



Occurrence accrue des micropolluants organiques persistants dans les eaux naturelles et potables.

**Quels effets sur la santé ?
Quels traitements choisir pour les éliminer ?**

*Hantson Anne-Lise, Thomas Diane,
Colet Jean-Marie, De Luca Déborah,
Gervasi Julien,*

Contexte



Activités anthropiques

Pollution aqueuse



Pollution chimique

Pollution physique

Pollution thermique

Pollution biologique

Polluants inorganiques
(nitrates, métaux lourds,
etc.)

Polluants organiques

(micro)Polluants Organiques Persistants
(POPs)

- ✓ Résistant aux traitements conventionnels
- ✓ Potentiellement un effet perturbateur endocrinien à l'état de traces ($\mu\text{g.L}^{-1}$, ng.L^{-1})

Contexte



Activités anthropiques

Pollution aqueuse



Pollution chimique

Pollution physique

Pollution thermique

Pollution biologique

Polluants inorganiques
(nitrates, métaux lourds,
etc.)

Polluants organiques

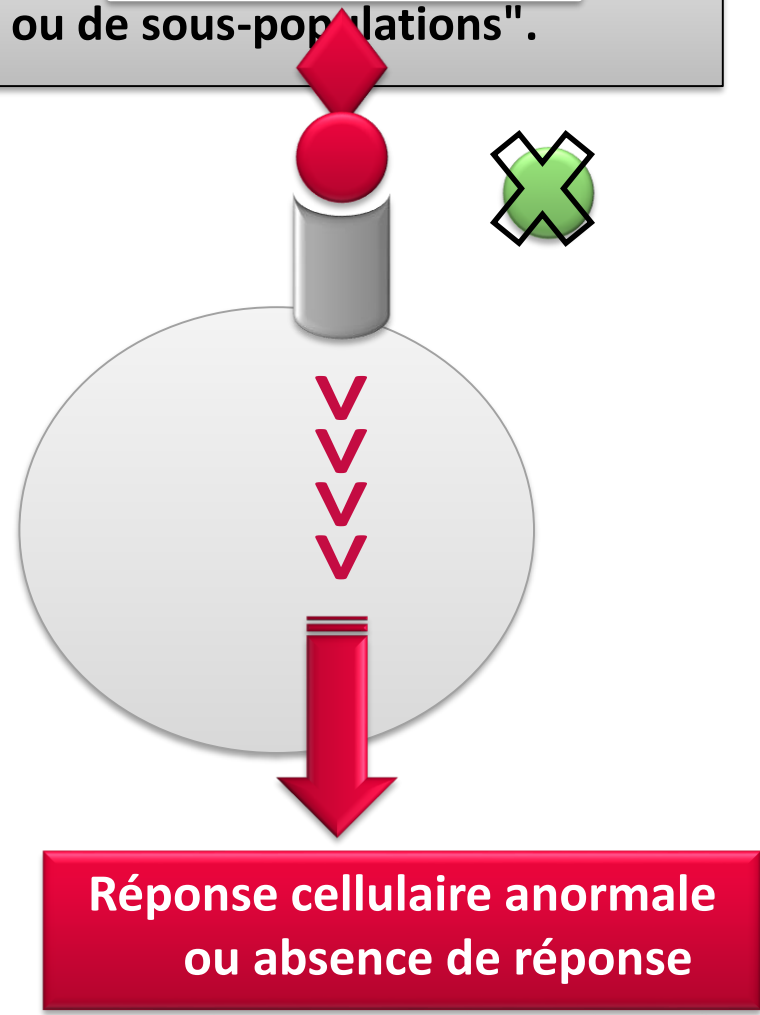
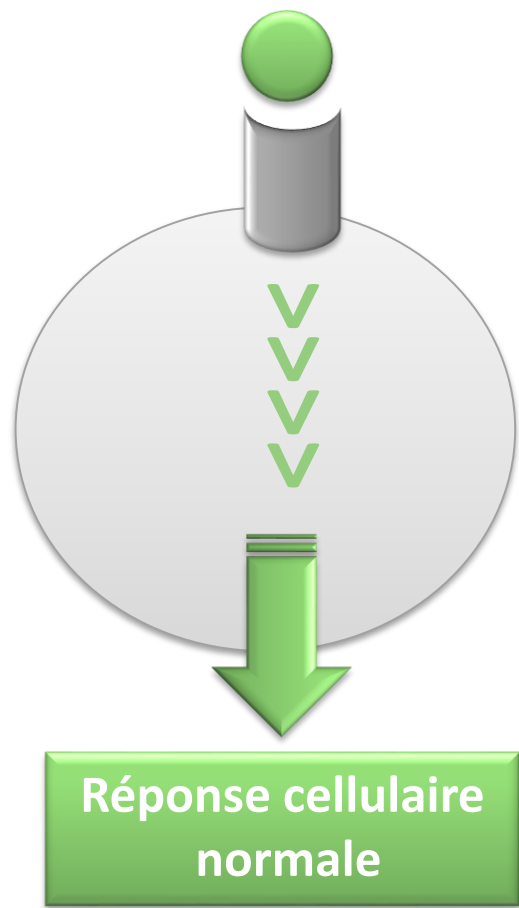
(Micro)polluants Organiques Persistants
(POPs)

- ✓ Résistant aux traitements conventionnels
- ✓ Potentiellement **un effet perturbateur endocrinien à l'état de traces**
($\mu\text{g.L}^{-1}$, ng.L^{-1})

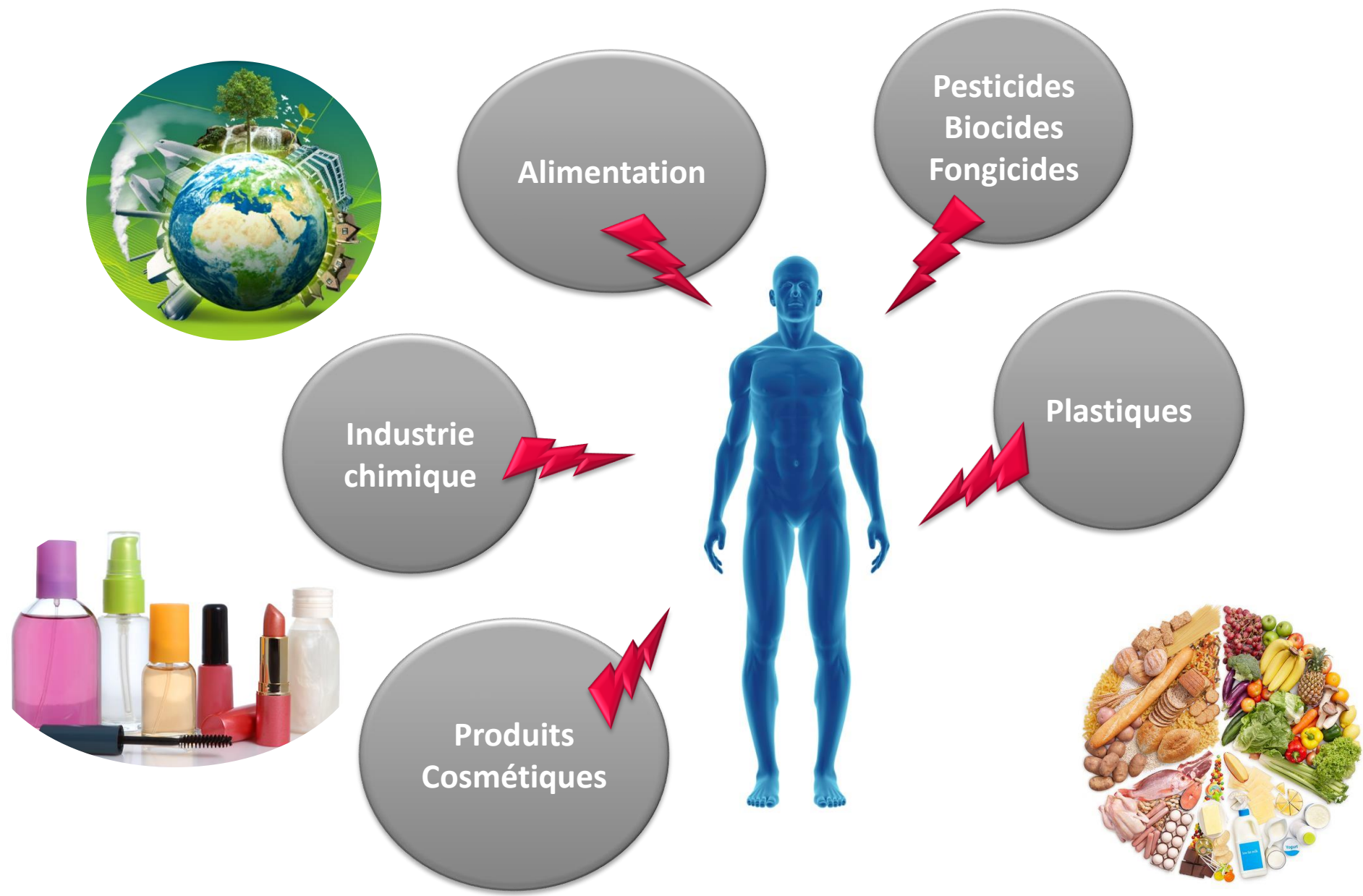
Perturbateurs endocriniens : définition

Selon la Commission Européenne (CE)

"une **Condition physiologique** **Perturbateurs Endocriniens** **une** **substance** **exogène**, altérant **le** **fonctionnement** **normal** **de** **ce** **fait** **des** **effets** **sur** **l'organisme** **intact**, **de** **ses** **descendants** **ou** **de** **sous-populations"**.



Perturbateurs endocriniens : un peu partout, insidieusement



Leurs « traces » dans l'organisme et leurs effets potentiels

Table 2. German Human Biomonitoring Commission reference HBM values for pentachlorophenol, di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), bisphenol A (BPA), cadmium, lead and mercury

Parameter and medium	Population group (age range)	HBM-I value	HBM-II value	Reference
Pentachlorophenol in serum	General population	40 µg/l	70 µg/l	Schulz et al., 2007a
Pentachlorophenol in urine	General population	25 µg/l or 20 µg/g creatinine	40 µg/l or 30 µg/g creatinine	

DDT/ Dichlorodiphenyl- dichloroethylene (DDE)/ dichlorodiphenyl- dichloroethane (DDD)	Blood	(DDT only) (DDT/DDE/DDD)	30 000 ng/g lipid 40 000 ng/g lipid	70 µg/l FAO/ WHO (10 µg/kg/day)	Kirman et al., 2011
Hexachlorobenzene	Blood	Hexachloro benzene	16 ng/g lipid	Health Canada (0.05 µg/kg/ day)	Aylward et al., 2010
Dioxin Toxic equivalency factor (TEQ)	Blood	Dioxin TEQ	15 ng/g lipid	ATSDR ^a LOAEL ^b (0.12 ng/kg/ day)	Aylward, Lakind & Hays, 2008
Chlorobromocyclo hexane			190 000 ng/g lipid	EU Draft (2 mg/kg/day)	Aylward & Hays, 2011
Chlorobiphenyl A			20 µg/L (adults) 2 µg/L (children)	EC (10 µg/kg/day)	Aylward et al., 2011
Chlorobiphenyl C			50 µg/L (adults) 7 µg/L (children)		
Chlorobiphenyl F			520 ng/g lipid	USA EPA (0.1 µg/kg/ day)	Krishnan et al., 2011
3- benzoic			400 µg/L	FAO/WHO ADI (10 µg/kg/day)	Hays et al., 2009
Polychlorinated Biphenyls (PCBs)			2 600 µg/L	EC (120 µg/kg/ day)	Krishnan et al., 2010b
Polychlorinated Diphenyl Ethers (PCDEs)			2 000 µg/L	EFSA (50 µg/kg/day)	Krishnan et al., 2010a
Di-2(ethylhexyl) phthalate (DEHP)	Urine	MEHP ^a , MEHHP ^d , and MEOHP ^a	660 µg/L	EFSA (50 µg/kg/day)	Aylward et al., 2009b
		MEHP, MEHHP, MEOHP, and 5cx-MEPP ^f	1 000 µg/L		
		MEHP, MEHHP, MEOHP, 5cx-MEPP, and 2cx-MMHP ^g	1 100 µg/L		

Développement de pathologies graves

- Cancer
- Infertilité
- Diabète
- Troubles du développement chez l'enfant

Mercury in blood	Children and adults. The value was derived for women of reproductive age but it is recommended for all population groups.	5 µg/L	15 µg/L	Schulz et al., 2007a
------------------	---	--------	---------	-------------------------

Source: adapted from Schulz et al. (2011:156), with additions. Reproduced with permission from Elsevier.

Les impacts à moyen et long termes



Estimating Burden and Disease Costs of Exposure to Endocrine-Disrupting Chemicals in the European Union

Leonardo Trasande, R. Thomas Zoeller, [...], and Jerrold J. Heindel

[J Clin Endocrinol Metab. 2015 Apr; 100\(4\): 1245–1255.](#)

- ✓ Panel d'experts (santé + économie)
- ✓ Données épidémiologiques européennes
- ✓ Simulation de Monte Carlo
- ✓ Lien entre pathologies – taux probabilité liée à l'exposition aux PE – coûts des soins de santé associés

→ **157 milliards d'euros / an (1.23% PIB UE)**

Evolution des législations pour la mise sur le marché des substances chimiques

The screenshot shows the 'ENVIRONMENT' section of the European Commission's website. A white box highlights the text: 'REACH Règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques'. A red box highlights the text: 'Carcinogène - Mutagène toxique pour la Reproduction'. The website interface includes a navigation menu with 'Endocrine disruptors' expanded to show 'Introduction', 'Definitions', 'Strategy', and 'Documents'. There are also buttons for 'NEWS' and 'LINKS'.

Specific regulation of endocrine disruptors is provided by REACH, which covers all industrial chemicals, plant protection products and biocides. In REACH, endocrine disrupting chemicals are considered of similar regulatory concern as substances of very high concern.

Endocrine disruptors interfere with natural hormone systems, and the health effects can be felt long after the exposure has stopped. Exposure to endocrine disruptors in the womb can have life-long effects and can even have consequences for the next generation.

There is growing concern in the EU and worldwide about negative human health and environmental impacts possibly caused by endocrine disruptors. The EU has introduced

Endocrine Disruptors

La mise en évidence de cet effet perturbateur endocrinien

Détection des effets PE et prédiction de l'impact sur la santé

***In vitro* (♀)**

Etude d'interaction
avec les récepteurs
hormonaux

Mais pas un type
cellulaire cible !

→ Pouvoir prédictif
très faible

***In vivo* (♀)**

- Nombres d'animaux
(minimum n=30
mammifères /étude)
- Durée des études
(de 7 à 90 jours)
- Coûts associés
- Ressources importantes
(personnel, matériel)

***Inovo* (♀)**

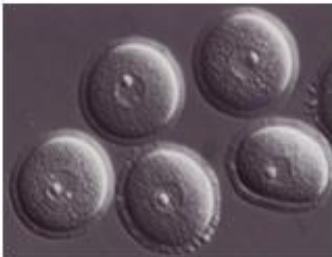
- Modèle
expérimental
simple
- Méthode rapide
(16h chrono)
- 3Rs (1 souris : 6
conditions)
- Focus sur cellule
reproductrice
- Meilleure
prédiction de
l'infertilité
- Effet « cocktail »

Solution « inOvO »

- ✓ *In vitro*
 - ✓ Basée sur l'étude du processus de maturation d'ovocytes de souris en présence de perturbateurs endocriniens
- Etape critique impliquée dans le succès de la fertilité
- **Pas de maturation = pas de fécondation**

En présence de perturbateurs endocriniens :

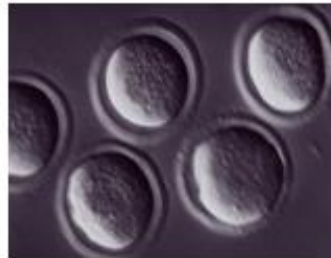
VG



Vésicule Germinative
= **ovocyte immature**



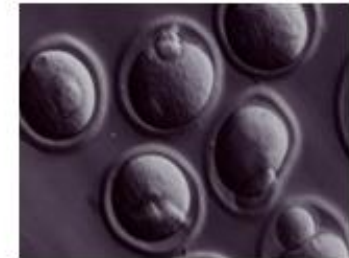
VGBD



Rupture de la vésicule
germinative
= **stade intermédiaire**

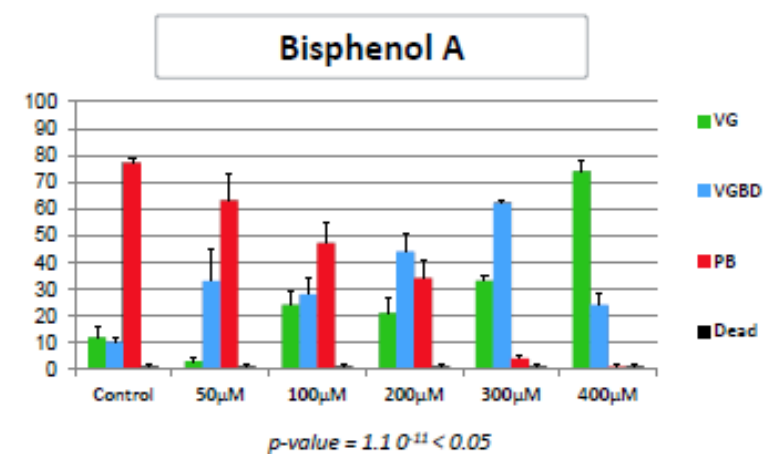
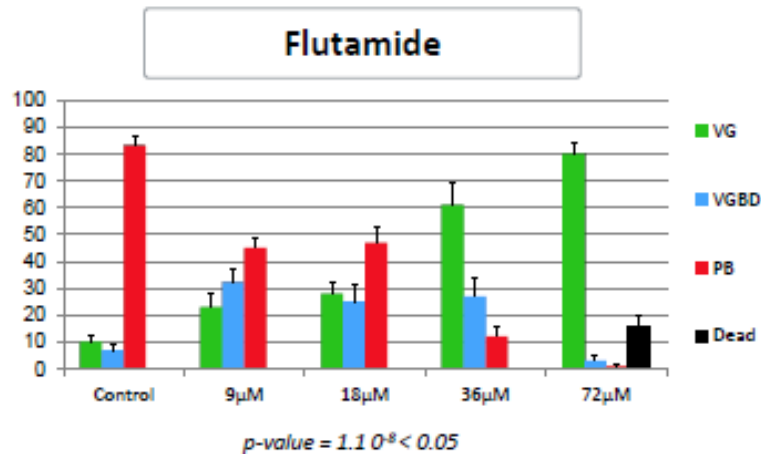
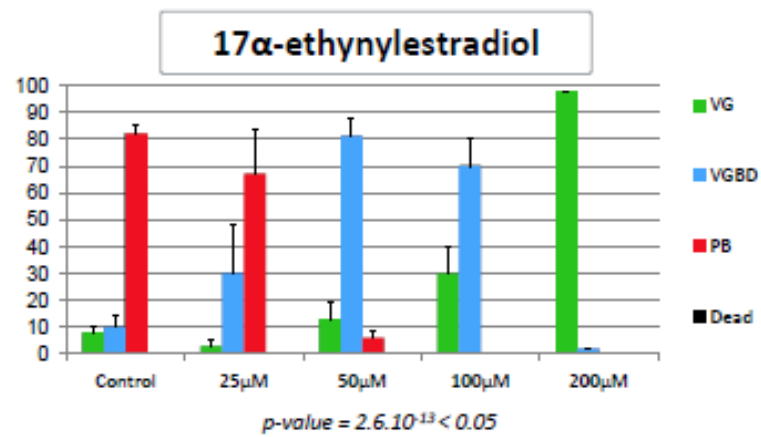
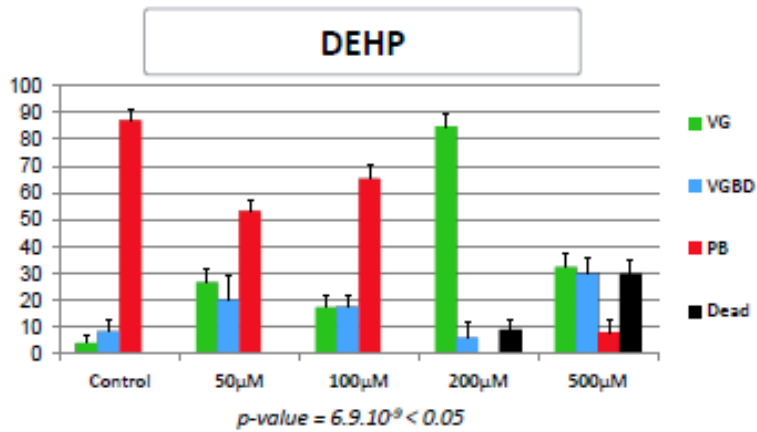


PB



Globule polaire
= **ovocyte mature**

Inhibition de la maturation



Ovocytes immatures

Ovocytes matures

Ovocytes au stade intermédiaire

Ovocytes morts

Large domaine d'applicabilité

* Projet WaterPOP
Projet Biodien : ISSEP

Cosmétique



Eau



inovo

Emballage plastique

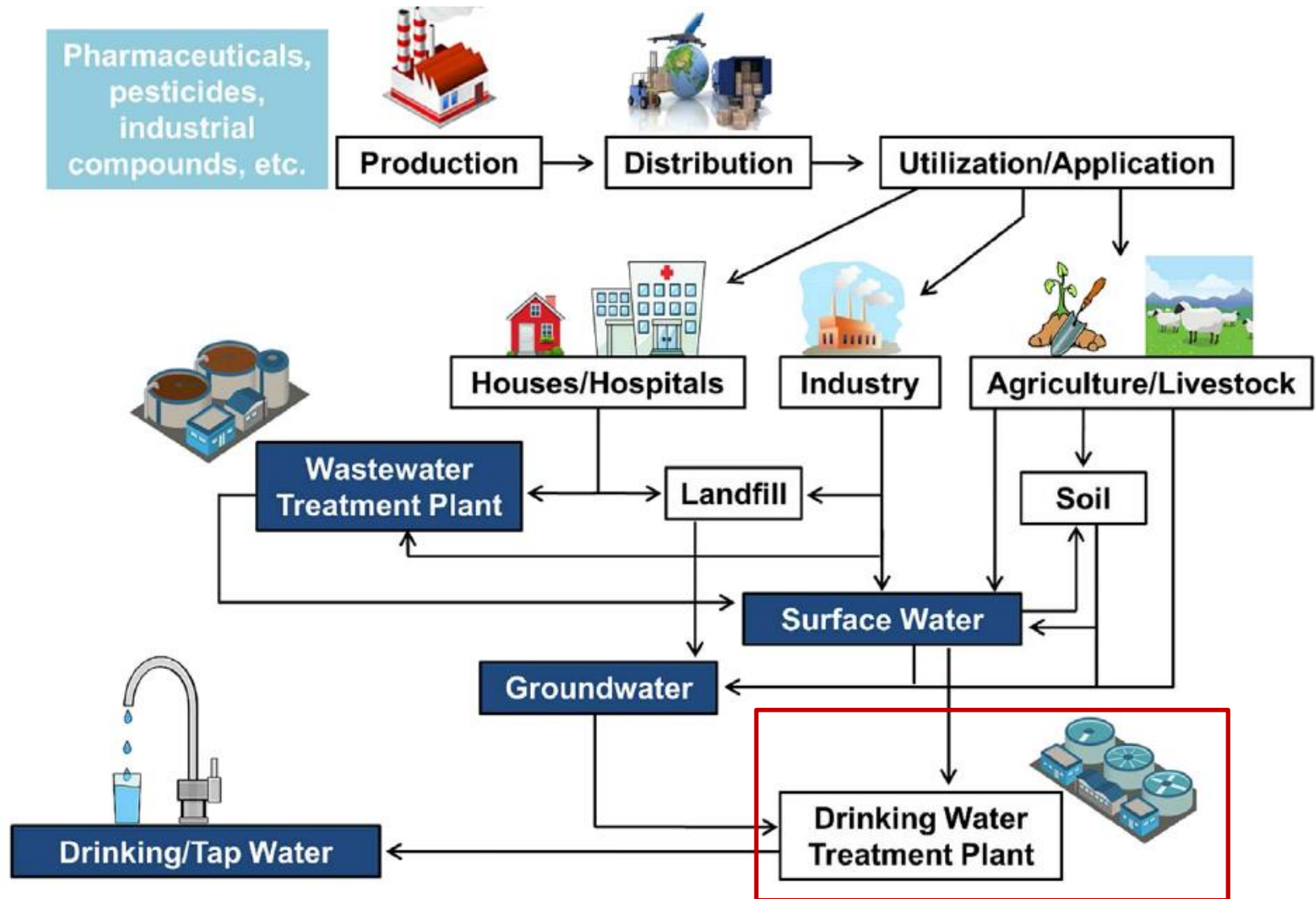


*Pesticide -
agroalimentaire*



*Projet ENDFOODTOX : ISP

Sources et transferts des micropolluants dans l'environnement vers l'eau de consommation



Occurrence des perturbateurs endocriniens dans les eaux naturelles

Dans les eaux de surfaces

Table 4

Occurrence of some common micropollutants in surface waters in different countries.

Compound	Concentration (ng/L)											
	Canada ^{a,b}	China ^c	Costa Rica ^{a,d}	France ^e	Germany ^{f,g}	Greece ^h	Korea ⁱ	Spain ^{a,j}	Taiwan ^k	UK ^l	US ^m	PNEC ⁿ
Ibuprofen	0.98 (79)	ND-1417	5 (36,788)	ND-8	-	1-67	<15-414	-	5-280	0.3-100	ND-77	5000
Naproxen	1 (87)	ND-328	-	ND-6.4	-	3-322	-	-	-	0.3-149	-	37,000
Ketoprofen	-	-	7 (9808)	ND-22.0	-	0.4-39.5	-	-	10-190	0.5-14	-	15.6 × 10 ⁶
Diclofenac	-	-	14 (266)	ND-35.0	-	0.8-1043	-	-	-	0.5-261	-	10,000
Mefenamic acid	-	-	-	-	-	-	<30-326	-	-	0.3-169	-	-
Carbamazepine	3 (749)	-	1 (82)	ND-31.6	102-1194	-	<4-595	-	-	0.5-684	ND-9.6	25,000
Gemfibrozil	-	-	41 (17,036)	-	-	-	-	-	1.9-3.5	-	-	100,000
Atenolol	-	-	-	ND-34.0	-	-	<100-690	-	-	1-560	-	10 × 10 ⁶
Sulfamethoxazole	0.2 (284)	-	11 (56)	ND-5.1	-	-	-	-	0.3-60	0.5-4	ND-38	20,000
Trimethoprim	-	-	-	-	-	-	-	-	1-2.1	7-122	ND-9.1	1000
Triclosan	0.4 (25)	35-1023	11 (263)	-	124-220	3-39	ND ^f	-	-	5-95	ND-9.8	-
Galaxolide	-	-	-	-	35-1814	-	-	-	-	-	-	-
Tonalide	-	-	-	-	5-273	-	-	-	-	-	-	-
Estrone	-	ND-65	-	-	-	-	3.6-69.1	-	-	-	-	18
Estradiol	-	ND-2	-	-	-	-	1.1-10.1	-	-	-	-	-
Ethinylestradiol	-	ND-1	-	-	-	-	ND-1.9	-	-	-	-	0.02
Estriol	-	ND-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	149
Caffeine	-	-	24 (1,121,446)	-	-	-	-	-	1-1813	-	ND-225	10 × 10 ⁵
Nonylphenol	-	36-33,231	-	-	-	558-2704	115-336	-	-	-	-	330
Bisphenol A	2.1 (87)	6-881	-	-	192-215	55-162	7.5-334	-	-	6-68	-	1000
TCEP	-	-	-	-	<3-184	-	-	-	-	-	-	-
TCPP	-	-	-	-	<4-379	-	-	-	-	-	-	-
Atrazine	-	-	-	-	-	-	-	11 (39)	-	-	-	2000
Diazinon	-	-	-	-	-	-	-	10(216)	-	-	-	-
Diuron	-	-	-	-	-	-	-	72(408)	-	-	-	1800

^a Median concentration with maximum concentration in the brackets.

^b Kleywegt et al. (2011).

^c Peng et al. (2008).

^d Spongberg et al. (2011).

^e Vulliet et al. (2011).

^f Regnery and Püttmann (2010).

^g Reinstorf et al. (2008).

^h Stasinakis et al. (2012).

ⁱ Kim et al. (2009c).

^j Köck et al. (2010).

^k Lin et al. (2011).

^l Kasprzyk-Hordern et al. (2009).

^m Wang et al. (2011).

ⁿ Data were derived from Fromme et al. (2002), Köck et al. (2010), Lin et al. (2008), and Loos et al. (2007).

Occurrence des perturbateurs endocriniens dans les eaux naturelles

Dans les eaux souterraines

Table 5
Occurrence of some common micropollutants in groundwater in different countries.

Compound	Concentrations (ng/L)					
	Europe ^{a,b}	France ^{c,d}	Germany ^{e,f,g,h}	Spain ^{a,i,j,k}	US ^{a,c,l,m,n}	PNEC ^o
Ibuprofen	3 (395)	0	–	185 (185)	0, 3110	5000
Naproxen	–	1.2	–	204 (145–263)	–	37,000
Ketoprofen	26 (2886)	2.8	–	–	–	15.6 × 10 ⁶
Diclofenac	0 (24)	9.7	3050	256 (35–477)	–	10,000
Carbamazepine	12 (390)	10.4	<50, 2325	–	40 (420)	25,000
Gemfibrozil	–	–	–	165.3 (12–574)	–	100,000
Bezafibrate	–	0	112	–	–	–
Atenolol	–	5.5	–	60.8 (18–106)	–	10 × 10 ⁶
Sulfamethoxazole	2 (38)	3.0	–	47.57 (2–117)	1110, 160 (170)	20,000
Trimethoprim	–	1.4	–	–	–	1000
Caffeine	13 (189)	–	–	63.56 (4–505)	130, 170 (290)	10 × 10 ⁵
Triclosan	0 (9)	–	–	39.8 (2–118)	53	–
Nonylphenol	83 (3850)	–	–	–	–	330
Bisphenol A	79 (2299)	–	–	–	2550	1000
Estrone	0 (4)	0.7	–	–	79	18
Estradiol	–	0.4	–	–	147	–
Ethinylestradiol	–	1.2	–	–	230	0.02
Estriol	–	–	–	–	1661	149
TCEP	–	–	4–51	–	–	–
TCPP	–	–	14–355	–	–	–
Atrazine	–	–	–	36 (756)	–	2000
Diazinon	–	–	–	5.3 (30.8)	–	–
Diuron	–	–	–	8.8 (178)	–	1800

^a Average concentration with maximum concentration in the brackets.

^b Loos et al. (2010).

^c Average concentration.

^d Vulliet and Cren-Olivé (2011).

^e Maximum concentration.

^f Maeng et al. (2010).

^g Müller et al. (2012).

^h Stepien et al. (2013).

ⁱ Average concentration with minimum and maximum concentrations in the brackets.

^j Postigo et al. (2010).

^k Teijon et al. (2010).

^l Barnes et al. (2008).

^m Fram and Belitz (2011).

ⁿ Karnjanapiboonwong et al. (2011).

^o Data were derived from Fromme et al. (2002), Köck et al. (2010), Lin et al. (2008), and Loos et al. (2007).

Y. Luo et al. / Science of the Total Environment 473–474 (2014) 619–641

Technologies majeures d'élimination des micropolluants organiques dans les eaux naturelles et résiduaires

Coagulation -
Floculation

Adsorption
• GAC/PAC

Ozonation /
Procédés
d'oxydation avancé

Procédés
membranaires

Bioréacteur
membranaire

Traitement par
biomasse
supportée

Comparaison des taux d'élimination après un traitement conventionnel ou un traitement avancé d'eau polluée par des polluants organiques de type pharmaceutique pour la production d'eau potable

Treatment process	Removal range (%)	Scale	Country studied (no. of compounds)	Reference
RO	> 99	Pilot	Germany (6)	Heberer, Reddersen & Mechlinski (2002)
RO1	70-91	Bench	Japan (6)	Kimura et al. (2004)
RO2	10-85	Bench		
UV/H ₂ O ₂	3 - > 95	Bench	USA (2)	Rosenfeldt & Linden (2004)
Coag	24-72	Bench	USA (49)	Westerhoff et al. (2005)
PAC (20 mg/l)	> 80	Bench		
PAC (1 mg/l)	40-75	Bench		
Cl ₂	25-75	Bench		
O ₃	5-95	Bench		
O ₃	33-100	Bench		
ClO ₂	0-100	Bench		
NF1	> 98	Bench		
NF2	> 80	Bench		
UF	< 30	Bench		
NF	30-90	Bench		
Coag	< 5-30	Bench		
Cl ₂	20-100	Bench		
PAC	> 98	Bench		
Coag	< 15	Bench		
Constructed wetlands	28-60	Pilot	Singapore (4)	Zhang et al. (2011)
Aeration/SF	25 - > 95	Full	Germany (5)	Reddersen, Heberer & Dünnebier (2002)
O ₃ /Coag/Sed/Cl ₂	100	Full	USA (2)	Boyd et al. (2003)
PAC/Coag/Sed	0	Full	USA (1)	
Cl ₂	100	Full	USA (1)	
Coag	0	Full	Republic of Korea (6)	Kim et al. (2007)
UF	0	Full		
GAC	100	Full		

- Très grande variabilité de l'efficacité
- Efficacité non prévisible due à la diversité moléculaire

Exemple de traitement des eaux résiduaires urbaines (eaux secondaires)

Station d'épuration de Vidy (Lausanne, Suisse)

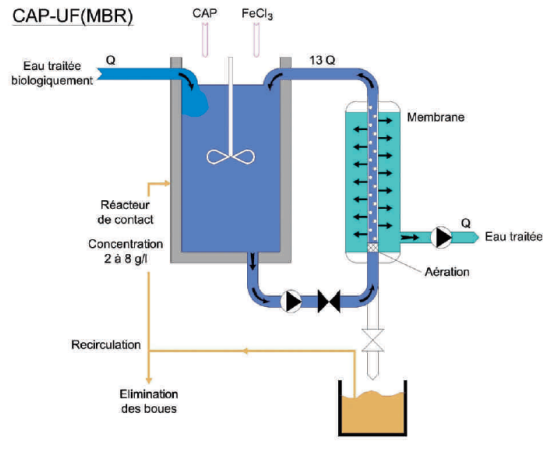


Fig. 2 Schéma simplifié du procédé CAP-UF(MBR)

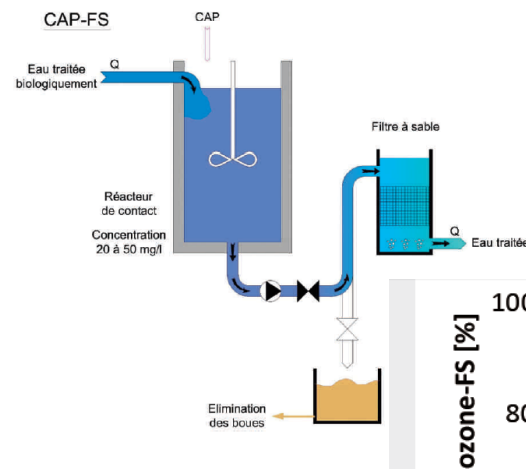


Fig. 3 Schéma simplifié du procédé CAP-FS

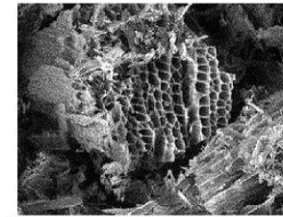


Figure 2: Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique

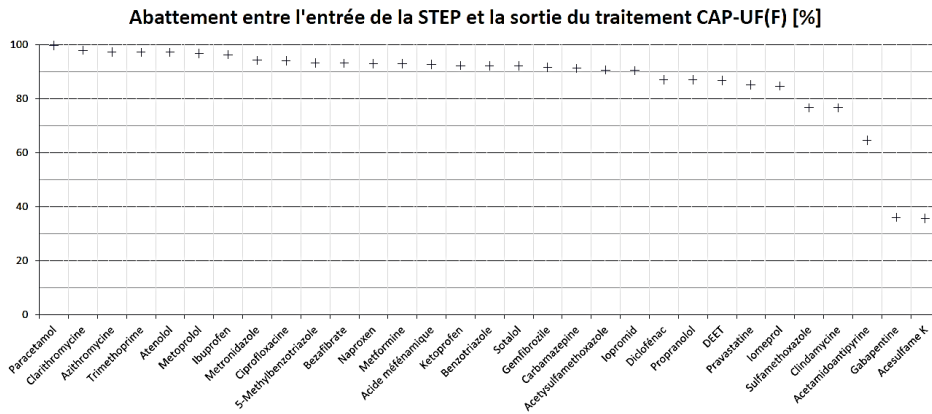


Fig. 8 Abattement des 31 substances détectées entre l'entrée de la STEP et la sortie du traitement CAP-UF(F) le 17 avril 2012

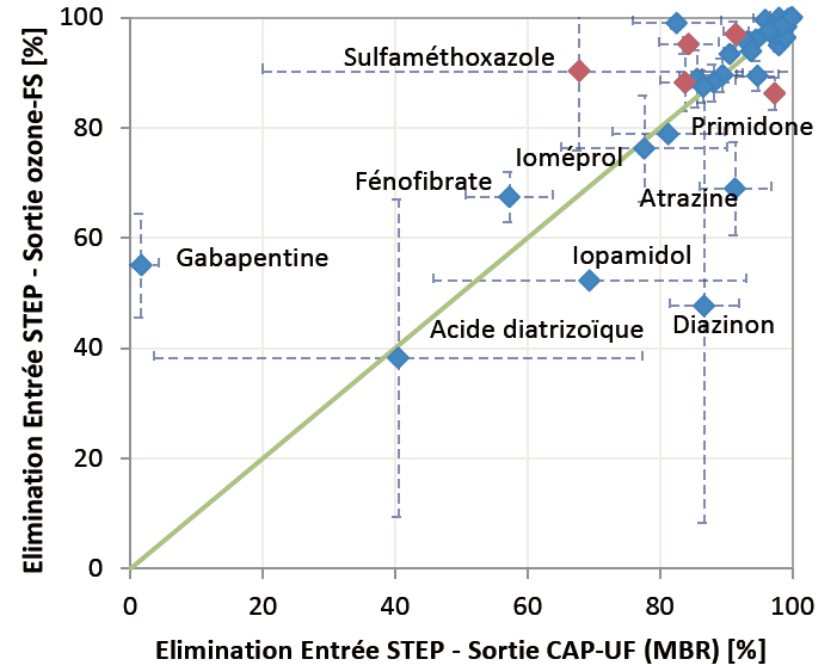


Fig. 1 Comparaison de l'abattement de 41 substances entre l'entrée de la STEP et la sortie soit de l'Ozone-FS, soit du CAP-UF, (6,7 mg O₃/l, 20 mg CAP/l)

Exemples de traitements d'eau potable contenant de POPs

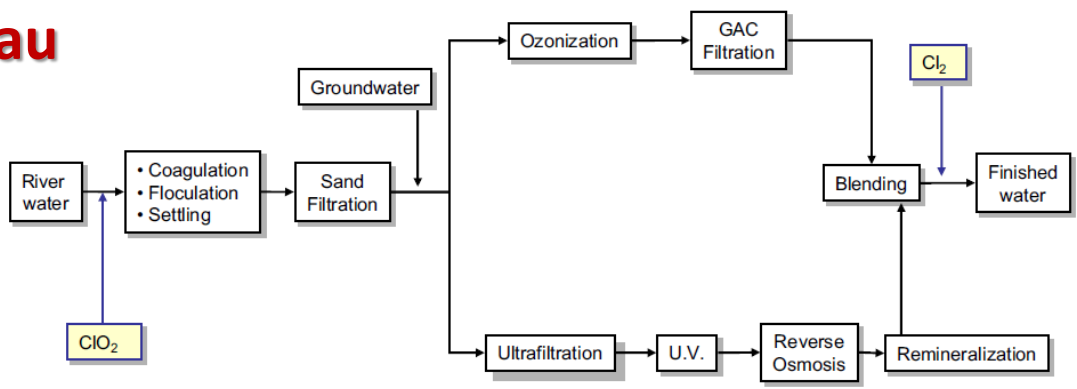
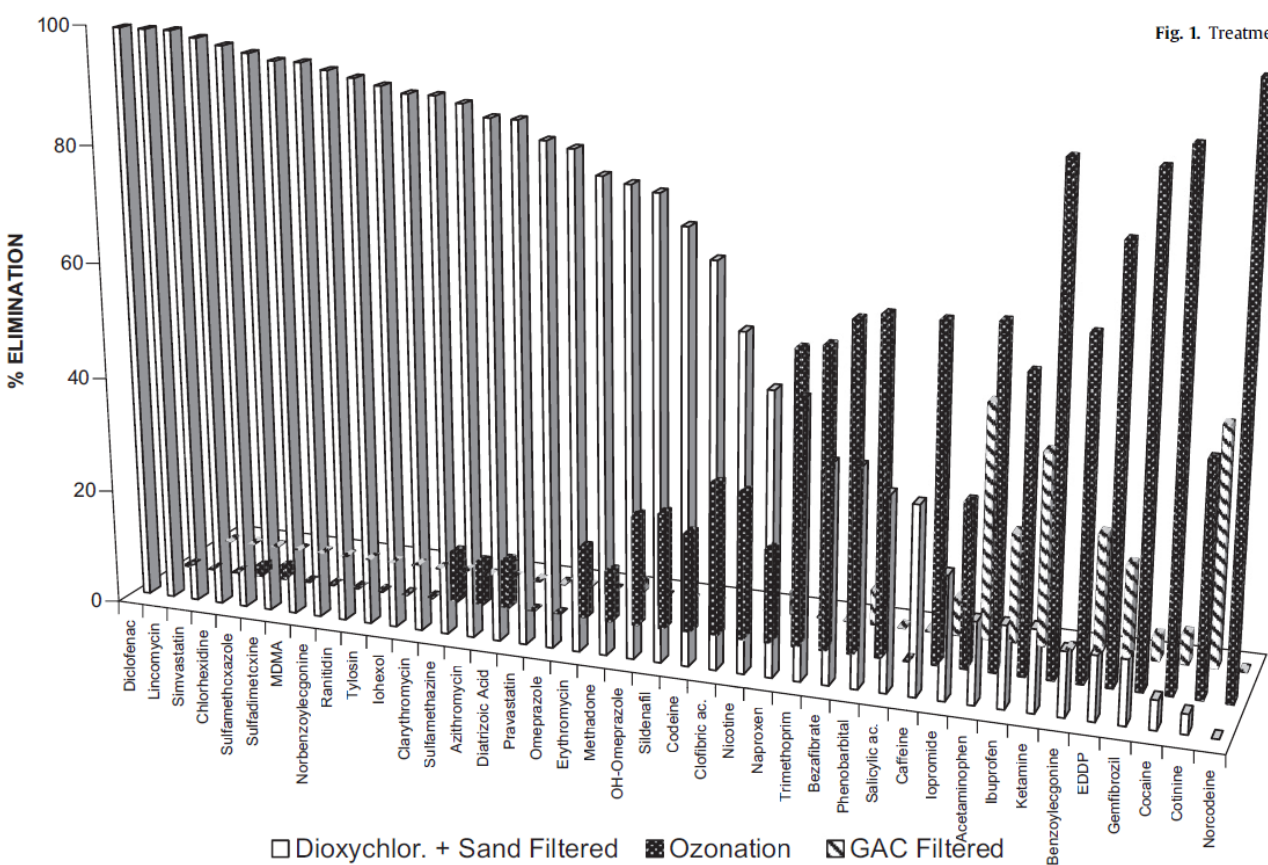


Fig. 1. Treatment scheme in the DWTP studied.



□ Dioxychlor. + Sand Filtered ▨ Ozonation ▩ GAC Filtered

Fig. 2. Removal of pharmaceuticals and drugs of abuse along the conventional treatment.

Variabilité importante des taux d'abattement pour un temps de traitement donné

Boleda et al. Env. Pollution 159 (2011)

Contexte du projet WaterPOP (WB-Health)

Sources d'eau potable en région wallonne

- 20% eaux de surface
- **80% eaux souterraines**

Station de potabilisation conventionnelle

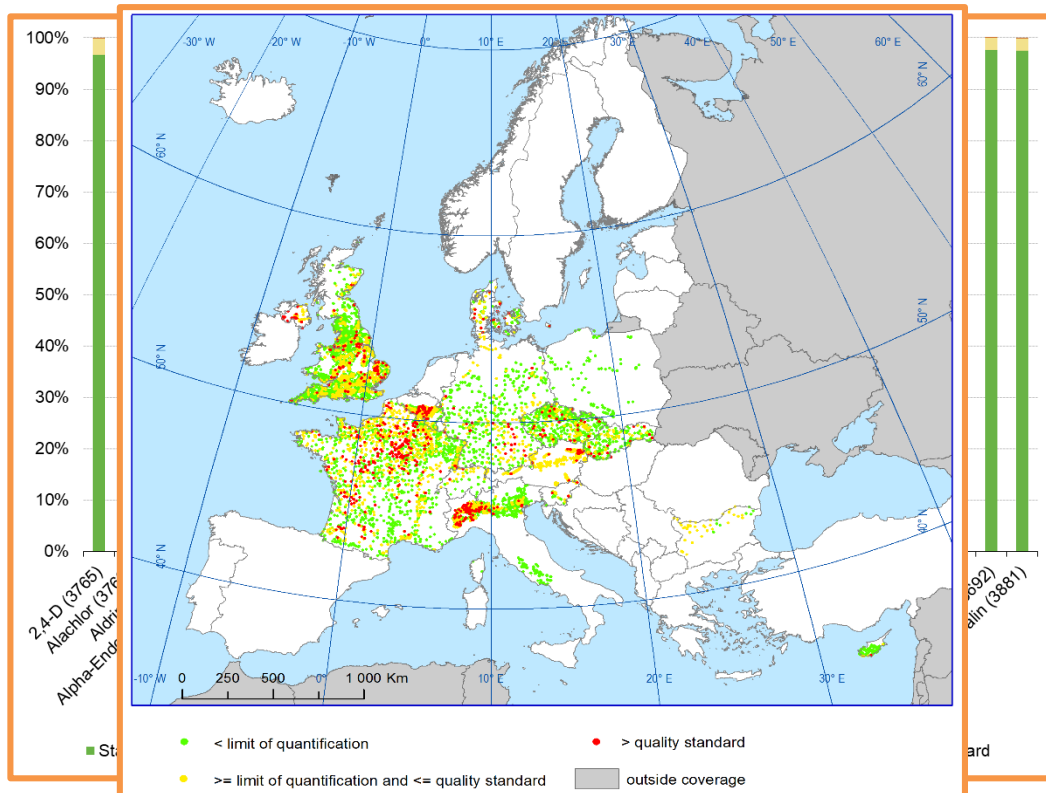
- Traitements insuffisants

Circuit de distribution

- Risque croissant pour la santé
- Nécessité de traiter la problématique

- Nombre conséquent de pesticides dans les eaux souterraines, en concentrations dépassant les normes (directive 2006/118/CE)
- Problématique régionale mais aussi internationale

Source: <http://ec.europa.eu/eurostat/>



Contexte

Sources d'eau potable en région wallonne

- 20% eaux de surface
- **80% eaux souterraines**

Station de potabilisation conventionnelle

- Traitements insuffisants

Circuit de distribution

- Risque croissant pour la santé
- Nécessité de traiter la problématique

Coagulation/Floculation/Sédimentation

Filtration sur sable

Oxydant/désinfectant

Eau souterraine + POPs

POPs

750 m³

750 m³

POPs

Vers un stockage/
circuit de distribution

Vers un stockage/
circuit de distribution

Source: IDEA.be

Contexte

Sources d'eau potable en région wallonne

- 20% eaux de surface
- **80% eaux souterraines**

Station de potabilisation conventionnelle

- Traitements insuffisants

Circuit de distribution

- Risque croissant pour la santé
- Nécessité de traiter la problématique

Coagulation/Floculation/Sédimentation

Eau souterraine + POPs

Filtration sur sable

Oxydant/désinfectant

POPs

750 m³

750 m³

POPs

Traitement complémentaire:

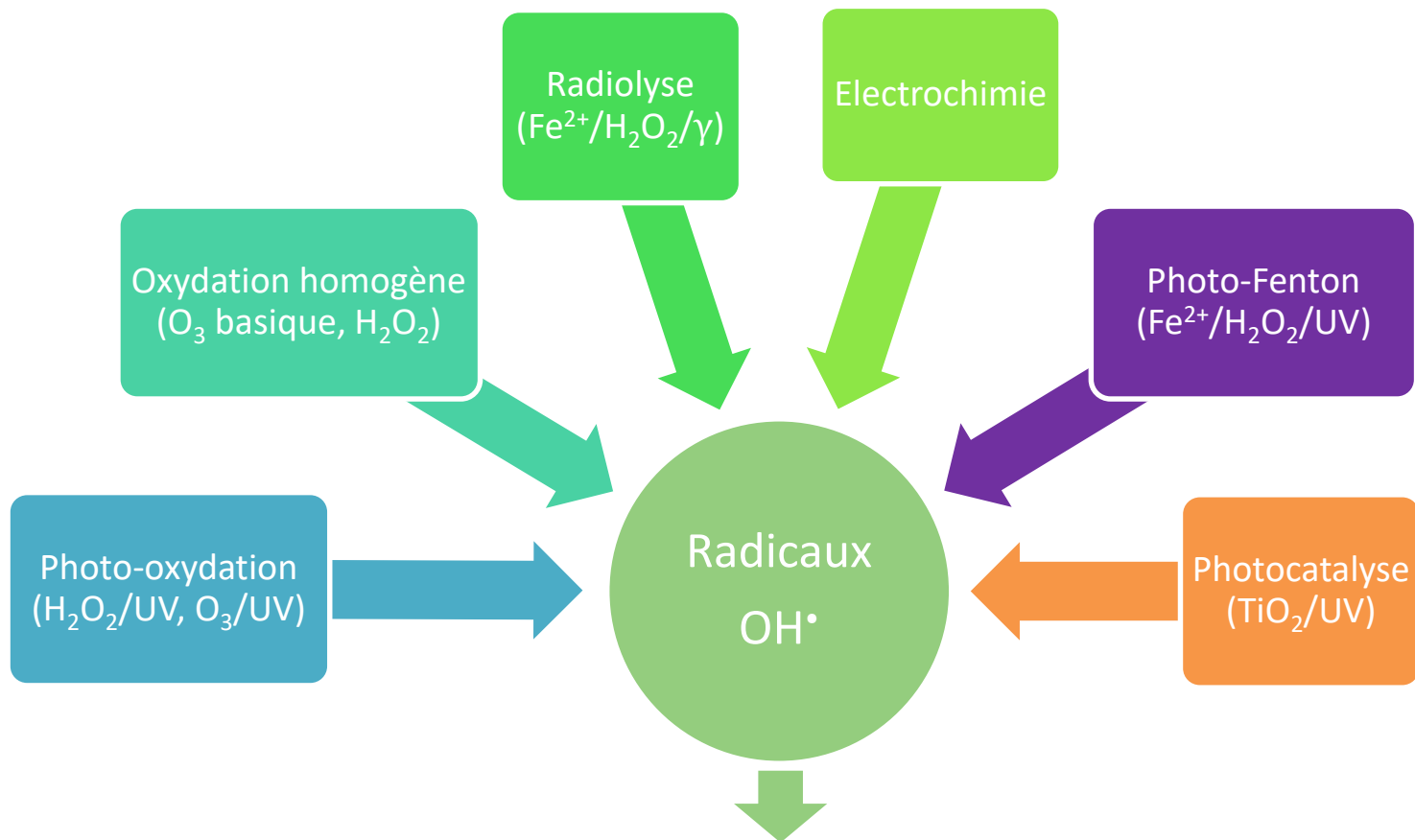
- Techniques séparatives:
Ultrafiltration/adsorption
- **Techniques destructives *in situ*:**
Procédés d'oxydation avancée (POA)

Vers un stockage/
circuit de distribution

Vers un stockage/
circuit de distribution

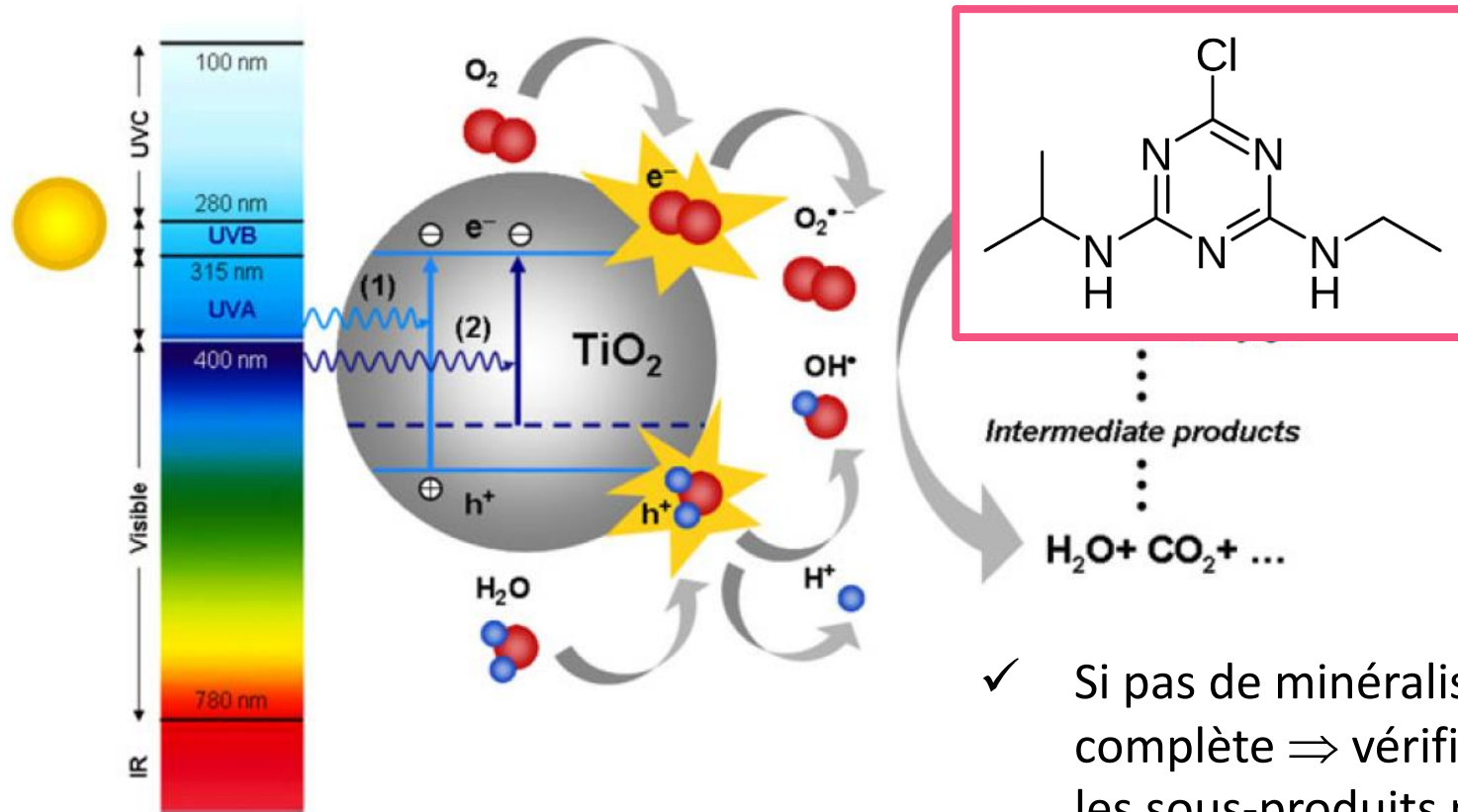
Source: IDEA.be

Procédés d'oxydation avancée (POA)



Couple redox	Réactions	Potentiel, (V/ENH), 25°C
OH•/H ₂ O	$\text{OH}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,81
O ₃ /O ₂	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
H ₂ O ₂ /H ₂ O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,77
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,51

Traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène



- ✓ Si pas de minéralisation complète \Rightarrow vérifier que les sous-produits ne sont pas des perturbateurs endocriniens

Sous-produits de photocatalyse

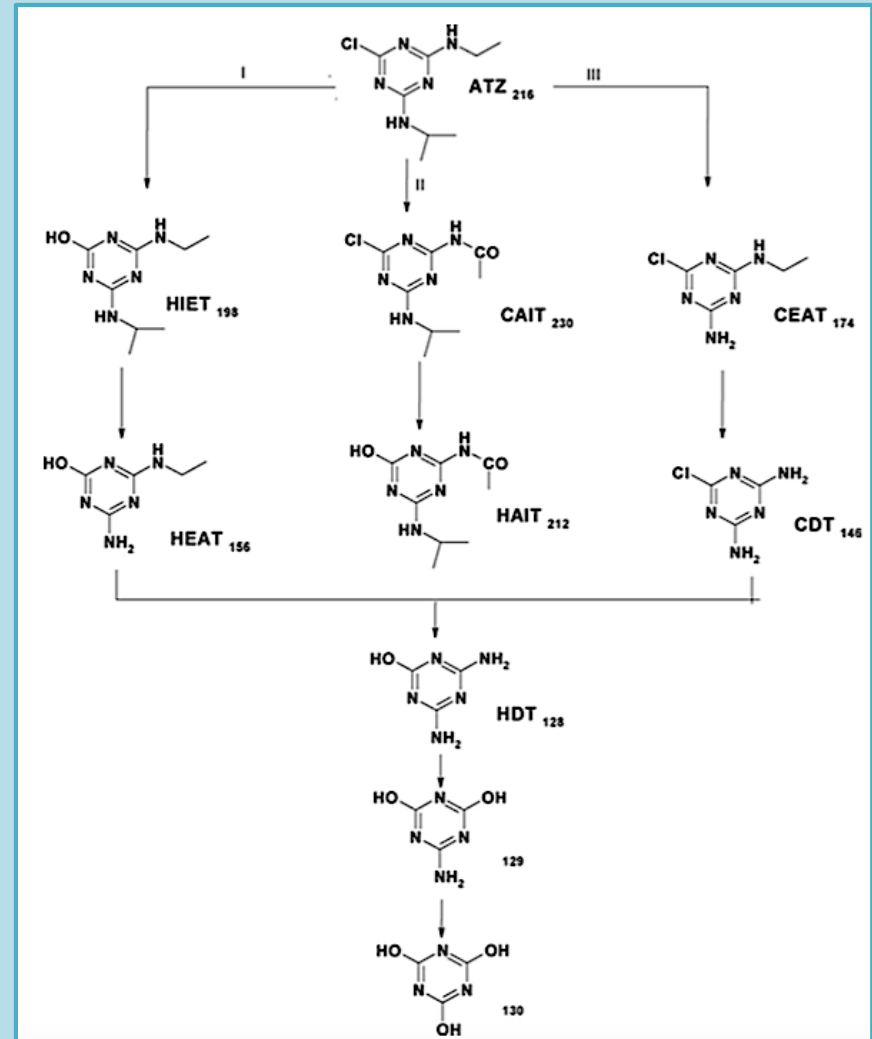
Photocatalyse TiO_2 de l'atrazine

Acide cyanurique:

S. Jain, R. Yamgar, and R. V. Jayaram, "Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon," *Chem. Eng. J.*, vol. 148, no. 2–3, pp. 342–347, 2009.

V. Héquet, C. Gonzalez, and P. Le Cloirec, "Photochemical processes for atrazine degradation: Methodological approach," *Water Res.*, vol. 35, no. 18, pp. 4253–4260, 2001.

R. W. Matthews, "Environment: Photochemical and Photocatalytic Processes. Degradation of Organic Compounds," in *Photochemical Conversion and storage of Solar Energy*, E. Pelizzetti and M. . Schiavello, Eds. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1990, p. 427.



Stratégie de recherche

- Etape 1 : Sélection de 3 micropolluants organiques persistants cibles sur base de :
 - Leur occurrence dans les eaux souterraines et de surface en Wallonie

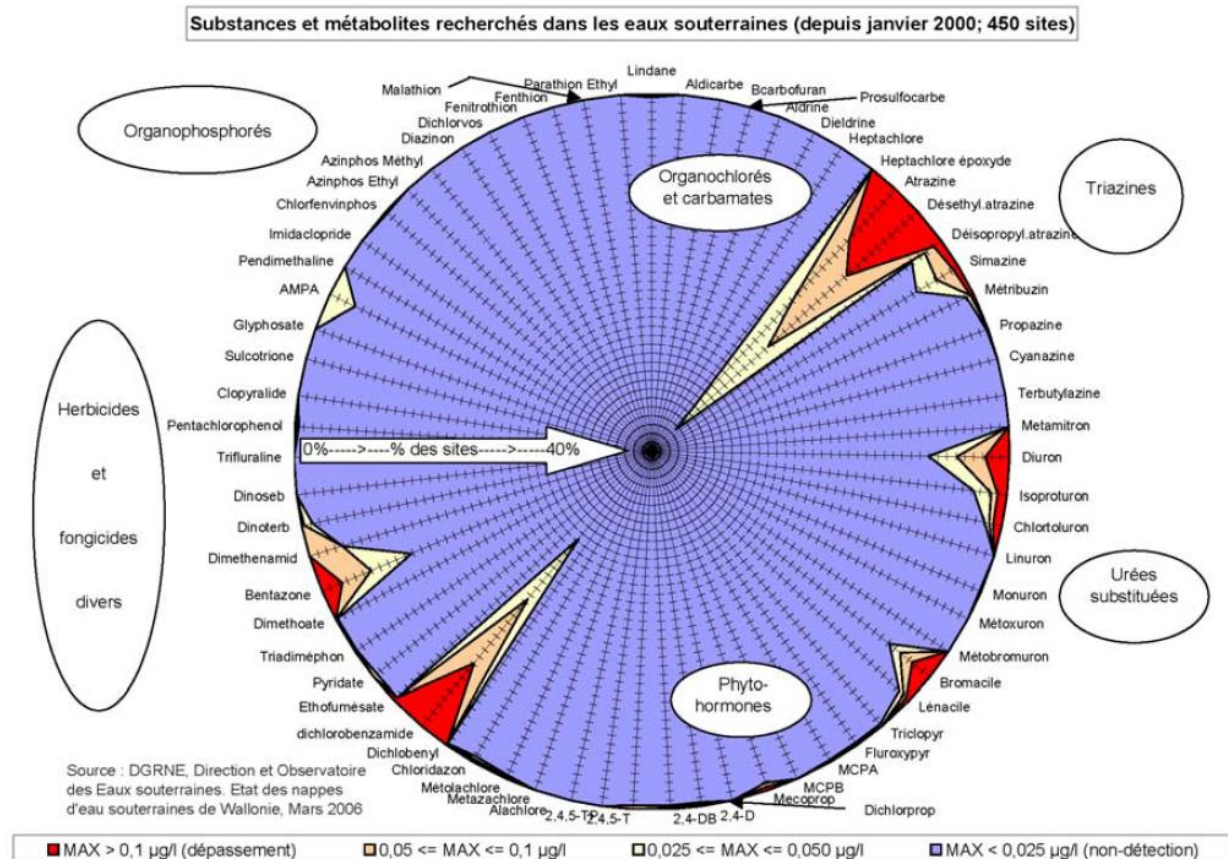


Figure 2 : substances et métabolites recherchés dans les eaux souterraines

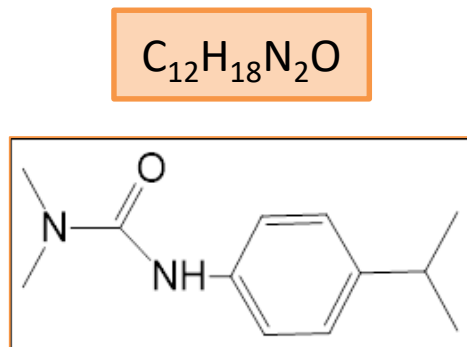


Stratégie de recherche

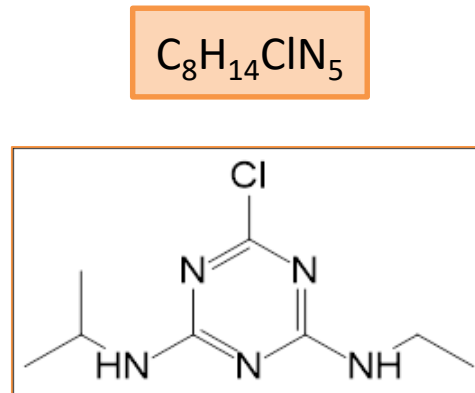
➤ Etape 1 : Sélection de 3 micropolluants organiques persistants cibles sur base de :

- Leur occurrence dans les eaux souterraines et de surface en Wallonie
- Leur résistance face aux traitements de potabilisation
- Leur effet perturbateur endocrinien évalué par le service de Biologie humaine et Toxicologie (InOvo UMONS)

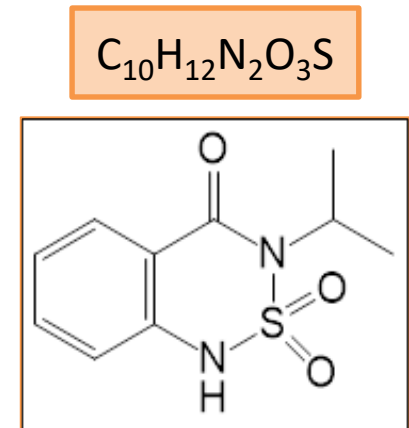
3 pesticides:



Isoproturon
(ISP)



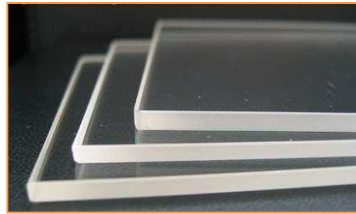
Atrazine
(ATZ)



Bentazone
(BTZ)

Stratégie de recherche

Etape 2 : Choix d'une formulation photocatalytique efficace et étude des cinétiques de photodégradation



Formulation photocatalytique supportée sélectionnée



Montée en échelle



Etape 4 : Simulation et dimensionnement d'unité de type individuelle ou industrielle

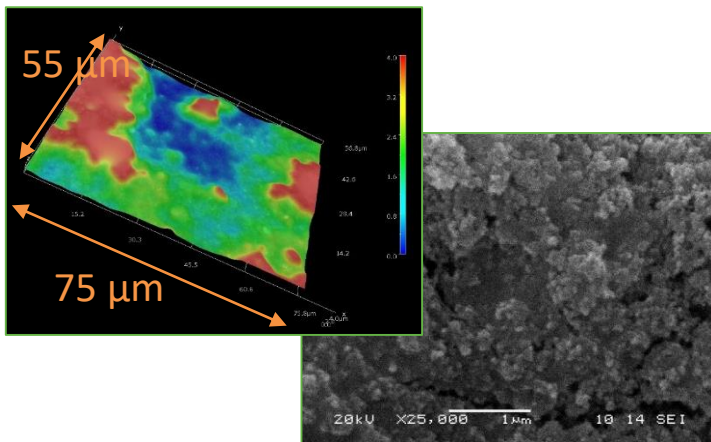
Etape 3 : développement d'un photoréacteur de laboratoire flexible pour l'évaluation du procédé d'élimination des POPs; vérification de la minéralisation complète

Etude des formulations

- Formulations photocatalytiques développées par CERTECH sur base de la dégradation du chlorophénol appliquées par pulvérisation sur un support de verre (de résistances mécanique et hydrolytique adéquates) avec ou sans addition d'adsorbants (zeolite et charbon actif)
- Caractérisation et efficacité de dégradation

Formulations	REF	CA
Tetraethylorthosilicate(g)	>10%	>10%
TiO ₂ -P25 (g)	<30%	<30%
Ludox AS 40 (ml)	>50%	>50%
Charbon actif (g)	-	≈3%

	Valeurs moyennes	
Masse déposée	0,2 - 0,6 mg.cm ⁻²	
Epaisseur	0,2 - 6 μm	
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	REF: 45	CA1: 110 – 128
Diamètre des pores (nm)	REF : 3-11	CA1 : 18-20
Transmission / réflectance UVC (254 nm)	Transmission: 10% Réflectance pour une épaisseur de 1- 1,5 μm : 3,2 – 3,3 eV	
Capacité d'adsorption	Capacité très faible et cinétique extrêmement lente	



Efficacité de la photocatalyse vs photolyse

Pesticides seuls en solution : Atrazine (ATZ), Isoproturon (ISP) & Bentazone (BTZ) (500 ppb)

✓ Modèles cinétiques:

Cinétiques	Photolyse	Photo-catalyse
Pseudo-1 ^{er} ordre	ATZ, BTZ, ISP	ATZ
Langmuir-Hinshelwood		ISP,BTZ

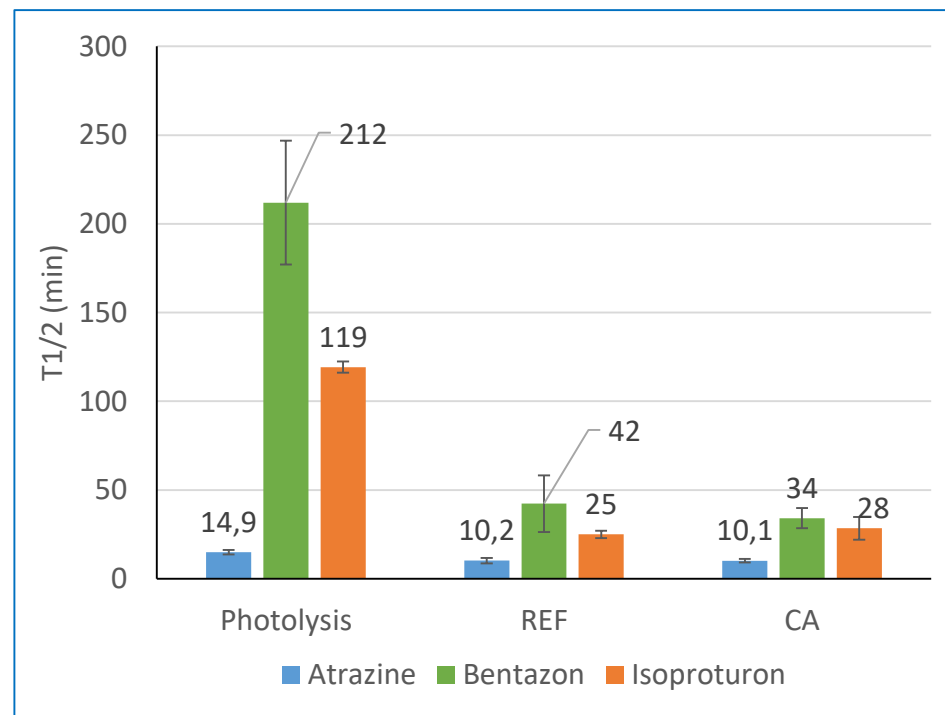
✓ Réduction des temps de demi-vie

➤ ATZ: d'un facteur ~ 1,5

➤ ISP: d'un facteur ~ 5

➤ BTZ: d'un facteur ~ 6

➔ Effet positif de la photocatalyse



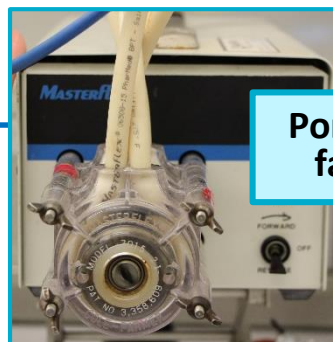
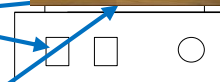
X Pas d'effet notable de l'ajout d'adsorbant sur l'efficacité d'élimination

Photoréacteur flexible de laboratoire

Suivi en ligne
du TOC, pH,
contrôle de la
température,
...

Lampes UVC de 25 W et
40 W / lampes UVA

Différentes tailles de
support



reactor with
photocatalyst

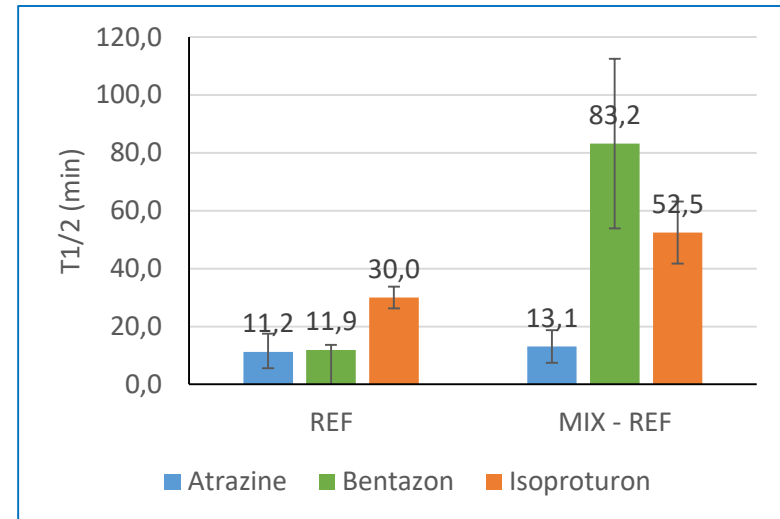
Pompes péristaltiques
faible et haut débit



Dégradation en photoréacteur pour des composés purs ou en mélange en milieu aqueux

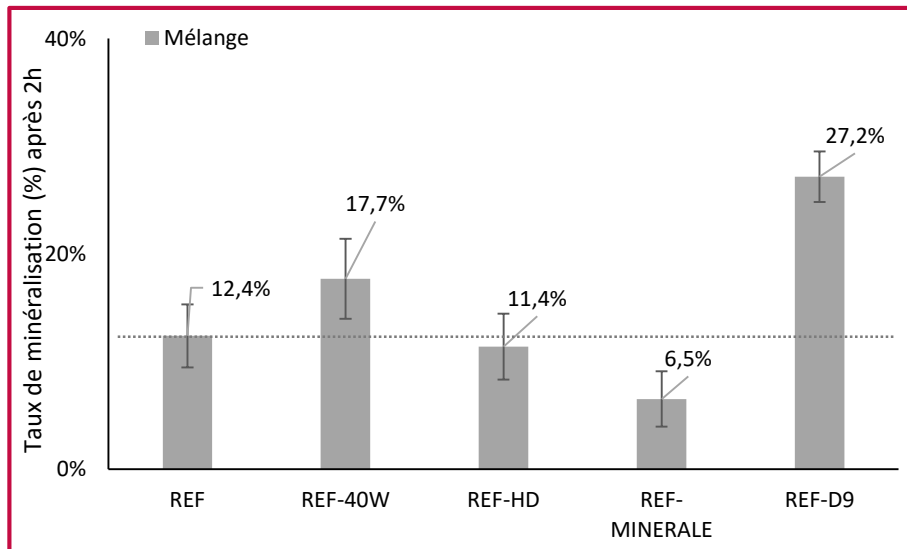
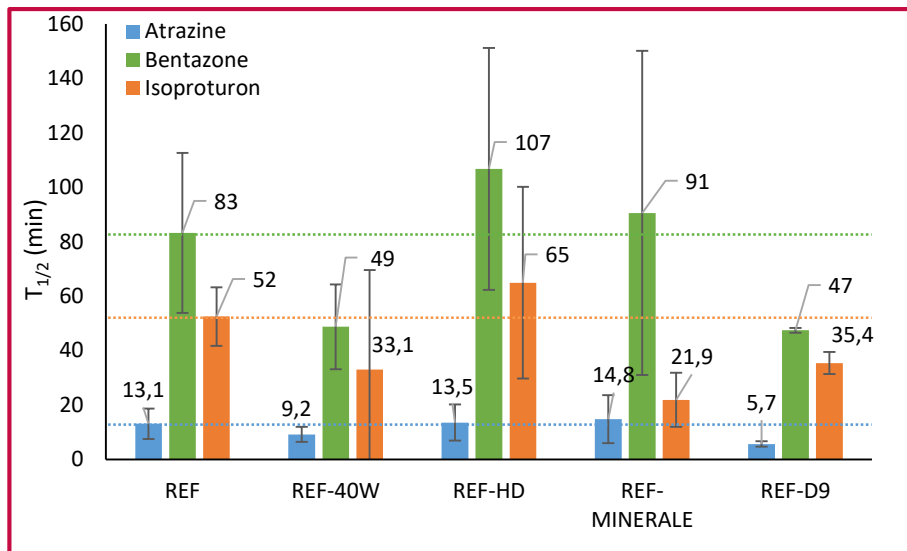
- Diminution significative d'efficacité pour BTZ et ISP
➔ compétition
- Etude des conditions opératoires:
 - ✓ Débit: 0.86 L.min^{-1} à 5.6 L.min^{-1}
 - ✓ Diamètre de support: 6 cm / 9 cm
 - ✓ Puissance lumineuse UVC: 25W / 40W
 - ✓ Effet de matrice – eau minérale (ions inhibiteurs)

Pesticides en mélange dans de l'eau ultrapure



Pesticides	Concentrations/MIX (ppb)
ATZ	470-540
BTZ	535-605
ISP	475-570

Effets de paramètres opératoires sur la photocatalyse d'un mélange



Paramètre étudié : effet de son augmentation	Photodégradation
Puissance de la lampe: REF-40W	+
Débit de recirculation: REF-HD	-
Ions présents dans l'eau: REF-MINERALE	+
Diamètre du support: REF-D9	+

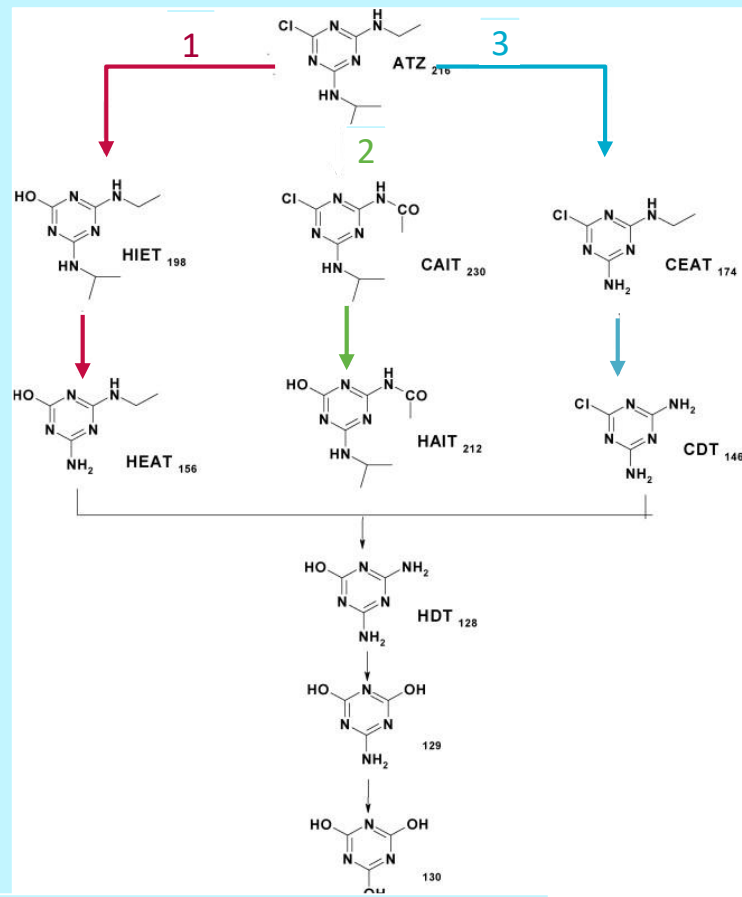
Paramètre étudié : effet de son augmentation	Minéralisation
Puissance de la lampe: REF-40W	+
Débit de recirculation: REF-HD	≈
Ions présents dans l'eau: REF-MINERALE	-
Diamètre du support: REF-D9	++

Monitoring des sous-produits de dégradation (GC-MS/HPLC) & Volet Toxicologique

Voies de dégradation (exemple atrazine):

- 1: Photolyse à 254 nm
- 2: Photolyse à 254 nm + adsorption sur charbon actif
- 3: Photocatalyse (254 nm)

Abréviation	Nom chimique
CAIT	2-Chloro-4-acetamido-6-(isopropylamino)-s-triazine
ATZ	2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino 1,3,5-s-triazine
HIET	2-Hydroxy-4-ethylamino-6-isopropyl-amino-s-triazine
HEAT	2-Hydroxy-4-ethylamino-6-amino-s-triazine
CEAT	2-Chloro-4-ethylamino-6-amino-s-triazine
CDT	2-Chloro-4,6-diamino-s-triazine
HDT	2-Hydroxy-4,6-diamino-s-triazine



Jain, S., Yamgar, R., & Jayaram, R. V., 2009. Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 148, p.342-347

Composés de base sélectionnés

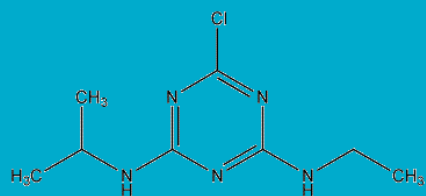
Caractérisation *in vitro*

Caractérisation *in silico*

Caractérisation *in vitro* (après traitement/en mélange de sous-produits)

Caractérisation *in silico* (des sous-produits indépendamment sur base de la littérature et identification)

Atrazine

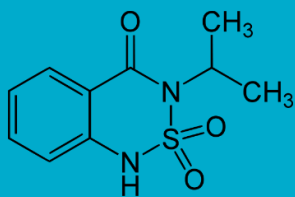


Départ de maturation plus de

Aucune des 3 concentrations

Aucune liaison avec le récepteur œstrogène

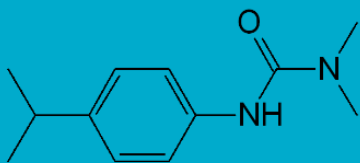
Bentazone



1

Aucune liaison avec le récepteur œstrogène

Isoproturon

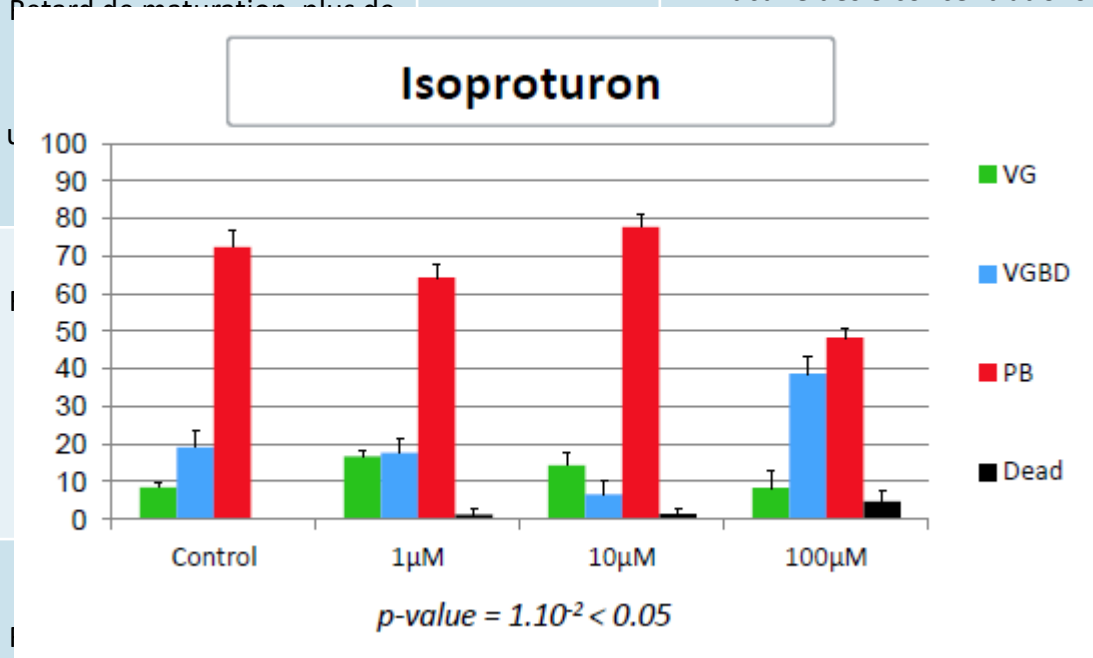


vésicule germinative après 120' de mise en culture pour une concentration en Isoproturon de 1 µM

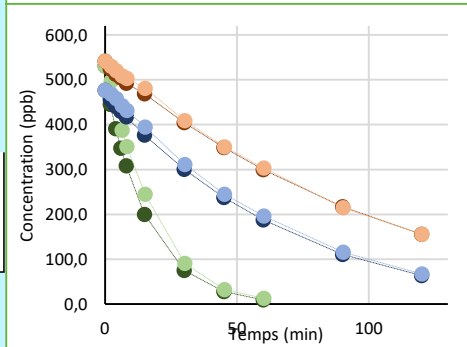
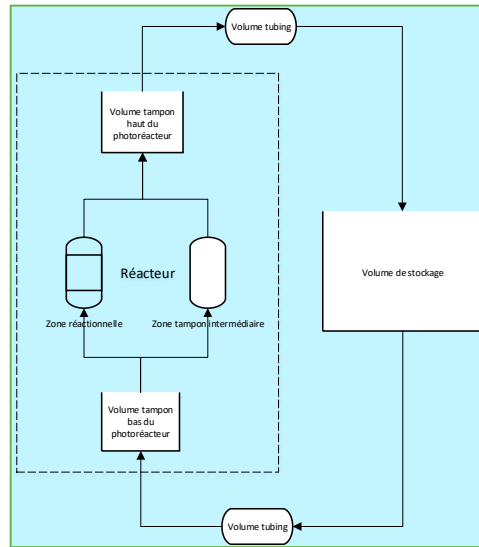
avec le récepteur œstrogène

composé sur le paramètre étudié. Aucune cytotoxicité ovocytaire pour les composés testés, seuls ou en mélange

Aucune liaison avec le récepteur œstrogène



Développement de l'outils de dimensionnement



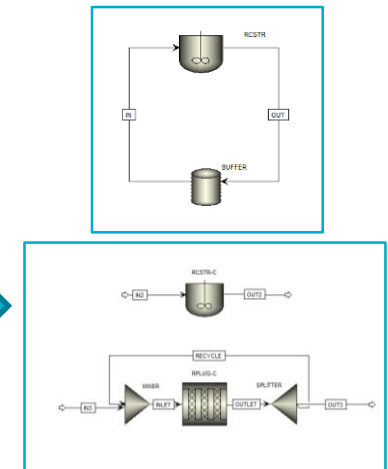
Identification des paramètres cinétiques



Paramètres cinétiques
(k pour 1^{er} ordre:
 K_{obs} et K_L pour
Langmuir-
Hinshelwood)

Dimensionnement
à partir de para-
mètres cinétiques
identifiés en
respectant
quelques
contraintes
(distance support-
lampe délimitant
un certain volume
réactionnel, etc...)

Paramètres cinétiques
(k pour 1^{er} ordre:
 K_{obs} et K_L pour
Langmuir-
Hinshelwood)



Conclusions

- Choix de **3 molécules cibles**: l'atrazine, la bentazone et l'isoproturon et suivi des effets perturbateurs endocriniens sur les eaux traitées si absence de minéralisation complète
- Choix d'une **formulation photocatalytique efficace à base de TiO_2** déposée par pulvérisation
- **Développement d'un photoréacteur de laboratoire flexible**
- **Simulation et dimensionnement sur base d'hypothèses réalistes**

Remerciements



*Equipe Analytique/Biotech/
Environnement du Service de Génie
des Procédés chimiques et
biochimiques*



Collaborateurs du projet WaterPOP



Financé par

