

**Subvention accordée par la Région wallonne
dans le cadre d'un programme de recherche
d'intérêt général**

*'Photodégradation de polluants organiques persistants
contenus dans les eaux naturelles ou épurées par
traitements traditionnels des eaux résiduaires urbaines'*



Rapport d'activités semestriel

N°6

Période du 1^{er} juin 2016 au 31 décembre 2016

1318078



I. Introduction

I.1. Identification du projet

Titre du Programme de la DGO6 : WBHealth

Titre du Projet : Photodégradation de polluants organiques persistants contenus dans les eaux naturelles ou épurées par traitements traditionnels des eaux résiduaires urbaines.

Acronyme: WaterPOP

I.2. Contrat

Convention : 1318018

Durée initiale de la recherche (mois) : 36

La recherche a-t-elle été prolongée par voie d'un avenant à la convention ? Oui
Si Oui, de combien de mois ?

De 6 mois et à budget constant

I.3. Date de démarrage de la convention

1^{er} janvier 2014

I.4. Période couverte par ce rapport d'activité

Rapport n° 6 concernant la période du 1^{er} juillet 2016 au 31 décembre 2016

I.5. Coordinateur du Projet

Prof. Anne-Lise Hantson, Chargée de cours

UMONS

20 Place du Parc

7000 Mons

Tél. : 065/37.44.19 **Fax :** 065/37.44.53 **e-mail :** anne-lise.hantson@umons.ac.be

I.6. Liste des Partenaires

Partenaire 1 (Coordinateur) – UMONS-GPCB - Anne-Lise Hantson

Partenaire 2 – Certech - Benoît Kartheuser

Partenaire 3 – UMONS-Toxico - Jean-Marie Colet

I.7. Objectif de la recherche et délivrable visé

Ce projet vise le développement d'un réacteur utilisant le procédé photo-catalytique basé sur les propriétés reconnues et bien documentées du TiO₂ qui, sous sa forme anatase, sera immobilisé sur des supports transparents spéciaux (verre ou polymère) possédant des surfaces spécifiques élevées (granules et/ou surfaces texturées).

L'objectif principal du projet consiste en la mise au point d'un réacteur comprenant des supports minéraux adéquats dont les surfaces auront été fonctionnalisées afin de leur conférer des propriétés adsorbantes et photo-catalytiques recherchées.

Les supports envisagés ayant des géométries variées (plaques, tubes, billes ou grains), une étude en précisera rapidement un design adapté. La recherche consistera en la mise au point et l'optimisation des procédés de préparation des supports en verre fonctionnalisés et efficaces, y incluant la texturation des surfaces par traitement laser, l'étude des propriétés d'adsorption et d'action catalytique des supports, le développement d'un réacteur de laboratoire sur base de systèmes de stérilisation UV existants et disponibles en Région wallonne, l'étude des conditions nécessaires à la dégradation de molécules type (étant potentiellement des perturbateurs endocriniens) et du scaling-up du procédé en vue d'une exploitation à une plus grande échelle.

I.8. Tableaux récapitulatifs

I.8.1. Réunions de démarrage et de coordination annuelle

Le tableau cumulatif (car il reprend toutes les données depuis le démarrage du projet) ci-dessous concerne les réunions de démarrage du projet et de coordination annuelle prévues par la convention (article 4.5.).

Réunion	Prévue	Date	Lieu	Liste des présences
Démarrage	t ₀ + 3 mois	21/01/2014	UMONS-CBA	Benoît Kartheuser (CERTECH) Diane Thomas (UMONS – Génie des procédés chimiques) Manuel Podrecca (UMONS - Biologie humaine et toxicologie) Julien Gervasi (UMONS - Génie des procédés chimiques) Anne-Lise Hantson (UMONS – Chimie et biochimie appliquées) Amaury Massart (UMONS- Chimie et biochimie appliquées) Alexandre de Raikem (Eloy Water) Marlène Genlain (UMONS - Administration et Valorisation de la Recherche) Olivier Bastin (Almadius Technology) Bruno Michel (Airwatec) Sébastien Ronkart (Société Wallonne Des Eaux)

				Arnaud Vankerkove (Région Wallonne)
Coordination 1	t ₀ + 12 mois	28/01/201 5	Certech	<p>Benoît Kartheuser (Certech) Thierry Randoux (Certech) Vincent Clause (Certech) Sophia La Russa (Stagiaire -Certech) Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Arnaud Vandaele (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Arnaud Vankerkove (Région Wallonne) Barbara Marchi (UMONS- Direction de l'Administration et Valorisation de la Recherche) Manuel Podrecca (UMONS- Biologie et Toxicologie humaine) Sébastien Ronkart (Société Wallonne Des Eaux) Bruno Michel (Airwatec) Pol Wilmet (Eloy Water)</p>
Coordination 2	t ₀ + 24 mois	29/01/201 6	Certech	<p>Arnaud Vankerkove (Région Wallonne) Benoît Kartheuser (Certech) Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Aude Devalckeneer (UMONS- Biologie et Toxicologie humaine) Virginie Delsinne (UMONS- Biologie et Toxicologie humaine) Déborah De Luca (UMONS- Biologie et Toxicologie humaine) Barbara Marchi (UMONS- Direction de l'Administration et Valorisation de la Recherche) Bruno Michel (Airwatec) Christophe Meunier (Cebedeau)</p>
Coordination 3	t ₀ + 36 mois	27/01/201 6	Certech	

1.8.2. Autres réunions relatives au projet

Le tableau ci-dessous reprend les autres réunions concernant le projet (entre partenaires, avec industriels, ...).

Date	Lieu	Objet	Liste des présences	PV
12/03/2014	Seneffe-Certech	Discussion des aspects mises en œuvre du dépôt de TiO ₂ et types de support.	Benoît Kartheuser (CERTECH) Diane Thomas (UMONS – Génie des procédés chimiques) Julien Gervasi (UMONS – Génie des procédés chimiques) Anne-Lise Hantson (UMONS – Chimie et biochimie appliquées)	O
03/04/2014	Anvers-Metrohm	Démonstration de l'utilisation d'un chromatographe ionique de « Metrohm » en accord avec les exigences du cahier des charges.	Anne-Lise Hantson (UMONS – Chimie et biochimie appliquées) Julien Gervasi (UMONS – Génie des procédés chimiques) François Vanderdonckt (UMONS – Technicien) Dominique Courtois (Metrohm – Représentant commercial sur le secteur la Wallonie) Steven Broeckx (Metrohm – Responsable de production en chromatographie ionique) Rena Van Strijdonck (Metrohm – Spécialiste en chromatographie ionique)	N
07/04/2014	Fleurus-SWDE	Démonstration de l'utilisation d'un chromatographe ionique de « Thermo Fischer Scientific » en accord avec les exigences du cahier des charges.	Anne-Lise Hantson (UMONS – Chimie et biochimie appliquées) Julien Gervasi (UMONS – Génie des procédés chimiques) François Vanderdonckt (UMONS – Technicien) Sébastien Ronkart (Société Wallonne Des Eaux) Leslie De Keyser (Thermo Fischer Scientific)	N
06/06/2014	UMONS	Suite de la discussion sur les aspects mises en œuvre du dépôt de TiO ₂ et types de support/	Benoît Kartheuser (CERTECH) Anne-Lise Hantson (UMONS – Chimie et biochimie appliquées) Diane Thomas (UMONS – Génie des procédés chimiques) Julien Gervasi (UMONS – Génie des procédés chimiques)	O

09/07/2014	UMONS	Réunion semestrielle de présentation de l'état d'avancement du projet	<p>Jean-Marie Colet (UMONS – Biologie et Toxicologie humaine)</p> <p>Olivier De Block (Cebedeau)</p> <p>Olivier Eloy (Eloy Water)</p> <p>Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques)</p> <p>Anne-Lise Hantson (UMONS – Chimie et Biochimie appliquées)</p> <p>Benoît Kartheuser (Certech)</p> <p>Barbara Marchi (UMONS – Direction de l'Administration et Valorisation de la Recherche)</p> <p>Bruno Michel (Airwatec)</p> <p>Manuel Podrecca (UMONS – Biologie et Toxicologie humaine)</p> <p>Sébastien Ronkart (Société Wallonne Des Eaux)</p> <p>Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques)</p> <p>Arnaud Vandaele (UMONS – Chimie et Biochimie appliquées)</p> <p>Arnaud Vankerkove (Région Wallonne)</p>	O
17/09/2014	Seneffe-Certech	<p>Discussion sur :</p> <ul style="list-style-type: none"> - la formulation des solutions de pulvérisation ; - de la géométrie possible des supports en quartz. <p>Visite des installations du Certech</p>	<p>Benoît Kartheuser (Certech)</p> <p>Julien Gervasi (UMONS – Génie des procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Arnaud Vandaele (UMONS – Génie des procédés chimiques et biochimiques)</p>	O
17/11/2014	UMONS	<p>Discussion sur :</p> <ul style="list-style-type: none"> - de nouvelles formulations performantes ; - Etat d'avancement des techniques de caractérisation des dépôts ; 	<p>Benoît Kartheuser (Certech)</p> <p>Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des procédés chimique et biochimiques)</p> <p>Diane Thomas (UMONS – Génie des procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Julien Gervasi (UMONS – Génie des procédés chimiques et biochimiques)</p>	O

			Arnaud Vandaele (UMONS – Génie des procédés chimiques et biochimiques)	
20/03/2015	UMONS	<p>Discussion sur :</p> <ul style="list-style-type: none"> - les résultats de la caractérisation des dépôts obtenus à partir des formulations fournies par Certech du point de vue de la transmittance ; de la surface spécifique (analyse BET) et de la tenue mécanique ; - la technique de quantification de molécules organiques par l'intermédiaire de twisters ; - un nouveau support en quartz compact. 	<p>Benoît Kartheuser (Certech) Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Arnaud Vandaele (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	O
29/06/2015	UMONS	<p>Discussion sur :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Préparation de nouvelles formulations sur base de la recherche bibliographique (permettant l'obtention de dépôts catalytiques plus fins et plus réguliers) - Poursuite des essais de caractérisation des dépôts - Etude de l'adsorption des molécules de référence sur le dépôt avec adsorbant 	<p>Benoît Kartheuser (Certech) Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Arnaud Vandaele (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	N
16/10/2015	UMONS	<p>Discussion sur :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Les isothermes d'adsorption du chlorophénol sur les différentes formulations photocatalytiques 	<p>Benoît Kartheuser (Certech) Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	O

		<ul style="list-style-type: none"> - les essais de photocatalyse : réalisation d'essais sur une seule face afin d'améliorer la reproductibilité des résultats ; - les essais de photolyse effectués par Certech afin d'étudier la dégradation uniquement due au rayonnement UVC ; - La réalisation de mesures ICP : application de la procédure de minéralisation et de solubilisation ; - la faisabilité de « coater » la partie interne du réflecteur de l'unité CINTROPUR® ; - la possible utilisation d'une nouvelle forme commerciale de TiO₂ : l'Aéroxide P90. 	<p>Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Arnaud Vandaele (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Florent Baudart (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	
22/02/16	UMONS	<p>Discussion sur :</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'étude de la toxicité des sous-produits de dégradation - L'établissement des besoins nécessaires à la réalisation des essais toxicologiques - L'identification sur base bibliographique des sous-produits de dégradation - La sous-traitance en vue d'une identification suivie d'une quantification 	<p>Jean-Marie Colet (UMONS – Biologie et Toxicologie humaine) Aude Devalckeneer (UMONS- Biologie et Toxicologie humaine) Virginie Delsinne (UMONS- Biologie et Toxicologie humaine) Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Florent Baudart (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	o
22/02/16	UMONS	Discussion sur :	Benoît Kartheuser (Certech)	o

		<ul style="list-style-type: none"> - L'état d'avancement des essais expérimentaux - Les résultats de photocatalyse obtenus - Les problèmes analytiques rencontrés par Certech - Les problèmes de répétabilité des essais de photocatalyse - La modification des formulations photocatalytiques. : Augmentation du taux de charbon actif pour améliorer l'aspect adsorbant du support 	<p>Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Florent Baudart (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	
19/04/16	PierreGlas (Vilvoorde)	<p>Discussion sur :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Les modifications à apporter sur le photoréacteur afin d'y incorporer la lampe UVC utilisée dans l'unité CINTROPUR®. 	<p>Emmanuel Pierre (PierreGlas)</p> <p>Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	N
22/04/16	UMONS	<p>Discussion sur :</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'avancement des essais expérimentaux - La répétabilité des essais. Proposition d'hypothèses (sous-produits de dégradation inhibiteurs, etc.) - L'établissement du photoréacteur de laboratoire (supports cylindriques) - La réalisation d'essais de photocatalyse en présence d'ions inhibiteurs comme NaHCO_3 	<p>Benoît Kartheuser (Certech)</p> <p>Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Florent Baudart (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	O

21/06/16	UMONS	Réunion semestrielle de présentation de l'état d'avancement du projet	<p>Bruno Michel (Airwatec) Benoît Kartheuser (Certech) Christophe Meunier (Cebedeau) Barbara Marchi (UMONS-Direction de l'Administration et Valorisation de la Recherche) Jean-Marie Colet (UMONS – Biologie humaine et toxicologie) Aude Devalckeneer (UMONS – Biologie humaine et toxicologie) Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Florent Baudart (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Sara Sambissa (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	o
09/09/16	UMONS	Discussion sur : <ul style="list-style-type: none"> - L'avancement des essais expérimentaux - La possibilité de filtrer les échantillons - L'intensité lumineuse de la lampe du CINTROPUR® - La possibilité d'augmenter la proportion de charbon actif dans les formulations - Les perspectives expérimentales 	<p>Benoît Kartheuser (Certech) Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Florent Baudart (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) Robin Ronneau (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	o
25/10/16	UMONS	Discussion sur : <ul style="list-style-type: none"> - L'avancement des essais expérimentaux 	<p>Benoît Kartheuser (Certech) Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	o

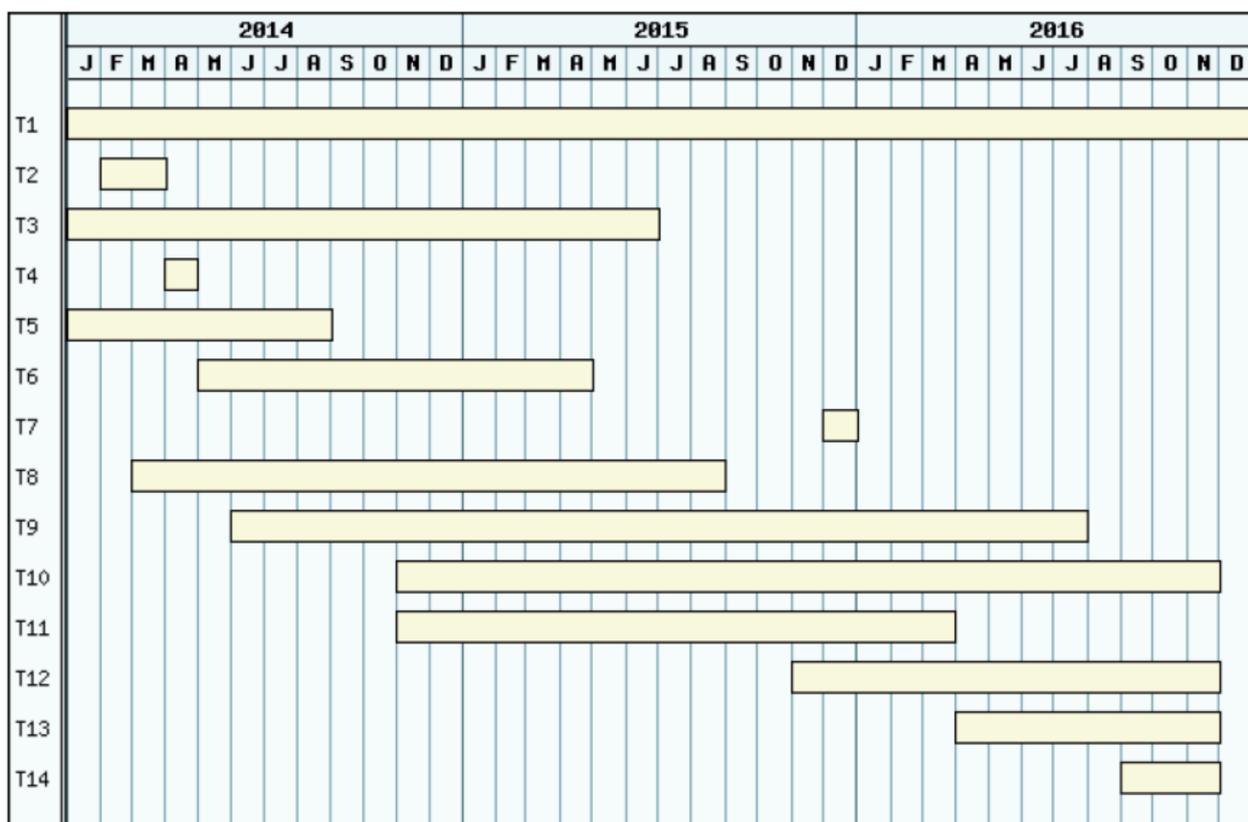
		<ul style="list-style-type: none"> - La réutilisation des supports photocatalytiques - L'impact des ions inhibiteurs - La résistance mécanique des dépôts photocatalytiques - Résultats des tests toxicologiques sur les pesticides cibles. 	<p>Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Florent Baudart (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Robin Ronneau (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Jean-Marie Colet (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie)</p> <p>Virginie Delsinne (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie)</p>	
14/12/16	Certech	<p>Discussion sur :</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'organisation de la prochaine réunion de coordination et de pilotage du projet - La coloration observée par le Certech liée à la présence d'ions métalliques - Résultats récents sur la photo(cata)lyse en mélange dans les deux dispositifs expérimentaux - La résistance hydraulique des dépôts - L'application d'un nouveau prétraitement pour activer les supports photocatalytiques - Les prochaines perspectives 	<p>Benoît Kartheuser (Certech)</p> <p>Vincent Clause (Certech)</p> <p>Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Florent Baudart (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Robin Ronneau (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	

1.8.3. Tableau récapitulatif des rapports

Tableau cumulatif reprenant les périodes pour les différents semestres ainsi que la date d'échéance prévue. Indiquez la date à laquelle le rapport est transmis à la DGO6.

Semestre	Période	Échéance	Type	Date d'envoi
1	01/01/2014 – 30/06/2014	30/06/2014	Activité	24/07/2014
2	01/07/2014 – 31/12/2014	31/12/2014	Activité	26/01/2015
3	01/01/2015 – 30/06/2015	30/06/2015	Activité+ Sc. & Technique	23/07/2015
4	01/07/2015 – 31/12/2015	31/12/2015	Activité	27/01/2016
5	01/01/2016 – 30/06/2016	30/06/2016	Activité	15/07/2016
6	01/06/2016 – 31/12/2016	31/12/2016	Activité	27/01/2017
Final	01/01/2017– 30/06/2017	30/06/2017	Activité + Sc. & Technique	
ERGO	01/07/2017 – 30/06/2018	30/06/2018	Évaluation de la recherche	

1.9. Calendrier de la recherche



T1 : Coordination et veille technologique

T2 : Détermination et aspects toxicologiques des 3 substances-cibles

- T3 : Dépôt de titane sur support transparent
- T4 : Etude toxicologique *in silico* des produits de dégradation
- T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
- T6 : Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »
- T7 : Etude toxicologique *in vitro* des produits de dégradation
- T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement
- T9 : Développement et mise en œuvre d'un réacteur de laboratoire
- T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des micropolluants
- T11 : Etude de la stabilité hydrolytique des traitements
- T12 : Analyse du cycle de vie des supports catalytiques
- T13 : Développement d'un outil de dimensionnement
- T14 : Essais de laboratoire en « conditions réelles »

I.10. Conclusions sur le déroulement du projet pendant la période concernée

Globalement, comme cela est prévu dans le diagramme de Gantt, l'ensemble des tâches ont été abordées par l'ensemble des partenaires du projet. Bien qu'il fût prévu que ces tâches soient terminées en décembre 2016, encore beaucoup de résultats doivent être acquis.

Pour l'UMONS, une grande partie des efforts s'est tournée sur la réalisation d'essais photo(cata)lytiques dans deux dispositifs expérimentaux différents. La quantité d'expériences à mener à bien est conséquente; d'autant plus que celles-ci se sont retrouvées parfois ralenties par des problèmes d'ordre technique/scientifique qui ont nécessité un temps de résolution conséquent.

Parmi l'ensemble des points étudiés durant ce semestre, nous pouvons citer :

- la résistance hydraulique des dépôts ;
- l'étude de l'influence de la présence d'ions susceptibles d'inhiber la photocatalyse ;
- les essais de photo(cata)lyse dédiés à l'étude du comportement des pesticides et à l'influence de certains paramètres comme la concentration, la puissance lumineuse. La comparaison du système photocatalytique supporté par rapport à un système en suspension ;
- les essais d'adsorption pour mettre en avant les affinités des molécules avec les supports/ou les suspensions photocatalytiques ;
- la validation de méthodes d'analyse du suivi de la minéralisation ;
- ...

Parmi les autres partenaires du projet, le Certech s'est principalement focalisé sur la fonctionnalisation de l'adsorption des supports en travaillant sur la concentration en CA pour aboutir à une formulation enrichie en charbon actif. Selon les résultats de photocatalyse obtenus sur le 2-chlorophénol, la vitesse de dégradation semble insuffisante pour envisager l'incorporation du support photocatalytique dans l'unité CINTROPUR[®] comme unité de purification compacte.

Le service de Biologie Humaine et de Toxicologie s'est chargé de l'évaluation qualitative de l'aspect endocrinien des pesticides à différents temps de photolyse et de photocatalyse.

Actuellement, la toxicité de l'isoproturon est plus importante après photolyse et photocatalyse. La

bentazone, quant à elle, présente un effet perturbateur endocrinien équivalent avant/après la photolyse. Pour l'atrazine, aux concentrations d'intérêt, aucun effet n'a été observé sur les ovocytes de souris avant/après photocatalyse.

I.11. Collaboration entre partenaires

La collaboration entre les différents partenaires était d'autant plus présente sur ces derniers mois avec la mise en place de réunions plus fréquentes pour améliorer l'efficacité du travail respectif de chaque partenaire. Chacun met à disposition ses connaissances et ses ressources disponibles pour s'entraider et ainsi permettre l'avancée des différentes tâches :

- Envoi des solutions de pesticides photodégradées au service de TOX de l'UMONS ;
- Préparation des demi-cylindres et prêt d'un spectro-radiomètre par le CERTECH ;

I.12. Description des actions du (des) parrain(s)

Néant

I.13. Prévisions globales pour le prochain semestre

Dans le cas de l'UMONS, l'ensemble des essais de détermination des cinétiques et de l'influence de paramètres vont être poursuivies afin de connaître le comportement du système photocatalytique dans des conditions expérimentales proches de la réalité. A partir de celles-ci, des paramètres cinétiques seront utilisés pour dimensionner un dispositif. Cette tâche ne saurait se faire sans terminer la validation des outils de monitoring, ce qui constitue un élément prioritaire pour le prochain semestre.

Quant au CERTECH, il est prévu de mener des essais destinés à identifier l'origine de la coloration des dépôts lors des essais de photocatalyse menés sur le 2-chlorophénol. D'après des premières recherches, l'origine de ce phénomène proviendrait de la présence dans l'eau potable d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . D'autres essais de photocatalyse sous UVC seront menés sur de l'eau de ville pour vérifier la durabilité des supports ainsi que leur activité.

Le service de Biologie et Toxicologie Humaine doit poursuivre des essais pour compléter certains résultats, à savoir : l'effet de la photolyse sur l'atrazine, l'effet de la photocatalyse sur la bentazone et l'impact de la photo(cata)lyse sur le mélange de pesticides.

II. Rapports d'activité des partenaires

(À remplir séparément par chaque partenaire, y inclus le Coordinateur)

II.1. Identification du Partenaire numéro 1

II.1.1 Coordonnées du partenaire numéro 1 :

Prof. Anne-Lise Hantson, Chargée de cours

Service de génie des procédés chimiques et biochimiques

UMONS

20 Place du Parc

7000 Mons

Tél. : 065/37.44.19 Fax : 065/37.44.53 e-mail : anne-lise.hantson@umons.ac.be

Prof. Diane Thomas

Service de génie des procédés chimiques et biochimiques

UMONS

20 Place du Parc

7000 Mons

Tél. : 065/37.44.04 Fax : 065/37.44.07 e-mail : diane.thomas@umons.ac.be

II.1.2 Chercheurs et Techniciens engagés par le partenaire numéro 1 :

L'engagement du personnel est-il conforme à ce qui a été prévu par la convention ? O

Chercheur N°1 (se référer au tableau du personnel de la convention)

M. Amaury Massart, Docteur en sciences de l'ingénieur

Fonction dans le projet de recherche : chercheur

Date d'engagement / désengagement : 01/01/2014-15/02/2014

Tél. : 065374417 Fax : 065374453 e-mail : amaury.massart@umons.ac.be

Chercheur N°2 (se référer au tableau du personnel de la convention)

M. Julien Gervasi, ingénieur civil chimiste

Fonction dans le projet de recherche : chercheur

Date d'engagement / désengagement : 01/03/2014 – 30/06/2017

Tél. : 065374412 Fax : e-mail : julien.gervasi@umons.ac.be

Chercheur N°3 (se référer au tableau du personnel de la convention) :

M. Florent Baudart, ingénieur civil chimiste,

Fonction dans le projet de recherche : chercheur

Date d'engagement / désengagement : 15/09/2015 – 30/06/2017

Tél. : 065374412 Fax : e-mail : florent.baudart@umons.ac.be**Chercheur N°4 (se référer au tableau du personnel de la convention) :****M. Robin Ronneau, Ingénieur Industriel,**

Fonction dans le projet de recherche : chercheur

Date d'engagement / désengagement : 01/07/2016 – 30/06/2017

Tél. : 065374412 Fax : e-mail : robin.ronneau@umons.ac.be**Technicien N°1 (se référer au tableau du personnel de la convention)****M. François Vanderdonck, Bachelier en chimie**

Fonction dans le projet de recherche : technicien

Date d'engagement / désengagement : 01/04/2014-13/05/2014

Tél. : 065374417 Fax : 065374453 e-mail : françois.vanderdonck@umons.ac.be**Technicien N°2 (se référer au tableau du personnel de la convention)****M. Arnaud Vandaele, Bachelier en chimie**

Fonction dans le projet de recherche : technicien

Date d'engagement / désengagement : 01/07/2014-31/12/2015

Tél. : 065374417 Fax : 065374453 e-mail : arnaud.vandaele@umons.ac.be

Le tableau cumulatif ci-dessous résume l'engagement du personnel rémunéré à charge de la convention depuis le démarrage du projet.

Les **lignes grisées** concernent les données telles que définies dans la convention.

Les **lignes blanches** concernent les données de la personne engagée. En cas de remplacement du personnel, ajoutez des lignes sous le poste concerné. **Exemple en Annexe 1.**

Personnel	Qualification	Fonction	CV(*)	Ressources		Entrée	Sortie
				(%)	(h.m)		
Chercheur 1	Qualification		Oui		X		
Massart Amaury	Docteur en science de l'ingénieur	Chercheur	oui	100	1,5	01/01/2014	15/02/2014
Chercheur 2	Qualification		Oui		X		

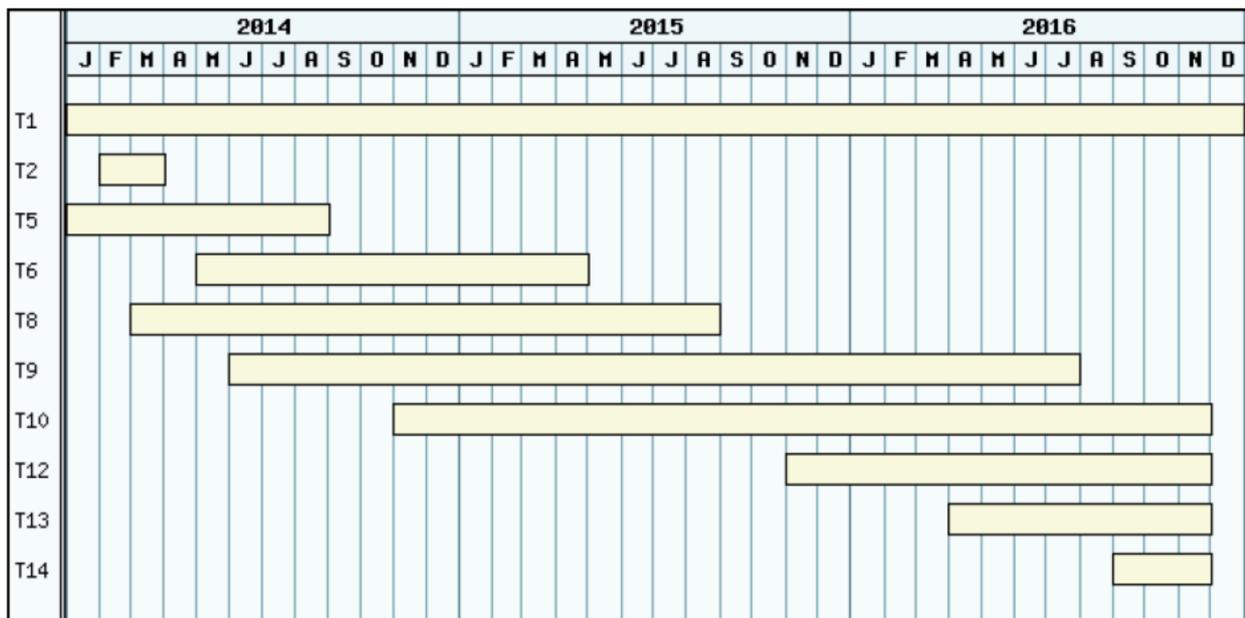
Personnel	Qualification	Fonction	CV(*)	Ressources		Entrée	Sortie
				(%)	(h.m)		
Gervasi Julien	Master (ingénieur civil)	Chercheur	oui	100	40	01/03/2014	30/06/2017
Chercheur 3	Qualification		Oui		X		
Baudart Florent	Master (ingénieur civil)	Chercheur	oui	100	21,5	15/09/2015	30/06/2017
Chercheur 4	Qualification		Oui		X		
Ronneau Robin	Master (ingénieur industriel)	Chercheur	Oui	100	12	1/07/2016	30/06/2017
Technicien 1	Qualification		Oui		X		
Vanderdonck François	Bachelier	Technicien	oui	50	0,75	01/04/2014	13/05/2014
Technicien 1	Qualification		Oui		X		
Vandaele Arnaud	Bachelier	Technicien	Oui	50	9	01/07/2014	31/12/2015
Technicien 2	Qualification		Oui		X		
Cambier Joëlle	Bachelier	Technicien	Oui	50	1,5	01/07/2014	30/09/2014

(*) Le CV du chercheur a-t-il été envoyé au gestionnaire technique de la DGO6 ?

Les engagements ont été quelque peu décalés pour permettre d'avoir un personnel en nombre lors de la mise à disposition des formulations et des molécules-cibles. L'équipe s'étoffera encore pour le dernier semestre.

II.2. Rapport d'activité du partenaire numéro 1

II.2.1 Calendrier prévu pour la réalisation des tâches qui vous ont été attribuées



- T1 : Mois 1 à 36: Coordination et veille technologique
- T2 : Mois 2 à 4: Détermination et aspects toxicologiques de 3 substances-cibles
- T5 : Mois 1 à 8: Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
- T6 : Mois 5 à 17: Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »
- T8 : Mois 3 à 21: Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement
- T9 : Mois 6 à 32: Développement et mise en œuvre d'un photoréacteur de laboratoire
- T10 : Mois 11 à 36: Etude des cinétiques de photodégradation des micropolluants
- T12 : Mois 23 à 36: Analyse du cycle de vie des supports catalytiques
- T13 : Mois 28 à 36 : Détermination d'un outil de dimensionnement
- T14 : Mois 33 à 36: Essai en laboratoire en conditions « réelles »

II.2.2. Tâches accomplies

Tâche 1:

Au cours de ce semestre, différentes réunions ont eu lieu afin de veiller à la bonne coordination du projet. Celles-ci ont permis de regrouper pour une collaboration plus efficiente les différents partenaires : le Certech, le service de biologie humaine et toxicologie (UMONS) et le service de génie des procédés chimiques et biochimiques (UMONS). Ces rencontres ont permis la mise en commun des résultats obtenus et la présentation des travaux à effectuer.

Au niveau de la coordination interne (gestion AGILE), une méthodologie de gestion de projet est utilisée afin d'optimiser les objectifs et tâches de chacun et d'obtenir une vision globale de l'état d'avancement du projet.

Pour ce semestre, la veille technologique a concerné plus particulièrement les méthodologies publiées sur le dimensionnement d'installations photocatalytiques de laboratoire, qui permettront ensuite une extrapolation raisonnable à plus grande échelle.

En outre, comme cela sera évoqué dans la tâche 8, quelques difficultés ont été rencontrées dans l'étape d'identification des sous-produits de photodégradation de la bentazone. Cela a nécessité une étude bibliographique approfondie sur la préconcentration des pesticides sur cartouches SPE (Solid Phase Extraction).

Enfin, dans le cadre du développement d'outils de monitoring, la recherche de technologies adéquates pour le suivi de la minéralisation complète des pesticides a abouti à l'acquisition d'un TOCmètre portable M9 de la marque Siervers. Cet analyseur qui quantifie le carbone organique et inorganique, et donc la disparition de la matière organique, se base sur une oxydation couplée UV/Persulfate du carbone organique en dioxyde de carbone. Ce dernier, dissous dans l'eau sous différentes formes inorganiques, est détecté par conductimétrie.

Des recherches se sont également orientées sur la résolution de problèmes analytiques rencontrés avec la chromatographie ionique (Metrohm).

Tâches 5 et 6 :

La fonctionnalisation des supports est une tâche qui se poursuit tout au long du projet. Ainsi, le Certech a proposé une formulation photocatalytique contenant une proportion plus importante de charbon actif. Des essais photocatalytiques et de résistance à l'abrasion ont été effectués pour étudier les propriétés de cette formulation photocatalytique enrichie.

D'un point de vue photocatalytique, des essais menés avec l'atrazine et l'isoproturon n'ont pas révélé d'amélioration des performances photocatalytiques. Dans les deux cas le temps de demi-vie, paramètre cinétique de comparaison, du pesticide-cible n'a pas été diminué lors de l'utilisation d'un dépôt photocatalytique enrichi en charbon actif.

Quant aux essais de résistance à l'abrasion mécanique et face à un frottement hydraulique. Dans les deux cas le dépôt photocatalytique enrichi en charbon actif perdait plus de matière que les dépôts habituels. Il a néanmoins été montré qu'en répétant l'essai sur la même plaque, celle-ci ne perd plus qu'une partie infime de matière et ce, quelle que soit la formulation photocatalytique utilisée pour concevoir le dépôt (cf. tableau 1).

Tableau 1 : Evolution de la masse des dépôts photocatalytiques soumis à un frottement hydraulique

Numéro d'essai	Dépôt enrichi en charbon actif		Dépôt habituel	
	Masse photocatalyseur (mg)	Masse de photocatalyseur perdue lors de l'essai (mg)	Masse photocatalyseur (mg)	Masse de photocatalyseur perdue lors de l'essai (mg)
0	30,2 ± 0,4	/	26,1 ± 0,4	/
1	21,9 ± 0,4	8,3 ± 0,4 (37,9%)	24,6 ± 0,4	1,5 ± 0,4 (6,1%)
2	21,8 ± 0,4	0,1 ± 0,4 (0,5%)	24,4 ± 0,4	0,2 ± 0,4 (0,8%)

Actuellement, la matrice d'eau contenant les pesticides solubilisés est pure pour éviter toute interférence d'éléments conventionnellement présents dans une eau de ville. En vue d'obtenir un aperçu de l'influence de certains ions présents dans cette eau (entre autres les hydrogencarbonates, nitrates, phosphates, sulfates), et potentiellement inhibiteurs, quelques expériences ont été dédiées à la vérification de cet effet

De l'hydrogencarbonate de sodium a été ajouté à une solution d'atrazine, à une solution de bentazone et à une solution d'isoproturon lors d'essais photocatalytiques avec des dépôts CA2. Il a été observé que les ions hydrogencarbonates ne semblent pas modifier la cinétique de dégradation des différents pesticides lors de leur photodégradation sous UV-C. En effet, les temps de demi-vie ($T_{1/2}$) observés pour chaque pesticide restent très proches de ceux rencontrés lors des essais de photocatalyse effectués dans une solution ne contenant pas d'ions inhibiteurs. Quelques valeurs pour des photocatalyses successives de l'isoproturon avec un support CA2 en présence ou non d' HCO_3^- sont reprises au tableau 2.

Tableau 2 : Données cinétiques de photocatalyse de l'isoproturon en présence et en absence d'ions HCO_3^-

		Durée de photocatalyse UVC	$T_{1/2}$ (min)
Sans HCO_3^-		5 h	25,3
		2 h	24,1
		2 h	23,1
Avec HCO_3^-		2 h	25,9
		2 h	22,2
		2 h	23,7

Tâche 8 :

L'identification des sous-produits de dégradation des 3 molécules-cibles a débuté et ce, par l'utilisation de deux outils différents : l'HPLC-PDA et la GC-MS (pouvant nécessiter des étapes supplémentaires de préparation des échantillons : solid-phase extraction (préconcentration) et dérivation). Des méthodes spécifiques à chaque pesticide ont été élaborées pour l'HPLC-PDA et la GC-MS, et celles-ci ont permis l'identification de certains sous-produits de dégradation qui sont ceux communément référencés dans la littérature :

- pour l'atrazine : l'atrazine-déséthyl-déisopropyl-2-hydroxy par HPLC-PDA et GC-MS ; et uniquement par GC-MS l'atrazine-déséthyl-2-hydroxy, l'atrazine-2-hydroxy et enfin un composé issu d'une bi-hydroxylation de l'atrazine. Quatre sous-produits ont donc été identifiés en relation avec ceux proposés par Chan et al¹.
- pour l'isoproturon : aucun sous-produit n'a été détecté par HPLC ; en GC-MS, 9 sous-produits ont été détectés dont 3 correspondraient à ceux identifiés par Amorisco et al².
- pour la bentazone : aucun sous-produit n'a encore à ce jour pu être détectés par les méthodes HPLC-PDA et GC-MS.

L'étude des sous-produits de dégradation est donc en cours mais n'est pas encore finalisée. Pour la poursuivre, différentes pistes semblent intéressantes :

- Modifier de nouveau les méthodes LC, en modifiant le gradient.
- Réduire les temps de traitement photocatalytique (notamment pour l'atrazine, ou aucun sous-produits chlorés n'a été observé, mais existe selon Chan et al.)
- Modifier les protocoles d'utilisation des SPE. En effet, grâce à des essais complémentaires, il a été prouvé que le protocole utilisé permettait une concentration efficace de l'atrazine et l'isoproturon, mais ne permettait pas ou presque pas de concentrer la bentazone, et donc peut-être également ses sous-produits. Cela pourrait donc expliquer le fait qu'aucun sous-produit n'a pu être détecté par GC-MS.

Dans les développements progressifs d'outils de monitoring, nous pouvons notamment mentionner l'acquisition d'un analyseur TOC (Total Organic Carbon modèle M9 portable Siervers) capable de quantifier des concentrations en carbone organique allant de 0,03 ppb à 50 ppm. Cette gamme est tout à fait adéquate par rapport aux concentrations en pesticides auxquelles nous travaillons.

Toujours dans l'optique de quantifier la minéralisation des pesticides, une étude analytique a porté sur le TOCmètre SHIMADZU fonctionnant sur le principe de la combustion catalytique pour transformer la matière carbonée en CO₂. Différentes étapes de validation de la méthode d'analyse sont en phase de finalisation, à savoir :

- les limites de quantification de l'appareil établies sur base d'un profil d'exactitude. Les résultats indiquent une limite basse de 140 ppb de C en dilution manuelle. Lorsque le système se charge de la dilution (dilution automatique des standards et des solutions de validation) la limite descend jusqu'à 62 ppb de C ;
- la faisabilité d'analyse des pesticides par cette méthode. En effet, les pesticides étant résistants, il est logique de penser que la conversion de ceux-ci en CO₂ ne soit pas complète au travers de leur analyse par le TOCmètre. Divers essais ont montrés d'excellents taux de recouvrements pour chacun des pesticides (cf. figure 1) ;
- la détermination d'un volume de purge minimum, ici 700 ml, nécessaire à l'obtention d'une eau MilliQ au contenu carboné faible ;
- la détermination du blanc machine nécessaire pour l'analyse de traces et ainsi connaître la contribution inévitable de la machine dans la quantification ;

¹ Chan K. H.; Chu W.; *J. Agric. Food Chem.*, **2006**, 54, 1804-1813

² Amorisco A.; Losito I.; Palmisano F.; Zambonin P. G.; *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2005**, 19, 1507-1516

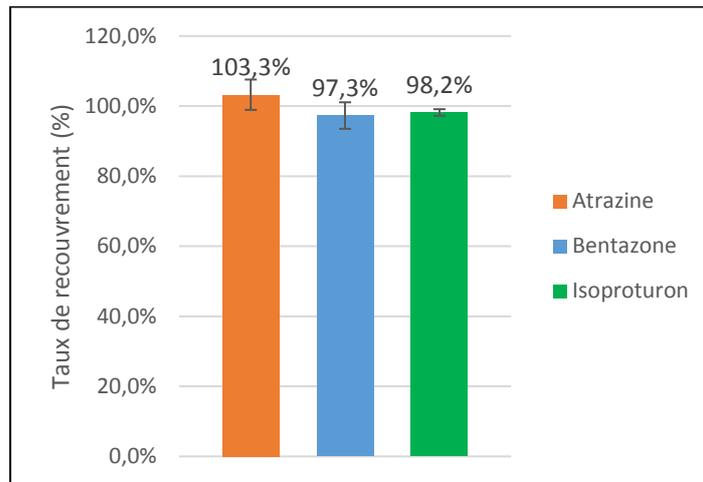


Figure 1 : Taux de recouvrement des pesticides lors d'une analyse TOC en mode NPOC

Parmi les autres outils qui sont développés dans le laboratoire, la chromatographie ionique est également le sujet d'un intérêt important pour le projet. Sa capacité à pouvoir quantifier la minéralisation des différents hétéroatomes composant les pesticides d'intérêt fait de lui un outil tout aussi indispensable à notre étude.

Toutefois, la validation de cette méthode s'est heurtée à des problèmes de précision de l'appareil, ce qui a eu pour effet de surestimer les limites de quantification des différents anions d'intérêt.

Une étape d'investigation s'en est suivie avec pour principale voie la colonne de préconcentration chargée de préconcentrer les éléments avant leur séparation dans la colonne chromatographique. Après changement de celle-ci, la justesse quelque peu améliorée était cependant insuffisante.

La seconde étape s'est portée sur la modification de la méthode de dosage des échantillons et de l'injection de ceux-ci. Après recherche et modification du programme-source, de nouveaux essais ont montré une nette amélioration de la tendance (cf. figure 2). Des essais complémentaires sont prévus pour vérifier la performance de l'appareil et ainsi finaliser la validation de la méthode.

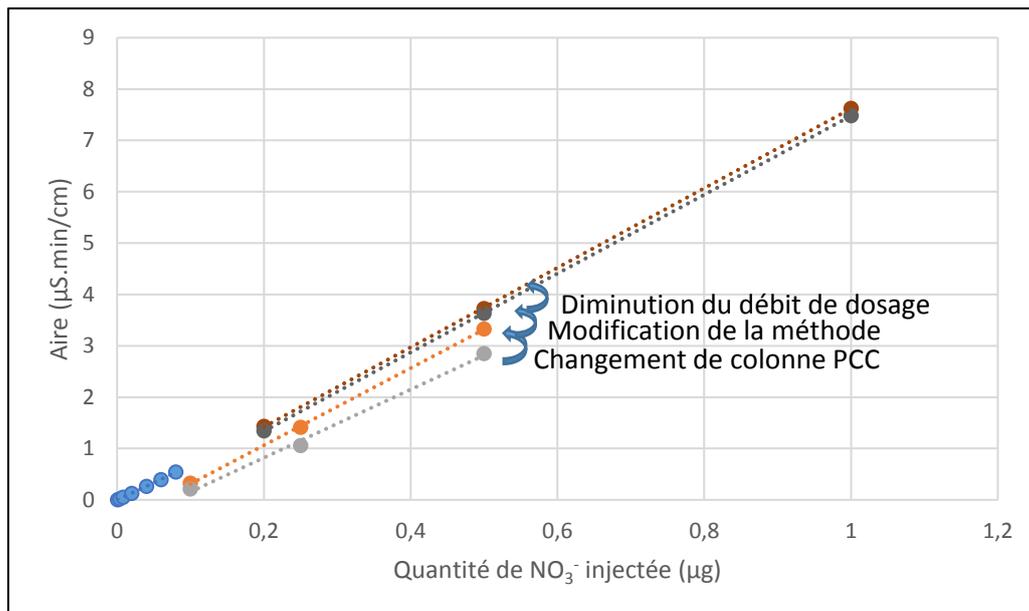


Figure 2 : Evolution des droites de calibration suite aux corrections apportées à la chromatographie ionique

Tâche 9 :

L'étude des cinétiques de photocatalyse qui seront utilisées pour le dimensionnement, sera menée sur le dispositif expérimental illustré à la figure 3. Il est constitué d'une part d'un photoréacteur dont les caractéristiques sont proches de l'unité CINTROPUR® et, d'autre part, d'un réacteur jouant le rôle de volume tampon. Comme géométrie du support photocatalytique, des demi-cylindres en verre coâtés seront utilisés comme photocatalyseur.

Divers tests préliminaires sont en cours afin de s'assurer de l'inertie chimique de certains composants comme les différents tubings permettant de transiter la solution de pesticide(s) entre le photoréacteur et le volume tampon. C'est grâce à ce dernier que différents paramètres seront suivis comme le pH, le potentiel rédox, la teneur en oxygène, etc.



Figure 3 : Système expérimental pour l'étude des supports avec un volume tampon

Tâche 10 :

Durant ce 6^{ème} semestre, énormément de résultats ont été acquis. Une grande partie d'entre eux l'ont été dans le photoréacteur de laboratoire, illustré à la figure 4, avec du photocatalyseur/charbon actif en suspension.



Figure 4 : Photoréacteur de laboratoire

Ces essais constituent un point de référence essentiel que l'on retrouve couramment dans la littérature. Les systèmes photocatalytiques en suspension sont connus pour être plus performant de par la disponibilité plus importante de surface active pour une même masse de photocatalyseur.

De ce fait, des essais ont été menés sur deux aspects d'ores et déjà investigués sur le photoréacteur préliminaire propres aux supports photocatalytiques :

- l'aspect adsorption afin de mettre en évidence un éventuel effet promoteur sur la cinétique de photodégradation des pesticides. Dans ce but, on retrouve des essais dédiés aux suspensions contenant du TiO₂ et du TiO₂ et du charbon actif.
- l'aspect photodégradation qui regroupe la photolyse, la photocatalyse avec une suspension de TiO₂ et CA (équivalent à un support CA2) et uniquement avec une suspension de TiO₂ (équivalent à un support REF).

Les concentrations en photocatalyseur et en charbon actif ont été calculées sur base de la masse de TiO₂ et de charbon actif sur une lame dans le système expérimental préliminaire (système « boîte de Pétri »), c'est-à-dire en calculant une concentration volumique à partir de la quantité théorique de TiO₂ déposée sur une plaque de 100 cm² (0,25 mg/cm²) immergée dans une solution de 200 ml, ce qui conduit à une concentration en TiO₂ de 38,4 mg/L et en CA de 3,8 mg/L.

Les premiers résultats d'adsorption des pesticides (concentration initiale de 500 ppb) sur le TiO₂ en suspension montrent que cette dernière est presque inexistante, sauf pour l'isoproturon où elle est légèrement plus marquée (cf. tableau 3), et que le temps d'équilibre n'est toujours pas atteint après 4,5 jours.

Tableau 3 : Taux d'adsorption après 4,5 jours avec le TiO₂ en suspension

	TiO ₂
Atrazine	3-10%
Bentazone	0-1%
Isoproturon	15-20%

L'adsorption sur un mélange de TiO₂ et de CA en suspension présente des résultats différents (cf. tableau 4). Il est possible de constater que le CA augmente le pouvoir d'adsorption de la suspension, et qu'elle est équivalente pour l'atrazine et l'isoproturon. Elle semble en effet plus faible pour la bentazone. Des essais complémentaires doivent cependant être réalisés avec l'isoproturon car la concentration de départ n'était pas équivalente aux autres essais.

Tableau 4 : Taux d'adsorption après 4,5 jours avec TiO₂ + CA en suspension

	TiO ₂ + CA
Atrazine	57-74%
Bentazone	24-31%
Isoproturon	52-61%

Le charbon actif joue effectivement son rôle d'adsorbant pour les 3 pesticides. Similairement aux essais d'adsorption sur support, l'atrazine et l'isoproturon sont les molécules qui présentent une importante affinité avec le charbon actif en raison de leur polarité plus faible par rapport à la bentazone.

Sans confirmation des résultats obtenus pour l'isoproturon, il est actuellement très difficile d'émettre un avis sur la prédominance éventuelle de l'atrazine.

Comme expliqué dans le point plus haut, divers tests ont été réalisés dans le photoréacteur avec la lampe CINTROPUR[®] placée au centre du réacteur (figure 4). Plus spécifiquement, on retrouve:

- des tests de photolyse sur chacun des 3 pesticides (concentration initiale de 500 ppb) et sur un mélange équimolaire (3 x 5 µM) des 3 pesticides (± 3,3 ppm au total)
- des tests de photocatalyse avec TiO₂ en suspension, en proportion équivalente que pour les essais avec support, des 3 pesticides (concentration initiale de 500 ppb pour l'atrazine et l'isoproturon, de 1ppm pour la bentazone) et sur un mélange équimolaire (3 x 5µM) des 3 pesticides (± 3,3ppm au total)
- des tests de photocatalyse avec TiO₂ + CA en suspension, en proportions équivalentes que pour les essais avec support, des 3 pesticides (concentration initiale de 500 ppb pour l'atrazine et l'isoproturon, de 1 ppm pour la bentazone) et sur un mélange équimolaire (3 x 5 µM) des 3 pesticides (± 3,3 ppm au total)

Les résultats obtenus pour les 3 pesticides étudiés séparément sont repris dans les tableaux 5, 6 et 7

Tableau 5 : Données cinétiques de photo(cata)lyse de l'atrazine avec ou sans du TiO₂/CA en suspension

	k_{obs} (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	k (min ⁻¹)	$T_{1/2}$ (min)
Photolyse			$3,86.10^{-1}$	1,83
TiO ₂	276	$3,77.10^{-3}$	$1,03.10^0$	1,65
TiO ₂ + CA	291	$6,01.10^{-3}$	$1,62.10^0$	1,23

Tableau 6 : Données cinétiques de photo(cata)lyse de la bentazone avec ou sans du TiO₂/CA en suspension

	k_{obs} (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	k (min ⁻¹)	$T_{1/2}$ (min)
Photolyse			$2,81.10^{-2}$	24,70
TiO ₂	932	$1,54.10^{-3}$	$1,38.10^0$	0,97
TiO ₂ + CA	1359	$7,99.10^{-4}$	$1,03.10^0$	1,03

Tableau 7 : Données cinétiques de photo(cata)lyse de l'isoproturon avec ou sans du TiO₂/CA en suspension

	k_{obs} (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	k (min ⁻¹)	$T_{1/2}$ (min)
Photolyse			$2,87.10^{-2}$	24,37
TiO ₂	378	$4,07.10^{-3}$	$1,49.10^0$	1,30
TiO ₂ + CA	410	$4,19.10^{-3}$	$1,53.10^0$	1,20

De ces données il est possible de constater :

- Pour l'atrazine, le gain en photocatalyse est faible, mais cela s'explique par une photolyse déjà très rapide. Le temps de demi-vie descend en effet aux alentours de 1,2 minute, ce qui est proche de ce qui est observé pour les autres pesticides.
De plus, l'incorporation du charbon actif semble donner des valeurs légèrement meilleures, ce qui a du sens si nous prenons en compte le pouvoir adsorbant du charbon actif en vers l'atrazine. Enfin, il est à noter que la cinétique de l'atrazine se retrouve modifiée en photocatalyse par rapport à ce qui avait été observé sur les plaques « coatées » (boîte de Pétri). En effet, jusqu'à présent, tous les tests réalisés sur l'atrazine présentaient une cinétique de pseudo-premier ordre. Or dans le système avec la lampe CINTROPUR® et le photoréacteur, l'ajout de catalyseur en suspension montre une cinétique qui suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood (représenté par 2 constantes cinétiques : K_L et k_{obs}) ;
- Pour la bentazone, le gain par l'ajout de catalyseur est très important par rapport à la photolyse. De plus, la puissance lumineuse effective provenant de la lampe CINTROPUR® étant plus importante, la photo(cata)lyse est plus rapide dans le photoréacteur. En revanche, a contrario de ce qui est observé pour l'atrazine, le charbon actif ne semble avoir aucune incidence. C'est à nouveau pour la bentazone que le charbon actif a présenté la moins bonne affinité ;
- Pour l'isoproturon, le gain en photocatalyse est aussi très important par rapport à la photolyse, et le charbon actif ne semble toujours pas jouer de rôle primordial alors que cela avait été observé sur les supports revêtus avec la formulation CA2. Notons que les résultats d'adsorption confirment cette tendance.
Aussi, à raisonnement identique, la vitesse de photolyse est bien plus rapide que celle observée dans la boîte de Pétri.

Ces constatations peuvent se visualiser sur la figure 1, où nous remarquons qu'il y a une inversion de l'ordre de disparition des pesticides entre la photolyse (atrazine > isoproturon > bentazone) et la photocatalyse (bentazone > isoproturon > atrazine).

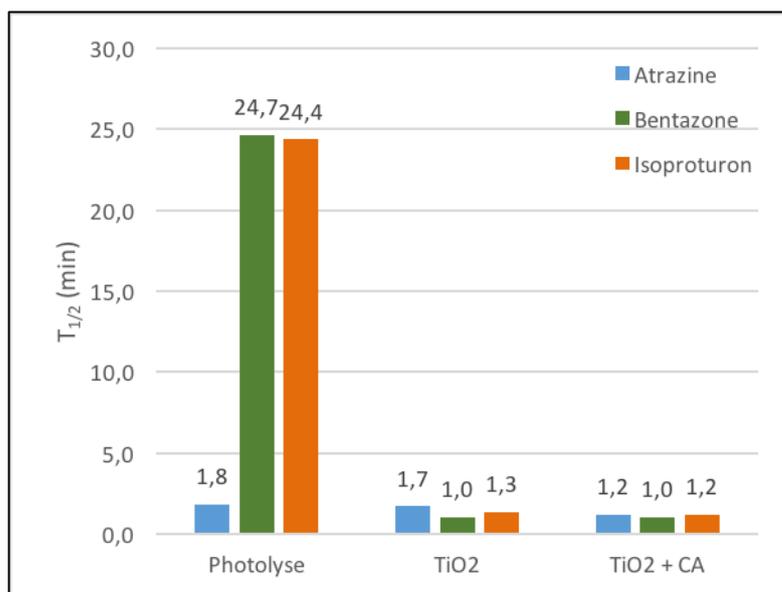


Figure 5 : Comparaison des temps de demi-vie de photo(cata)lyse de chaque pesticide

Les résultats obtenus pour un mélange équimolaire de 3 pesticides sont présentés ci-dessous dans le tableau 8 et la figure 6:

Tableau 8 : Temps de demi-vie des pesticides en mélange lors des essais de photo(cata)lyse avec ou sans du TiO₂/CA

T _{1/2} (min)	Essai	Atrazine	Bentazone	Isoproturon
Photolyse	1	3,6	68,6	45,6
	2	4,2	78,8	51,7
	3	4,3	85,6	55,9
TiO ₂	1	6,0	2,0	3,7
	2	6,5	1,7	3,6
	3	5,4	1,6	2,8
TiO ₂ + CA	1	4,5	1,5	2,2
	2	3,2	1,2	1,7
	3	3,4	1,3	1,8
Moyenne photolyse		4,1	77,7	51,1
Moyenne TiO ₂		5,9	1,8	3,3
Moyenne TiO ₂ + CA		3,7	1,3	1,9

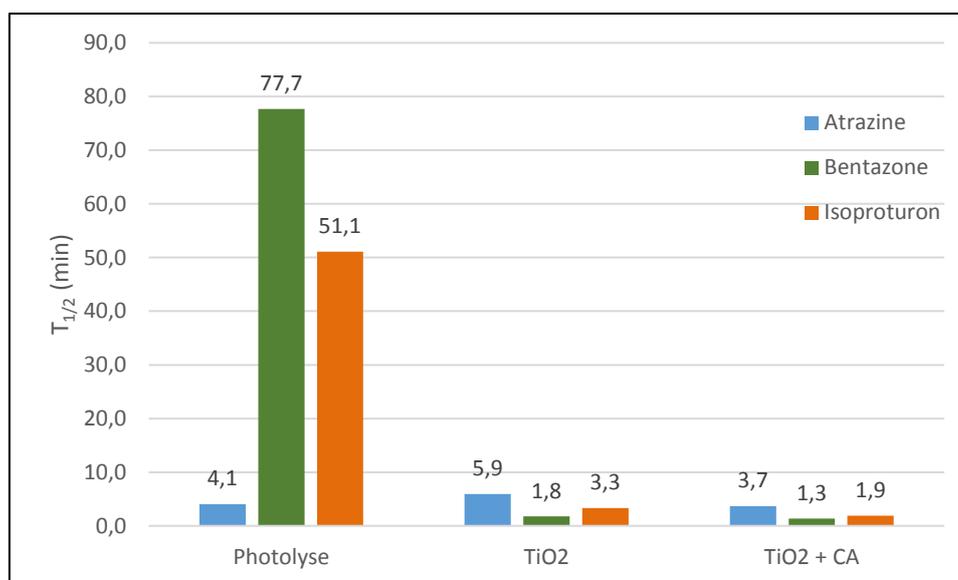


Figure 6 : Comparaison des temps de demi-vie des pesticides en mélange lors des essais de photo(cata)lyse avec ou sans du TiO₂/CA

Un gain important pour l'isoproturon et la bentazone est observé. Au contraire pour l'atrazine, la photolyse semble plus performante que la photocatalyse, ce qui pourrait être dû à un effet d'opacité du TiO₂ en suspension. Aussi, l'ordre de disparition des pesticides reste le même en mélange que lorsque chaque pesticide est étudié séparément. Ensuite, l'ajout de charbon actif diminuent les temps de demi-vie de manière plus marquée qu'en étude mono-pesticide, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que les concentrations sont plus élevées. Enfin, tous les temps de demi-vie se retrouvent augmentés par rapport aux études avec un seul pesticide, l'augmentation de la concentration totale en composés organique pouvant expliquer cette différence.

Tâche 12 :

La réutilisation des dépôts photocatalytiques a été étudiée au cours de ce semestre. En utilisant à plusieurs reprises une même plaque supportant le photocatalyseur, il est apparu que la cinétique de dégradation s'améliorait durant les 3 à 4 premiers essais, qui ont chacun une durée de 2 heures. Cet effet apparent d'activation était important notamment pour le système supporté CA2/bentazone.

Afin d'éclaircir ce phénomène, des essais successifs ont été réalisés sur un même dépôt photocatalytique en l'irradiant 1 heure aux UV-C entre chaque essai. Ce traitement n'a pas modifié l'amélioration de la photocatalyse d'un essai à l'autre. Dès lors, des essais successifs ont été réalisés sur une plaque qui a été initialement irradiée durant 10 heures par des UV-C. Que ce soit pour l'isoproturon ou la bentazone sur un dépôt REF ou CA2, les essais ont encore une fois montré des temps de demi-vie diminuant au fur et à mesure des essais (cf. figure 7).

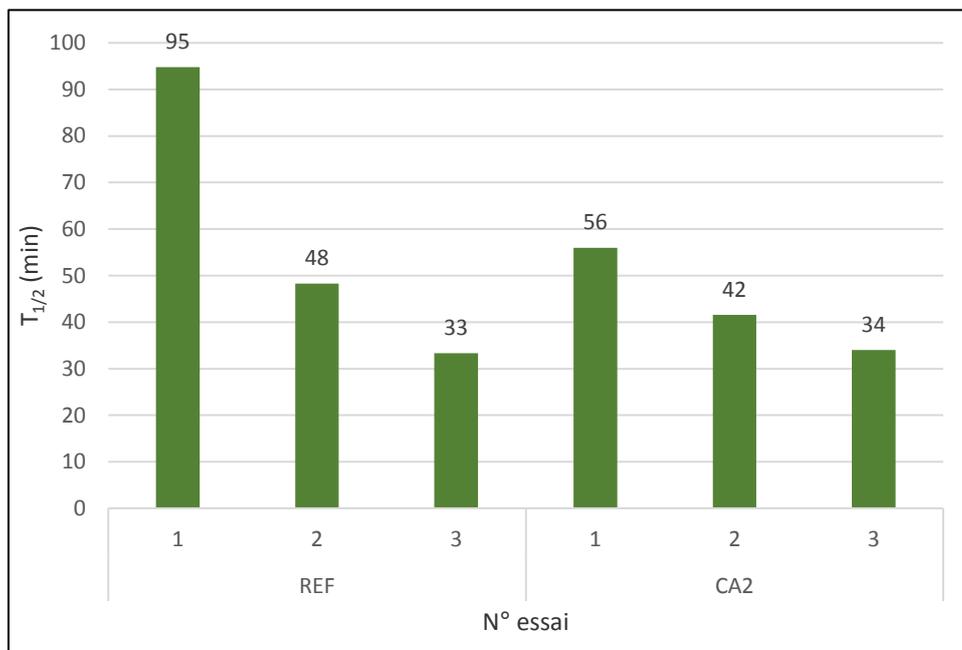


Figure 7 : Comparaison des temps de demi-vie de la bentazone lors d'essais de photocatalyse répétés avec les mêmes supports REF et CA2 initialement irradiés 10 heures à l'air libre

Des essais supplémentaires ont dès lors été réalisés sur des plaques qui, cette fois, ont été irradiées durant 10 heures par des UV-C tout en étant recouvertes d'eau. En utilisant ce traitement initial, il est apparu que les essais de photocatalyse successifs ont cette fois montré des cinétiques de dégradation de la bentazone similaires. Un prétraitement de 10 heures sous UV-C en milieu aqueux semble donc activer et stabiliser le dépôt photocatalytique afin d'obtenir des résultats reproductibles d'un essai à l'autre.

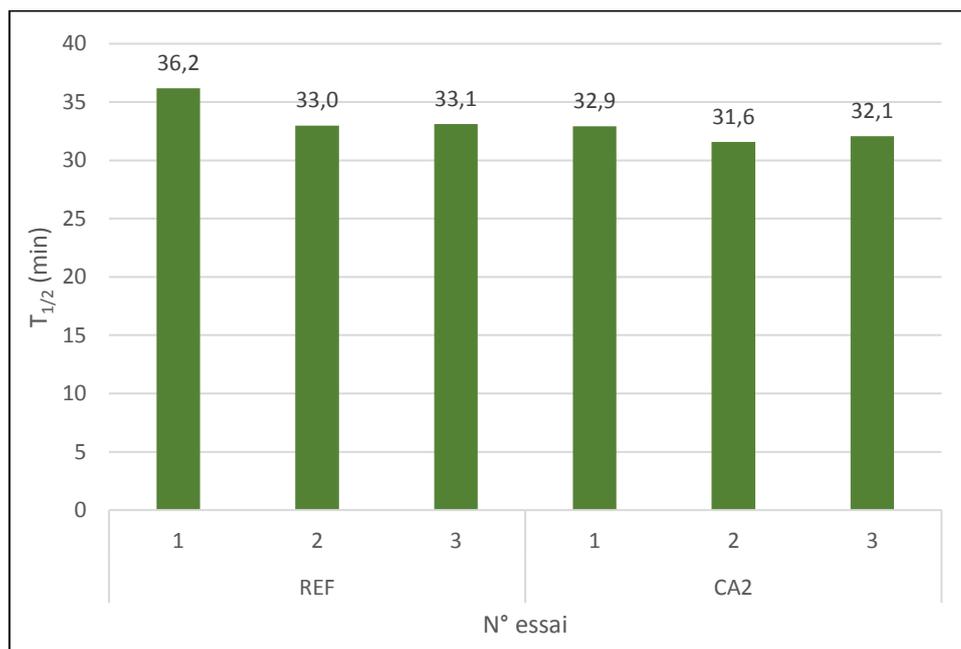


Figure 8 : Comparaison des temps de demi-vie de la bentazone lors d'essais de photocatalyse répétés avec les mêmes supports REF et CA2 initialement irradiés 10 heures dans de l'eau

Tâche 13 :

Actuellement, quelques recherches bibliographiques ont été réalisées sur la procédure de dimensionnement d'une installation photocatalytique. A côté de cela, le logiciel Aspen® (logiciel commercial pour simulation de procédés chimiques) a été investigué comme outil pour réaliser le dimensionnement de réacteurs photocatalytiques idéaux : réacteur parfaitement mélangé avec et sans réservoir tampon et réacteur tubulaire piston avec recirculation. Bien que théoriquement simple, l'implémentation du procédé (plusieurs configurations possibles), des réactions de photodégradation et des relations cinétiques adéquates reste toutefois un challenge. Une fois cela correctement réalisé, il sera possible de déterminer des premiers volumes de réacteurs liés à des taux d'abattement spécifiés.

Tâche 14 :

Les autres tâches n'étant pas terminées, la tâche 14 n'a pas été initialisée.

II.2.3. Quels sont les objectifs atteints et ceux qui ne le sont pas ?

Certaines tâches ne sont pas complétées comme cela avait été prévu initialement dans le diagramme de Gantt

Les dernières recherches ont porté sur la réalisation d'une formulation enrichie en charbon mais qui ne semble pas plus performante que la formulation de référence. Le projet arrivant à échéance, la priorité a été donnée à la finalisation des autres tâches et à la réalisation de test sur d'autres formulations hybrides.

Les divers supports sont toujours étudiés sous différents aspects (tâches 5 et 6), ce qui implique que cette tâche est également prolongée sur le semestre prochain.

Le développement des outils de monitoring reste un point crucial qu'il est nécessaire de terminer via la validation des diverses méthodes d'analyse.

Les cinétiques de photodégradation de chaque pesticide ont été étudiées à la fois dans le photoréacteur de préliminaire et dans le photoréacteur de laboratoire, avec catalyseur en suspension. Les tests avec les supports coatés de catalyseur doivent démarrer d'ici peu dans le photoréacteur de laboratoire.

L'étude du cycle de vie des photocatalyseurs supportés se poursuit. Cette tâche est d'une part liée aux essais répétés de photocatalyse et, d'autre part, à l'effet des ions inhibiteurs plus amplement expliqué au niveau des tâches 5 et 6.

L'étape de dimensionnement n'est également pas terminée, l'exploitation du logiciel Aspen doit encore être approfondie.

La tâche 14 n'est également pas réalisée car l'ensemble des tâches du Gantt sont toujours en cours.

II.2.4. Les objectifs et/ou échéances ont-ils été modifiés?

Les échéances ont effectivement été modifiées. L'ensemble des tâches ne sont pas terminées et seront poursuivies également lors du prochain semestre.

II.2.5. Le programme de travail original a-t-il été suivi?

Le programme original est bien suivi mais les tâches nécessitent plus de temps pour être accomplies.

II.2.6. Difficultés rencontrées au point de vue scientifique et/ou de management

Beaucoup d'obstacles ont été rencontrés lors de ce semestre. D'un point de vue scientifique, le développement d'outils de monitoring s'est avéré être la tâche la plus chronophage avec des soucis techniques attachés au TOCmètre et à la chromatographie ionique.

En effet, des problèmes de stabilité de signaux ont nécessité l'intervention d'un technicien pour détecter la problématique et ainsi la résoudre. Il en va de même pour la chromatographie ionique qui a été l'outil analytique le plus assujéti à des problèmes techniques (changement de colonne de trap, changement de la colonne de préconcentration, changement de l'électronique du four, problème de justesse analytique,...). Ces points contraignants ont engendré un retard important sur la progression de la tâche 8.

A côté de cela, la mise en place de protocoles de préparation des échantillons en vue de l'identification des sous-produits de la bentazone a requis une attention particulière.

Il en va de même pour les essais de répétabilité. Des variabilités importantes entachaient les paramètres cinétiques déterminés expérimentalement. Après application de divers protocoles, les récents résultats ont confirmé l'importance d'appliquer un prétraitement adéquat aux supports photocatalytiques.

Enfin, quelques soucis ont également été rencontrés par rapport aux délais de livraison non respectés par certains fournisseurs. Le photoréacteur de laboratoire spécialement prévu pour contenir des demi-cylindres coatés, montre plus de deux mois de retard. Cet élément essentiel limite la progression de la tâche 10.

II.2.7. Liste des équipements scientifiques de pointe, financés par la convention et acquis depuis le début de la recherche (cumulatif)

Appareil	Description de son utilisation dans la recherche	Taux de financement par la RW (%)	Date d'acquisition	Prix d'achat TVAC (Euros)
Chromatographe ionique	Analyseur par chromatographie ionique pour les suivis de la minéralisation de POP	100	24/07/2014	45.191,75 €

II.2.8. Conclusions particulières du partenaire

L'accent a particulièrement été placé sur la réalisation de divers essais expérimentaux aussi bien dans la boîte de Pétri que dans le photoréacteur de laboratoire. Ces essais avaient pour principaux buts de :

- déterminer un prétraitement efficace d'activation des supports photocatalytiques en vue de leur réutilisation ;
- étudier la photodégradation des pesticides en mélange dans le système préliminaire (boîte de Pétri) ;
- étudier l'adsorption et la photo(cata)lyse des pesticides (un seul ou en mélange) avec du photocatalyseur et du charbon actif en suspension pour obtenir un point de comparaison. En outre, analyser le comportement des pesticides dans ce cas de figure ;
- définir et étudier l'influence de certains ions référencés dans la littérature comme étant inhibiteurs et présents dans l'eau de ville ;
- mettre en avant les propriétés mécaniques des dépôts par des essais de tenue mécanique et hydraulique.

Du côté analytique, une partie importante de travail s'est portée sur :

- la mise au point d'un protocole de préconcentration des échantillons pour permettre l'identification des sous-produits de dégradation de la bentazone par GC-MS ;
- l'identification des sous-produits de dégradation de l'atrazine couplé à une recherche bibliographique ;
- la résolution des problèmes techniques rencontrés avec les analyseurs TOC et IC. Pour ce faire, valider et déterminer les limites de quantification de ces deux outils de monitoring sont nécessaires ;

Finalement, grâce à une recherche bibliographique, les différentes étapes régissant le dimensionnement d'une installation photocatalytique ont été comprises. Dans l'optique d'obtenir de premières évaluations de dimensionnement, le logiciel Aspen[®] est plus amplement étudié.

II.2.9. Prévisions du partenaire pour le prochain semestre ou la phase de valorisation

Pour le prochain semestre, il est prévu de terminer :

- les essais d'adsorption de l'isoproturon pour valider les résultats précédemment présentés ;
- l'étude de l'influence des ions susceptibles d'inhiber la photocatalyse ;
- la validation des méthodes analytiques relatives aux analyseurs TOCmètres (SHIMADZU et Sievers) et à l'IC (Metrohm).
A cela, la problématique de préconcentration de la bentazone sur cartouche résolue, la mise en évidence et l'identification des sous-produits sera poursuivie ;
- les essais sur le photoréacteur dédiés à la détermination des cinétiques de photodégradation des pesticides. Cette voie débouchera sur le dimensionnement de procédés photocatalytiques dits « simples » via l'outil Aspen ;
- les tests hydrauliques préliminaires qui seront approfondis dans le photoréacteur de laboratoire à des débits proches des limites admissibles par le dispositif CINTROPUR® ;

II.2.10. Remerciement de tiers (assistance technique, soutien matériel et financier)

Néant

II.2.11. Liste des publications ou dépôt de brevets

II.2.12. Liste des présentations ou formations relatives au projet

Lors de la Journée Jeunes Chercheurs (GEPROC) organisée le 06 octobre 2016 à l'Université Catholique de Louvain, une présentation orale a été réalisée. L'objectif principal de cette journée était de permettre aux scientifiques de tout domaine de présenter leurs travaux et découvrir également les recherches des autres participants

II.2.13. Liste des missions en Belgique relatives au projet

II.2.13.a.

Date : 06/10/2016

Lieu : Louvain

Personnes rencontrées : Participants (scientifiques, doctorants, etc.) à la Journée Jeune Chercheurs

Nom des personnes à charge de la convention (rémunérées ou non) ayant participé à la mission :

Julien Gervasi (UMONS- Génie des Procédés Chimiques et Biochimiques)

Diane Thomas (UMONS- Génie des Procédés Chimiques et Biochimiques)

Objet de la mission :

Présentation du projet WaterPOP devant un public de chercheurs.

II.3. Rapport de mission à l'étranger (obligatoire pour le remboursement des frais)

Rapport de mission relatif au workshop « Trace Contaminants Screening » organisé par la société Waters à Manchester les 15 et 16 novembre.

Cet atelier scientifique s'est déroulé dans les locaux du centre technologique de spectrométrie de masse de la société Waters à Wimslow, au Royaume-Uni.

La thématique recouverte lors de ces deux jours d'atelier concernait l'ensemble des outils, techniques, méthodes qui ont été développées à ce jour pour permettre le dépistage de contaminants cibles ou non dans diverses matrices telles que la nourriture, l'eau, etc. Cette formation était donc très intéressante pour le projet dans la mesure où elle est bénéfique au développement de la tâche 8 du projet.

La première journée a été dédiée à la présentation par les membres de la société Waters sur les problématiques actuelles de prospection de contaminants cibles.

Avec la production massive de pesticides, produits pharmaceutiques, une demande importante d'analyses a émergé pour assurer la sûreté de produits commercialisés. En conséquence, il est nécessaire de développer des méthodes d'analyse robustes capable d'évoluer, de détecter et de quantifier des produits d'intérêts ou susceptibles d'être néfastes pour l'applicabilité du produit d'intérêt, appartenant à différentes classes chimiques.

A titre d'exemple, durant ces 20 dernières années, la variété de pesticides exploitée s'est démultipliée. Le programme de surveillance instauré par l'Union Européenne concernait, en 1999, une liste de 20 pesticides alors qu'aujourd'hui, cette dernière s'est allongée au nombre de 423 pesticides.

Dans ce but, la société a présenté différents analyseurs et outils informatiques capable d'accomplir les analyses requises. Par exemple, pour l'analyse de contaminant cibles, Waters réfère leur gamme d'analyseurs MS (spectre de masse) nommé Xevo (TQD, TQ-S micro, TQ-XS) et pourvu de la technologie TQ (Tandem Quad). Dans le cas de contaminants inconnus. D'autres analyseurs tels que le Xevo G2-XS Qtof, Vion™ IMS Qtof sont dotés de la technologie de spectrométrie de masse à temps de vol. Grâce à cette dernière, il est possible de déterminer pour chaque ions un paramètre qui lui est propre et, à partir d'une base données adéquate, réaliser une identification. La complexité des données acquises est gérée par UNIFI, programme capable de filtrer l'ensemble des données sur bases de critères tels que le temps de rétention, le spectre de masse et le paramètre CCS (Collision Cross Section).

Lors de la seconde journée, divers intervenants se sont succédés en évoquant leur thématique de recherche et le type d'analyseur utilisé :

- Wim Broer, manager du département « Sciences et développement » de la firme NofaLab. Sa présentation portait sur un dépistage « quantitatif » de résidus de pesticides (700) sur une large gamme de commodités par le biais de la combinaison de deux analyseurs, APGC-Xevo TQ-S micro (GC) et LC-Xevo TQ-S ;
- Ola Svahn, chercheur à l'université de Kristianstad. Sa recherche porte sur l'amélioration d'une méthode d'analyse (en jouant sur le pH) propre à la détermination de micropolluants sortant d'une station d'épuration. L'analyseur concerné par cette étude était un UPLC-ESI-MS/MS
- Richard Ginn, manager du département de « Gestion des analyses LC-MS/MS de résidus médicamenteux à usage vétérinaires » à la firme Fera Science Limited. Son domaine d'étude porte sur le screening de 68 substances microbiennes et 57 produits médicamenteux pour animaux. La détermination est réalisée par le biais d'une extraction (dSPE) suivie d'une analyse par UPLC-TQMS (Xevo TQ-S) ;
- Xavier Ortiz, chercheur au département ministériel de l'environnement et du changement climatique (Canada). Son intérêt scientifique concerne le développement d'une méthode automatisée d'analyse des microcystines (toxines existantes sous 90 variantes) produites par certaines cyanobactéries et présentent dans l'eau douce naturelle. Cette méthode a été exploitée par un système 2D-LC (Acquity UPLC 1-Class) couplée à un détecteur MS Xevo G2-XS.

II.4. Identification du Partenaire numéro 2

II.4.1 Coordonnées du partenaire numéro 2 :

Monsieur Benoît Kartheuser

CERTECH

Zone Industrielle C – Rue Jules Bordet

7180 Seneffe

Tél. : 064-52 02 10

Fax : 64-52 02 11

e-mail :

benoit.kartheuser@certech.be

II.4.2 Chercheurs et Techniciens engagés par le partenaire numéro2 :

L'engagement du personnel est-il conforme à ce qui a été prévu par la convention ? Non

Si non, en décrire les raisons.

M. Pascal Lemaire ne fait plus partie des membres de le Certech et avec l'autorisation de l'administration a été remplacé par Mme Anne Borcy. Suite à la demande de prolongation de 6 mois, Mme Anne Borcy n'est plus imputée au projet depuis le 30 juin 2016 afin de libérer du temps à M. Vincent Clause.

Chercheur N° 1(se référer au tableau du personnel de la convention)

M. Benoît Kartheuser, PhD

Fonction dans le projet de recherche : Chercheur, coordinateur du projet

Date d'engagement / désengagement : 1/01/2014

Tél. : 064-52 02 10

Fax : 64-52 02 11

e-mail :

benoit.kartheuser@certech.be

Chercheur N° 2(se référer au tableau du personnel de la convention)

M. Pascal Lemaire, Licencié en Sciences Chimiques

Fonction dans le projet de recherche : Chercheur, analyste

Date d'engagement / désengagement : 1/01/2014

Tél. : 064-52 02 10

Fax : 64-52 02 11

e-mail :

pascal.lemaire@certech.be

Chercheur N° 3 se référer au tableau du personnel de la convention)

M. Vincent Clause, Bachelier en Chimie

Fonction dans le projet de recherche : Chercheur, analyste

Date d'engagement / désengagement : 1/01/2014

Tél. : 064-52 02 10

Fax : 64-52 02 11

e-mail : vincent.clause@certech.be*Chercheur N° 4 se référer au tableau du personnel de la convention)***Mme Anne Borcy, Ingénieur Industriel en chimie**

Fonction dans le projet de recherche : Chercheur, analyste

Date d'engagement / désengagement : 1/12/2015

Tél. : 064-52 02 10

Fax : 64-52 02 11

e-mail : anne.borcy@certech.be

Le tableau cumulatif ci-dessous résume l'engagement du personnel rémunéré à charge de la convention depuis le démarrage du projet.

Les **lignes grisées** concernent les données telles que définies dans la convention.

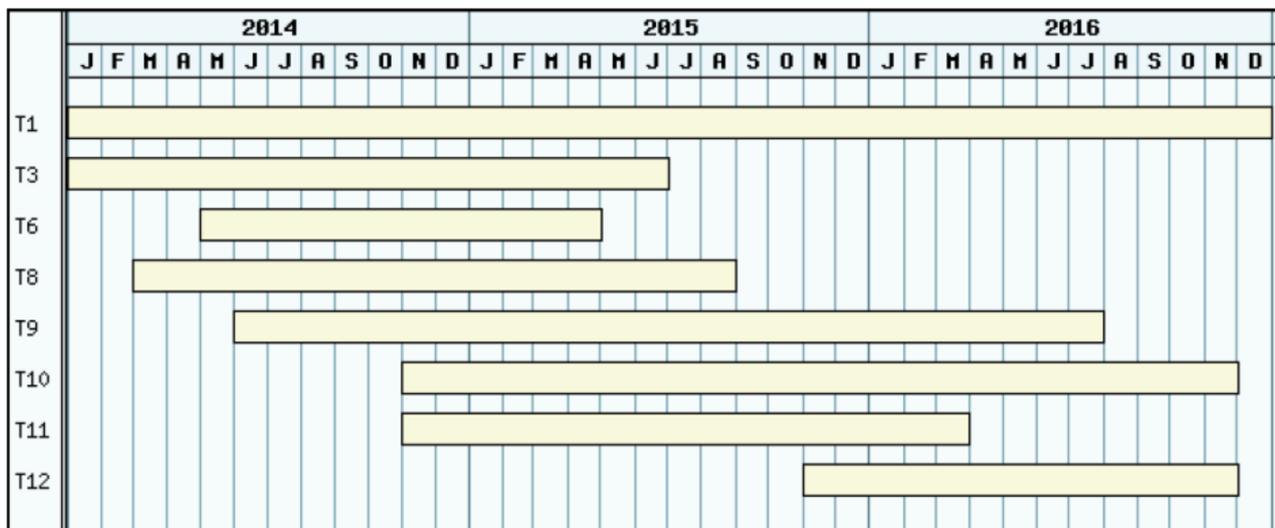
Les **lignes blanches** concernent les données de la personne engagée. En cas de remplacement du personnel, ajoutez des lignes sous le poste concerné. **Exemple en Annexe 1.**

Personnel	Qualification	Fonction	CV(*)	Ressources		Entrée	Sortie
				(%)	(h.m)		
Chercheur 1	Qualification		Oui		x		
KARTHEUSER Benoît	PhD	Chercheur et coordinateur	O	21	9	1/01/2014	31/06/2017
Chercheur 2	Qualification		Oui		x		
LEMAIRE Pascal	Licencié	Chercheur-analyste	O	62,5	14,4	1/01/2014	30/11/2015
Chercheur 3	Qualification		Oui		x		
CLAUDE Vincent	Bachelier	Chercheur-analyste	O	62,3	26,2	1/01/2014	31/06/2017
Chercheur 4	Qualification		Oui		x		
BORCY Anne	Ingénieur industriel	Chercheur-analyste	O	62,5	4,4	1/12/2015	1/07/2016

(*) Le CV du chercheur a-t-il été envoyé au gestionnaire technique de la DGO6 ?

II.5. Rapport d'activité du partenaire numéro 2

II.5.1 Calendrier prévu pour la réalisation des tâches qui vous ont été attribuées



- T1 : Mois 1 à 36: - Coordination et veille technologique
- T3 : Mois 1 à 18: - Dépôt de l'oxyde de titane sur support transparent
- T6 : Mois 5 à 17: - Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »
- T8 : Mois 3 à 21: - Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement
- T9 : Mois 6 à 32: - Développement et mise en œuvre d'un photoréacteur de laboratoire
- T10 : Mois 11 à 36: - Etude des cinétiques de photodégradation des micropolluants
- T11 : Mois 11 à 28: - Etude de stabilité hydrolytique des traitements
- T12 : Mois 23 à 36: - Analyse du cycle de vie des supports catalytiques

II.5.2. Tâches accomplies

Tâche 1 :

La revue de la littérature s'est poursuivie durant ce semestre.

Tâche 3 et 6 :

Des formulations avec des quantités plus importantes en charbon actif (CA) ont été élaborées. Les solutions initiales avaient un rapport CA/TiO₂ de 0,1. Ce ratio a été augmenté jusque 0,23 tout en maintenant une bonne tenue mécanique du recouvrement.

Les ratios suivant ont été testés : 0,33 - 0,5 - 0,66 et 1. Toutes ces formulations ont conduit à un revêtement ne présentant aucune adhésion au support. Par ailleurs, suivant le type de CA utilisé, une gélification rapide des solutions a pu être constatée.

Le ratio optimal pour l'incorporation du CA est donc de 0,23.

Des demi-cylindres ont été recouverts d'une solution de TiO₂ et de solutions TiO₂/CA à 0,1 et 0,23 pour des essais dans le réacteur simulant le système Cintropur® développé par l'UMons.

Tâche 9, 10 et 11

Les essais dans des conditions proches de l'utilisation du système Cintropur® ont montré que les vitesses de dégradation en un passage sont beaucoup trop faibles pour envisager un dimensionnement d'un réacteur compact. Ces essais ont également montré que le revêtement avait une bonne tenue hydraulique avec une eau non chargée de particules abrasives.

Lors du semestre précédent, des premiers essais avaient été entrepris avec l'eau de ville provenant du robinet de laboratoire.

Lors de ces essais, une diminution de l'activité avait été observée, ainsi que l'apparition d'une coloration jaunâtre après test. Cette coloration n'apparaît pas avec l'utilisation d'eau déminéralisée.

Un test de dégradation du 2 CP dans l'eau de ville a été conduit pendant plusieurs jours avec une même plaque. La plaque a jauni après le premier jour. Ce jaunissement s'est accentué avec le temps, mais l'activité du recouvrement ne semble pas avoir diminuée comme présenté sur la figure 9.

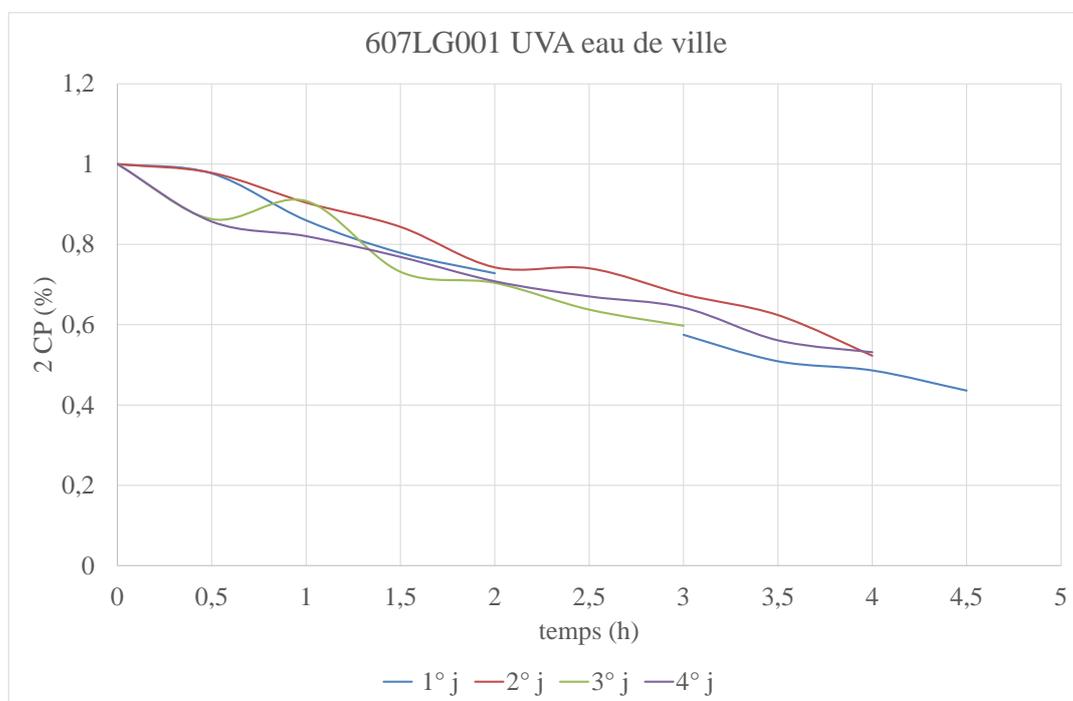


Figure 9: Evolution de la dégradation du 2CP dans l'eau de ville pour 4 jours consécutifs avec la même plaque.

Les plaques jaunies ont été exposées à l'air à des UVC pendant une journée. Ce traitement n'a eu aucune influence sur la coloration. Une pollution organique, par des intermédiaires de dégradation, aurait disparue dans ces conditions sous l'action photocatalytique du revêtement.

Ceci indique que la coloration est due à de la matière inorganique présente dans l'eau de ville.

Un test sans 2 CP dans l'eau de ville et sous irradiation UVA conduit également à la coloration de la plaque indiquant que ce n'est pas la phase organique qui en est responsable.

Par la suite, divers tests ont été conduits pour déterminer l'origine de cette coloration.

Sur la base d'analyses d'eau effectuées par la SWDE sur l'eau de distribution de la zone Seneffe approvisionnant Certech, les ions majoritaires présents ont été testés individuellement.

Des solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée avec ajout de l'ion en question à des concentrations proches des celles reprises sur le document de la SWDE.

Le tableau 9 reprend les ions concernés, ainsi que leur concentration.

Tableau 9 : Ions testés

Solides	MW	Ion concerné	Cc ion mg/l
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132	SO_4^{2-}	45
NaOH	40	Na^+	45
HCl	36	Cl^-	20
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74	Ca^{2+}	70
$\text{Mg}(\text{Cl})_2$	95	Mg^{2+}	7

Une dizaine de plaques ont été préparées avec la solution de TiO_2 standard, ceci dans le but de travailler toujours avec des revêtements similaires pour chaque test.

Les plaques ont été testées pendant une journée avec chaque solution sous une irradiation UVA. Les plaques ont été photographiées avant et après test pour comparaison. Les figures 10 et 11 présentent le résultat obtenu avec une solution de sulfate d'ammonium.



Figure 10 : Avant exposition



Figure 11 : Après exposition

Aucune différence n'a été observée entre la plaque avant et après exposition avec une solution de sulfate. Ce résultat a été obtenu avec chaque solution excepté la solution d'hydroxyde de calcium pour laquelle deux zones jaunes sont apparues sur les côtés de la plaque (voir figures 12 et 13). Ces deux zones se situent juste en dessous de la connexion des tubes d'aspersion de l'eau. Les connexions n'étaient pas bien fixées et un écoulement goutte à goutte est apparu à ce niveau. Un deuxième test avec la solution de calcium n'a pas présenté cette coloration.



Figure 12 : Avant exposition

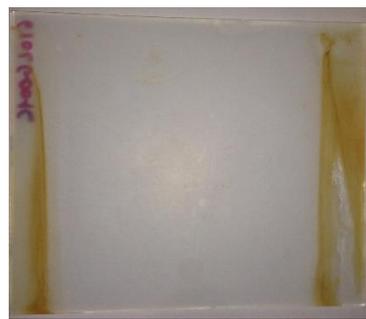


Figure 13 : Après exposition

Des particules ont été récupérées dans la solution et analysées par microscopie électronique couplée à l'analyse élémentaire par EDX. Du Ca, Si, Fe, Cr et Ni ont été détectés. Le Ca provient de la solution elle-même et le Si de particules se détachant du revêtement. Les autres composés proviennent certainement d'une connexion métallique ou d'une contamination de la solution de Ca.

Une partie d'une zone jaune a également été analysée par microscopie électronique couplée à l'analyse élémentaire. Les mêmes éléments ont été détectés ainsi que du Ti (voir figure 14).

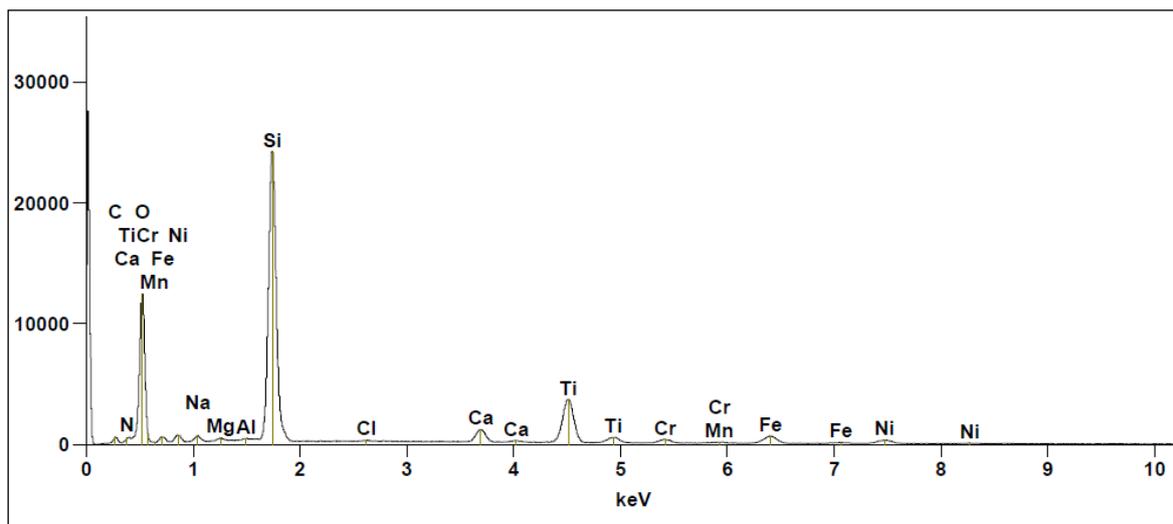


Figure 14 : Analyse élémentaire (EDX) par microscopie électronique d'une zone jaune

Des essais avec des solutions d'ions Fe(II) et Fe(III) sont programmés pour vérifier l'influence du fer sur la coloration des plaques.

II.5.3. Quels sont les objectifs atteints et ceux qui ne le sont pas?

Nous avons des formulations possédant une bonne tenue mécanique et hydrolytique tout en ayant une bonne activité photocatalytique aussi bien pour des substrats métalliques que du verre.

Deux réacteurs de tests sont disponibles, un petit de laboratoire et le second avec le système Cintropur® travaillant à un débit de 1,2 m³/h. Ce dernier peut être utilisé pour étudier la tenue hydrolytique des revêtements.

Une méthode analytique robuste par HPLC est disponible pour le 2CP.

Un objectif qui n'a pas encore été atteint est le développement d'une solution permettant une adsorption plus rapide des micro-polluants sur les revêtements. L'augmentation d'une phase d'adsorption (charbon actif) conduit à une dégradation de la tenue mécanique des revêtements. Un

ration CA/TiO₂ de 0,23 est le maximum que nous pouvons utiliser pour garder une bonne tenue mécanique du revêtement.

Il avait été prévu de développer la technique de twister pour le suivi de la dégradation de micro-polluant dans l'eau. Cette technique permet la concentration des polluants à la surface d'un barreau magnétique recouvert d'une phase d'adsorption. Ce barreau est ensuite désorbé thermiquement suivi d'une analyse en GC-MS. Malheureusement, elle n'est pas adaptée pour la recherche de composés inconnus, car un bruit de fond important dû à la matrice ne permet pas de faire des screening. Cette voie a par conséquent été abandonnée.

Actuellement, l'origine de la coloration du revêtement en présence d'eau de ville n'est pas encore résolue.

La tâche 12 n'a pas encore débuté.

II.5.4. Les objectifs et/ou échéances ont-ils été modifiés?

Non, sauf la partie screening des contaminants par la technique twister (voir point ci-dessus)

II.5.5. Le programme de travail original a-t-il été suivi?

Oui.

II.5.6. Difficultés rencontrées au point de vue scientifique et/ou de management

Durant ce semestre, il n'y a pas eu de difficultés particulières.

II.5.7. Liste des équipements scientifiques de pointe, financés par la convention et acquis depuis le début de la recherche (cumulatif)

Appareil	Description de son utilisation dans la recherche	Taux de financement par la RW (%)	Date d'acquisition	Prix d'achat TVAC (Euros)

II.5.8. Conclusions particulières du partenaire

Néant

II.5.9. Prévisions du partenaire pour le prochain semestre ou la phase de valorisation

Le semestre à venir sera mis à profit pour continuer l'étude du comportement du revêtement en milieu réel : origine de la coloration jaune, vérification de la perte d'activité dû à cette coloration ou non

Des tests sous UVC sont également prévus avec l'eau de ville avec un rayonnement proche de celui du système Cintropur®

II.5.10. Remerciement de tiers (assistance technique, soutien matériel et financier)

Néant

II.5.11. Liste des publications ou dépôt de brevets

Néant

II.5.12. Liste des présentations ou formations relatives au projet

Néant

II.5.13. Liste des missions en Belgique relatives au projet

Néant

II.6. Rapport de mission à l'étranger (obligatoire pour le remboursement des frais)

Néant

II.7. Identification du Partenaire numéro 3

II.7.1 Coordonnées du partenaire numéro 3 :

Jean-Marie Collet, Professeur

Service de toxicologie

UMONS

20 Place du Parc

7000 Mons

Tél. : 065/37.35.06 Fax : 065/37.35.26 e-mail : jean-marie.collet@umons.ac.be

II.7.2 Chercheurs et Techniciens engagés par le partenaire numéro 2 :

L'engagement du personnel est-il conforme à ce qui a été prévu par la convention ? O

Personnel	Qualification	Fonction	CV(*)	Ressources		Entrée	Sortie
				(%)	(h.m)		
Technicien	Qualification		Oui		X		
Labiau Loic	Bachelier	Technicien	O	100	2.5	27/10/2014	
Chercheur 1	Qualification		Oui		X		
Conotte Raphaël	Master	Chercheur	O	100 %	1	01/09/2015	30/09/2015
Chercheur 2	Qualification		Oui		X		
Devalckeneer Aude	Master	Chercheur	O	100 %	2	01/11/2015	31/12/2015

Pas de personnel scientifique prévu pour cette période.

II.8. Rapport d'activité du partenaire numéro 1

II.8.1 Calendrier prévu pour la réalisation des tâches qui vous ont été attribuées

II.8.9. Prévisions du partenaire pour le prochain semestre ou la phase de valorisation

Répétitions des expériences pour validation statistique

Tester le mélange des 3 molécules, avant et après passage en photocatalyse et photolyse dans le modèle des ovocytes

II.8.10. Remerciement de tiers (assistance technique, soutien matériel et financier)

Néant

II.8.11. Liste des publications ou dépôt de brevets

Néant

II.8.12. Liste des présentations ou formations relatives au projet

Néant

II.8.13. Liste des missions en Belgique relatives au projet

Néant

II.9. Rapport de mission à l'étranger (obligatoire pour le remboursement des frais)

p.m

Annexes : PV des réunions

PV de la réunion du : 09/09/16	Projet : WaterPOP	Objet : Réunion septembre UMONS-Certech
<ul style="list-style-type: none"> • Personnes présentes : • Benoît Kartheuser (Certech) • Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) • Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) • Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) • Florent Baudart (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) • Robin Ronneau (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) 		
<ul style="list-style-type: none"> • Personnes excusées : / 		
<ul style="list-style-type: none"> • Personnes absentes:/ 		
<p>Résumé de la réunion :</p> <p><i>Le premier sujet abordé lors de cette réunion a été la réutilisation d'une même lame durant plusieurs essais de photocatalyse. Les résultats de l'UMONS-GPCB montrent peu de variation de la cinétique de photocatalyse au cours des essais successifs menés avec des solutions de pesticides (500 ppb environ, dans l'eau ultrapure) avec un traitement intermédiaire consistant à irradier durant 1h la plaque sous UV-C. La réutilisation d'une même plaque semble donc être possible.</i></p> <p><i>Afin d'effectuer des essais avec du TiO₂ et du charbon actif en suspension, il est nécessaire de filtrer les échantillons avant de les analyser par HPLC. Il a été montré que seuls les filtres en microfibre de verre sont compatibles avec notre utilisation. En effet, les autres filtres testés absorbent une certaine quantité des pesticides présents dans la solution. La taille du filtre montre aussi un effet, il sera dès lors préféré l'utilisation de filtre-seringue de 13 mm de diamètre.</i></p> <p><i>L'UMONS a aussi présenté rapidement les résultats obtenus par Melle Sambissa concernant l'identification des sous-produits de dégradation et leur analyse par GC-MS précédée d'une concentration sur cartouche SPE. Cette voie est poursuivie.</i></p> <p><i>D'après le Certech, la lampe UV-C utilisée dans le système Cintropur émet un rayonnement d'intensité proche de 1,5 mW/cm² à quelques centimètres de cette lampe. Des mesures, réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre, seront effectuées par l'UMONS-GPCB afin de quantifier davantage ce rayonnement.</i></p>		

D'après le Certech, la masse maximale de charbon actif pouvant être utilisée lors de la préparation de la solution photocatalytique est de 0,7 gramme pour 3 grammes de TiO₂. En effet, une augmentation supplémentaire de la proportion en charbon actif entraîne une diminution de la tenue du dépôt. Cette formulation enrichie en charbon actif va être utilisée par l'UMONS-GPCB afin de réaliser ce type de dépôt et de tester son efficacité sur le traitement.

Le Certech avait mentionné lors des précédentes réunions la présence d'une coloration jaune sur les plaques lorsqu'elles sont au contact d'eau de ville. Le Certech annonce que cette coloration ne diminuerait pas la capacité photocatalytique du photocatalyseur. Néanmoins, ils ont pour objectif de déterminer l'origine de cette coloration, par addition des ions présents dans l'eau de distribution de Seneffe (analyse de la SWDE).

L'UMONS-GPCB prévoit de réaliser des essais de photocatalyse en intégrant différents ions interférents dans la solution (carbonates, nitrates, ...). Des essais avec de l'eau minérale (Evian) seront également prévus.

Le dopage du photocatalyseur à l'aide de Fe (ou d'autres métaux) a également été discuté, le Certech précise que, sur base de leur expérience dans le domaine de la photocatalyse en phase gazeuse, cela n'améliorera que très peu, voire pas du tout la cinétique de photodégradation.

Le Certech préconise de continuer à utiliser des dépôts photocatalytiques d'environ 0,25 mg/cm². Une hausse de cette masse par unité de surface ne sera pas avantageuse car le rayonnement UV ne parviendra pas à traverser l'entièreté de la couche de photocatalyseur. L'UMONS souhaite quand même dans le cadre de la photodégradation des pesticides, tester quelques masses différentes.

Enfin, l'utilisation des « twisters » a été abandonnée par le Certech car le temps de vie de ces produits était limité et que les résultats espérés n'étaient pas atteints.

Actions à prendre

Qui	Quoi	Quand	Remarques
Le Certech	Dépôt de formulation CA2 sur les supports de forme demi-cylindrique	Dès que possible	
UMONS	Estimation de la puissance de la lampe UVC du Cintropur®		
UMONS	Demande de rédaction de l'avenant	mi-octobre au plus tard	

PV de la réunion du : 25/10/16	Projet : WaterPOP	Objet : Réunion d'octobre CERTECH – UMONS (Services de Génie des Procédés chimiques et biochimiques/Biologie Humaine & Toxicologie)
Personnes présentes : <ul style="list-style-type: none">• Benoît Kartheuser (Certech)• Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)• Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)• Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)• Florent Baudart (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)• Robin Ronneau (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)• Jean-Marie Colet (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie)• Virginie Delsinne (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie)		
Personnes excusées : <ul style="list-style-type: none">• Aude Devalckeneer (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie)		
Résumé de la réunion : <p>La réunion a débuté avec la présentation par Mme Hantson des résultats acquis depuis la réunion de coordination du mois de juin dernier par le service de Génie des Procédés chimiques et biochimiques de l'UMONS.</p> <p>La discussion s'est ainsi tournée sur les essais de réutilisation des supports photocatalytiques. Le but de cette démarche était de s'assurer une bonne répétabilité des performances de photodégradation des pesticides. Les conclusions amenées par Mme Hantson étaient qu'un temps exposition d'environ une heure semblait suffisant pour obtenir des résultats répétables pour l'atrazine. Cependant, pour la bentazone et l'isoproturon, les deux premières répétitions de photocatalyse s'avèrent moins « rapides » que les cinétiques obtenues lors des réutilisations suivantes du support. Ce constat laisserait penser que lors de la préparation des dépôts, ceux-ci doivent être soumis à une exposition lumineuse plus longue afin de s'assurer de l'activation complète de tous les sites actifs et de l'élimination des composés préalablement adsorbés. L'UMONS a ainsi demandé des précisions au Certech sur leur protocole de préparation des supports photocatalytiques. Il s'avère que dans celui-ci, comme pour la préparation de supports photocatalytiques dans le traitement de l'air, les plaques sont irradiées durant toute une nuit sous un rayonnement UVC.</p> <p>L'UMONS a ensuite abordé l'impact de la présence d'ions potentiellement inhibiteurs dans la matrice d'eau. En ce qui concerne les hydrogénocarbonates, les essais n'ont pas révélé d'influence de la part de cette espèce. En perspective relative à cette partie, l'UMONS poursuivra des tests supplémentaires en visant d'autres espèces anioniques telles que les nitrates, les sulfates et les chlorures, ainsi que leurs mélanges.</p> <p>Par après, quelques résultats ont été donnés sur la caractérisation de la résistance mécanique des dépôts photocatalytiques enrichis en CA₂. Les premiers résultats démontrent une perte conséquente de la masse photocatalytique, ce qui pose problème pour l'utilisation de ce type de formulation au</p>		

sein d'un photoréacteur. Des essais complémentaires devront être menés à la fois sur les formulations REF, CA1 et CA2, ainsi que les formulations enrichies, sous condition d'écoulement d'un flux liquide (résistance hydraulique).

Consécutivement, d'autres aspects ont été mentionnés comme notamment l'influence de la puissance lumineuse sur la photolyse des pesticides. Utilisant deux photoréacteurs de laboratoire différents dont l'un est semblable au dispositif CINTROPUR, la cinétique de photolyse a été comparée entre les deux systèmes photocatalytiques (boîte sur table à mouvement orbital et réacteur thermostaté) qui travaillent à des intensités lumineuses différentes. Les cinétiques déduites de multiples essais ont indiqué une nette amélioration de la photodégradation des pesticides lorsque le photoréacteur offre une puissance lumineuse plus importante. Approximativement, la cinétique se voit augmentée d'un facteur 6 pour l'ensemble des pesticides lorsque nous utilisons le photoréacteur de laboratoire dont le design est proche de l'unité de stérilisation. Il est à noter que ce facteur est probablement supérieur si toutes les conditions sont maintenues constantes, le système sur table orbitale n'étant pas thermostaté et évoluant de l'ambiance à environ l'ambiance + 10°C durant un essai, alors que le photoréacteur est maintenu à une température de l'ordre 10°C grâce à une double enveloppe et une recirculation via un cryostat.

En outre, afin de comparer le système supporté aux performances d'un système non supporté mais aussi à l'implication de la présence de charbon actif, des tests de photolyse et de photocatalyse TiO_2 et TiO_2/CA en suspension ont été menés. Pour l'ensemble des pesticides étudiés, les temps de vie invalident l'hypothèse d'une amélioration de la cinétique due à l'incorporation de charbon actif, même à une teneur plus élevée. En comparant les essais supportés aux essais non supportés, on remarque une inversion de l'ordre des cinétiques de disparition des pesticides. En effet, dans le système supporté, l'atrazine affiche la cinétique la plus rapide alors que la bentazone se photodégrade plus lentement. Pour les essais avec du photocatalyseur en suspension, la tendance s'inverse. Pour expliquer cela, quelques hypothèses ont été émises. M. Kartheuser suppose une affinité moins importante de l'atrazine avec le TiO_2 par rapport aux autres pesticides présents. De cela, il pourrait effectivement découler une cinétique moins favorable pour cette dernière. M. Colet, quant à lui, s'est interrogé sur la possible « reformation » d'atrazine à partir de ses sous-produits. De par le principe de fragmentation de la molécule provoquée par la photocatalyse, il est peu probable que cette hypothèse soit réelle.

L'UMONS a également détaillé quelques essais intéressants qui ont servi à choisir parmi une liste de filtres, ceux qui sont les plus adaptés à notre application lors de la préparation des échantillons (avec TiO_2 en suspension) avant les analyses via HPLC-PDA.

Une partie plus spécifique à la mise en place d'outils/méthodes d'identification des sous-produits a été explicitée par Mme Hantson dont les résultats et les conclusions proviennent du travail réalisé par Mme Sambissa. Dans cette partie, la difficulté d'analyser la bentazone et de mettre en évidence ses sous-produits a été portée à l'attention des participants. Mme Hantson explique que les sous-produits sont plus polaires et que leur adsorption à la surface du photocatalyseur s'en retrouve favorisée, la cinétique de photodégradation catalytique étant par ailleurs très rapide, des essais après des temps d'irradiation courts doivent être menés en parallèle.

D'après le Certech, il serait donc intéressant de réaliser un nettoyage du photocatalyseur avec un solvant polaire permettant de vérifier cette supposition. M. Ronneau est également intervenu en

spécifiant que des difficultés sont rencontrées avec la bentazone lors de sa préconcentration sur des cartouches SPE. De ce fait, il est fort possible que les sous-produits, plus polaires, montrent un comportement similaire. Une recherche complémentaire concernant le choix de la phase SPE et/ou les solvants nécessaires à la pré-concentration doit être menée.

M. Gervasi a ensuite donné quelques informations sur les problèmes rencontrés avec l'analyseur IC qui souffre de problèmes de précision pour des gammes de concentrations relativement faibles. Une procédure d'identification/résolution est actuellement en cours.

*Après avoir énuméré les perspectives, Mme Hantson a laissé la parole à Mme Delsinne qui a présenté les conclusions obtenues sur les différents tests toxicologiques menés sur les 3 pesticides cibles. Il apparaît, et cela doit encore être confirmé, que l'isoproturon affiche un effet perturbateur endocrinien plus marqué après la photolyse et la photocatalyse. A l'opposé, l'atrazine pour les concentrations investiguées de 66,5 à 665 ppb, aucun effet n'a été remarqué après photocatalyse par rapport à l'échantillon de contrôle. Pour la bentazone, l'effet perturbateur endocrinien ne semble pas diminué après photolyse.. Il a ainsi été convenu de multiplier les tests afin de regrouper un lot de données qui permettront d'attribuer un poids statistique conséquent aux conclusions. A côté de cela, d'autres tests seront effectués sur un mélange de pesticides afin de mettre en avant un éventuel effet cocktail. M. Colet a suggéré d'investiguer une méthode quantitative permettant d'obtenir une idée de l'augmentation/diminution relative de l'effet perturbateur endocrinien et d'utiliser les modèles sur les sous-produits identifiés pour l'approche *in silico*.*

La réunion s'est poursuivie sur l'exposé du CERTECH à propos de leurs études. Actuellement, leur recherche se tourne sur la détermination des cations/anions (Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+}) responsables du jaunissement des plaques lors des essais de photocatalyse. Une étude préliminaire a permis de mettre en évidence un jaunissement lors de l'incorporation, dans une matrice d'eau MilliQ, du $Ca(OH)_2$. Malheureusement, des essais répétés ont infirmé ce constat. Une analyse en microscopie électronique est prévue afin de déterminer la nature du jaunissement observé.

La réunion s'est clôturée sur les divers éléments qui seront investigués plus amplement par le CERTECH.

Actions à prendre

Qui	Quoi	Quand	Remarques
Biologie Humaine & Toxicologie	Essais toxicologiques sur un mélange de pesticides	Dès que possible	
Biologie Humaine & Toxicologie	Appréciation de l'augmentation/la diminution de l'effet toxique des pesticides et de leurs sous-produits	Dès que possible	
Génie des Procédés	Echantillons de photolyse en mélange à procurer au service Biologie	Dès que possible	

chimiques et biochimiques	Humaine & Toxicologie ; Fournir des solutions de mélanges de pesticides irradiés à des temps courts et longs pour l'étude toxicologique		
Le Certech	Dépôt de formulation à préciser sur les supports de forme demi-cylindrique	Dès que possible	
Le Certech	Compréhension des dépôts observés avec l'eau de ville		
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Réalisation d'essais de photolyse des mélanges de pesticides avec la lampe Cintropur®		
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Essais de photocatalyse avec une concentration équivalente pour chaque solution « pure » en pesticide à la solution du mix (3 fois la concentration molaire de chaque espèce)		
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Essai de photolyse sans photocatalyseur mais avec les supports cylindriques		
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Prolonger le pré-traitement UVc initial du support (surtout en présence de CA) / Identifier les raisons de l'amélioration des performances en photocatalyse sur plaque (montage statique) pour les lames CA2 / Confirmer la tendance d'amélioration des performances suite aux traitements successifs pour l'atrazine avec plaque CA2		
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Refaire des essais de photocatalyse avec temps plus courts pour la bentazone en vue d'identifier des sous-produits de dégradation		
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Ajouter les sulfates aux ions inhibiteurs		
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Réaliser des tests en écoulement pour la tenue des formulations = réaliser des tests faits sur formulations enrichies sur tous les autres types de supports (REF + CA2 traditionnelle)		

Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Tenter de trouver la raison de la non détection de sous-produits de la bentazone (essais à des temps d'irradiation plus courts, travailler à fortes concentrations bentazone et analyser la coloration de la plaque (adsorption de benzaldéhyde), prélever après des temps d'irradiation très courts, suivre les ions Cl et SO ₄ ²⁻ par Cl, rincer la plaque avec un solvant organique pour étudier les éventuels dépôts		
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Améliorer le rendement de concentration de la bentazone + sous-produits en SPE.		

<p>PV de la réunion du : 14/12/16</p>	<p>Projet : WaterPOP</p>	<p>Objet : Réunion de décembre CERTECH – UMONS (Services de Génie des Procédés chimiques et biochimiques/Biologie Humaine & Toxicologie)</p>
<p>Personnes présentes :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Benoît Kartheuser (Certechn) • Vincent Clause (Certechn) • Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) • Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) • Julien Gervasi (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) • Florent Baudart (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) • Robin Ronneau (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques) 		
<p>Personnes excusées :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Jean-Marie Colet (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie) • Virginie Delsinne (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie) • Aude Devalckeneer (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie) 		
<p>Résumé de la réunion :</p> <p><i>La réunion a été lancée par Mme Hantson qui en a énoncé les buts principaux. En effet, elle rappelle qu'une réunion du comité de coordination et de pilotage du projet WaterPOP se déroulera le vendredi 27 janvier 2017. Afin de la préparer au mieux, il est donc nécessaire de connaître l'état d'avancement des travaux des différents partenaires par rapport à ce qui avait été proposé lors de la réunion précédente du 25 octobre 2016.</i></p> <p><i>Mme Hantson a ensuite parlé au nom du service de Biologie Humaine et Toxicologie, dont les membres sont excusés, mais qui a tout de même précisé que les essais étaient toujours en cours. Le service de Génie des Procédés Chimiques et Biochimiques devra leur fournir de nouveaux échantillons, dont notamment ceux issus d'essais de photodégradation sur un mélange des trois pesticides cibles.</i></p> <p><i>Le Certechn a exposé ensuite les essais qui ont été réalisés depuis la dernière réunion. Pour rappel, une coloration jaunâtre apparaissait sur les plaques après photocatalyse (par écoulement) avec l'utilisation d'une matrice d'eau de ville. L'analyse par microscopie électronique a permis de déterminer la nature du dépôt responsable de cette coloration. On y retrouve du fer, du nickel ainsi que du chrome. Des analyses de l'eau de ville utilisée par le Certechn pour ses tests pourraient éclairer la raison de ces dépôts. Il s'agit, par contre, de déterminer si ce dépôt/coloration modifie l'efficacité de la plaque pour la photocatalyse. Le Certechn pense que l'efficacité ne devrait pas être altérée étant donné que le dépôt n'est pas de nature organique. Néanmoins, pour le vérifier, des tests de photocatalyse sur des plaques exposées à des ions (exemple : eau déminéralisée + ions ferriques ou ferreux) sont à prévoir ; d'autant plus que le fer peut avoir un effet positif sur la photocatalyse.</i></p>		

L'UMONS prend ensuite la parole afin d'exposer ses avancées depuis la dernière réunion du 25 octobre 2016.

Tout d'abord, sont abordés les récents résultats sur la photo(cata)lyse dans le photoréacteur de laboratoire, avec du catalyseur en suspension. L'étude de la photodégradation de chaque pesticide séparé avec matière en suspension avait déjà été exposée et discutée lors de la précédente réunion, mais les mêmes tests en mélange équimolaire des 3 pesticides sont venus compléter le sujet, et donnent des résultats parfois étonnants. En effet, il semblerait que la concentration du MOP joue un rôle important dans les temps de demi-vie des pesticides en les augmentant de manière significative, en effet, les pesticides se retrouvent dans les tests en mélange à des concentrations supérieures à 1 ppm chacun. Des essais supplémentaires sont donc en cours de réalisation : des essais « mono-pesticide » à concentration plus élevée. De plus, les essais en mélange présentent un résultat tout à fait particulier pour l'atrazine, où le temps de demi-vie en photocatalyse avec du TiO₂ en suspension dépasse celui de la photolyse. Le TiO₂ en suspension semble donc jouer un rôle négatif sur la cinétique de dégradation. L'opacité due aux particules en suspension pourrait être mise en cause. Dernière observation pour les tests en suspension : la présence de charbon actif semble avoir un effet positif marqué pour l'atrazine, et d'après les tests d'adsorption sur du CA en suspension, c'est bien l'atrazine qui aurait le plus d'affinité avec ce dernier...

La discussion se dirige ensuite vers les avancées concernant le montage du photoréacteur combiné avec une cellule de recirculation permettant la prise de mesure. Voici les avancées :

- *Un couvercle est en cours de modification afin qu'il puisse être adapté au montage*
- *Des tests visuels d'homogénéisation entre les deux contenants ont été réalisés et semblent concluants. L'homogénéisation visuelle (par ajout d'un colorant) du système semble complète en moins de 2 minutes avec un débit d'échange de 500ml/min, débit qui peut être augmenté jusqu'à 1l/min avec la pompe utilisée. Ces observations sont qualitatives et devraient être complétées par une étude du débit et du volume parcouru permettant alors de calculer un temps d'homogénéisation précis.*
- *Un kit d'essai de différents types de tuyaux adaptables à la pompe a été commandé afin de déterminer quelle matière serait la moins adsorbante, le but étant de ne pas devoir changer les tubings après chaque essai, et d'éviter des lavages contraignants des tuyaux.*

Concernant ce photoréacteur, M. Kartheuser avait signalé lors de la dernière réunion qu'il serait intéressant de réaliser des tests de photolyse avec des supports non coâtés, afin de les comparer aux tests de photolyse réalisés dans le réacteur et ainsi visualiser l'effet du verre présent dans le réacteur. L'UMONS est en train de réaliser ces tests et au vu des premiers résultats, les demi-cylindres auraient bel et bien un impact négatif sur la dégradation par photolyse.

L'UMONS évoque ensuite sa problématique de concentration sur cartouche SPE de la bentazone. En effet, pour l'identification des sous-produits de dégradation, une phase de préconcentration est nécessaire et semble poser problème pour la bentazone qui est justement le pesticide dont aucun sous-produit n'a pu encore être identifié. Différents protocoles SPE ont donc été testés mais aucun n'a encore permis de réaliser une concentration efficace de la bentazone. De nouvelles cartouches avec une matrice différente à base de polymère (styrène divinylbenzène) sont également testées. L'UMONS prévoit de tester la « percée » des cartouches à l'aide de concentrations plus élevées afin de déterminer si la bentazone n'est pas adsorbée sur la matrice ou si celle-ci n'est pas désorbée correctement. M. Kartheuser suggère d'utiliser plusieurs cartouches en série pour réaliser ces différents tests.

D'autres tests sont également toujours en cours à l'UMONS. Les premiers concernent des essais de résistance mécanique et hydraulique des dépôts provenant de différentes formulations. Deux tests ont permis de démontrer que les plaques recouvertes par la formulation CA2 enrichie en CA étaient moins résistantes (jusqu'à 25% de pertes) que leur homologue CA2. Un test supplémentaire de résistance hydraulique par écoulement est prévu. Ensuite, d'autres essais concernent les ions inhibiteurs NO_3^- et CO_3^{2-} . Ces deux ions ne semblent pas avoir d'effet sur les temps de demi-vie. Les ions SO_4^{2-} et Cl^- doivent encore être testés. Enfin, l'UMONS embraye sur les premiers résultats d'essais menés sur le prétraitement des plaques. En effet, des essais successifs conduisaient à des résultats montrant une cinétique s'améliorant progressivement, puis se stabilisant. Le traitement initial semblait donc être en cause. L'UMONS a émis l'hypothèse qu'un traitement initial aux UV en milieu aqueux, plutôt qu'une exposition aux UV à l'air libre, permettrait une meilleure activation et stabilisation de l'activité des plaques. Les premiers résultats semblent confirmer cette hypothèse.

Enfin, l'UMONS et le Certech ont conclu la réunion en discutant rapidement des choses suivantes :

- *L'intensité lumineuse reçue en un point du photoréacteur de laboratoire et comment estimer au mieux cette dernière par utilisation de l'un ou l'autre modèle mathématique ;*
- *La commande par l'UMONS d'un analyseur TOC : modèle environnemental permettant de compenser la présence de carbonates, contrairement au modèle pharmaceutique ;*
- *La rédaction du rapport d'activité semestriel, qui est en cours de rédaction pour l'UMONS, et est terminé pour le Certech mais doit encore être envoyé.*

Actions à prendre

Qui	Quoi	Quand	Qui
Biologie Humaine & Toxicologie	Essais toxicologiques sur un mélange de pesticides	Dès que possible	Biologie Humaine & Toxicologie
Biologie Humaine & Toxicologie	Appréciation de l'augmentation/la diminution de l'effet toxique des pesticides et de leurs sous-produits	Dès que possible	Biologie Humaine & Toxicologie
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Echantillons de photolyse en mélange à procurer au service Biologie Humaine & Toxicologie ; Fournir des solutions de mélanges de pesticides irradiés à des temps courts et longs pour l'étude toxicologique	Dès que possible	Génie des Procédés chimiques et biochimiques
Certech	Envoi du rapport semestriel à l'UMONS	Dès que possible	Certech
Certech	Réaliser des tests de photocatalyse sur des plaques exposées aux ions responsables de la coloration jaune		Certech

Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Déterminer un tubing adéquat pour l'utilisation sur le dispositif avec boucle de recirculation		Génie des Procédés chimiques et biochimiques
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Terminer l'analyse des résultats des tests de photolyse avec supports non coatés dans le photoréacteur		Génie des Procédés chimiques et biochimiques
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Terminer l'analyse des résultats des tests d'activation UV des plaques en milieu aqueux		Génie des Procédés chimiques et biochimiques
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Terminer l'étude de l'impact des ions inhibiteurs sur la photodégradation		Génie des Procédés chimiques et biochimiques
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Refaire des essais de photocatalyse avec temps plus courts pour la bentazone en vue d'identifier des sous-produits de dégradation		Génie des Procédés chimiques et biochimiques
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Trouver une solution au calcul de la puissance lumineuse perçue par le catalyseur dans le photoréacteur (sur les demi-cylindres)		Génie des Procédés chimiques et biochimiques
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Compléter les tests en écoulement pour la tenue des formulations		Génie des Procédés chimiques et biochimiques
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Tenter de trouver la raison de la non détection de sous-produits de la bentazone (essais à des temps d'irradiation plus courts, travailler à fortes concentrations en bentazone et analyser la coloration de la plaque (adsorption de benzaldéhyde), prélever après des temps d'irradiation très courts, suivre les ions Cl et SO ₄ ²⁻ par Cl, rincer la plaque avec un solvant organique pour étudier les éventuels dépôts		Génie des Procédés chimiques et biochimiques
Génie des Procédés chimiques et biochimiques	Continuer l'amélioration du rendement de concentration de la bentazone + sous-produits en SPE.		Génie des Procédés chimiques et biochimiques