPINA et al., 2016].

Par ailleurs, l'abattement de l'UV₂₅₄ est plus important pour les POA (~ 12 % pour UV-C/H₂O₂, ~ 15% pour UV-C/PFA à 10 mg/L et ~ 28 % à 0,48 gO₃/gCOD pour UV-C/ozone) en raison des espèces réactives (radicaux OH• et R-O•) formées et qui se révèlent efficaces pour rompre les doubles liaisons insaturées. De plus, ozone/PFA (figure 5d) est légèrement plus efficace (~ 12 % pour ozone/PFA et ~ 19 % pour UV-C/ozone/PFA à 0,75 gO₃/gCOD) que le PFA (~ 8 % pour PFA et ~ 15 % pour UV-C/PFA à 10 mg/L) et moins efficace que l'ozone (~ 29 % pour ozone et ~ 31 % pour UV-C/ozone à 0,75 gO₃/gCOD). Pour tous les couplages testés, l'augmentation observée de l'abattement de l'UV₂₅₄ ne résulte ni d'un effet additif ni d'un effet synergique.

En outre, le COD a été suivi pour évaluer la minéralisation de l'eau nitrifiée après oxydation. Il convient de noter que le dopage de l'effluent par les molécules pharmaceutiques n'a pas eu d'impact sur la valeur initiale du COD de l'eau nitrifiée. Lors de l'oxydation par PFA, UV-C/PFA, ozone/PFA et UV-C/ozone/PFA, on observe une augmentation du COD avec la dose de PFA. Cette augmentation est attribuée au carbone provenant de l'acide formique apporté par l'autodécomposition du PFA ($0,64 \pm 0,15$ mgC/L par mg/L de PFA). De plus, ces résultats (absence de la diminution du COD) suggèrent que le PFA ne décompose pas la matière organique dissoute en CO₂, comme observé également pour l'acide peracétique [LUUKKONEN et PEHKONEN, 2017]. Cela est également cohérent avec les faibles taux d'abattement de l'UV₂₅₄.

Pour les autres procédés d'oxydation sans PFA, le COD reste assez stable, indiquant également un faible taux de minéralisation. Pour l'ozone, les résultats (~ 7 % d'abattement de COD) sont en accord avec ceux précédemment obtenus sur le même pilote avec le même effluent (4 % à 0,94 gO₃/gCOD). Ce faible taux d'abattement est probablement dû à des concentrations élevées de MES ($4,08 \pm 1,46$ mg/L, tableau IV), qui peuvent

influencer négativement l'élimination du COD par ozonation [JEKEL, 1994; ZHANG et al., 2018].

2.2.2. Demande chimique en oxygène (DCO) et demande biologique en oxygène (DBO)

Les valeurs moyennes de DCO et DBO pour tous les procédés d'oxydation étudiés sont répertoriées dans le tableau V (moyennes calculées pour toutes les doses d'oxydants, couplés ou non avec la photolyse UV-C). À des fins de comparaison, les valeurs de l'eau nitrifiée dopée par les molécules pharmaceutiques servent de référence.

Lors de l'oxydation par H_2O_2 et ozone/ H_2O_2 , la DCO reste stable tandis que la DBO augmente ($> 75\%$), ainsi le rapport DCO/DBO (paramètre indiquant la biodégradabilité d'un effluent) diminue de presque la moitié (tableau V) en raison de la formation de composés plus biodégradables. Par ailleurs, pour PFA et ozone/PFA, un accroissement absolu de 25 et 75 % respectivement est observé pour la DCO (il faut tenir compte de l'erreur analytique qui est de $\pm 30\%$), tandis que la DBO augmente de plus de 100 % pour les deux procédés. Cette augmentation de la DCO et de la DBO peut être attribuée à l'apport du carbone issu de l'autodécomposition du PFA, car l'acide formique apporté est biodégradable (0,37 mg DCO par mg d'acide formique). De plus, l'augmentation de la DCO est également attribuée à la formation des composés oxygénés (mécanisme principal de réactivité du PFA) peu oxydables. En outre, le rapport DCO/DBO diminue de 6 à 3 et 2 respectivement, ce qui indique une potentielle augmentation de la biodégradabilité de l'effluent due à la destruction des liaisons insaturées de la matière organique (baisse également de l' UV_{254}). Cependant, la forte augmentation de la DBO observée avec ozone/PFA par rapport au PFA, à H_2O_2 et à ozone/ H_2O_2 , pourrait (en plus de l'apport de l'acide formique) indiquer une biodégradabilité accrue de l'eau nitrifiée après traitement. Cette forte

biodégradabilité serait due aux espèces réactives, telles que les radicaux R-O^\bullet , générées par ce système, qui pourraient potentiellement dégrader encore plus les molécules de haut poids moléculaire de la matière organique dissoute, une dégradation déjà bien connue et documentée pour les radicaux HO^\bullet [SCHECK et FRIMMEL, 1995]. Avec l'ozone, la DCO et la DBO restent stables ainsi que le rapport DCO/DBO indépendamment de la dose d'ozone spécifique utilisée. Il faut noter que cette tendance est différente de celle observée par WANG et al. [2008] qui mettent en évidence un abattement de la DCO jusqu'à $\sim 26\%$ pour une dose d'ozone de 0,94 g O_3 /gCOT. Par ailleurs, PHAN et al. [2022], observent des augmentations de la DBO. Cette différence de tendance pourrait être expliquée par les concentrations en MES qui peuvent engendrer une plus faible efficacité de l'ozone à transformer les espèces dissoutes.

2.3. Élimination des molécules pharmaceutiques

L'élimination de sept molécules pharmaceutiques, chacune dopée à 1 µg/L dans l'eau nitrifiée provenant de la STEP Seine Centre, a été évaluée pour les différents procédés d'oxydation étudiés. Avant le dopage, la concentration moyenne de ces sept molécules pharmaceutiques dans l'eau nitrifiée est de 0,59 µg/L, puis augmente à 1,02 µg/L après dopage. Des expériences de contrôle ont été menées avec H_2O_2 à la place du PFA pour évaluer sa contribution à l'élimination des molécules pharmaceutiques. De plus, des expériences supplémentaires ont été réalisées avec la photolyse UV-C ou l'ozone afin d'évaluer leur contribution à l'élimination des molécules pharmaceutiques dans les POA (UV-C/PFA, UV-C/ H_2O_2 , UV-C/ozone, ozone/PFA, ozone/ H_2O_2 et UV-C/ozone/PFA). Le calcul de l'abattement moyen a été réalisé sur six molécules pharmaceutiques,

Numéro du procédé	Procédé	DCO (mg O ₂ /L)	DBO (mg O ₂ /L)	Ratio = DCO/DBO
	Eau nitrifiée	21,2 ± 1,6	3,3 ± 0,9	6
1	H_2O_2	21,4 ± 3,5	7,4 ± 1,9	3
2	Ozone/ H_2O_2	23,4 ± 0,8	5,8 ± 1,2	4
3	PFA	26,6 ± 2,8	9,8 ± 4,3	3
4	Ozone/PFA	36,6 ± 4,8	15,6 ± 1,3	2
5	Ozone	19,9 ± 0,8	3,3 ± 0,4	6

Les valeurs présentées pour chaque procédé sont les moyennes obtenues après oxydation par toutes les doses testées de chaque oxydant, avec et sans la photolyse UV-C.

Tableau V. Évolution de la demande chimique en oxygène (DCO) et de la demande biologique en oxygène (DBO) lors de l'oxydation de l'eau nitrifiée dopée par les molécules pharmaceutiques

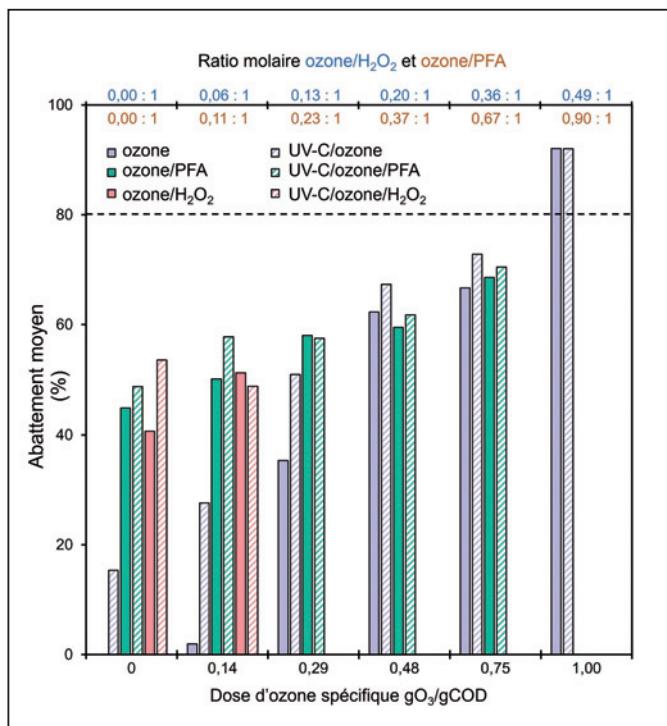
conformément à la réglementation suisse qui demande un abattement moyen supérieur à 80 % pour six molécules indicatrices. Ainsi, le citalopram étant l'une des molécules les moins bien éliminées par la majorité des procédés, ses résultats n'ont pas été inclus dans le calcul de l'abattement moyen.

2.3.1. Oxydation par PFA et UV-C/PFA

L'oxydation de molécules pharmaceutiques par le PFA a été réalisée à six doses : 0,2-0,5-0,8-2,0-5,0-10 mg/L. À de faibles doses de PFA (< 0,8 mg/L), aucune élimination n'a été observée (abattement moyen inférieur à 0 %), tandis qu'à ces mêmes doses, les abattements moyens ont atteint ~ 17 % lorsque le PFA a été couplé à la photolyse (UV-C/PFA), une amélioration principalement attribuée à la photolyse UV-C, qui à elle seule atteint un abattement moyen de ~ 15 %. Pour les trois plus fortes doses de PFA (2, 5 et 10 mg/L), des abattements moyens de 6, 27 et 45 % ont été obtenus, avec des grandes variations dans les abattements individuels en raison de la réactivité sélective du PFA. Pour UV-C/PFA, les espèces réactives formées (radicaux HO[•] et R-O[•]) améliorent l'élimination des molécules pharmaceutiques étudiées (22, 35 et 49 % d'abattement moyen à 2, 5 et 10 mg/L de PFA). Ainsi, quand bien même UV-C/PFA permet d'améliorer les abattements moyens individuels de certaines molécules pharmaceutiques, aucun effet synergique n'est observé sur l'abattement moyen global de six molécules pharmaceutiques étudiées. Les expériences de contrôle avec H₂O₂ (2 à 10 mg/L) montrent des abattements moyens de 13 à 41 %, puis de 27 à 54 % sous UV-C/H₂O₂. Au regard de ces résultats, il est difficile de quantifier l'apport du H₂O₂, car certaines molécules pharmaceutiques ont été mieux éliminées par H₂O₂ et UV-C/H₂O₂ que par PFA et UV-C/PFA, malgré des résultats préliminaires montrant une contribution nulle du H₂O₂ lors de l'oxydation des molécules pharmaceutiques par le PFA dans une solution tampon phosphate [NABINTU KAJOKA et al., 2023]. Cela s'expliquerait par une production supérieure de radicaux HO[•] par UV-C/H₂O₂ comparé à UV-C/PFA (travaux internes non publiés) et que certains constituants de l'eau nitrifiée auraient activé l'H₂O₂ pour produire des espèces réactives.

2.3.2. Oxydation par ozone/PFA et UV-C/ozone/PFA

Des expériences de contrôle avec l'ozone (seul et en couplage avec la photolyse UV-C) ont été menées en utilisant six doses d'ozone (0,14 à 1,00 gO₃/gCOD), afin d'évaluer sa contribution à la dégradation des molécules pharmaceutiques par ozone/PFA (figure 6).



Les histogrammes hachurés correspondent aux résultats obtenus lors du couplage avec la photolyse UV-C. Les résultats à 0 gO₃/gCOD correspondent à des procédés individuels sans couplage avec l'ozone. Conditions expérimentales : [molécule pharmaceutique]₀ = C₀ + 1 µg/L dopée dans l'eau nitrifiée, avec C₀ la concentration initiale de la molécule pharmaceutique, temps de séjour hydraulique = 11,4 min, pH initial = 7,1 ± 0,2, et intensité de la lampe UV-C = 110 W. La ligne noire en pointillé indique l'abattement moyen minimum requis par la réglementation suisse. L'abscisse au-dessus de la courbe indique le ratio molaire ozone/H₂O₂ (car H₂O₂ est toujours présent dans la solution de PFA) et ozone/PFA.

Figure 6. Abattement moyen de six molécules pharmaceutiques par différents procédés d'oxydation (avancée)

Des abattements moyens allant de 2 à 92 % ont été obtenus pour des doses d'ozone spécifiques de 0,14 à 1,00 gO₃/gCOD, puis de 28 à 92 % pour UV-C/ozone. Ces résultats concordent avec une étude antérieure menée sur le même pilote et le même effluent, où pour 13 molécules pharmaceutiques (dont la carbamazépine et le diclofénac comme molécules pharmaceutiques communes entre les deux études, et d'autres molécules pharmaceutiques chimiquement similaires à celles étudiées ici telles que le lorazépam, l'oxazépam, la roxi-thromycine et l'érythromycine), un abattement moyen supérieur à 80 % a été obtenu avec une dose d'ozone spécifique > 0,6 gO₃/gCOD [GUILLOSSOU et al., 2020]. Comme pour le PFA et l'H₂O₂, le couplage de l'ozone avec la photolyse UV-C (UV-C/ozone) montre un effet synergique à des doses d'ozone spécifiques ≤ 0,29 gO₃/gCOD. Au-delà de cette dose, l'impact diminue et devient nul à 1,00 gO₃/gCOD. La faible différence observée entre les deux procédés (ozone et UV-C/ozone) à forte dose d'ozone spécifique est conforme aux résultats antérieurs de la littérature

(moins de 10 % de différence entre ozone et UV-C/ozone pour l'élimination de trois molécules pharmaceutiques récalcitrantes à 1,5 gO₃/gCOD [YAO et al., 2018]) et peut être attribuée aux réactions de compétition, entre la matière organique dissoute et l'ozone, qui sont moins prononcées à des fortes doses d'ozone spécifiques.

L'oxydation des molécules pharmaceutiques par ozone/PFA et UV-C/ozone/PFA a été réalisée à 10 mg/L de PFA et à quatre doses d'ozone spécifiques (0,14 - 0,29 - 0,48 - 0,75 gO₃/gCOD), avec et sans la photolyse UV-C (figure 6). Pour ozone/PFA, l'abattement moyen des molécules pharmaceutiques augmente par rapport au PFA (45 %), et varie de 50 à 69 % pour des doses d'ozone spécifiques de 0,14 à 0,75 gO₃/gCOD. Ozone/PFA est également plus efficace qu'ozone à faible dose : 50 % vs 2 % à 0,14 gO₃/gCOD, mais il n'y a pas d'amélioration nette à forte dose (à 0,75 gO₃/gCOD, 69 % pour ozone/PFA vs 67 % pour ozone). Ces résultats sont en accord avec la forte efficacité de l'ozone/PFA aussi constatée en désinfection. En revanche, le couplage supplémentaire avec la photolyse UV-C (UV-C/ozone/PFA) n'entraîne pas d'amélioration significative des abattements moyens (moins de 2 % de différence sauf à 0,14 gO₃/gCOD où une augmentation de 8 % d'abattement moyen est observée), car la production maximale des radicaux HO[•] a probablement déjà été atteinte avec ozone/PFA.

Ozone/PFA et ozone/H₂O₂ démontrent une efficacité similaire (un abattement moyen de ~ 50 % à 0,14 gO₃/gCOD), ce qui suggère une faible contribution du PFA à l'élimination des molécules pharmaceutiques dans ce couplage, par rapport à l'H₂O₂. Cependant, à cette même dose d'ozone spécifique (0,14 gO₃/gCOD), UV-C/ozone/PFA est plus efficace (58 %) que UV-C/ozone/H₂O₂ (49 %).

Sur la base des résultats présentés et discutés ci-dessus, et résumés dans le tableau VI, il apparaît que la dose limite réglementaire de PFA ne permet pas d'atteindre un abattement moyen supérieur à 80 % comme requis par la réglementation suisse. Il est également observé que l'ozone est plus efficace que le PFA pour l'élimination de ces molécules pharmaceutiques, ce qui n'est pas surprenant étant donné que les molécules étudiées sont connues pour être très réactives avec l'ozone, avec des constantes cinétiques supérieures à $9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [LEE et al., 2023]. Le couplage entre le PFA et l'ozone ou la photolyse UV-C améliore l'abattement moyen global, mais sans que cela ne soit le résultat d'un effet synergique.

Procédé d'oxydation	Abattement moyen (%)
UV-C	15
PFA	6
UV-C/PFA	22
Ozone	67
UV-C/ozone	73
Ozone/PFA	70

Tableau VI. Résultats synthétiques des abattements moyens de l'oxydation de l'eau nitrifiée par différents procédés d'oxydation (avancée). La dose de PFA est de 2 mg/L pour les procédés PFA et UV-C/PFA et 10 mg/L pour ozone/PFA. La dose d'ozone spécifique est de 0,75 gO₃/gCOD et la puissance de la lampe UV-C est de 110 W

2.4. Formation des sous-produits de désinfection : bromates et N-nitrosamines

Les ions bromates sont particulièrement préoccupants, car ils peuvent se former par réaction entre les espèces réactives, telles que l'ozone et les radicaux HO[•] avec les ions bromures (50-100 µg/L, [VON GUNTEN, 2003]). Les N-nitrosamines (la N-nitrosodiméthylamine et la N-nitrosomorpholine étant les deux plus fréquemment détectées) sont également connues pour se former en désinfection dans des conditions spécifiques (ERU contenant de l'azote organique dissous [SHAH et MITCH, 2012]). Aucun de ces SPD recherchés n'a été détecté dans les échantillons, quel que soit le procédé étudié, toutes les mesures étant inférieures à la LQ (300 µg/L pour les ions bromates et 5 µg/L pour les N-nitrosamines). Bien que la concentration exacte en ions bromures dans l'eau nitrifiée n'ait pas été suivie, une étude de 2018 sur le même effluent a rapporté une concentration de 90 µg/L [GUILLOSSOU et al., 2020]. Même si cette concentration se situe dans la plage où la formation des ions bromates est possible, leur absence de détection peut être attribuée à la vitesse de réaction relativement faible entre les ions bromure et l'ozone (160 M⁻¹·s⁻¹, [VON GUNTEN, 2003]), en comparaison avec d'autres composés compétiteurs plus réactifs tels que la matière organique dissoute et certaines molécules pharmaceutiques [GUILLOSSOU et al., 2020]. Contrairement aux ions bromates, la formation de N-nitrosamines dépend des concentrations et des taux de conversion des précurseurs ainsi que de la composition de l'effluent, y compris la présence des NO₂⁻ et de précurseurs d'amines. Ces résultats sont en accord avec une étude antérieure qui a également montré l'absence de N-nitrosamines pendant la désinfection des ERU par le PFA [ROCHER et AZIMI, 2021].

Conclusion

Lors de la désinfection des ERU, le PFA s'est révélé efficace pour éliminer *E. coli* et les EI avec une élimination totale \geq à 2 mg PFA/L, bien que des doses plus élevées soient nécessaires pour éliminer efficacement les SBSR. L' H_2O_2 contenu dans la solution de PFA a un impact limité sur l'élimination d'*E. coli*, des EI et des SBSR, avec un abattement moyen inférieur à 0,4 log. Par ailleurs, UV-C/PFA et UV-C/ H_2O_2 sont plus efficaces que PFA et H_2O_2 , en raison de la photolyse UV-C et des espèces réactives générées par ces deux POA. De plus, le PFA ($> 0,8$ mg/L) s'est révélé plus efficace que l'ozone à toutes les doses spécifiques testées. Comparé à l'ozone, l'ozone/PFA améliore l'abattement d'*E. coli* et des EI. Cependant, il est difficile de conclure par rapport au PFA, car 10 mg PFA/L, la dose employée dans ozone/PFA, permettent d'éliminer complètement *E. coli* et les EI. Il serait donc intéressant de mener des expériences supplémentaires avec ozone/PFA, mais à des doses plus faibles (< 1 mg PFA/L). Pour les SBSR, ozone/PFA est plus efficace que PFA et ozone, quelle que soit la dose d'ozone testée. De plus, ozone/PFA s'est révélé largement plus efficace qu'ozone/ H_2O_2 pour l'élimination d'*E. coli*, des EI et des SBSR, en raison des radicaux R-O[•] produits uniquement par ozone/PFA.

L'Oxydation par le PFA permet de réduire l'UV₂₅₄, un indicateur de la pollution chimique de l'eau, avec un abattement accru lorsque le PFA est en couplage. Parallèlement, la biodégradabilité de l'effluent s'améliore, comme en témoigne la diminution du rapport DCO/DBO, cette dernière résultant à la fois de l'acide formique produit par l'autodécomposition du PFA et des radicaux OH[•] et R-O[•] générés par l'action de la photolyse UV-C ou de l'ozone sur le PFA.

Les abattements moyens calculés pour six molécules pharmaceutiques réglementées en Suisse (amisulpride,

carbamazépine, venlafaxine, clarithromycine, diclofénac et irbésartan, le citalopram étant exclu en raison de son faible abattement) montrent que de faibles doses de PFA (< 2 mg/L, dose maximale autorisée par la police de l'eau) sont inefficaces. À des doses plus élevées, la sélectivité du PFA ne permet pas une élimination efficace des molécules pharmaceutiques étudiées (6 et 45 % d'élimination respectivement à 2 et 10 mg/L). Par ailleurs, UV-C/PFA améliore l'abattement moyen des molécules pharmaceutiques, atteignant 22 et 49 % respectivement à 2 et 10 mg/L, bien que cette augmentation ne résulte pas d'un effet synergique. En outre, parmi tous les procédés étudiés, seule l'ozonation a permis de répondre aux exigences de la réglementation suisse, avec des abattements moyens supérieurs à 80 % à des doses supérieures à 0,75 gO₃/gCOD. De plus, ozone/PFA entraîne une légère augmentation de l'abattement moyen comparé au PFA, mais cette augmentation est principalement attribuée à l'ozone, les gains étant marginaux entre ozone et ozone/PFA, sauf à de faibles doses d'ozone spécifiques ($\leq 0,29$ gO₃/gCOD), bien que ces gains ne résultent ni d'un effet additif ni un effet synergique entre le PFA et l'ozone. Enfin, UV-C/ozone/PFA n'entraîne pas de gain additionnel significatif. Par ailleurs, les ions bromates et les N-nitrosamines n'ont été détectés dans aucun échantillon, ce qui indique que, dans les conditions de cette étude, aucun des procédés n'en a généré à des concentrations supérieures à la LQ.

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein du programme de recherche OPUR (Observatoire des polluants urbains en Île-de-France). Les auteurs remercient Céline Briand, Caroline Le Bras (Siaap), Lila Boudhamane et Khadidja Yacine Diop (Leesu) pour leur aide.

Bibliographie

- ARRÊTÉ du 25 juin, 2014. Arrêté du 25 juin 2014 modifiant l'arrêté du 2 août 2010 relatif à l'utilisation d'eaux issues du traitement d'épuration des eaux résiduaires urbaines pour l'irrigation de cultures ou d'espaces verts. NOR : AFSP1410752A.
- BESNAULT S., MARTIN-RUEL S., BAIG S., HEINIGER B., ESPERANZA M., BUDZINSKI H., et al. (2015) : « Évaluation technique, économique et environnementale de procédés de traitement complémentaire avancés pour l'élimination des micropolluants ». *Techniques Sciences Méthodes*; 3 : 67-83.
- BOURGIN M., BECK B., BOEHLER M., BOROWSKA E., FLEINER J., SALHI E., et al. (2018) : « Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biolo-
- gical post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products ». *Water Research*; 129 : 486-98.
- CAMPO N., DE FLORA C., MAFFETONE R., MANOLI K., SARATHY S., SANTORO D., et al. (2020) : « Inactivation kinetics of antibiotic resistant *Escherichia coli* in secondary wastewater effluents by peracetic and performic acids ». *Water Research*; 169 : 115227.
- CHHETRI R.K., THORNBERG D., BERNER J., GRAMSTAD R., ÖJSTEDT U., SHARMA A.K., ANDERSEN H.R. (2014) : « Chemical disinfection of combined sewer overflow waters using performic acid or peracetic acids ». *Science of the Total Environment*; 490, 1065-72.

- CHHETRI R.K., FLAGSTAD R., MUNCH E.S., HØRNING C., BERNER J., KOLTE-OLSEN A., et al. (2015) : « Full scale evaluation of combined sewer overflows disinfection using performic acid in a sea-outfall pipe ». *Chemical Engineering Journal*; 270 : 133-9.
- CRIEGEE R. (1975) : « Mechanism of ozonolysis ». *Angewandte Chemie International*; [Edition in English] 14(11) : 745-52. DOI : 10.1002/anie.197507451
- GAGNON C., LAJEUNESSE A., CEJKA P., GAGNÉ F., HAUSLER R. (2008) : « Degradation of selected acidic and neutral pharmaceutical products in a primary-treated wastewater by disinfection processes ». *Ozone: Science & Engineering*; 30(5) : 387-92.
- GAMAGE S., GERRITY D., PISARENKO A.N., WERT E.C., SNYDER S.A. (2013) : « Evaluation of process control alternatives for the inactivation of *Escherichia coli*, MS2 Bacteriophage, and *Bacillus subtilis* Spores during wastewater ozonation ». *Ozone: Science & Engineering*; 35(6) : 501-13.
- GEHR R., CHEN D., MOREAU M. (2009) : « Performic acid (PFA): tests on an advanced primary effluent show promising disinfection performance ». *Water Science and Technology*; 59(1) : 89-96.
- GONZALEZ OSPINA A., DOMENJOUD B., VULLIET E., KISS A., BERGÉ A., BONY S., et al. (2016) : « Élimination des composés pharmaceutiques en station d'épuration par traitements biologiques et ozonation tertiaire ». *Techniques Sciences Méthodes*; 6 : 45-58.
- GUILLOSSOU R. (2019) : *Élimination des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires urbaines par adsorption sur charbon actif : compréhension des processus et implications opérationnelles* [thèse]. Université Paris-Est.
- GUILLOSSOU R., LE ROUX J., MAILLER R., VULLIET E., MORLAY C., NAULEAU F., et al. (2019) : « Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment? ». *Chemosphere*; 218 : 1050-60.
- GUILLOSSOU R., LE ROUX J., BROSILLON S., MAILLER R., VULLIET E., MORLAY C., et al. (2020) : « Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents ». *Chemosphere*; 245 : 125530.
- GUILLOSSOU R., LE ROUX J., GOFFIN, A., MAILLER R., VARRAULT G., VULLIET E., et al. (2021) : « Fluorescence excitation/emission matrices as a tool to monitor the removal of organic micropollutants from wastewater effluents by adsorption onto activated carbon ». *Water Research*; 190 : 116749.
- JEKEL M.R. (1994) : « Flocculation effects of ozone ». *Ozone: Science & Engineering*; 16(1) : 55-66.
- KARPOVA T., PEKONEN P., GRAMSTAD R., ÖJSTEDT U., LABORDA S., HEINONEN-TANSKI H., et al. (2013) : « Performic acid for advanced wastewater disinfection ». *Water Science & Technology*; 68(9) : 2090-6.
- KHAREL S., STAPF M., MIEHE U., EKBLAD M., CIMBRITZ M., FALÅS P., et al. (2020) : « Ozone dose dependent formation and removal of ozonation products of pharmaceuticals in pilot and full-scale municipal wastewater treatment plants ». *Science of the Total Environment*; 731 : 139064.
- KITIS M. (2004) : « Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review ». *Environment International*; 30(1) : 47-55.
- LEE W., CHOI S., KIM H., LEE W., LEE M., SON H., et al. (2023) : « Efficiency of ozonation and O_3/H_2O_2 as enhanced wastewater treatment processes for micropollutant abatement and disinfection with minimized byproduct formation ». *Journal of Hazardous Materials*; 454 : 131436.
- LUUKKONEN T., HEYNINCK T., RÄMÖ J., LASSI U. (2015) : « Comparison of organic peracids in wastewater treatment: Disinfection, oxidation and corrosion ». *Water Research*; 85 : 275-85.
- LUUKKONEN T., PEHKONEN S.O. (2017) : « Peracids in water treatment: A critical review ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*; 47(1) : 1-39.
- MAILLER R., GASPERI J., COQUET Y., BULETÉ A., VULLIET E., DESHAYES S., et al. (2016) : « 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 ». *Science of the Total Environment*; 542 (Part A) : 83-96.
- MAILLER R., MÈCHE P., ROCHER V. (2021) : « What removals of pathogen indicators can be expected within large-scale wastewater treatment facilities in the context of wastewater reuse in Paris conurbation? ». *Water Science and Technology*; 83(4) : 781-91.
- MARGOT J., KIENLE C., MAGNET A., WEIL M., ROSSI L., DE ALENCASTRO L.F., et al. (2013) : « Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? ». *Science of the Total Environment*; 461-462 : 480-98.
- NABINTU KAJOKA C., GASPERI J., BROSILLON S., CAUPOS E., MEBOLD E., OLIVEIRA M., et al. (2023) : « Reactivity of performic acid with organic and inorganic compounds: from oxidation kinetics to reaction pathways ». *ACS EST Water*; 3(9) : 3121-31.
- OFFICE FÉDÉRAL DE L'ENVIRONNEMENT, Division Eaux (2014) : Rapport explicatif concernant la 662^e modification de l'ordonnance sur la protection des eaux.
- PENRU Y., CHOUBERT J.-M., MATHON B., GUILLON A., ESPERANZA M., CRETOLLIER C., et al. (2018) : « Élimination de micropolluants des eaux résiduaires urbaines par ozonation : retour d'expérience de la station d'épuration de Sophia Antipolis ». *Techniques Sciences Méthodes*; 6 : 71-83.
- PHAN L.T., SCHAAAR H., SARACEVIC E., KRAMPE J., KREUZINGER N. (2022) : « Effect of ozonation on the biodegradability of urban wastewater treatment plant effluent ». *Science of the Total Environment*; 812 : 152466.
- RAGAZZO P., CHIUCCINI N., PICCOLO V., SPADOLINI M., CARRER S., ZANON F., GEHR R. (2020) : « Wastewater disinfection: long-term laboratory and full-scale studies on performic acid in comparison with peracetic acid and chlorine ». *Water Research*; 184 : 116169.
- ROCHER V., AZIMI S. (eds.) (2021) : *Effectiveness of disinfecting wastewater treatment plant discharges: Case of chemical disinfection using performic acid*. IWA Publishing. DOI : 10.2166/9781789062106
- SCHHECK C.K., FRIMMEL F.H. (1995) : « Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen ». *Water Research*; 29(10) : 2346-52.
- SHAH A.D., MITCH W.A. (2012) : « Halonitroalkanes, Halonitriles, Haloamides, and N-Nitrosamines: A critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways ». *Environmental Science & Technology*; 46(1) : 119-31.

- SIGMON C., SHIN G.-A., MIEOG J., LINDEN K.G. (2015) : « Establishing surrogate–virus relationships for ozone disinfection of wastewater ». *Environmental Engineering Science*; 32(6) : 451-60.
- TRIPATHI S., PATHAK V., TRIPATHI D.M., TRIPATHI B.D. (2011) : « Application of ozone based treatments of secondary effluents ». *Bioresource Technology*; 102(3) : 2481-6.
- VON GUNTEN U. (2003) : « Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine ». *Water Research*; 37(7) : 1469-87.
- VON SONNTAG C., VON GUNTEN U. (2012) : *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment*. IWA Publishing.
- VULLIET E., CREN-OLIVÉ C., GRENIER-LOUSTALOT M.-F. (2011) : « Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters ». *Environmental Chemistry Letters*; 9 : 103-14.
- WANG S., MA J., LIU B., JIANG Y., ZHANG H. (2008) : « Degradation characteristics of secondary effluent of domestic wastewater by combined process of ozonation and biofiltration ». *Journal of Hazardous Materials*; 150(1) : 109-14.
- WONG H., MOK K.M., FAN X.J. (2007) : « Natural organic matter and formation of trihalomethanes in two water treatment processes ». *Desalination*; Ninth Environmental Science and Technology Symposium, 210(1-3) : 44-51.
- YAO W., UR REHMAN S.W., WANG H., YANG H., YU G., WANG Y. (2018) : « Pilot-scale evaluation of micropollutant abatements by conventional ozonation, UV/O₃, and an electro-peroxone process ». *Water Research*; 138 : 106-17.
- ZHANG S., WU C., ZHOU Y., WANG Y., HE X. (2018) : « Effect of wastewater particles on catalytic ozonation in the advanced treatment of petrochemical secondary effluent ». *Chemical Engineering Journal*; 345 : 280-9.