

**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°7

Période du 1^{er} janvier 2017 au 30 juin 2017

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° 7 concernant la période du 1^{er} janvier 2017 au 30 juin 2017.

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 livrable 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	<p>Arnaud Vankerkove (RW) 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> <p>Robin Ronneau (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Aude Devalckeneer (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie)</p> <p>Barbara Marchi (UMONS – Service de l'Administration et Valorisation de la Recherche)</p>
Coordination/Finalisation 4	T0+42mois	28/06/2017	UMONS	<p>Arnaud Vankerkove (RW)</p> <p>Benoît Kartheuser (Certechn)</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>Marie Beauvois (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Robin Ronneau (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Charlotte Merlin (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Jean-Marie Colet (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie)</p> <p>Virgie Delsine (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie)</p> <p>Bruno Michel (Airwatec)</p> <p>Pol Wilmet (Eloy Water)</p> <p>Barbara Marchi (UMONS – Service de l'Administration et Valorisation de la Recherche)</p>

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 Vanderdonck (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 Vanderdonck (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	Jean-Marie Colet (UMONS – Biologie et Toxicologie humaine) Olivier De Block (Cebedeau)	O

			<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>	
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> <p>Arnaud Vandaele (UMONS – Génie des procédés chimiques et biochimiques)</p>	O

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 - les essais de photocatalyse : réalisation d'essais sur une seule face afin 	<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)</p>	O

		<p>d'améliorer la reproductibilité des résultats ;</p> <ul style="list-style-type: none"> - 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>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	<p>Discussion sur :</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'état d'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"> - 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>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 NaHCO₃ 	<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)</p> <p>Benoît Kartheuser (Certech)</p> <p>Christophe Meunier (Cebedeau)</p>	O

			<p>Barbara Marchi (UMONS- Direction de l'Administration et Valorisation de la Recherche)</p> <p>Jean-Marie Colet (UMONS – Biologie humaine et toxicologie)</p> <p>Aude Devalckeneer (UMONS – Biologie humaine et toxicologie)</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>Sara Sambissa (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	
09/09/16	UMONS	<p>Discussion sur :</p> <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 (Certechn)</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>	o
25/10/16	UMONS	<p>Discussion sur :</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'avancement des essais expérimentaux - La réutilisation des supports photocatalytiques - L'impact des ions inhibiteurs 	<p>Benoît Kartheuser (Certechn)</p> <p>Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Diane Thomas (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	o

		<ul style="list-style-type: none"> - La résistance mécanique des dépôts photocatalytiques - Résultats des tests toxicologiques sur les pesticides cibles. 	<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>	N
02/03/2017	UMONS	<ul style="list-style-type: none"> - Essais complémentaires biologie/toxicologie - Problème de matériel biologique (acquisition souris) et de planification 	<p>Anne-Lise Hantson (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>	N

			<p>Charlotte Merlin (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>	
21/04/2017	UMONS	<ul style="list-style-type: none"> - Essais de traçage pour caractériser l'hydrodynamique du photoréacteur WaterPOP - Identification de l'origine de la coloration (jaunâtre) des dépôts - Validation des mesures par chromatographie ionique 	<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>Marie Beauvois (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Robin Ronneau (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p> <p>Charlotte Merlin (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)</p>	N

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	20/07/2017
ERGO	01/07/2017 – 30/06/2018	30/06/2018	Évaluation de la recherche	

1.9. Calendrier de la recherche

	Mois																																																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42										
T1																																																				
T2																																																				
T3																																																				
T4																																																				
T5																																																				
T6																																																				
T7																																																				
T8																																																				
T9																																																				
T10																																																				
T11																																																				
T12																																																				
T13																																																				
T14																																																				

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

Durant ce dernier semestre, CERTECH s'est focalisé sur la détermination de l'origine de la coloration des dépôts photocatalytiques. La présence des ions ferreux dans l'eau de laboratoire serait à l'origine de cette dernière. A cela, des tests complémentaires ont été menés en UVA mais également en UVC avec une matrice d'eau de ville. Des modifications du photoréacteur de laboratoire pour l'évaluation de l'efficacité des supports plats ont été réalisées en vue de s'approcher des conditions d'intensité du système Cintropur®

Du côté du service de toxicologie de l'UMONS, l'ensemble des essais a été finalisé avec pour but d'apporter un complément et une validité statistique aux résultats des tests d'effets perturbateurs endocriniens sur des solutions non traitées et traitées par photolyse et photocatalyse seuls ou en mélange des pesticides mais également des informations complémentaires sur la toxicité de la bentazone.

Enfin, l'ensemble des tâches dédiées au service de génie des procédés chimiques et biochimiques a été globalement complété. La détermination des paramètres cinétiques dans un photoréacteur de laboratoire flexible (différentes tailles de supports cylindriques sont utilisables, différents débits sont exploitables et des lampes de puissances spécifiques UVA et UVC sont interchangeables) a été réalisée sur les solutions indépendantes et en mélange de pesticides cibles pour les formulations de photocatalyseurs élaborées lors du projet. Le monitoring en ligne du carbone organique total a été intégré au photoréacteur de laboratoire avec recirculation suite à l'acquisition d'un COTmètre Siever®. Une modélisation de ce dernier a aussi été réalisée et un outil de dimensionnement a été développé afin d'investiguer un réacteur de taille industrielle sur base de la connaissance de son hydrodynamique et des paramètres cinétiques préalablement identifiés par régression.

I.11. Collaboration entre partenaires

Une réunion a été organisée avec le CERTECH en vue de la planification des derniers essais expérimentaux d'intérêt pour le projet.

Une autre entre le service de toxicologie humaine et biologie et le service de génie des procédés chimiques et biochimiques de l'UMONS pour définir les expérimentations finales à mener pour les effets perturbateurs endocriniens.

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

Le parrain AIRWATEC a généreusement fourni des éléments essentiels à la constitution du photoréacteur WaterPOP (gainés de quartz, lampes de 25W et 40W).

I.13. Prévisions globales pour le prochain semestre

Sans objet

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, Prof. ordinaire

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 – 10/03/2017

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***Chercheur N°5 (se référer au tableau du personnel de la convention) :******Mme Marie Beauvois, Ingénieur Industriel,***

Fonction dans le projet de recherche : chercheur

Date d'engagement / désengagement : 15/03/2016 – 30/06/2017

Tél. : 065374412 Fax : e-mail : marie.beauvois@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***Technicien N°3 (se référer au tableau du personnel de la convention)******Mme Joëlle Cambier, Bachelier en chimie***

Fonction dans le projet de recherche : technicien

Date d'engagement / désengagement : 1/07/2014 au 30/09/2014

Tél. : 065374417 Fax : 065374453 e-mail : charlotte.merlin@umons.ac.be***Technicien N°4 (se référer au tableau du personnel de la convention)******Mme Charlotte Merlin, Bachelier en chimie***

Fonction dans le projet de recherche : technicien

Date d'engagement / désengagement : 01/01/2017-30/06/2017

Tél. : 065374417 Fax : 065374453 e-mail : charlotte.merlin@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						
Massart Amaury	Docteur en science de l'ingénieur	Chercheur	oui	100	1,5	01/01/2014	15/02/2014
Chercheur 2	Qualification						
Gervasi Julien	Master (ingénieur civil)	Chercheur	oui	100	40	01/03/2014	30/06/2017
Chercheur 3	Qualification						
Baudart Florent	Master (ingénieur civil)	Chercheur	oui	100	18	15/09/2015	10/03/2017
Chercheur 4	Qualification						
Ronneau Robin	Master (ingénieur industriel)	Chercheur	Oui	100	12	1/07/2016	30/06/2017
Chercheur 4	Qualification						
Beauvois Marie	Master (Ingénieur industriel)	Chercheur	Oui	100	3.5	15/03/2017	30/06/2017
Technicien 1	Qualification						
Vanderdonck François	Bachelier	Technicien	oui	50	0,75	01/04/2014	13/05/2014
Technicien 2	Qualification						
Vandaele Arnaud	Bachelier	Technicien	Oui	50	9	01/07/2014	31/12/2015
Technicien 3	Qualification						
Cambier Joëlle	Bachelier	Technicien	Oui	50	1,5	01/07/2014	30/09/2014
Technicien 4	Qualification						
Merlin Charlotte	Bachelier	Technicienne	Oui	50	3	01/01/2017	30/06/2017

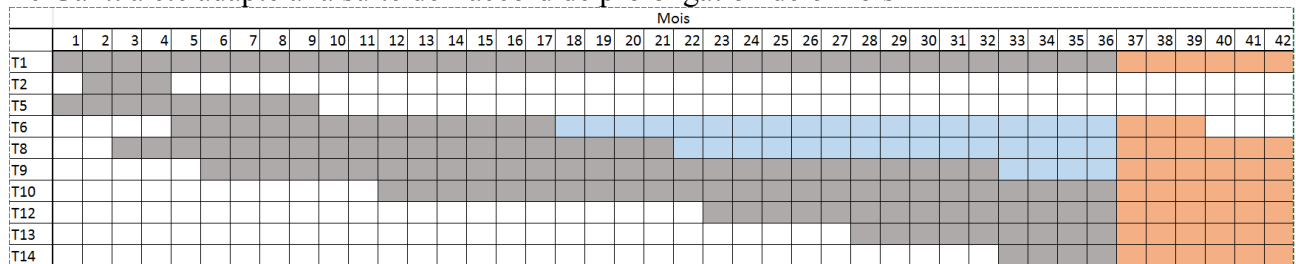
(*) Le CV du chercheur a-t-il été envoyé au gestionnaire technique de la DGO6 ?

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.

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

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

Le Gantt a été adapté à la suite de l'accord de prolongation de 6 mois



- T1 : Mois 1 à 42: 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 39: Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »
- T8 : Mois 3 à 42: Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement
- T9 : Mois 6 à 42: Développement et mise en œuvre d'un photoréacteur de laboratoire
- T10 : Mois 11 à 42: Etude des cinétiques de photodégradation des micropolluants
- T12 : Mois 23 à 42: Analyse du cycle de vie des supports catalytiques
- T13 : Mois 28 à 42 : Détermination d'un outil de dimensionnement
- T14 : Mois 33 à 42: 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 efficace les différents partenaires : Certech, le service de toxicologie et biologie humaine, et le service de génie des procédés chimiques et biochimiques (UMONS). Ces rencontres ont permis la mise en commun des résultats obtenus et la discussion des travaux à effectuer.

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

Tâche 2 : Finalisée

Tâches 5 et 6 :

Tout d'abord, un test portant sur l'influence de la masse de dépôt de photocatalyseur a été réalisé. Des masses d'environ 0,14, 0,32 et 0,62 mg.cm⁻² de dépôt de formulation de TiO₂ ont été testées sur la photocatalyse de l'isoproturon en boîte de Pétri pour mettre en avant son éventuel effet. Le choix de l'isoproturon comme molécule d'intérêt découle de multiples considérations :

- elle est très sensible à la photocatalyse ;
- les sous-produits sont plus facilement détectables ;
- elle est rapide à analyser à l'HPLC-PDA ;
- les sous-produits de photolyse/photocatalyse présentent un caractère plus toxique que la molécule mère.

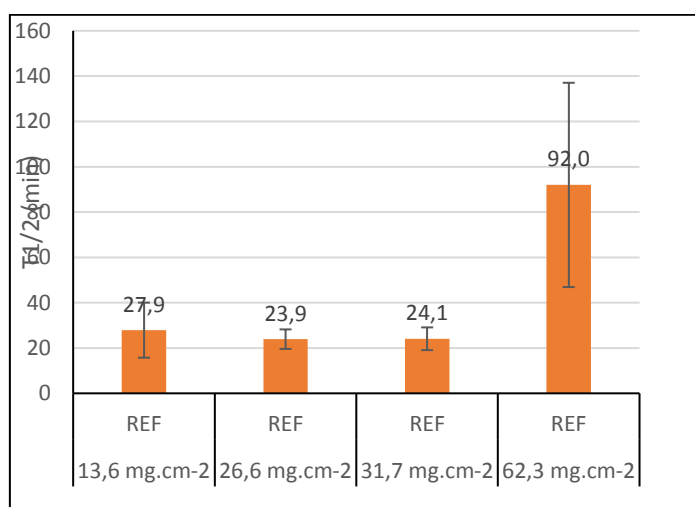


Figure 1 : Temps de demi vie de la photocatalyse de l'isoproturon pour différentes masses de photocatalyseur

De ces essais, il ressort qu'augmenter la masse en photocatalyseur au-delà de 0,30 mg.cm⁻² ne permet pas d'obtenir de meilleures cinétiques de dégradation, au contraire, à 0,60 mg.cm⁻² de dépôt, cela provoquerait une diminution de celles-ci. Ces résultats appuient ainsi les recommandations qui ont été fixées par le CERTECH en début de projet.

En ce qui concerne la sélection d'une formulation photocatalytique optimale, étant donné les résultats obtenus avec les différentes formulations proposées (REF, CA1, CA2 et CA2+), nous avons décidé d'utiliser des cylindres coâtés avec la formulation REF pour la réalisation de nos essais de photocatalyse dans le photoréacteur de laboratoire à recirculation. En effet, l'utilisation du charbon actif ne permet pas d'améliorer les cinétiques de dégradation des pesticides.

C'est donc sur le choix de la formulation REF (sans charbon actif) pour la suite des essais que les tâches 5 et 6 ont été clôturées.

Tâche 8 :

Durant le dernier semestre, un COTmètre en ligne (modèle M9 de marque Sierver®) a été acquis pour permettre le suivi en ligne de la minéralisation des pesticides dans le photoréacteur à recirculation (démonstrateur). Après quelques semaines d'utilisation et de prise en main, divers objectifs ont été ciblés. Le premier a été de déterminer la limite de quantification de l'analyseur dans le cas de l'utilisation d'une matrice d'eau ultrapure. Ainsi, une LOQ de 4 ppb de C a ainsi pu être atteinte, ce qui représente, en termes de pesticides, 6 ppb d'atrazine, 8 ppb de bentazone et 9 ppb d'isoproturon. Cependant cette limite n'est techniquement possible que si les pesticides sont totalement minéralisés par la technique analytique. Cela a été confirmé (taux de recouvrement

proches de 100%) au travers d'essais menés sur le photoréacteur à recirculation. Au niveau de la stabilité, l'analyseur ne nécessite pas de calibration systématique. Un contrôle de sa validité est effectué deux fois par mois pour identifier une éventuelle déviation/dérive. (cf. figure 2)

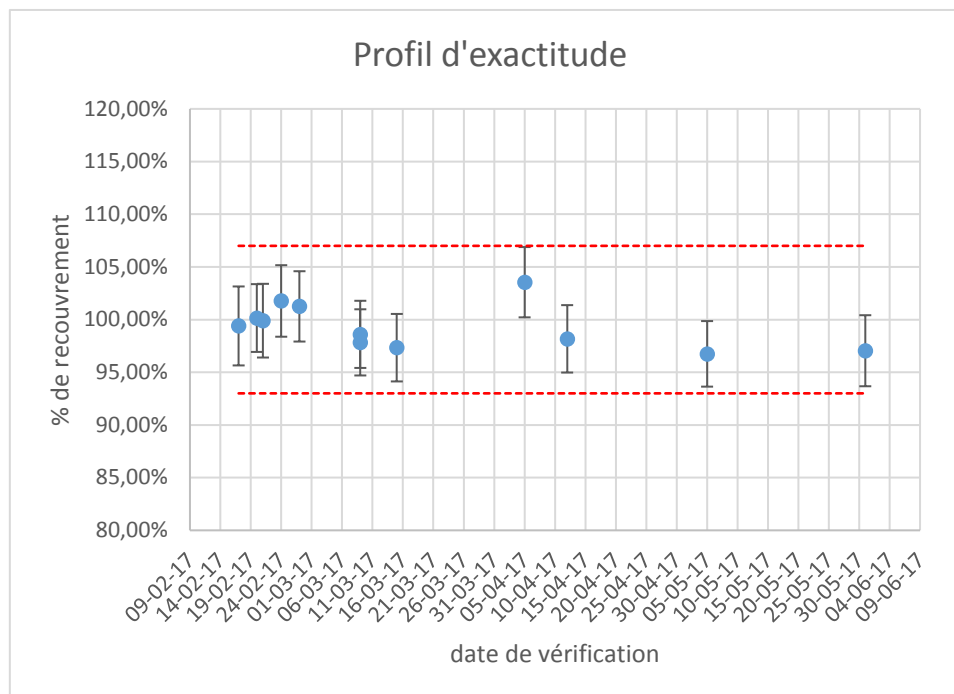


Figure 2 : Suivi de l'exactitude du COTmètre en ligne

Le suivi de la minéralisation/photodégradation passe également par des analyses par chromatographie ionique. L'objectif de ce dispositif est de pouvoir suivre l'évolution de la concentration en anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Durant ce dernier semestre, la méthode d'analyse a été établie et validée.

Suite à certains constats lors de la photocatalyse des pesticides, la quantification des ions NH_4^+ est également entrée en considération. Pour ce faire, une analyse colorimétrique HACH (LCK 304 DR 2800) est utilisée pour quantifier cet ion.

Tâche 9 :

La conception du photoréacteur à recirculation (démonstrateur WaterPOP) a été finalisée durant ce dernier semestre. Le dispositif se compose d'un volume de stockage en verre thermostaté pouvant contenir jusqu'à 4 L de solution. Ce choix de la présence d'un volume tampon provient de la volonté d'augmenter le volume de solution traitée afin d'améliorer l'observation de la disparition des pesticides en adéquation avec les performances des outils analytiques tels que le suivi HPLC-PDA, la chromatographie ionique et l'analyse en ligne COT..

Outre cet élément, le dispositif se compose d'un photoréacteur en verre d'un litre dans lequel sont placés des demi-cylindres en verre de 6 cm de diamètre et de 15 cm de haut, recouverts par la formulation REF dans la configuration de référence. Une lampe UVC de 25 W provenant du système Cintropur® fourni par Airwatec (parrain) a été montée dans ce dispositif de base pour fournir le rayonnement nécessaire à l'activation du support photocatalytique.

Un support en PTFE est utilisé pour centrer correctement les supports par rapport à la lampe UVC.

Etant donné l'irradiation émise par la lampe UVC, la solution traitée peut s'échauffer avec un incrément de température de l'ordre de 10°C . Afin de contrer cela, un cryostat maintient à 10°C le dispositif avec de l'eau réfrigérée circulant dans la double enveloppe du volume tampon et du photoréacteur.

La recirculation est réalisée entre ces deux volumes par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique « Masterflex LS » (High performance, modèle 752025) pouvant atteindre un débit de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour des débits supérieurs, une pompe péristaltique « MasterFlex IP » plus puissante a été récemment acquise (Precision and high performance, modèle 77602-10). Avec cette dernière, en accord avec la résistance des divers éléments à la pression, il est possible de travailler jusqu'à un débit de $5,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Chacun des compartiments, photoréacteur et tampon, est agité magnétiquement afin d'homogénéiser au mieux la concentration dans les différentes zones du dispositif expérimental.

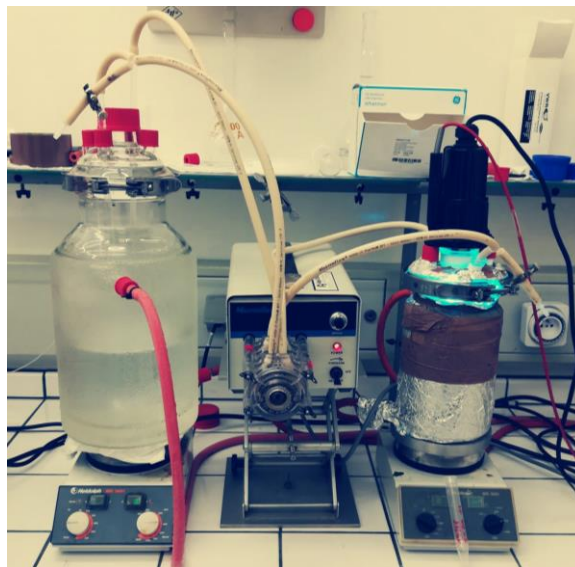


Figure 3 : Système expérimental pilote pour la réalisation des essais de photolyse/photocatalyse des pesticides

Le choix du tubing de la pompe péristaltique a nécessité une prospection plus approfondie pour éviter des adsorptions parasites ou les relargages éventuels. Après quelques tests, le choix s'est porté sur du tubing Pharmed®.

Grâce à ce design, le réacteur présente l'avantage d'être flexible sur bien des points :

- le volume conséquent en liquide permet de prélever un volume d'échantillon important, approximativement 170 ml, sans perturber la vitesse de photodégradation des pesticides ;
- les couvercles sont prévus pour permettre le suivi de paramètres supplémentaires tels que le pH, la teneur en oxygène dissous, etc. ;
- la lampe est facilement interchangeable (puissance, longueur d'onde différente,...) ;
- différents types de support peuvent être incorporés dans le photoréacteur.
- etc.

Tâche 10 :

Durant ce dernier semestre, de nombreux essais de photolyse et de photocatalyse ont été réalisés au sein du dispositif pilote illustré à la figure 4.

Dans un premier temps, des essais de photo(cata)lyse dans les conditions standards ont été réalisés ; par conditions standards, nous entendons :

- Une lampe UVC de 25W de puissance
- Un débit de 1 L.min⁻¹
- Des demi-cylindres de 6 cm de diamètre supportant sur sa face interne la formulation REF
- De l'eau ultrapure (MilliQ) comme matrice.

Ensuite, ces paramètres ont été modifiés un par un afin d'évaluer leur influence sur la cinétique de dégradation des pesticides.

Il a été testé :

- Une puissance lumineuse supérieure de 40W.
- Un débit plus élevé d'environ 5L/min
- Des demi-cylindres de diamètre supérieur d'environ 9 cm supportant sur leur face interne la formulation REF
- De l'eau minérale Evian additionnée d'ions nitrate comme nouvelle matrice

Afin d'évaluer l'influence de ces différents paramètres, nous avons choisi d'utiliser le temps de demi-vie des pesticides comme critère de comparaison.

Dans un premier temps, la comparaison des temps de demi-vie des pesticides dans les conditions normales est reprise à la figure 4) :

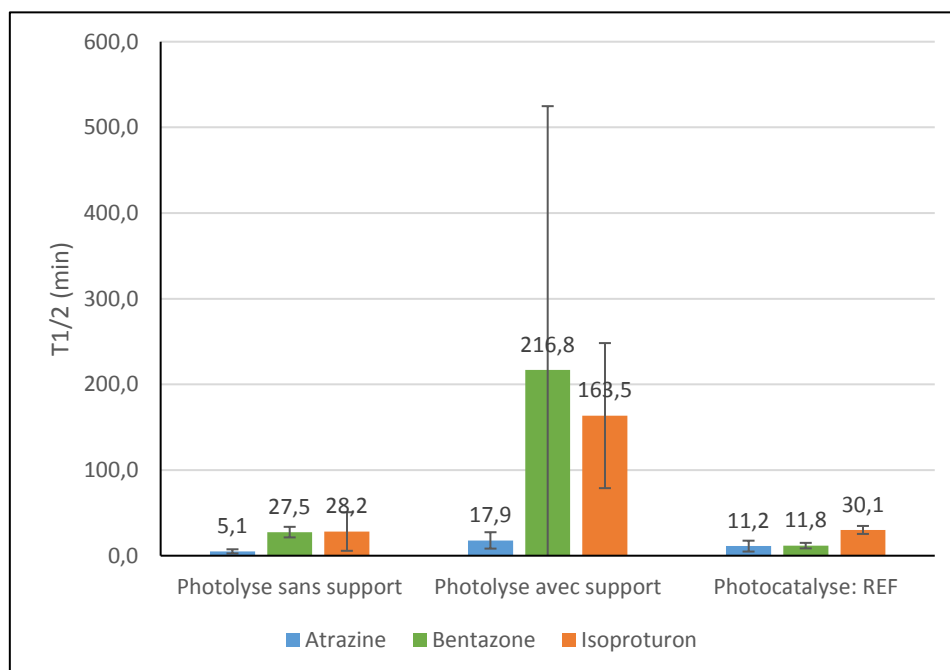


Figure 4 : Comparaison des temps de demi-vie de photo(cata)lyse des pesticides sans support/avec supports non coâtés/avec support photocatalytique (REF) dans le photoréacteur à recirculation (démonstrateur)

Entre la photolyse avec et sans support, la présence des demi-cylindres limite très clairement la photodégradation des pesticides. Ce déclin de la vitesse de photodégradation vient de la diminution du volume réactionnel qui est ici limité par les demi-cylindres. Le rayonnement UVC étant absorbé

par cette « barrière », plus aucun photon n'est susceptible de photodégrader les pesticides au-delà de cette limite. Les temps de demi-vie s'en retrouvent multipliés par un facteur allant de 3,5 (ATZ) à 7,8 (BTZ).

Avec le photocatalyseur déposé sur le support, le gain apporté par la photocatalyse est tel que les performances sont meilleures que celles observées pour la photolyse sans support. Seule l'isoproturon semble se dégrader à une vitesse équivalente.

Nous avons travaillé tant avec un mélange de pesticides qu'avec un seul pesticide en solution. La figure 5 reprend les différents temps de demi-vie pour la photocatalyse des pesticides seuls et en mélange dans l'eau ultrapure, suivi des résultats du COT mètre et de la chromatographie ionique (IC) :

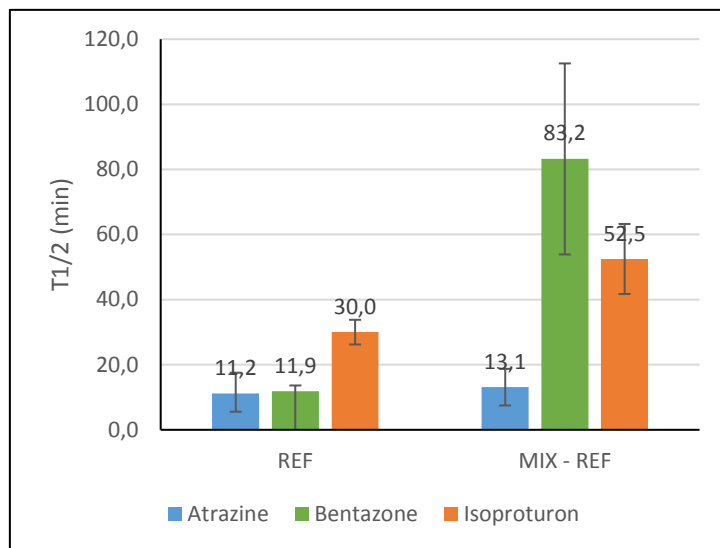


Figure 5 : Comparaison des temps de demi-vie de photocatalyse des pesticides seuls (REF) et en mélange (MIX-REF)

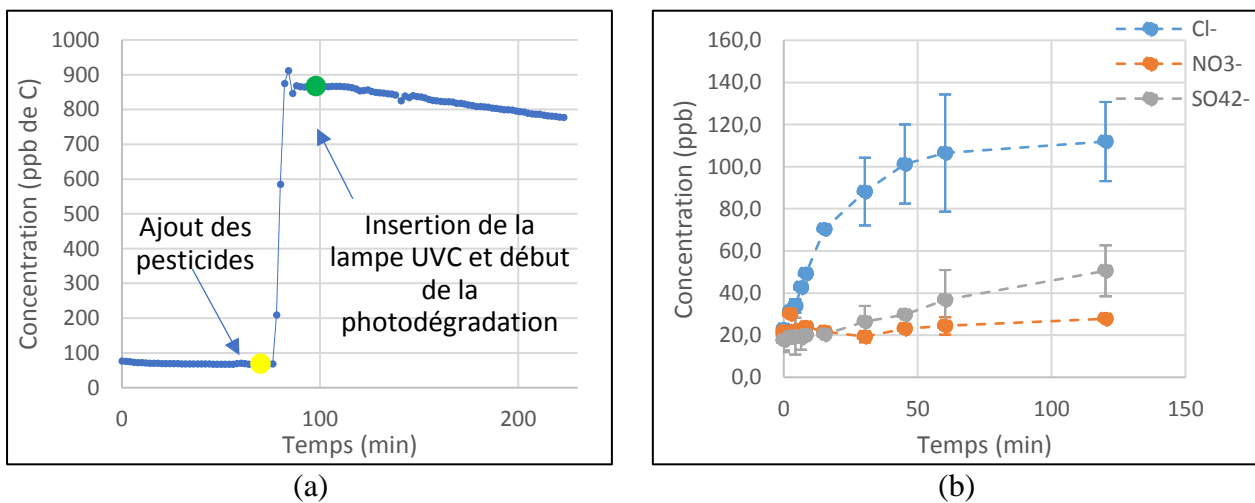


Figure 6 : Suivi de la minéralisation des pesticides en mélange : (a) Résultats COTmètre et (b) Résultats de chromatographie ionique

A part pour l'atrazine qui n'est pas impactée, les deux autres pesticides ont un temps de demi vie significativement plus élevé lorsque ceux-ci se trouvent en mélange. Un effet de compétition est donc bien présent.

A présent, nous allons discuter des résultats obtenus en modifiant les différents paramètres énoncés en début de section.

Concernant le débit, des essais ont été réalisés avec un débit 6 fois plus élevé que le débit de référence ; soit 5,3 L.min⁻¹. A la figure 7, se trouvent les temps de demi-vie obtenus à ce débit avec un mélange de pesticides, suivis des résultats du COT mètre et de la chromatographie ionique.

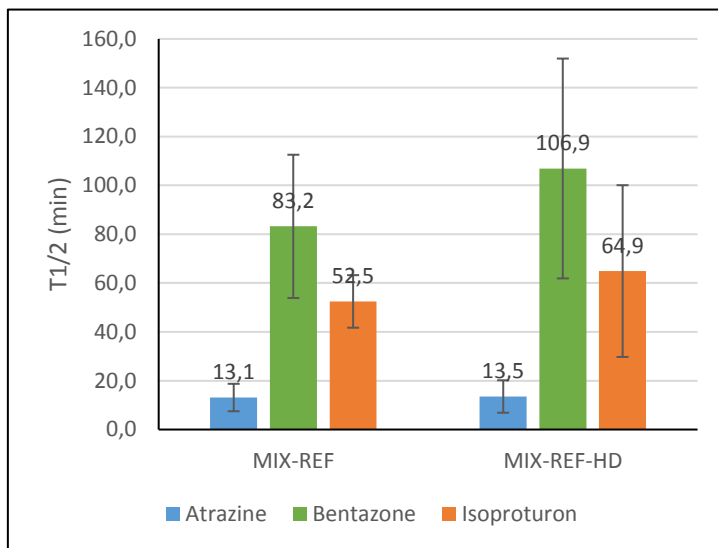


Figure 7 : Comparaison des temps de demi-vie de photocatalyse des pesticides en mélange à faible débit 1L.min⁻¹ et haut débit de recirculation 5,3 L.min⁻¹

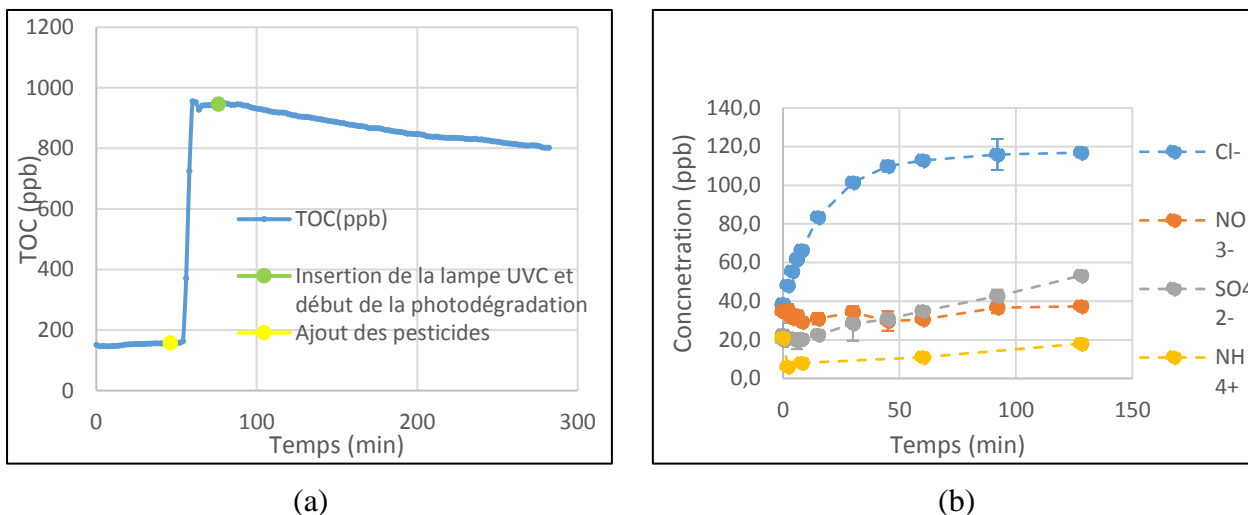


Figure 8 : Suivi de la minéralisation des pesticides à haut débit de recirculation (6 fois plus élevé) : (a) Résultats COTmètre et (b) Résultats de chromatographie ionique

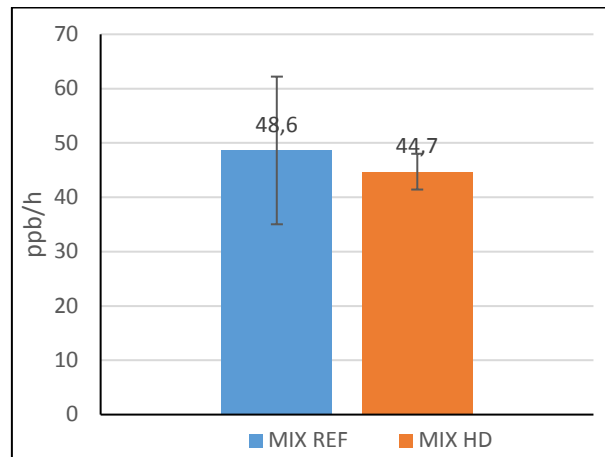


Figure 9 : Comparaison des vitesses de minéralisation pour un mix de pesticides dans les conditions standards et à plus haut débit (6 fois plus élevé).

En moyenne, les temps de demi-vie augmentent mais non significativement. La bentazone et l'isoproturon sont les plus influencés. Au niveau des vitesses de minéralisation, celles-ci sont plus ou moins similaires.

A haut débit, le nombre de passages des pesticides dans la zone réactionnelle augmente avec un temps de séjour plus court, le temps de contact avec le catalyseur est alors fortement réduit ; ce qui explique l'obtention de résultats plus ou moins similaires voire moins bons.

Un autre paramètre qui a été modifié est la puissance lumineuse. Ci-dessous (figures 10 et 11) se trouvent les différents résultats ($T_{1/2}$, COT, IC) obtenus pour la photocatalyse d'un mix de pesticides avec l'utilisation d'une lampe UVC de 40W.

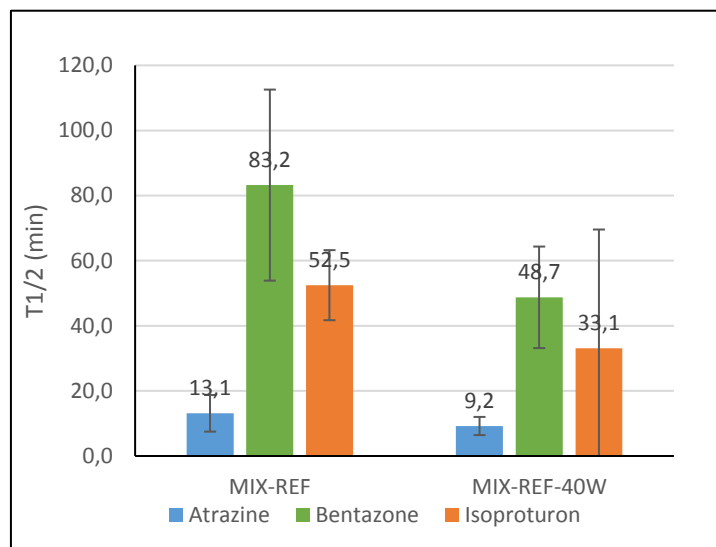


Figure 10 : Comparaison des temps de demi-vie de photocatalyse des pesticides en mélange avec une lampe UVC de 40W

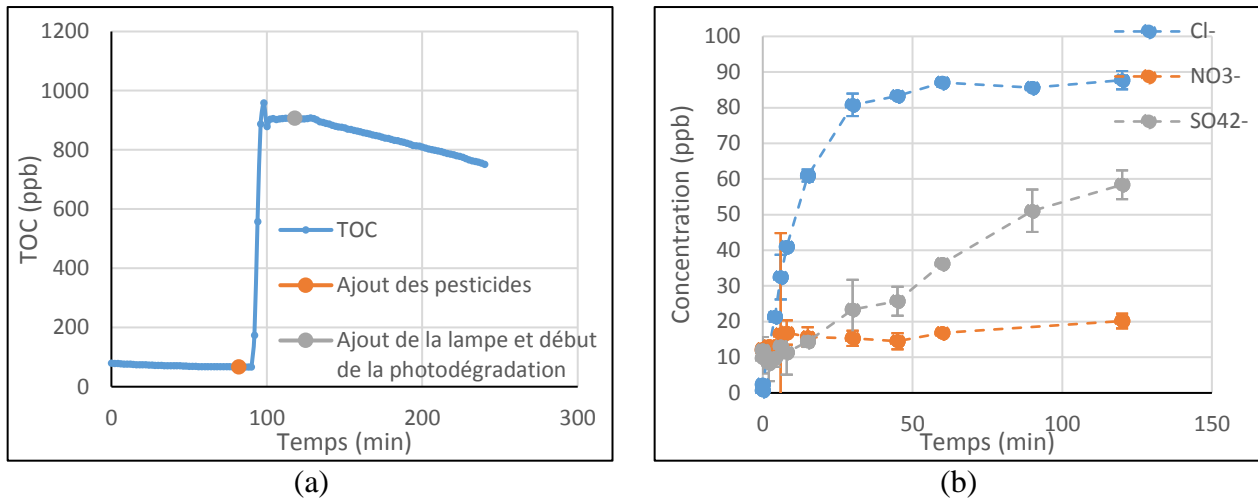


Figure 11: Suivi de la minéralisation des pesticides avec une lampe UVC 40W : (a) Résultats COTmètre et (b) Résultats de chromatographie ionique

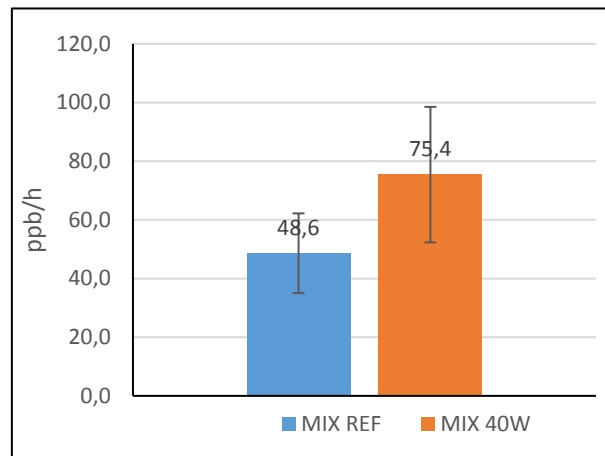


Figure 12 : Comparaison des vitesses de minéralisation pour un mix de pesticides dans les conditions standards et avec une lampe UVC de 40W

Sur base d'un test Student, nous pouvons dire que l'application d'une puissance lumineuse plus importante sur un mix de pesticides permet de diminuer les temps de demi-vie. La vitesse de minéralisation suit la même tendance.

Il apparaît donc possible d'optimiser les performances de dégradation d'un mélange de pesticides en augmentant la puissance lumineuse à 40W.

En parallèle des essais sur un mélange de pesticides, des essais sur l'isoproturon indépendamment en solution ont également été réalisés (les raisons de ce choix de pesticide sont expliquées dans les tâches 5 et 6).

La figure 13 présente les résultats acquis jusqu'à maintenant pour l'isoproturon ; c'est-à-dire dans les conditions standards, avec une lampe UVC de 40W et à plus haut débit.

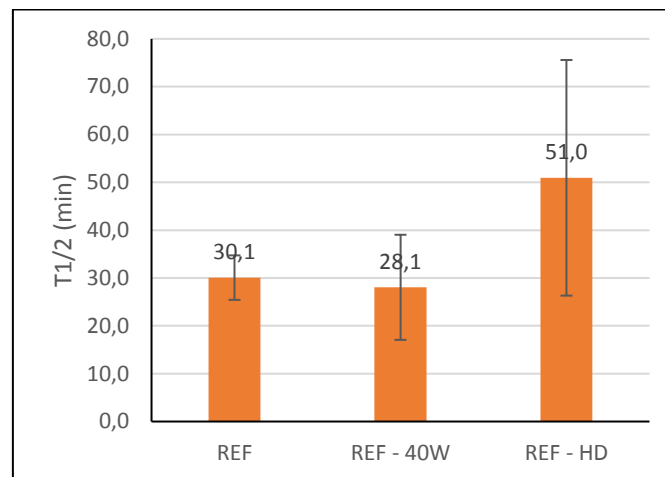


Figure 13 : Comparaison des temps de demi-vie de photocatalyse de l'isoproturon dans les conditions standards, avec lampe UVC 40W et à plus haut débit

Sur base d'un test Student, nous pouvons dire que le temps de demi-vie de l'isoproturon est significativement plus élevé en appliquant un débit plus important au sein du photoréacteur. Au niveau de l'influence de l'augmentation de la puissance lumineuse à 40W, on observe un temps de demi-vie pratiquement semblable à celui de référence contrairement à ce qui est observé pour le mix de pesticides.

Tâche 12 :

A ce jour, les essais de photocatalyse n'ont pas révélés une diminution des performances photocatalytiques des supports au cours d'essais successifs. Il faut, toutefois, faire remarquer que les dépôts photocatalytiques sont relativement sensibles à l'abrasion mécanique (contact entre les différents éléments du dispositif expérimental). Il est donc fortement préconisé d'éviter, dans l'application finale, la présence de particules en suspension susceptibles de détériorer le dépôt photocatalytique.

Tâche 13 :

Pour simuler le dispositif final WaterPOP, le logiciel Matlab® et plus particulièrement le sous-programme SIMULINK® ont été utilisés.

Plusieurs étapes ont été suivies avec, tout d'abord, une décomposition du dispositif en zones pouvant être considérées comme parfaitement mélangées ou suivant un écoulement tubulaire-piston. Chacun de ces cas de figure se traduit mathématiquement et peut être aisément représenté dans le programme SIMULINK® (cf. figure 14).

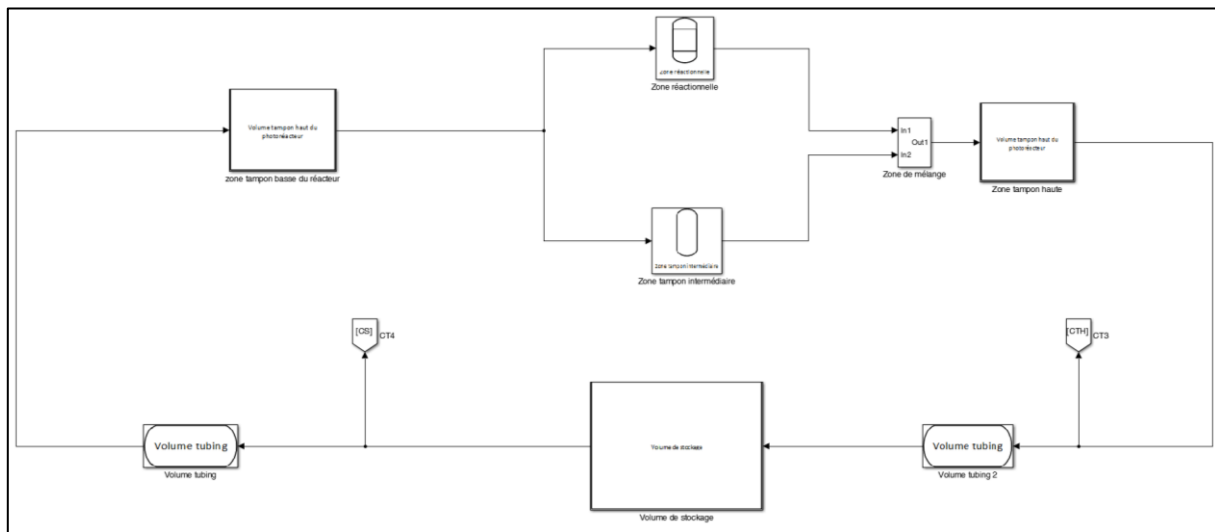


Figure 14 : Transposition du dispositif expérimental dans le programme SIMULINK®

Des hypothèses initiales de travail ont été posées, à savoir :

- le volume de stockage ainsi que la zone basse du photoréacteur ont été considérés comme étant parfaitement mélangés ;
- le volume propre au tubing engendre un écoulement de type piston ;

Seules les zones réactionnelles (entre les demi-cylindres et la lampe UVC), tampon intermédiaire (entre les demi-cylindres et la paroi du photoréacteur), tampon haute (zone liquide surplombant les demi-cylindres) ont été le sujet d'incertitude. Pour lever ces doutes, des essais de traçages ont été menés.

En résumé, de l'eau initialement à pH neutre a été acidifiée par l'ajout quasi instantané d'une quantité déterminée d'acide à un endroit précis dans le photoréacteur, en l'occurrence le fond du photoréacteur. Deux sondes de pH, chacune installée dans le volume tampon et le photoréacteur, suivent l'évolution du pH. Les courbes expérimentales caractéristiques obtenues sont comparées à celles obtenues par simulation.

La conclusion de ces essais était que seule la zone haute du photoréacteur pouvait être considérée comme étant une zone suivant un écoulement tubulaire-piston.

Sur base de cette représentation, une fonction à minimiser a été développée pour permettre la régression des paramètres de la cinétique considérée, pseudo-premier (k) ordre ou Langmuir-Hinshelwood (k_{obs} , K_L).

Cette régression se fait par l'intermédiaire d'une fonction MATLAB® nommée « fminsearch » qui, comme son nom l'indique, cherche le minimum de ladite fonction. En quelques mots, cette fonction minimise l'écart existant entre les performances expérimentales et celles simulées avec les paramètres déterminés.

Une fois les paramètres cinétiques obtenus, il est possible de réimplanter ces paramètres, sous certaines conditions, dans des designs de photoréacteurs chargés de traiter des volumes d'eau à l'échelle d'une station de potabilisation.

Tâche 14 :

L'ensemble des résultats obtenus avec le photoréacteur pilote sont repris à la tâche 10 pour plus de facilité.

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

Les objectifs relatifs aux tâches 5,6, 8, 9, 10 et 13 ont été atteints. La vision de la durée de vie des supports photocatalytiques est à court terme. Sur le long terme, comme cela a été mentionné précédemment, les dépôts sont susceptibles de se dégrader avec le temps et la présence d'éléments favorisant une abrasion mécanique.

L'expérimentation en conditions réelles s'est finalisée avec l'étude de l'effet d'une augmentation du débit de recirculation et l'utilisation d'une matrice d'eau minérale.

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

Suite à la prolongation du projet d'une durée de 6 mois à budget constant, les échéances de chacune des tâches ont été également postposées en conséquence.

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

Le programme original a été suivi.

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

Les principales contraintes de ce dernier semestre sont d'ordre technique et concernent plus spécifiquement les outils analytiques (HPLC-PDA et la chromatographie ionique). Ces analyseurs ont malheureusement fait l'objet de défaillances techniques obligeant une interruption de la campagne expérimentale d'étude des cinétiques et d'analyses. Ces problèmes se sont donc traduits par une perte de temps.

C'est également pour ces outils que se situait le goulot d'étranglement dans le traitement et l'interprétation des résultats. Pour donner un exemple, deux essais de photocatalyse menés par jour représentent plus de 24 h d'analyse HPLC (triplicats). Avec le retard pris suite aux soucis techniques, des méthodes d'analyse plus courtes exploitant un autre HPLC et un nombre de répétitions plus faible (duplicat) ont dû être mis en place.

De par les délais de livraison du TOCmètre et la prise en main du dispositif, tous les essais expérimentaux non pas pu être étudiés en triplicat avec cet analyseur.

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)
<i>Chromatographe ionique</i>	<i>Analyseur par chromatographie ionique pour les suivis de la minéralisation de POP</i>	100	24/07/2014	45.191,75 €
<i>Hotte équipée d'un filtre charbon actif</i>	<i>Préparation des solutions aqueuses en pesticides à des teneurs en carbone organique de l'ordre de quelques dizaines de ppb</i>	100	09/12/2016	10 .60,07

TOCmètre	Analyseur de carbon organique total en ligne	100	19/12/2016	44.328,25
Lave-vaisselle	Nettoyage de contenants et de la verrerie analytique pour l'analyses des traces	100	07/04/2017	6.997,54

II.2.8. Conclusions particulières du partenaire

Durant ce dernier semestre, l'ensemble des tâches qui étaient encore en cours de progression, est finalisé.

La caractérisation des supports « photocatalytiques » et « adsorbants » s'est terminée sur la vérification de l'influence de quelques paramètres opératoires (effet de la masse en photocatalyseur, effet d'une matrice d'eau minérale). Parmi l'ensemble des formulations photocatalytiques proposées par le CERTECH, seule la formulation REF (référence) a été retenue pour la réalisation des essais dans le démonstrateur de photocatalyse.

Du point de vue analytique, différents tests ont été spécialement dédiés pour la prise en main et la validation du nouveau COTmètre (modèle M9 portable de la marque Siever™) pour suivre en ligne la minéralisation des pesticides. L'analyseur s'est avéré être un outil stable, répondant au besoin du projet en termes de limites de quantification. Cet appareil vient ainsi compléter l'ensemble des 3 analyseurs utilisés pour identifier/quantifier les molécules organiques, leurs sous-produits, les anions produits et évaluer la transformation des pesticides en CO₂.

Bien évidemment, la conception du démonstrateur a été finalisée avec l'avantage de présenter une certaine flexibilité d'utilisation. En effet, il est possible de travailler avec différents types de lampes (puissance/longueur d'onde), différents supports (diamètre, géométrie), différentes gammes de débits.

Avec ce dispositif, une série d'essais de photolyse et de photocatalyse ont été menés sur des solutions de pesticides indépendamment ou en mélange pour interpréter les performances du dispositif expérimental final. Les principales conclusions issues des essais rejoignent les résultats obtenus dans le dispositif de photocatalyse préliminaire (boîte de Pétri). La présence d'un photocatalyseur sur le support confère au dispositif, outre son pouvoir stérilisateur, une plus-value sur les performances de photodégradation. Malheureusement, bien que la disparition des pesticides soit relativement rapide, elle n'est pas synonyme de détoxification complète. C'est la minéralisation qui en est une valeur sûre. Toutefois, les profils d'évolution de la concentration en carbone organique affiche des cinétiques nettement plus lentes, ce qui implique, dans le cas d'un dimensionnement futur, des contraintes en volume réactionnel et temps de séjour nettement plus conséquentes.

Différents paramètres opératoires ont été étudiés pour des solutions de pesticides en mélange afin de mieux comprendre leurs effets sur la photodégradation catalytiques des pesticides. Une augmentation de la puissance des lampes s'est révélée être positive ainsi qu'une augmentation du diamètre du support et l'utilisation d'une matrice d'eau minérale (conditions réelles). A l'inverse, l'augmentation du débit de recirculation semble jouer un effet négatif.

L'activité photocatalytique des dépôts s'est montrée effective durant tout le semestre, aucune perte d'activité n'a été mise en évidence. Il faut cependant conserver quelques précautions quant à la tenue mécanique des dépôts. Bien que résistant à l'abrasion hydraulique, les manipulations répétées des supports engendrent des pertes conséquentes de dépôts. Il est préconisé d'incorporer le traitement en fin de chaîne où l'eau est d'ores et déjà dépourvue de matières en suspension.

Au niveau de la simulation, le logiciel Matlab a été utilisé pour développer un programme capable de déterminer les paramètres cinétiques utilisables pour la réalisation de simulation et le dimensionnement d'installations respectant un certain nombre de contraintes.

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

- Sans objet

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

Néant

II.2.11. Liste des publications ou dépôt de brevets

- Abstract accepté pour présentation orale au congrès SFGP 2017 (Nancy) avec publication d'un article étendu « *Evaluation de l'élimination de micropolluants organiques persistants (MOPs) par photocatalyse en vue du dimensionnement d'une installation de laboratoire* » (cf. annexe)
- Abstract accepté pour présentation orale au congrès WCCE 2017 (Barcelone) avec pour intitulé : « *Design of photocatalytic process for the removal of persistent organic micropollutants for the drinkwater's production from natural water* » (cf. annexe)

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

II.2.12.a

Date : 13/06/17

Lieu : Villebon-sur-Yvette

Personnes rencontrées : Participants (scientifiques, employés Metrohm) au séminaire « Utilisateur de la chromatographie ionique »

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)

Objet de la mission :

Formation sur les applications de la chromatographie ioniques et les résolutions de problèmes techniques liés à la technologie Metrohm

II.2.12.b

Date : 11/07/17 - 13/07/17

Lieu : Nancy

Personnes rencontrées : Participants (scientifiques) au 16^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP)

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

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)

Objet de la mission :

Présentation du projet WaterPOP à l'occasion du Congrès SFGP dans la thématique : « Le génie des procédés pour répondre aux enjeux environnementaux du 21^{ème} siècle ».

II.2.12.c

Date : 11/10/17 - 05/07/17

Lieu : Nancy

Personnes rencontrées : Participants (scientifiques) au 16^{ème} World Congress of Chemical Engineering (WCCE)

Nom des personnes à charge de la convention (rémunérées ou non) ayant participé à la mission : Anne-Lise Hantson (UMONS – Génie des Procédés Chimiques et Biochimiques)

Objet de la mission :

Présentation du projet WaterPOP à l'occasion du Congrès WCCE dans la thématique : « Water Management & Treatments (combined with JE-AOP)».

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

Néant

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

Rapport de mission relatif à la formation Metrohm

La journée organisée par Metrohm avait pour intitulé « Utilisateur de chromatographie ionique » avec pour objectif premier une présentation des produits Metrohm et le partage de l'expérience de chaque participant dans l'utilisation de la chromatographie ionique.

La journée s'est décomposée en deux parties avec, tout d'abord, en matinée, une présentation globale de la société Metrohm et de son implantation en France/Belgique. Une large gamme de produits Metrohm a été présentée succinctement par Véronique Henin qui a particulièrement accentué sa présentation sur la mise sur le marché d'un nouveau dispositif de chromatographie ionique « Eco IC »

Bien que moins performant que l'IC Flex 930 dont l'UMONS dispose, l'«Eco IC » est constitué des éléments de base pour permettre d'effectuer de la chromatographie ionique à moindre coût avec ou sans passeur. Etant donné la qualité de ce produit, il dispose également de la dernière colonne A Supp 17 développée par Metrohm. C'est d'ailleurs sur cette colonne de chromatographie que Jonas Loof (spécialiste Metrohm suisse) a donné de plus amples détails sur les spécifications.

Divers intervenants se sont ensuite succédés pour faire état des diverses applications dans lesquelles la chromatographie ionique Metrohm est impliquée :

- Valérie Tournefier, technicienne du laboratoire départemental d'analyse (LDA77) a présenté l'analyse des anions, des oxyhalogénés et des perchlorates dans les eaux par chromatographie ionique. Les matrices concernées par le laboratoire concernaient les eaux douces (eaux souterraines, de captage et superficielles) ;
- Steven Broeck, manager de production à Metrohm Belgique, a présenté deux applications qui touchaient le domaine du nucléaire et de la bière. Ces deux applications aux contraintes spécifiques ont nécessité des solutions sur mesure. Chaque IC peut s'avérer ainsi spécifique

- à l'application choisie tout en répondant à des problèmes d'automatisation, de préparation (filtration des échantillons de bière), etc ;
- Johanna Maria, ingénieur d'application IC, a détaillé la conception et la mise en place d'une méthode d'analyse rapide (en 4 min) des nitrites et des nitrates en utilisant un détecteur UV/Vis (944 Professional UV/Vis Detector Vario). La contrainte majoritaire du demandeur résidait dans l'écart de gamme de concentration demandée entre les nitrites (0,01 – 5 ppm) et les nitrates (0,5 – 50 ppm) ;
 - Agnès Millet, ingénieur d'application IC au laboratoire Metrohm France, a exposé quelques domaines (parmi bien d'autres) d'application dans lesquelles le laboratoire est impliqué : sucres et spéciation du soufre dans la pâte à papier, les acides organiques dans les lixiviats, les acides organiques dans H₂O₂, etc. Tout ceci pour mettre en avant l'expérience et les compétences qu'a acquis Metrohm.

La suite du séminaire s'est par après tournée et finalisée sur la réalisation de 3 ateliers destinés respectivement à :

- la description des éléments majeurs qui composent un module de chromatographie ionique (boucle d'injection, dosino, précolonne, injecteur, etc.) ;
- l'utilisation du logiciel MagIC Net. Cet atelier visait, sur base du vécu de chaque utilisateur, des améliorations qu'il serait possible d'apporter au logiciel (fonction copier/coller de Excel vers MagIC Net, la superposition des chromatogrammes, etc.) ;
- la résolution de problèmes techniques. C'est dans cet atelier que nous avons pu discuter des problèmes récurrents survenant avec la chromatique ionique à disposition de l'UMONS. Des idées/pistes ont ainsi été lancées.

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 : 1/01/2014-30/06/2017

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 : 1/01/2014-30/11/2015

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 : 1/01/2014-30/06/2017

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 : 1/12/2015-1/07/2016

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	30/06/2017
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		
CLAUSE Vincent	Bachelier	Chercheur-analyste	O	62,3	26,2	1/01/2014	30/06/2017
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

	Mois																																																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42							
T1																																																	
T3																																																	
T5																																																	
T6																																																	
T8																																																	
T9																																																	
T10																																																	
T11																																																	
T12																																																	

- T1 : Mois 1 à 42: - Coordination et veille technologique
- T3 : Mois 1 à 18: - Dépôt de l'oxyde de titane sur support transparent
- T6 : Mois 5 à 39: - 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 42: - Développement et mise en œuvre d'un photoréacteur de laboratoire
- T10 : Mois 11 à 42: - Etude des cinétiques de photodégradation des micropolluants
- T11 : Mois 11 à 42: - Etude de stabilité hydrolytique des traitements
- T12 : Mois 23 à 42: - Analyse du cycle de vie des supports catalytiques

II.5.2. Tâches accomplies

Tâche 1 :

La revue de la littérature a été poursuivie durant ce semestre

Tâche 9, 10 et 11 :

Durant ce semestre, Certech s'est focalisé sur l'origine de la coloration jaunâtre apparue lors des tests avec l'eau de ville. Durant le semestre précédent, des solutions aqueuses contenant les ions majoritaires présents dans le rapport d'analyse de la SWDE ont été préparées. Des plaques de verre recouvertes de la solution photocatalytique ont été exposées à ces solutions pendant une journée sous irradiation UVA. Aucune plaque n'a développé de coloration.

Il a été, par conséquent, décidé de tester des solutions contenant des ions ferreux (Fe^{++} , FeSO_4) et ferriques (Fe^{+3} , FeCl_3). Les solutions aqueuses sont incolores avec le FeSO_4 et jaunâtre pour le FeCl_3 (voir photo ci-dessous)

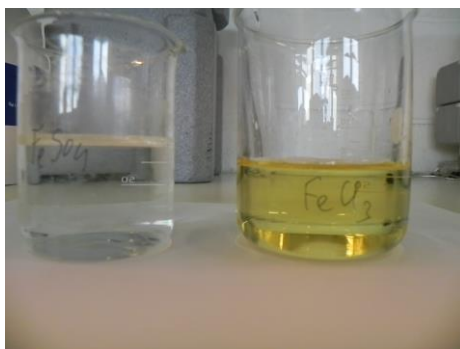


Figure 15 : Solutions aqueuses de FeSO_4 et FeCl_3 .

Après exposition aux solutions pendant une nuit sous UVA, le FeSO_4 conduit à l'apparition de coloration jaune, par contre aucune modification n'est observée avec le FeCl_3 (voir figure 16).

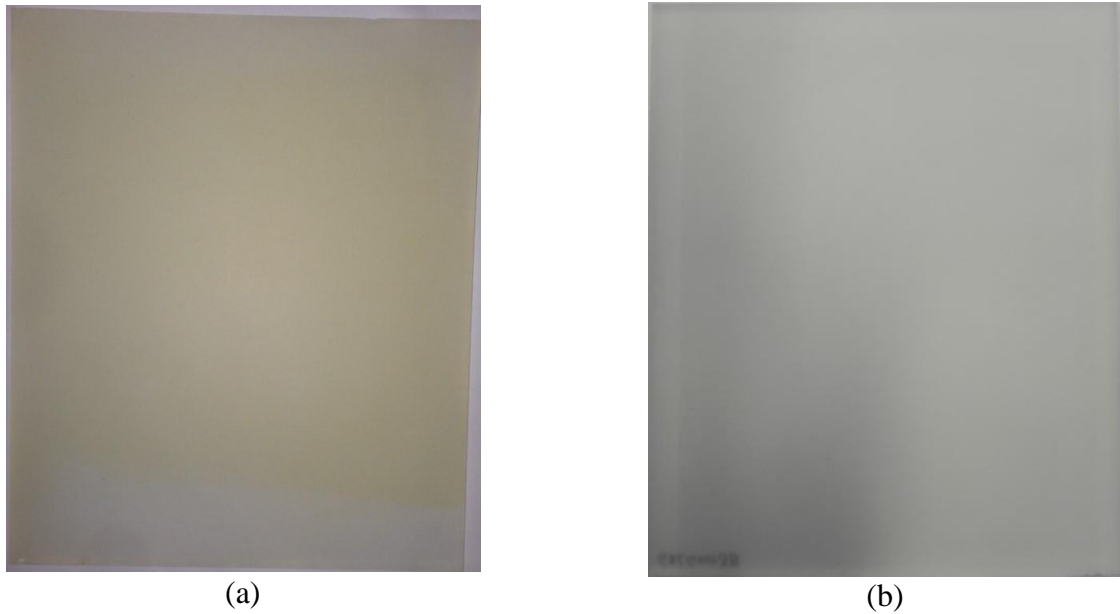


Figure 16 : (a) Plaque après exposition au FeSO_4 ; (b) Plaque après exposition au FeCl_3

Sous l'irradiation UV, le Fe^{+2} s'oxyde en Fe^{+3} donnant la coloration jaunâtre au revêtement.

Les différentes plaques ont été testées pour la dégradation du 2-chlorophénol (2-CP) sous UVA et UVC.

Le graphe 1 présente un exemple de résultats avec une plaque exposée à une solution de FeCl_3 .

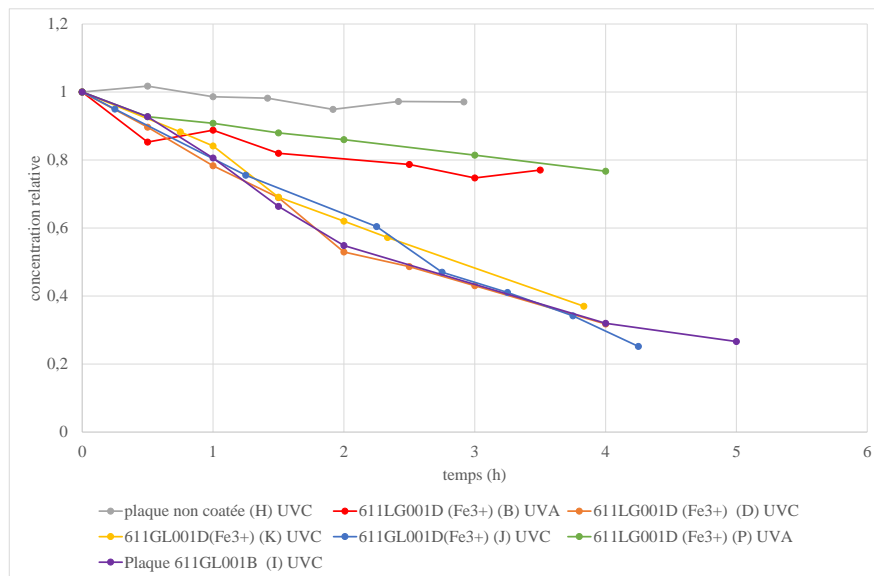


Figure 17 : Evolution de la concentration du 2-CP en fonction du temps avec une plaque exposée au FeCl_3 , ainsi qu'une plaque non exposée aux anions (611GL001B)

Nous constatons que la dégradation sous UVA est moins rapide que la dégradation sous UVC. On observe également que les ions Fe^{+++} ne conduisent pas de diminution de l'activité du revêtement.

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 hydraulique tout en ayant une bonne activité photocatalytique aussi bien pour des substrats en métal qu'en 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 recouvrements.

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

Un objectif qui n'a pas 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 ratio 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-polluants 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 phase d'adsorption des twister ne permet pas de faire des screening. Cette voie a par conséquent été abandonnée.

La tâche 12 n'a pas été réalisée.

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

Non

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

Oui excepté la tâche 12 qui n'a pas été réalisée

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

Néant

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

Sans objet

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 numéro2 :

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

	Mois																																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42					
T2																																															
T4																																															
T7																																															

T2 : Mois 2 à 4: - Détermination et aspects toxicologiques de 3 substances-cibles

T4 : Mois 4: - Etude toxicologique in silico des produits de dégradation

T7 : Mois 28 + 35 à 42: - Etude toxicologique in vitro des produits de dégradations

II.8.2. Tâches accomplies

Tâche 2 : Finalisée

Tâche 4 et 7 :

Le volet de cette étude avait pour objectif d'évaluer l'impact de différents biocides à savoir l'atrazine, la bentazone, l'isoproturon, ainsi que le mélange de ceux-ci, sur la maturation ovocytaire chez la souris. De plus, les produits de dégradation par photolyse ou photocatalyse de certains de ces composés ont également été testés dans le modèle des ovocytes isolés. Les résultats obtenus au cours de cette étude sont décrits de manière détaillée dans le rapport scientifiques..

II.8.3. Quels sont les objectifs atteints et ceux qui ne le sont pas?

L'ensemble des essais toxicologiques ont permis d'aboutir à des résultats concluant sur la toxicité des pesticides et de leurs sous-produits. Quelques incertitudes persistent tout de même dans le cas de la bentazone et de ses sous-produits de photocatalyse.

II.8.4. Les objectifs et/ou échéances ont-ils été modifiés?

Oui.

II.8.5. Le programme de travail original a-t-il été suivi?

Non

II.8.6. Difficultés rencontrées au point de vue scientifique et/ou de management

Non

II.8.8. Conclusions particulières du partenaire

Concernant l'atrazine, aucune des 3 concentrations testées du composé pur (66,5 ppb ; 332,5 ppb ; 665 ppb) et ce pour les T0, T1, T2 et T3 n'a montré d'influence sur la maturation ovocytaire. Les taux de maturation atteints sont équivalents à ceux observés dans la condition contrôle, contenant uniquement le milieu de culture.

Dans le cas du bentazone, la concentration de 500 ppb a induit une altération de la maturation ovocytaire normale, caractérisée par l'augmentation de la population d'ovocytes bloqués au stade intermédiaire « GVBD » et la diminution d'ovocytes matures au stade « GP ». Cette altération

semble cependant moins drastique pour son produit de dégradation par photolyse, montrant un taux de maturation plus élevé des ovocytes isolés de souris cultivés en sa présence.

De manière opposée, les résultats obtenus par l'analyse du deuxième échantillon de bentazone à la concentration de 500 ppb ne montrent pas d'effet sur la maturation ovocytaire. De plus, le produit de photocatalyse de ce même composé n'altère pas non plus le processus de maturation. Une hypothèse pouvant expliquer la disparité entre les résultats obtenus pour le bentazone 500 ppb repose sur le fait d'un dosage initial incorrect ou insuffisant de la molécule. Il serait alors recommandé de réaliser à nouveau le dosage, afin d'écarter cette hypothèse. Ensuite, l'échantillon pourrait refaire l'objet d'une analyse dans le modèle expérimental *in vitro*.

L'analyse des mélanges n'a montré aucun effet sur la maturation des ovocytes de souris isolés, qui s'est déroulé de la même manière que dans la condition contrôle. De plus, les processus de photolyse et de photocatalyse n'ont pas joué d'effet sur les paramètres évalués et sont aussi sans effet délétère.

Finalement, l'évaluation de l'isoproturon T0 dans notre modèle expérimental n'a pas permis de mettre en évidence une diminution de la maturation ovocytaire. *A contrario*, les ovocytes isolés et cultivés en présence de l'isoproturon T1 ont montrés des signes de défaut de maturation, indiquant l'effet inhibiteur de ce composé sur le paramètre étudié.

Nb : Aucun des composés testés n'a déclenché la mort des ovocytes exposés.

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

Néant

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 : 27/01/17

Projet : WaterPOP

**Objet : Réunion semestrielle
WaterPOP (semestre 6)**

Lieu : CERTECH (Seneffe)

De 10h à 12h30

Personnes présentes :

- Arnaud Vankerkove (RW)
- Benoît Kartheuser (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)
- Aude Devalckeneer (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie)
- Barbara Marchi (UMONS – Service de l'Administration et Valorisation de la Recherche)

Personnes excusées :

- Olivier Bastin (Almadius)
- Sébastien Ronkart (SWDE)
- Jean-Marie Colet (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie)
- Virginie Delsinne (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie)

Résumé de la réunion :

La réunion a débuté sous la présidence de Mme Hantson qui a rappelé brièvement l'intérêt du projet WaterPOP et les diverses étapes scientifiques qui le constituent. Suite à l'acceptation de la prolongation du projet (6 mois à budget constant), un nouveau diagramme de Gantt a été présenté avec de nouvelles échéances pour les différentes tâches. A ce jour, les tâches 2,3 et 5 sont clôturées. Les autres se poursuivront jusqu'à la fin du projet (fin juin 2017).

Après cette présentation globale sur les tâches en cours de développement, la parole a été donnée aux divers partenaires du projet.

M. Kartheuser a présenté l'état d'avancement et les résultats qui ont été acquis par le CERTECH durant ces 6 derniers mois.

Dans le développement des formulations photocatalytiques, le CERTECH s'est intéressé à l'optimisation de leur pouvoir adsorbant. En effet, il a été montré lors des précédentes réunions, que le côté « adsorbant » des formulations photocatalytiques, provenant de la présence de charbon actif, n'impactait pas significativement la vitesse de photocatalyse. Pour tenter d'augmenter l'influence du charbon actif, le CERTECH a incrémenté la teneur en CA dans la formulation de référence. Parmi les formulations enrichies testées, il s'est avéré qu'un ratio CA/TiO₂ de 0,23 affichait une tenue mécanique adéquate. La quantité de charbon actif étant limitée par les propriétés d'adhésion du dépôt sur le support, des ratios supérieurs n'ont pas pu être testés.

A la demande de l'UMONS, des demi-cylindres ont été revêtus par des formulations photocatalytiques d'intérêt (REF/CA2/CA2+) par le CERTECH.

Sur le plan expérimental, des essais de photocatalyse successifs du 2-chlorophénol ont, somme toute, montré une très légère perte d'activité du support photocatalytique. Similairement, une coloration jaunâtre du dépôt a été observée. Ce phénomène est actuellement en cours d'étude. Aucune perte d'activité n'est à déplorer suite à l'apparition de cette coloration, cela écarte la possibilité de la présence de sous-produits organiques s'adsorbant à la surface du dépôt. De plus, en l'absence de 2-chlorophénol, ce phénomène reste présent, suggérant la possibilité d'une contamination inorganique. Sur base d'un rapport faisant état de la qualité de l'eau, établi par la SWDE, différents ions ont été incriminés et investigués. Malgré « l'exposition » de ces plaques aux ions suspectés, aucune coloration n'a été mise en évidence. Une analyse approfondie EDX (« Energy Dispersive X-ray spectroscopy ») par MEB (microscope électronique à balayage) a révélé la présence de fer, élément jugé responsable d'après les essais menés par le CERTECH.

M. Kartheuser a terminé son exposé en détaillant les actions qui seront menées à bien durant le prochain semestre. Avec une matrice d'eau de ville, une partie de la recherche future sera dédiée à la comparaison de l'influence de la longueur d'onde du rayonnement sur l'activité photocatalytique (UVA → UVC). Etant donné la présence inhérente d'ions ferreux/ferriques dans l'eau, la possible influence de la coloration sera vérifiée.

A la suite de la présentation du CERTECH, M. Gervasi a exposé l'état d'avancement des tâches menées à l'UMONS (GPCB). Tout d'abord quelques mots ont brièvement décrit la bonne coordination du projet, ainsi que la poursuite de la veille technologique/bibliographique, et l'acquisition du TOCmètre pour le suivi en ligne des MOPs.

La présentation a été ensuite directement axée sur la présentation de résultats caractérisant la nouvelle formulation photocatalytique enrichie en CA, développée par le CERTECH. Deux aspects, mécanique et photocatalytique, ont été exposés. Sur le plan de la résistance mécanique, les résultats ont démontré une perte importante de matière du dépôt lors d'un premier essai. Lors d'un second essai, ces pertes deviennent insignifiantes, signe que les dépôts sont composés d'une couche superficielle « fragile ».

Du point de vue photocatalytique, des expériences menées sur l'atrazine (ATZ) et l'isoproturon (ISP) n'ont pas montré une influence positive de l'augmentation du CA dans les dépôts. Il semblerait même que les performances se dégradent par le biais d'une opacité plus importante réduisant la photoactivation des sites actifs du dépôt. Il semble donc inintéressant de continuer sur cette voie.

L'influence des anions potentiellement inhibiteurs, ici du HCO_3^- (provenant de NaHCO_3) a été évaluée dans des gammes de concentrations en adéquation avec celles retrouvées dans les eaux urbaines (250 ppm). La présence de cet élément dans les eaux n'a pas influencé la vitesse de dégradation de l'isoproturon (ISP) et de la bentazone (BTZ).

M. Gervasi a embrayé sur le développement de la tâche 8, « Développement d'outils de monitoring ». Dans cette partie, il y a brièvement rappelé les techniques analytiques utilisées pour permettre le suivi de la photocatalyse :

-la chromatographie liquide à haute pression couplée à un détecteur spectrophotométrique. Cette technique permet le suivi de la disparition des pesticides. La méthode d'analyse et ses performances ont été validées pour le suivi des pesticides. Couplée à la technique de chromatographie gazeuse – spectre de masse (GC-MS), il est possible d'identifier des sous-produits de dégradation en corrélation avec la littérature et des standards disponibles commercialement. L'identification des sous-produits par GC-MS reste toutefois difficile car la procédure de préparation des échantillons doit toujours être mise au point et validée.

-le TOCmètre chargé du suivi de la minéralisation des pesticides. Deux TOCmètres sont disponibles. Pour le premier, la méthode analytique est en phase de validation. Les limites de quantification déterminées expérimentalement indiquent qu'il sera impossible de travailler avec des concentrations de quelques dizaines de ppb en pesticides. Pour palier cela, un second TOCmètre de la marque Sievers, aux performances plus adéquates, devrait être prochainement réceptionné afin de lancer la procédure de validation.

-la chromatographie ionique, analyse de la minéralisation des hétéroatomes. Actuellement, la procédure est toujours en cours de validation. Des soucis techniques (exactitude insuffisante) chronophages ont empiété sur la bonne progression de cette tâche.

Par après, l'UMONS a présenté le dispositif expérimental final sur lequel seront effectués les essais expérimentaux clés qui seront exploités dans le futur dimensionnement du procédé photocatalytique. A ce stade, des essais préliminaires sont en cours afin de s'assurer de l'inertie chimique/physique des différents composants du dispositif, entre autres la nature des tuyaux.

D'autres résultats sont venus compléter la présentation. Ces derniers portaient sur les essais photocatalytiques avec du photocatalyseur en suspension (photoréacteur de laboratoire) ou sur support (boîte de Pétri). Pour chacun de ces systèmes, les pesticides ont été étudiés séparément et en mélange. De façon générale, les résultats ont montré pour tous les pesticides que la présence du photocatalyseur augmente la cinétique de photodégradation des pesticides. Relativement, ce sont la BTZ et l'ISP qui sont les plus sensibles à la présence du photocatalyseur. Pour un mélange de pesticides, le photocatalyseur étant en suspension, il y a compétition entre les pesticides, ce qui engendre une légère augmentation du temps de demi-vie. En plus de cela, pour l'atrazine, par rapport à la photolyse, la photocatalyse est un peu moins performante. Cependant, c'est dans ces conditions que le charbon actif en suspension influence un peu plus significativement et positivement la vitesse de photodégradation. Pour la photocatalyse sur support, l'effet du charbon actif n'est pas significatif.

Il a été montré aussi que les supports nécessitent d'être photoactivés en milieu aqueux avant de pouvoir être utilisés dans le réacteur. En effet, d'importants problèmes de répétabilité étaient rencontrés lors d'essais successifs. En appliquant ce prétraitement, des temps de demi-vie avec un intervalle de confiance plus restreint ont été obtenus.

En vue d'accomplir des simulations, quelques propos ont été tenus sur le développement d'outils de dimensionnement. Aspen Plus, outil de simulation de procédés chimiques, est en cours d'investigation afin

de pouvoir simuler différents procédés photocatalytiques, d'en établir leurs performances et de réaliser un dimensionnement d'unités de photocatalyse.

La présentation de l'UMONS s'est ainsi terminée avec les conclusions de ce semestre et des perspectives à venir. M. Gervasi a d'ailleurs mis l'accent sur la finalisation de certaines tâches prioritaires comme le développement d'outils de monitoring, du montage du photoréacteur ainsi que la réalisation des expériences nécessaires à la simulation et au dimensionnement de l'installation.

Le service de Biologie et Toxicologie Humaine de l'UMONS a présenté, par l'intermédiaire de Mme Devalckeneer, l'avancement de l'étude toxicologique des pesticides et de leurs sous-produits de dégradation. L'atrazine, connu pour son effet perturbateur endocrinien, n'affiche cependant pas cet effet pour une concentration de 500 ppb. Qualitativement, après traitement photo(cata)lytique, la toxicité ne semble pas s'aggraver. Le diagnostic est différent pour la bentazone et l'isoproturon, toutes deux toxiques à 500 ppb. Dans le cas de la bentazone, la toxicité reste constante après photolyse partielle. Pour l'isoproturon, la solution photodégradée, aussi bien par photolyse que par photocatalyse, affiche un caractère perturbateur endocrinien plus prononcé que la solution initiale.

Quelques essais doivent encore venir compléter les résultats et leur apporter un poids statistique plus conséquent.

Mme Hantson a repris la parole en exposant dans les grandes lignes, les développements à venir. Les priorités concerneront la sélection d'un revêtement photocatalytique performant et résistant mécaniquement, chimiquement, pour être étudié plus spécifiquement dans le photoréacteur de laboratoire. Le suivi de la minéralisation sera incontournable pour étudier le phénomène et en déduire les cinétiques. D'autres paramètres seront investigués pour les performances du procédé et ainsi minimiser sa taille. Les sous-produits de photodégradation continueront également d'être étudiés ainsi que leur toxicité. Avec le support optimisé et l'étude paramétrique, s'en suivra le dimensionnement de l'installation selon différentes configurations d'intérêt. Parallèlement, des essais sur matrice réelle d'eau seront réalisés en présence de pesticides à l'état de traces.

Suite à la présentation et aux nouvelles échéances évoquées durant la présentation, M. Vankerkove a questionné l'assemblée sur l'aboutissement du projet. Concrètement, pour répondre à sa demande, l'assemblée a affirmé qu'avec les ressources à disposition et l'état d'avancement actuel, le projet aboutira bel et bien au dimensionnement d'une installation de photocatalyse supportée.

PV de la réunion du : 28/06/17	Projet : WaterPOP	Objet : Réunion de fin de projet - WaterPOP (semestre 7) Lieu : Mons - UMONS De 14h à 16h
Personnes présentes : <ul style="list-style-type: none">• Arnaud Vankerkove (RW)• Bruno Michel (Airwatec)• Pol Wilmet (Eloywater)• 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)• Marie Beauvois (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)• Robin Ronneau (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)• Charlotte Merlin (UMONS – Génie des Procédés chimiques et biochimiques)• Jean-Marie Colet (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie)• Virginie Delsinne (UMONS – Biologie Humaine et Toxicologie)• Barbara Marchi (UMONS – Service de l'Administration et Valorisation de la Recherche)		
Personnes excusées : <ul style="list-style-type: none">• Olivier Bastin (Almadius)• Sébastien Ronkart (SWDE)• Christophe Meunier (Cebedeau)• Thierry Radoux (Certech)		
Résumé de la réunion : <p><i>La réunion finale du projet a été introduite par un rappel rapide des objectifs du projet WaterPOP et par une description des diverses étapes scientifiques qui le constituaient. Un résumé des tâches et du calendrier a aussi été présenté.</i></p> <p><i>Les différents partenaires du projet ont ensuite exposé les résultats obtenus ce dernier semestre.</i></p> <p><i>Pour Certech, les tâches 9, 10 et 11 concernant la dégradation du 2-CP en présence d'eau de ville ont été finalisées. Les résultats obtenus ont montré que les colorations jaunes liées à l'utilisation d'eau de distribution étaient imputables à la présence d'ions ferreux. Les tests de photodégradation sous UV-C et sous UV-A ont été menés avec une nouvelle configuration du photoréacteur de laboratoire permettant d'obtenir une puissance d'irradiation proche de celle du Cintropur®.</i></p> <p><i>Les conclusions de ces développements sont un maintien des performances photocatalytiques malgré la présence d'ions dans la matrice aqueuse et en présence d'eau de distribution sous UV-C mais une légère diminution sous UV-A. Lors d'essais successifs, les performances ont cependant diminué avec pour cause probable une opacification de la surface de la fenêtre de quartz.</i></p> <p><i>Pour l'UMONS-GPCB, les tâches 1, 5 et 6, 8, 9, 10, 12, 13 et 14 ont été réalisées en tout ou en partie au cours du semestre.</i></p>		

L'effet de certains paramètres tels que la masse de photocatalyseur déposée sur le support, l'effet de matrice (utilisation d'eau minérale) et la présence d'ions potentiellement inhibiteurs, sur l'efficacité photocatalytique de dégradation des 3 molécules cibles seules ou en mélange a été investigué. Si l'augmentation de la masse du dépôt ne conduit pas à une amélioration des cinétiques, la présence d'eau minérale tend globalement à les améliorer (excepté pour l'atrazine, dont la diminution de cinétique semble pouvoir être imputée à la présence des ions hydrogencarbonates).

Les outils analytiques et méthodes de quantification en HPLC et chromatographie ionique ont été validés. L'acquisition et la validation du dosage en ligne du carbone organique total ont permis de suivre la minéralisation des pesticides dans le photoréacteur de laboratoire avec recirculation qui a été développé au cours du semestre.

Ce dernier permet de travailler à température contrôlée inférieure à l'ambiance (de 5°C à 90°C) et est modulaire : il peut être équipé de différents types de supports, de différentes sources de radiation et travailler dans une gamme de débits de l'ordre de quelques ml/min à 5,3L/min. Un ensemble d'essais incluant l'effet des supports avec ou sans photocatalyseur, à débit variable, avec des puissances de lampes UV-C de 25 et 40W, en présence d'une matrice d'eau minérale, ...sur des solutions de pesticides, testés séparément ou en mélange, ont été réalisés. Les suivis analytiques au cours du temps de la disparation des pesticides, de la minéralisation (suivi de la concentration en carbone organique et en nitrate, chlorure et sulfate) ont permis de valider l'efficacité de la photodégradation et d'en établir les cinétiques sur base de modèles classiques.

Une estimation de la durée de vie des supports et de la longévité des performances a aussi été réalisée montrant une activité constante des supports et une bonne résistance hydraulique sur un temps de 6 mois d'utilisation en condition de laboratoire mais des problèmes de tenue mécanique à l'abrasion lors des manipulations des supports pendant les essais ont été constatés.

Sur base des essais de photodégradation menés dans le photoréacteur de laboratoire, un outil de simulation sous le logiciel Matlab/Simulink a été développé. Il permet, après identification de l'hydrodynamique du réacteur, de déterminer les paramètres cinétiques des modèles soit du 1^{ier} ordre, soit de Langmuir-Hinshelwood par minimisation d'une fonction objective ; et corolairement, sur base de la connaissance de paramètres cinétiques et du choix d'un type de réacteur, d'en prédire l'efficacité de photodégradation.

Pour l'UMONS-Biologie/Toxicologie, l'avancement de l'étude toxicologique des pesticides et de leurs sous-produits de dégradation a été exposé. En ce qui concerne l'atrazine, aucune des concentrations testées pour des solutions traitées par photocatalyse ou non n'a montré d'influence sur les taux de maturation ovocytaire. Pour la bentazone, pour une concentration 500 ppb, l'altération est visible pour les solutions non traitées. Après dégradation, et donc en présence de ses sous-produits, l'effet est moins marqué. Pour l'isoproturon, les solutions non traitées ne produisent pas d'effets sur la maturation ovocytaire, alors que les solutions photocatalysées les induisent clairement.

Après la présentation de chaque équipe des résultats du semestre, un bref résumé a été proposé reprenant l'ensemble des résultats obtenus sur les 42 mois de projet montrant que 13 des 14 tâches du diagramme de Gantt avaient été menées à bien. Seule l'analyse du cycle de vie n'a pu être finalisée.

La réunion s'est clôturée à 16h en remerciant la Région Wallonne, les parrains et les partenaires pour l'investissement de chacun des acteurs et pour le bon déroulement de ce projet ayant permis d'atteindre une majorité d'objectifs visés.

Annexes : Abstracts acceptés

- Publication SFGP

DIMENSIONNEMENT D'UN RÉACTEUR PHOTOCATALYTIQUE EN VUE DE L'ÉLIMINATION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS (MOPS)

Julien GERVASI^{1}, Anne-Lise HANTSON², Diane THOMAS³, Florent BAUDART⁴, Robin RONNEAU⁵*

1, 2, 3, 4, 5- UMONS, Faculté Polytechnique de Mons, Mons, Belgique

* Adresse email: Julien.gervasi@umons.ac.be

Mots clés:

Photocatalyseur supporté, TiO₂, charbon actif, pesticides, UVC.

Introduction

A l'heure actuelle, l'activité humaine intense impacte particulièrement la qualité de l'eau qui est une ressource vitale. Cette étude vise la problématique de la réduction en phase aqueuse des micropolluants ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) organiques persistants ayant un effet toxique, l'effet perturbateur endocrinien. Parmi les molécules organiques répondant à ce critère, trois pesticides cibles, l'atrazine, la bentazone et l'isoproturon, aux structures chimiques et propriétés bien distinctes, ont été sélectionnés pour servir d'éléments de base au dimensionnement d'un procédé exploitant la photocatalyse hétérogène.

Au contact d'un rayonnement suffisamment énergétique, un semi-conducteur, ici du TiO₂, est activé pour initier des réactions d'oxydoréduction à haut potentiel [1]. L'état de poudre de TiO₂ en suspension est contraignant en raison de coûts liés à une séparation post-traitement ; une mise en œuvre de dépôt (par spray) sur un support aux propriétés adéquates a été préférée. Avec cette technologie, deux objectifs sont recherchés. La première finalité est la modification d'une unité de stérilisation UVC pour particulier afin de lui conférer des propriétés de dégradation photocatalytique. Pour la seconde, sur base des cinétiques acquises sur un dispositif de laboratoire, une unité de photodégradation sera dimensionnée à l'échelle industrielle.

Etude expérimentale

Le rayonnement UVC exploité par les unités de stérilisation constitue un excellent activateur pour le TiO₂. Initialement prévu comme unité germicide, son domaine d'application pourrait être étendu à la destruction de molécules organiques résistantes par l'incorporation de photocatalyseur. L'énergie du rayonnement UVC exploité dans ces systèmes est capable de dégrader les molécules organiques par photolyse.

Grâce à un dispositif préliminaire de photocatalyse (voir figure 18.a), l'impact de l'ajout d'un photocatalyseur a ainsi été étudié en testant la photocatalyse sur une eau contenant 500 ppb de chaque pesticide. Le support photocatalytique choisi correspondait à une plaque en verre sur laquelle a été déposée, sur une face, par pulvérisation une formulation photocatalytique composée majoritairement de TiO₂ (mélange cristallographique d'anatase (70%) et de rutile (20%)), nommée REF. Ce dépôt a une épaisseur d'environ 2 μm pour une masse surfacique de 0,25 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Pour comparer les différents pesticides entre eux, les temps de demi-vie (extraits d'une interprétation cinétique du premier ordre) ont été déterminés et sont illustrés à la figure 18.b. Lors de la simple photolyse, l'atrazine s'est avérée être le pesticide le plus facilement dégradé, suivie par l'isoproturon et la bentazone. Notons qu'entre ces deux derniers et l'atrazine, les temps de demi-vie diffèrent d'un ordre de grandeur, signe de leur stabilité plus importante.

Après intégration du support photocatalytique REF dans le réacteur, les temps de demi-vie (loi cinétique type Langmuir-Hinshelwood) respectifs à chaque pesticide s'en sont retrouvés grandement diminués. Relativement, ce sont l'isoproturon et la bentazone qui ont été les plus impactés avec une diminution de respectivement 78% et 84%, ce qui démontre bien l'effet promoteur important de la photocatalyse.

[3] L. F. Velasco, J. B. Parra, and C. O. Ania, "Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 17, pp. 5254–5258, 2010.

- +Publication WCCE

Design of a photocatalytic process for the removal of persistent organic micropollutants for the drinkwater's production from natural water

Nowadays, the human activities have an important impact on the water quality, an essential resource. This study aims at the elimination in natural and drinking waters of persistent organic micropollutants ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) with an endocrine disruptor effect. Among these, three model pesticides (atrazine (ATZ), bentazone (BTZ) and isoproturon (ISP)) with specific chemical structures and properties, were selected as basic compounds for the design and the scale-up of a supported heterogeneous photocatalytic process.

In contact with a sufficiently energetic radiation, a semiconductor, like TiO_2 , is activated by initiating high-potential oxidation-reduction reactions on its surface [1]. While the suspended TiO_2 powder can involve an increased separation cost it is of higher interest to use a supported TiO_2 photocatalyst. Studying this interesting technology, the first goal consists in the development of a laboratory scale photobioreactor to characterize degradation properties of the photocatalytic layer. Afterwards, according to the acquired kinetic data, a photocatalytic reactor will be scaled-up for industrial purpose.

The UVC irradiation is known as a good photoactivator for TiO_2 and under these energy levels, some organic compounds such as pesticides can be eliminated by photolysis. The addition of a photocatalyst in the reactor can enhance the elimination performances of these organic compounds. Experimentations realized on a preliminary apparatus showed an important decrease of the half-life of our targeted pesticides.

In order to improve the photocatalysis efficiency for organic traces solutions, activated carbon (AC) can be incorporated in the photocatalytic formulation before spraying the support. AC can increase by adsorption the mass transfer of pesticide from the bulk solution to the photocatalyst active sites. In a first step, adsorption experiments were performed, in order to evaluate and quantify the AC influence. No adsorption was observed on the TiO_2 powder. Using the TiO_2 and AC, after some days to reach the equilibrium, the pesticides were observed as relatively more significantly adsorbed. Except for ISP which was the most adsorbed compound by the AC globally in our tests, the AC addition in the photocatalytic formulation was not able to improve the photodegradation half-life. This is explained by the difference in the time scale observed between the adsorption and photocatalysis phenomena (days versus hours)

In the future, experimental studies will be carried out in an instrumented laboratory photoreactor, in order to determine the kinetic parameters necessary for the design of the final installation, by studying the operating parameters of the system (pH, temperature, dissolved O_2 , ...) for its optimization.

[1] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, and J.-F. Blais, *Rev. des Sci. l'eau* 22(4), p. 535, 2009.

Annexes : Diaporama présentés en réunion

Réunion du comité de coordination / pilotage du 21/01/2017



UMONS
Université de Mons



WB Health
SPW
Service public de Wallonie



Faculté Polytechnique



WATERPOP

Photo-dégradation de polluants organiques persistants
contenus dans les eaux naturelles
ou épurées par traitements traditionnels des eaux
résiduaires urbaines.



certech
Centre de Recherche en Technologie Chimique



POLYTECH
MONS

Réunion de réunion semestrielle du 27 janvier 2017
Réunion de coordination
Comité scientifique et de pilotage - WB Health

Ordre du jour

- Introduction générale
- Présentation des résultats obtenus au cours des 6 derniers mois :
 - Le Certech.
 - UMONS - GPCB;
 - UMONS - Toxico;
- Questions/réponses



The slide features the UMONS logo (Université de Mons) in the top left. The top right contains the text 'Faculté Polytechnique' and a photograph of a woman in a lab coat working with glassware. The word 'Introduction' is centered in a large, bold, red font. At the bottom left are the logos for 'certech' and 'POLYTECH MONS'. At the bottom right are logos for 'Ma Région' and 'SPW'.

Plan de travail

Etude des fonctionnalisations d'adsorption et de photo-catalyse de différentes formes de support par TiO_2

Mises en œuvres de différentes techniques (chimie en solution, laser) :

- Propriétés optiques et hydrauliques
- Propriétés photo-catalytiques (surface spécifique et activité dans l'air)
- Adhérence du catalyseur sur les supports et résistance hydrolytique

Etude des performances du matériau photo-catalytique en milieu aqueux :

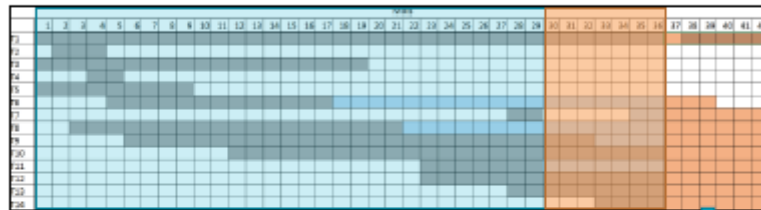
- Etude de la photo dégradation d'espèces chimiques « modèles » (atrazine, ...) dans des eaux claires (eaux naturelles, eaux de puits, effluents de station d'épuration par le TiO_2 mis en forme : cinétique
- Etude des phénomènes d'adsorption préalable des micropolluants sur les surfaces actives avant photo oxydation (solution très diluée)
- Etude des phénomènes successifs adsorption/photo-dégradation/désorption,
- Etude des phénomènes de vieillissement et de pollution des sites photo-catalytiques

Design, dimensionnement et développement de réacteurs

- Mise en œuvre des support catalytique dans des réacteurs au départ de systèmes commerciaux de désinfection UV et étude des paramètres spécifiques de dimensionnement de réacteurs de taille industrielle

Etude d'efficacité et de robustesse par des essais sur des eaux potabilisables

Diagramme de Gantt



Prolongation jusqu'au 30 juin 2017

Tâches du projet

- T1 : Coordination et veille technologique (UMONS GPCB)
- T2 : Détermination et aspects toxicologiques de 3 substances-cibles (UMONS GPCB & Toxic) ⇒ **CLOTUREE**
- T3 : Dépôt de TiO₂ sur support transparent (Certech) ⇒ **CLOTUREE**
- T4 : Etude toxicologique in silico des produits de dégradation (UMONS Toxic)
- T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports (UMONS GPCB) ⇒ **CLOTUREE**
- T6 : Etude des supports "adsorbants" et "photocatalytiques" (UMONS GPCB, Certech)
- T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement (UMONS GPCB, Certech)
- T9 : Développement et mise en œuvre d'un photoréacteur de laboratoire (UMONS GPCB, Certech)
- T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des micropolluants (UMONS GPCB, Certech)
- T11 : Etude de la stabilité hydrolytique des traitements (Certech)
- T12 : Analyse du cycle de vie des supports catalytiques (UMONS GPCB, Certech)
- T13 : Développement d'un outil de dimensionnement (UMONS GPCB)
- T14 : Essais de laboratoire en « conditions réelles » (UMONS GPCB,)



Certech
Présentation des développements
et résultats



T3 + T6 : Dépôts de TiO_2 sur supports et tests photocatalytiques

Formulation avec une augmentation de la quantité de CA pour accentuer le pouvoir de concentration

Ratio CA/ TiO_2 initialement réalisés : 0,1 et 0,23

Ratio CA/ TiO_2 testés : 0,33 - 0,5- 0,66 - 1.

Aucune des nouvelles formulations n'a permis d'obtenir un revêtement ayant une bonne adhésion.

Recouvrement de supports de demi-tube pour le prototype labo développé par UMons

T9+T10+ T11 Test de dégradation du 2-CP en présence d'eau de ville (réacteur de laboratoire).

Pour rappel :

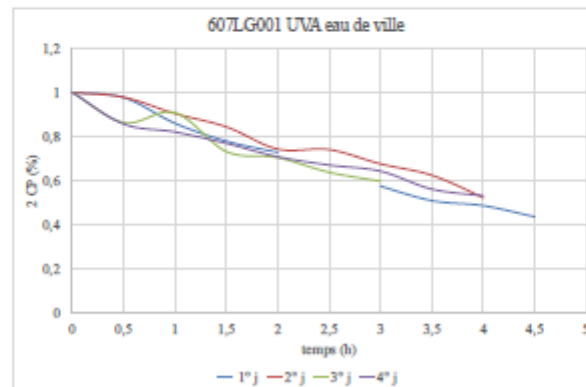
Légère perte d'activité avec le temps lors des essais avec l'eau de ville par rapport à l'eau déminéralisée

Observation de taches jaunâtres à la surface du revêtement



T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP en présence d'eau de ville (réacteur de laboratoire).

Test longue durée avec l'eau de ville (UVA 4 jours)



T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP en présence d'eau de ville (réacteur de laboratoire).

Identification de la cause du jaunissement :
exposition de plaques aux ions majoritaires repris
dans l'analyse de la SWDE



Avant exposition



Après exposition

T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP en présence d'eau de ville (réacteur de laboratoire).

Identification de la cause du jaunissement

Solution de calcium : goutte à goutte au niveau des
jonction des tubes (correspond au bord de la plaque)

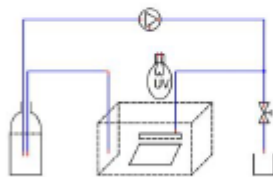


Schéma réacteur



avant exposition



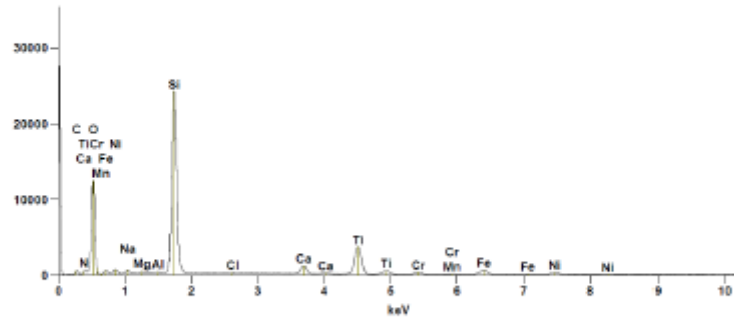
après exposition

Second test avec la même solution : pas de coloration

T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP en présence d'eau de ville (réacteur de laboratoire).

Identification de la cause du jaunissement :

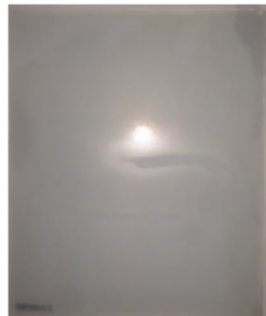
Analyse EDX couplée au MEB de la partie jaunâtre :



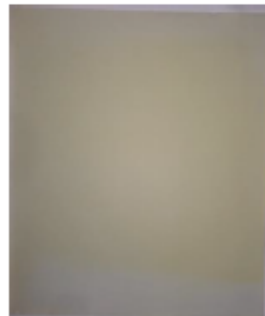
Présence de Fe, Ni et Cr

T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP en présence d'eau de ville (réacteur de laboratoire).

Test avec des ions Fe^{2+}



Avant exposition



Après exposition

Travail à venir

Vérification de la différence d'activité entre UVC et UVA avec l'eau de ville.

Vérification de l'influence de la coloration sur l'activité du dépôt.



UMONS – GPCB
Présentation des
Développements et Résultats

Tâches UMONS GPCB

- ❑ T1 : Coordination et veille technologique
- ❑ T5 et T6 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »
- ❑ T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement
- ❑ T9 : Développement et mise en œuvre d'un photoréacteur de laboratoire
- ❑ T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des micropolluants
- ❑ T12 : Analyse du cycle de vie des supports catalytiques
- ❑ T13 : Détermination d'un outil de dimensionnement
- ❑ T14 : Essai en laboratoire en conditions réelles

❑ T1 : Coordination et veille technologique

Coordination:

- Echanges et réunions avec les partenaires tous les 2 mois:
 - Présentation et discussion des derniers résultats acquis par chacun
 - Etablissement des perspectives expérimentales

Veille technologique:

- Recherche bibliographique sur:
 - Méthodologie de dimensionnement d'installations photocatalytiques
 - Etablissement d'une procédure efficace de préparation des échantillons de photodégradation pour l'identification des sous-produits
 - Outils analytiques de suivi de la minéralisation des pesticides

T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
 T6 : Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »

➤ Développement d'une formulation enrichie en charbon actif (CA2+):

\nearrow CA
 \longrightarrow
 REF \rightarrow CA2 \rightarrow CA2+

Rapport massique	CA2	CA2+
TiO ₂ /CA	0,1	0,23

❖ Tenue mécanique ?
 ❖ Effet promoteur sur la photocatalyse ?

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Janvier 2017 – Seneffe | 21

T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
 T6 : Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »

➤ Développement d'une formulation enrichie en charbon actif (CA2+):

❖ Tenue mécanique:

- Essais d'abrasion par agitation magnétique (4 h) de l'eau à 700 rpm sur CA2 et CA2+:

N°essai	CA2 (%)	CA2+ (%)
1	5	27
2	5	0

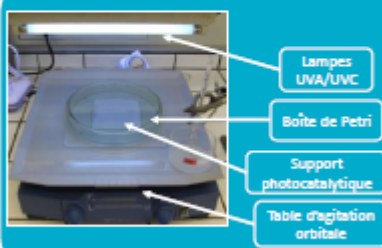
- Tenue mécanique moins bonne pour CA2+
- Pertes négligeables lors du second test (4 h)

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Janvier 2017 – Seneffe | 22

T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
 T6 : Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »

➤ Développement d'une formulation enrichie en charbon actif (CA2+):

❖ Le dispositif expérimental de photolyse et de photocatalyse:



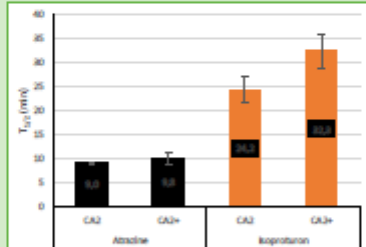
Paramètres	Valeurs
Température	Ambiance
Vitesse d'agitation	50 rpm
Volume	200 ml
Concentration	500 ppb
Support photocatalytique	Verre 10 x 10 cm ² ± 0,25 mg.cm ⁻²
Outils analytique	HPLC-PDA
Puissance lumineuse (UVC)	3 X 8 watts
Energie perçue	0,293 W.cm ⁻²

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Janvier 2017 – Senefle | 23

T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
 T6 : Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »

➤ Développement d'une formulation enrichie en charbon actif (CA2+):

❖ Photocatalyse de l'atrazine et de l'isoproturon:



Substance	Support	T50 (min)
Atrazine	CA2	~10
	CA2+	~10
Isoproturon	CA2	~25
	CA2+	~35

- Pas d'effet apparent
- Opacité plus importante entraînant une diminution du nombre de sites photoactivés

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Janvier 2017 – Senefle | 24

- T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
- T6 : Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »

➤ Effet d'ions potentiellement inhibiteurs:

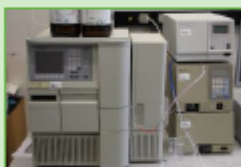
❖ NaHCO_3 sur la photocatalyse des pesticides avec CA2:



- Pas d'effet de HCO_3^- pour 250 ppm (eaux urbaines entre 200 et 350 ppm)

- T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement

➤ HPLC-PDA (Quantification des molécules organiques)



- Validation de la méthode d'analyse des pesticides séparément et en mélange sur matrice d'eau ultrapure
- Identification des sous-produits couplée au GC-MS
- Limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) pour un volume d'injection de 100 μL :

Molécule	LOD (ppb)	LOQ (ppb)	Gamme de dosage	Volume injecté
Chlorophénol	4	14	14 à 500 ppb	100 μL
Atrazine	1	5	5 à 500 ppb	
Bentazone	2	6	6 à 500 ppb	
Isoproturon	3	9	9 à 500 ppb	

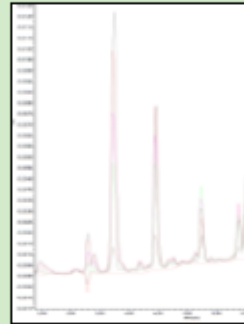
□ T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement

➤ Identification des sous-produits par HPLC-PDA/GC-MS:

❖ Identification des sous-produits grâce aux standards achetés (HPLC et GC/MS)

- Traitement d'échantillons : dérivation
- Optimisation de la séparation
- Interprétation : temps de rétention, rapport m/z et fragmentation

❖ Concentration des échantillons sur SPE C18



□ T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement

➤ Identification des sous-produits par HPLC-PDA/GC-MS:

❖ Premiers résultats:

Pesticide	HPLC-PDA	GC-MS
Atrazine (ATZ)	1 sous-produit identifié ¹	4 sous-produits identifiés ¹
Isoproturon (ISP)	Aucun sous-produit détecté	3 sous-produits identifiés ² sur 9 détectés
Bentazone (BTZ)	Aucun sous-produit détecté	

• Recherche bibliographique et application de nouvelles procédures de préconcentration

1. Chan K. H. and al, J. Agric. Food Chem. 2006, 54, 1804-1813

2. Amorisco A. and al.; Rapid Commun. Mass Spectrom., 2005, 19, 1507-1516

□ T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement

➤ TOCmètre (Quantification carbone organique et inorganique)



❖ TOCmètre SHIMADZU:

- Limite de quantification: 85 ppb
- Etablissement d'un protocole de nettoyage de la verrerie
- Très bons taux de recouvrement pour les pesticides:

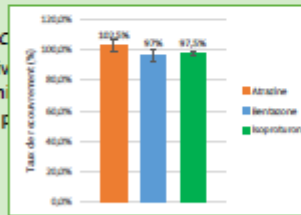


❖ TOC

• Suivi

• Lim

50 p



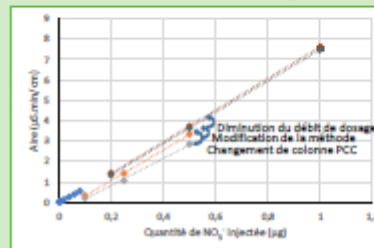
0,03 ppb et

□ T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement

➤ Chromatographie ionique (Quantification des anions)

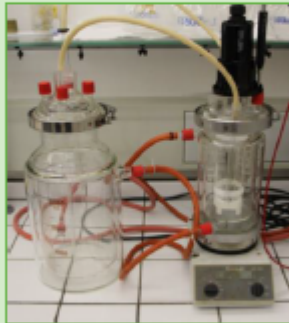


- Méthode analytique établie
- Validation en cours, justesse de l'IC insuffisante:
 - ✓ Changement de la colonne de préconcentration
 - ✓ Changement du mode d'injection
 - ✓ Diminution du débit de dosage



❑ T9 : Développement et mise en œuvre d'un photoréacteur de laboratoire

➤ Phtoréacteur de laboratoire:

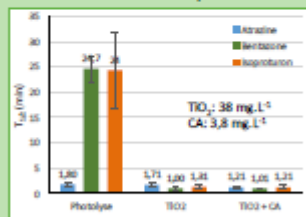


- Phtoréacteur de laboratoire avec recirculation dans un volume tampon (4 L au total) prévu pour le prélèvement et les analyses
- Remplie de 2 demi-cylindres en verre recouverts par du photocatalyseur (0,25 mg.cm²) seront utilisés pour déterminer les paramètres cinétiques
- Essais préliminaires:
 - ✓ Homogénéisation rapide (essai visuel)
 - ✓ Inertie chimique/physique des tubings et autres éléments

❑ T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des Micropolluants

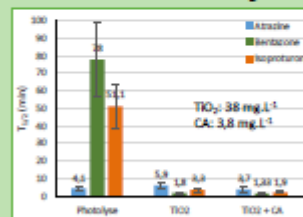
➤ Essais avec photocatalyseur et CA en suspension: TiO₂ / TiO₂ + CA

❖ Pesticides séparés



- Modèle cinétique: Langmuir-Hinshelwood
- Ordre de disparition: Photolyse: ATZ/ISP/BTZ Photocatalyse: BTZ/ISP/ATZ
- Gain grâce à la photocatalyse
- Pas d'effet significatif du charbon actif

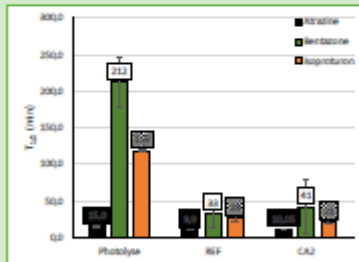
❖ Pesticides en mélange



- Modèle cinétique: Langmuir-Hinshelwood
- Ordre de disparition: Photolyse: ATZ/ISP/BTZ Photocatalyse: BTZ/ISP/ATZ
- Léger effet du charbon actif
- Photocatalyse < photolyse pour l'atrazine

T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des Micropolluants

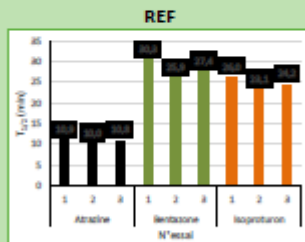
- Essais avec support photocatalytique (lame de verre dans boîte de Petri)
 - ❖ Pesticides séparés



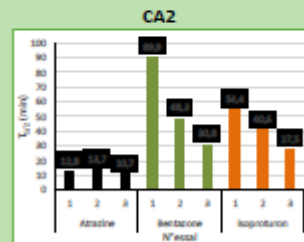
- Modèle cinétique: Langmuir-Hinshelwood sauf pour ATZ
- Ordre disparition: Photolyse: ATZ/ISP/BTZ
Photocatalyse: ATZ/ISP/BTZ
- Gain grâce à la photocatalyse
- Pas d'effet significatif du charbon actif

T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des Micropolluants

- Essais avec support photocatalytique (lame de verre dans boîte de Petri)
 - ❖ Pesticides en mélange



- Variabilité importante pour ISP et BTZ
- Ordre de disparition: ATZ/ISP/BTZ

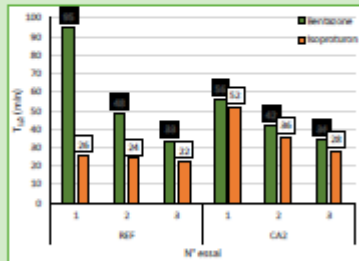


- Variabilité très importante pour ISP et BTZ, activation du photocatalyseur

□ T12 : Analyse du cycle de vie des supports catalytiques

➤ Etude de l'activation transitoire des supports

❖ Problèmes de répétabilité pour des essais avec un même support

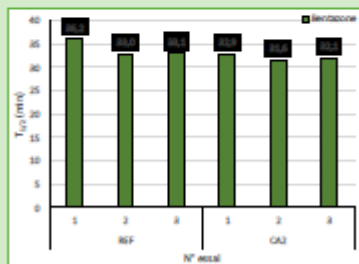


- Jusqu'à 62% de variation pour BTZ
- La variabilité augmente avec:
 - la formulation: REF → CA2
 - le pesticide: ATZ → ISP → BTZ
- Application de divers prétraitements:
 - variation du temps d'irradiation UVC à l'air libre
 - irradiation UVC des supports immergés dans l'eau

□ T12 : Analyse du cycle de vie des supports catalytiques

➤ Etude de la stabilité des supports

❖ Prétraitement de 10 h sous rayonnement UVC et dans de l'eau MilliQ



8% (max) de variation pour le système le plus sensible

□ T13 : Détermination d'un outils de dimensionnement

➤ Déroulement de la tâche

- ❖ Recherche bibliographique sur la méthodologie de dimensionnement d'une installation photocatalytique
- ❖ Investigation d'un logiciel de simulation de procédés chimiques:



Phase d'essai d'implémentation des réactions chimiques et des cinétiques pour une géométrie simple de photoréacteur et conditions opératoires fixées

Calcul de performances de photodégradation

□ T14 : Essai en laboratoire en conditions réelles

➤ Déroulement de la tâche

- ❖ Cette tâche n'a pas encore été initiée car elle dépend de la mise au point du photoréacteur, actuellement en phase d'essais préliminaires
- ❖ Investigation d'une pompe permettant la montée en débit pour se rapprocher des conditions réelles d'utilisation de l'unité CINTROPUR*

□ Conclusions et perspectives

➤ Conclusions:

- Tâche 1: Très bonne coordination entre partenaires. Recherche bibliographique sur la méthodologie de dimensionnement, la concentration des sous-produits (SPE) pour identification, les outils de suivi de la minéralisation des pesticides.
- Tâches 5 et 6: Caractérisation de la formulation enrichie en CA. L'effet bénéfique sur le plan photocatalytique/mécanique ne semble pas atteint.
- Tâche 8: Recherche d'une procédure efficace de préconcentration des pesticides. Résolution de soucis techniques sur certains analyseurs (IC) et poursuite de la validation des méthodes analytiques.

□ Conclusions et perspectives

➤ Conclusions:

- Tâche 9: Finalisation de l'assemblage et réalisation d'essais pour vérifier l'inertie chimique/physique des divers composants.
- Tâche 10: Etude cinétique en cours sur des systèmes de pesticides séparés ou en mélange avec un photocatalyseur supporté ou en suspension.
- Tâche 12: Application d'un prétraitement améliorant significativement la répétabilité des essais.
- Tâche 13: Recherche bibliographique et investigation du logiciel de simulation Aspen®

□ Conclusions et perspectives

➤ Perspectives:

- Tâche 1: Poursuivre la recherche bibliographique sur la méthodologie de dimensionnement et les procédures de préparation des échantillons en vue de l'identification des sous-produits
- Tâches 5 et 6: Poursuivre la caractérisation des dépôts et valider certains résultats
- Tâche 8: Finaliser la validation des méthodes analytiques des outils de monitoring. Etablir une procédure performante de préconcentration des échantillons (SPE)

□ Conclusions et perspectives

➤ Perspectives:

- Tâche 9: Finaliser les essais préliminaires
- Tâche 10: Etudier la cinétique des pesticides séparément et en mélange en variant des paramètres opératoires clés (pH, O₂,...)
- Tâches 12: Etudier la réutilisation d'un support entre différents pesticides
- Tâches 13: Sur base des cinétiques acquises, réaliser un dimensionnement d'installation à la géométrie prédéfinie
- Tâche 14: Essais de photocatalyse dans une eau de ville à des débits coïncidant au domaine d'application de l'unité CINTROPUR*



UMONS
Université de Mons



Faculté Polytechnique



UMONS – Toxicologie
Présentation des
Développements et Résultats



certech



POLYTECH
MONS



Wallonie



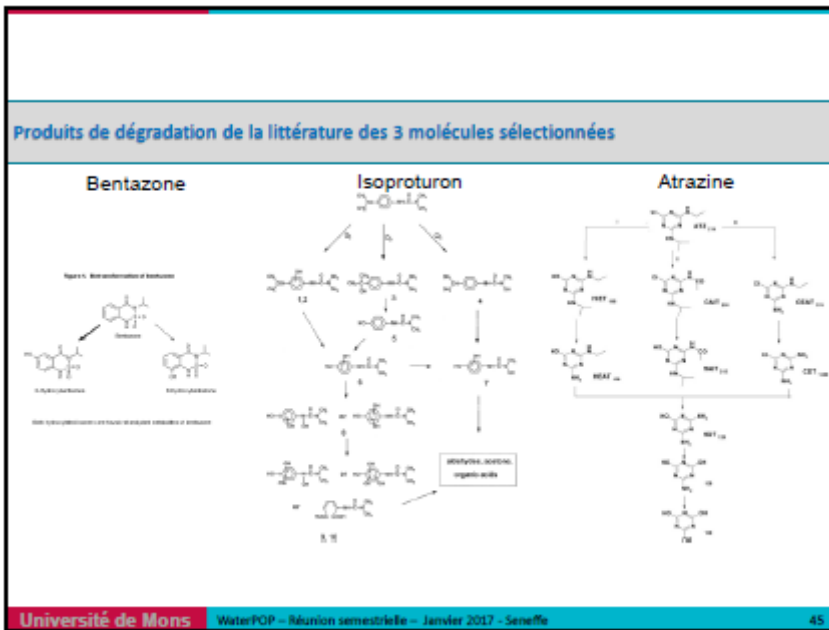
SPW
Université de la Région
Wallonne



WaterPOP

T7 : Etude toxicologique *in vitro* des produits de dégradation

- Etude préliminaire : Etude de l'effet éventuel de l'eau traitée par photolyse
 - Aucune action sur le déroulement de la maturation des ovocytes de souris n'a été observée
- Etude des effets des produits de dégradation sur la maturation ovocytaire
 - Echantillon d'atrazine soumis à la photolyse
 - Approche morphologique
 - Comptage des différents stades de maturation après 16h d'incubation
 - Détermination de la présence ou non d'un retard dans la cinétique de maturation



Résultats : Récapitulatif des tâches T4 et T7

Tab. 1 : Tableau récapitulatif des études in vitro sur les 3 molécules identifiées comme « substances-cibles » et sur les produits de dégradation :

Composés de base sélectionnés	Concentration min lors de la sélection : 0,75 µM (± 3 ppm)	Avant traitement à faible concentration : ± 300 ppb	Après traitement	
			Photolyse	Photocatalyse
 Atrazine	+	-	-	-
 Bentazone	+	+	+	?
 Isoproturon	+	+	++	++

Université de Mons
WaterPOP – Réunion semestrielle – Janvier 2017 – Senefle
46

Conclusions et Prévisions

- Réalisation de la tâche 7 (T7) : Etude toxicologique *in vitro* des produits de dégradation des composés soumis à la photodégradation :
- Un retard de maturation ovocytaire a été observé dans les échantillons d'isoproturon traités aussi bien en photolyse qu'en photocatalyse. Il semblerait que les sous-produits de dégradation de l'isoproturon aient un effet de perturbateur endocrinien plus important que celui de la molécule mère.
 - Aucun retard de maturation ovocytaire n'a été observé dans les échantillons d'atrazine traités aussi bien en photolyse qu'en photocatalyse. Les sous-produits de dégradation ne montrent donc pas d'effet de perturbateur endocrinien. Cependant, la concentration de 500 ppb utilisée pour la molécule mère avant traitement ne montrait pas non plus de retard de maturation ovocytaire.
 - Un retard de maturation ovocytaire a été observé dans les échantillons de bentazone traités en photolyse. Les sous-produits de dégradation semblent donc être également des perturbateurs endocriniens.

Conclusions et Prévisions

Tâches à effectuer :

- L'analyse des effets des sous-produits de dégradation du bentazone suite au traitement par photocatalyse doit encore s'effectuer au sein de la tâche 7 (T7).
- Les analyses présentées précédemment doivent être réitérées avec un plus grand nombre d'échantillons afin de permettre de fournir des conclusions statistiquement fiables sur les effets des sous-produits de dégradation.

UMONS
Université de Mons

Faculté Polytechnique



Conclusions

certech

POLYTECH MONS

Vla Brabant **ESPIW** **WaterPOP**

Tâches du projet

- T1 : Coordination et veille technologique (UMONS GPCB)
- T2 : Détermination et aspects toxicologiques de 3 substances-cibles (UMONS GPCB & Toxicolo) ⇒ Finalisée
- T3 : Dépôt de TiO₂ sur support transparent (Certech) ⇒ Finalisée
- T4 : Etude toxicologique in silico des produits de dégradation (UMONS Toxicolo)
- T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports (UMONS GPCB) ⇒ Finalisée
- T6 : Etude des supports "adsorbants" et "photocatalytiques" (UMONS GPCB, Certech)
- T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement (UMONS GPCB, Certech)
- T9 : Développement et mise en œuvre d'un photoréacteur de laboratoire (UMONS GPCB, Certech)
- T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des micropolluants (UMONS GPCB, Certech)
- T11 : Etude de la stabilité hydrolytique des traitements (Certech)
- T12 : Analyse du cycle de vie des supports catalytiques (UMONS GPCB, Certech)

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Janvier 2012 – Seraffe | 50

Développements en cours et à venir

- La poursuite des caractérisations des revêtements photocatalytiques obtenus pour les différents types de formulation
⇒ choix d'un revêtement et d'un procédé de dépôt ayant les meilleurs résultats en termes d'effet photocatalytique et adsorbant, de stabilité mécanique et de résistance à l'empoisonnement ;
- Analyse en ligne (TOC) de la minéralisation;
- L'étude des propriétés (d'adsorption) et des cinétiques de dégradation des composés cibles (optimisation de certains paramètres : masse de dépôt, intensité, effet d'ions inhibiteurs, travail sur matrice réelle);
- L'identification des sous-produits de dégradation des molécules cibles et de leur effet perturbateur endocrinien ;

Développements à venir

- Finaliser le choix du type de support et réaliser la conception d'un système tridimensionnel à intégrer dans le photobioréacteur de laboratoire ;
- L'élaboration d'un support tridimensionnel ;
- Le dimensionnement et réalisation du photoréacteur incorporant le support tridimensionnel recouvert de la formulation photocatalytique la plus adéquate ;
- La mise en œuvre du réacteur sur des solutions contenant les molécules cibles en traces dans une matrice réelle ;
- Le développement d'un outil de dimensionnement en vue d'exploiter le même type de support photocatalytique dans un procédé de type industriel.

Réunion du comité de coordination / pilotage du 28/06/2017

Ordre du jour

- Introduction générale
- Présentation des résultats obtenus au cours des 6 derniers mois :
 - Le Certech.
 - UMONS - GPCB;
 - UMONS - Toxico;
- Conclusions du travail de recherche
- Questions/réponses

Université de Mons **WaterPOP** - Réunion semestrielle - Juin 2017 - UMONS 3

Plan de travail

Etude des fonctionnalisations d'adsorption et de photo-catalyse de différentes formes de support par TiO_2 .

Mises en œuvres de différentes techniques (chimie en solution, laser) :

- Propriétés optiques et hydrauliques
- Propriétés photo-catalytiques (surface spécifique et activité dans l'air)
- Adhérence du catalyseur sur les supports et résistance hydrolytique

Etude des performances du matériau photo -catalytique en milieu aqueux :

- Etude de la photo dégradation d'espèces chimiques « modèles » (atrazine, ...) dans des eaux claires (eaux naturelles, eaux de pluie, effluents de station d'épuration par le TiO_2 mis en forme : cinétique)
- Etude des phénomènes d'adsorption préalable des micropolluants sur les surfaces actives avant photo oxydation (solution très étendue)
- Etude des phénomènes successifs adsorption/photo-dégradation/désorption.
- Etude des phénomènes de vieillissement et de pollution des sites photo-catalytiques

Design, dimensionnement et développement de réacteurs

- Mise en œuvre des supports catalytiques dans des réacteurs au départ de systèmes commerciaux de désinfection UV et étude des paramètres spécifiques de dimensionnement de réacteurs de taille industrielle

Etude d'efficacité et de robustesse par des essais sur des eaux potabilisables

Université de Mons **WaterPOP** - Réunion semestrielle - Juin 2017 - UMONS 4

Faculté Polytechnique

WATERPOP

Photo-dégradation de polluants organiques persistants contenus dans les eaux naturelles ou épurées par traitements traditionnels des eaux résiduaires urbaines.

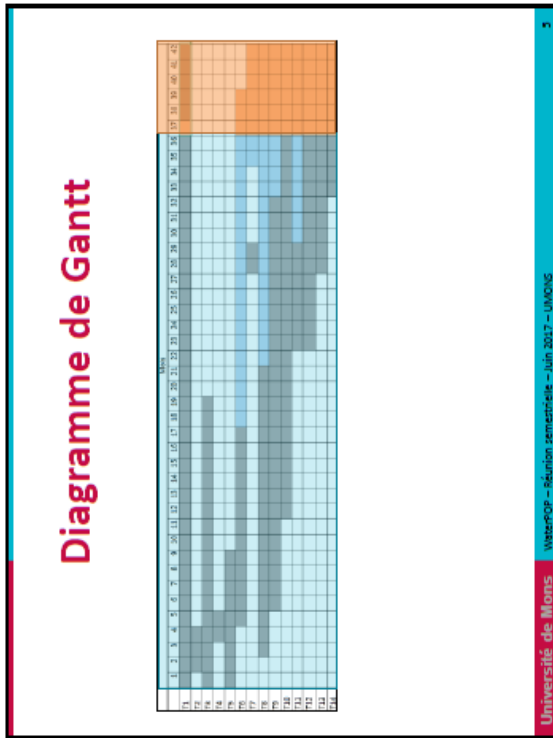
Réunion de réunion semestrielle finale du 28 juin 2017
Réunion de coordination et pilotage
Comité scientifique et de pilotage - WB Health



Faculté Polytechnique

Introduction








Tâches du projet

T1 : Coordination et veille technologique (UMONS GPCB)
T2 : Détermination et aspects toxicologiques de 3 substances-cibles (UMONS GPCB & Toxic) ⇒ **CLOTUREE**
T3 : Dépôt de TiO₂ sur support transparent (Certech) ⇒ **CLOTUREE**
T4 : Etude toxicologique in silico des produits de dégradation (UMONS Toxic)
T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports (UMONS GPCB) ⇒ **CLOTUREE**
T6 : Etude des supports "adsorbants" et "photocatalytiques" (UMONS GPCB, Certech)
T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement (UMONS GPCB, Certech)
T9 : Développement et mise en oeuvre d'un photoréacteur de laboratoire (UMONS GPCB, Certech)
T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des micropolluants (UMONS GPCB, Certech)
T11 : Etude de la stabilité hydrolytique des traitements (Certech)
T12 : Analyse du cycle de vie des supports catalytiques (UMONS GPCB, Certech)
T13 : Développement d'un outil de dimensionnement (UMONS GPCB)
T14 : Essais de laboratoire en « conditions réelles » (UMONS GPCB,)

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Juin 2017 – UMONS | 6







Certech

Présentation des développements et résultats





T9+T10+ T11 Tests de dégradation du 2-CP en présence d'eau de ville (réacteur de laboratoire).

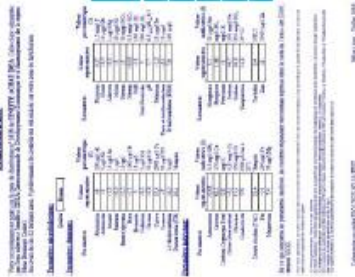
Pour rappel :
 Légère perte d'activité avec le temps lors des essais avec l'eau de ville par rapport à l'eau déminéralisée
 Observation de taches jaunâtres à la surface du revêtement



Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Juin 2017 – Mons | 8

T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP en présence d'eau de ville (réacteur de laboratoire).

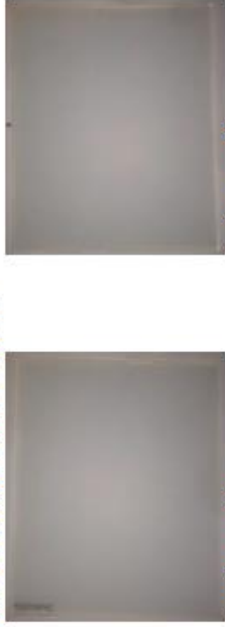
Identification de la cause du jaunissement.



Solides	Ion concerné	Cc ion mg/l
(NH ₄) ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	45
NaOH	Na ⁺	45
HCl	Cl ⁻	20
Ca(OH) ₂	Ca ²⁺	70
Mg(Cl) ₂	Mg ²⁺	7

T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP en présence d'eau de ville (réacteur de laboratoire).

Identification de la cause du jaunissement : exposition de plaques aux ions majoritaires repris dans l'analyse de la SWDE

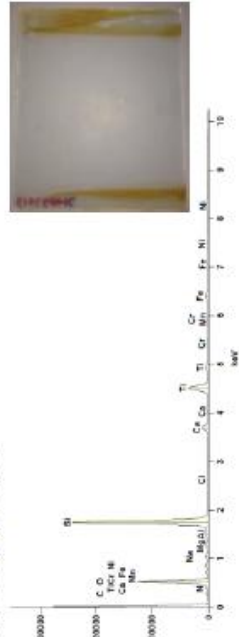


Avant exposition
Après exposition
Pas d'observation de coloration due aux ions majoritaires.

T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP en présence d'eau de ville (réacteur de laboratoire).

Identification de la cause du jaunissement :

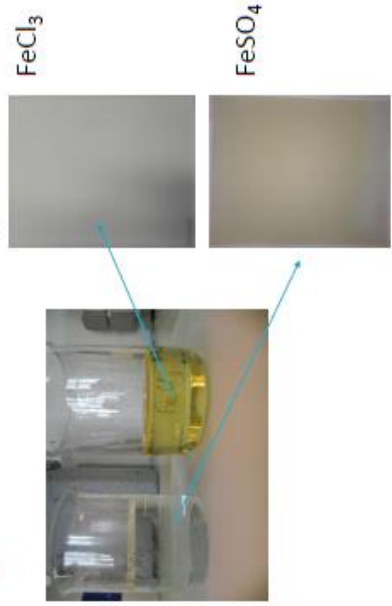
Lors d'un test avec solution de Ca²⁺ ; observation de trainées jaunâtres



Détection de la présence de Fe.

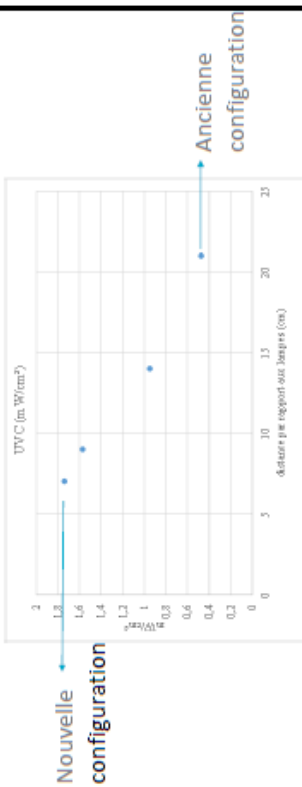
T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP en présence d'eau de ville (réacteur de laboratoire).

Exposition à deux solutions aqueuses de Fe



T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP influence des ions (UVA-UVC)

Modification du réacteur de laboratoire pour être proche de l'irradiation du Cintropur® (irradiation UVC : 2,6 mW/cm²)



T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP influence des ions (UVA-UVC)

Modification du réacteur laboratoire pour être proche de l'irradiation du Cintropur® (irradiation UVC : 2,6 mW/cm²)

- Réduction de la distance lampe - support
 - Diminution de la distance rampe d'aspersion – couvercle.
- ↑
- Pas de photolyse du 2CP comme dans le réacteur Cintropur®
 - Avec le temps, dégradation du couvercle du réacteur, limitation de l'irradiation UVA



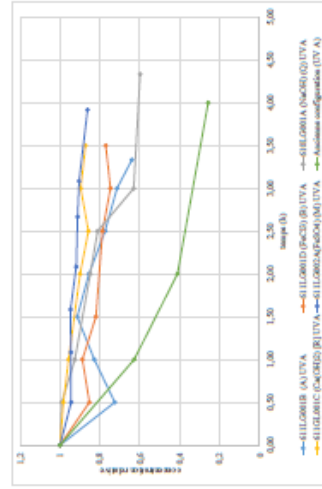
T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP : influence des ions sur l'activité catalytique sous UVA-UVC

Plaques exposées aux différents ions testés pour la dégradation du 2-CP sous UVA et UVC.

Solides	Ion concerné
(NH ₄) ₂ SO ₄	SO ₄ ⁻
NaOH	Na ⁺
HCl	Cl ⁻
Ca(OH) ₂	Ca ⁺⁺
Mg(Cl) ₂	Mg ⁺⁺
FeSO ₄	Fe ⁺⁺
FeCl ₃	Fe ⁺⁺⁺

T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP : influence des ions (UVA-UVC)

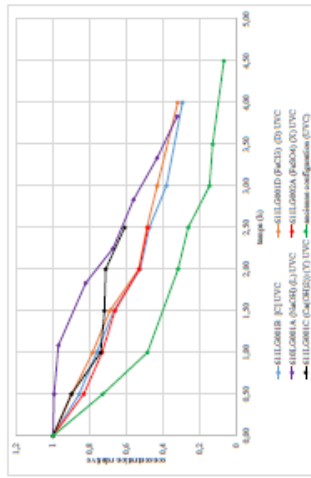
Résumé test UVA.



- Nouvelle configuration moins efficace que l'ancienne (réduction de 60 % de rayonnement)
- Difficile de tirer une conclusion sur l'influence des ions sous UVA.

T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP : influence des ions (UVA-UVC)

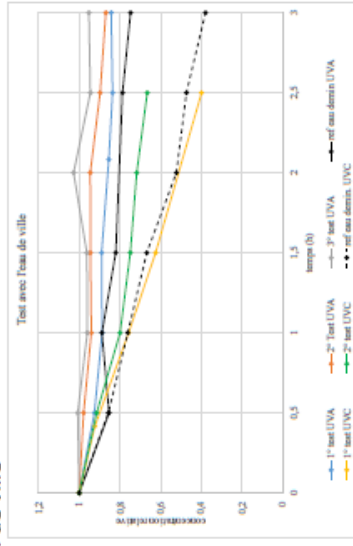
Résumé tests sous UVC.



- Egalement nouvelle configuration moins efficace que l'ancienne
- Semble y avoir une phase d'activation avec le Na⁺

T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP : influence des ions (UVA-UVC)

Tests avec l'eau de ville



Rem : accumulation d'un dépôt blanchâtre à la surface de la plaque de quartz.

T9+T10 + T11 Tests de dégradation du 2-CP influence des ions (UVA-UVC)

Conclusions :

- Coloration est due à la présence d'ion Fe²⁺ dans l'eau,
- Pas d'évidence de perte de performance due à la présence d'ions dans l'eau (UVA-UVC),
- Pas de perte d'activité significative lors de l'utilisation de l'eau de ville par rapport à l'eau déminéralisée dans les conditions de test sous irradiation UVC, légère perte observée avec les UVA.
- Perte observée, pour les tests successifs, peut être due à l'accumulation de dépôts sur la surface de la fenêtre ne quartz.



UMONS – GPCB Présentation des Développements et Résultats

Tâches UMONS GPCB

- T1 : Coordination et veille technologique
- T5 et T6 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »
- T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement
- T9 : Développement et mise en œuvre d'un photoréacteur de laboratoire
- T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des micropolluants
- T12: Analyse du cycle de vie des supports catalytiques
- T13: Détermination d'un outil de dimensionnement
- T14: Essai en laboratoire en conditions réelles

- T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
- T6 : Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »

➤ Sélection d'une formulation photocatalytique (rappel)

Formulations	
REF	REF + CA / CA1 / CA2 / CA2+

- ✓ Résultats de photocatalyse moins bons avec CA1 qu'avec CA2
- ✓ L'ajout de charbon actif jusqu'à une limite TiO_2/CA de 2,3 ne semble pas améliorer la photodégradation des pesticides
- ➔ Sélection de la formulation REF pour les essais dans le photoréacteur final

Tâches UMONS GPCB

- T1 : Coordination et veille technologique
- T5 et T6 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »
- T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement
- T9 : Développement et mise en œuvre d'un photoréacteur de laboratoire
- T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des micropolluants
- T12: Analyse du cycle de vie des supports catalytiques
- T13: Détermination d'un outil de dimensionnement
- T14: Essai en laboratoire en conditions réelles

- T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
- T6 : Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »

➤ Etude de l'effet de la masse en photocatalyseur sur la photocatalyse de l'isoproturon

- 3 masses investiguées: 0,15 - 0,30 - 0,60 mg.cm^{-2} :

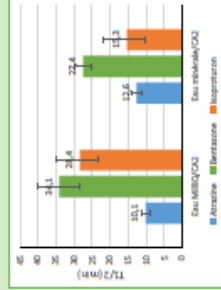


- ✓ Pas d'influence de la masse déposée entre 0,15 et 0,30 mg.cm^{-2} mais dégradation significative pour 0,6 mg.cm^{-2}
- ✓ Confirmation d'une masse « optimale » de 0,25 mg.cm^{-2}

- T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
- T6 : Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »

➤ Photocatalyse des pesticides en solution dans de l'eau minérale:

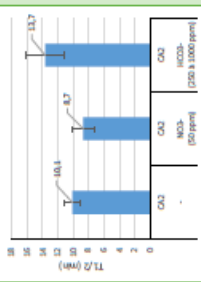
Cations	Concentration (µmol)	Anions	Concentration (µmol)
K^+	< 1	Cl^-	10
Ca^{2+}	84	NO_3^-	51
Mg^{2+}	26	SO_4^{2-}	11
Na^+	23	HCO_3^-	312



- ✓ $T_{1/2}$ globalement plus faible pour la BTZ et l'ISP
- ✓ $T_{1/2}$ augmente pour l'ATZ
- ➔ Globalement, l'ensemble des ions présents dans l'eau minérale semble avoir un effet positif sur la cinétique de photocatalyse

- T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
- T6 : Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »

➤ Effet d'anions potentiellement inhibiteurs sur la photocatalyse de l'atrazine:

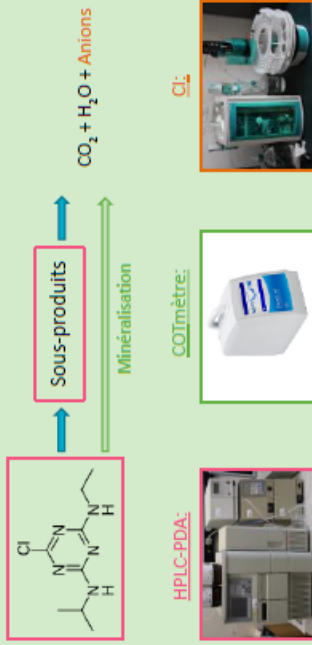


- Anions investigués:
- NO₃⁻ (NaNO₃, 50 ppm): Adsorption sur les sites actifs
 - HCO₃⁻ (NaHCO₃, 250 – 1000ppm): Capture des radicaux hydroxyles (OH[•])

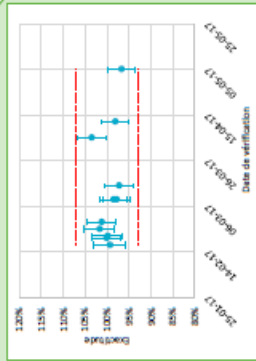
- ✓ L'adsorption préférentielle des NO₃⁻ n'influe pas sur la photodégradation de l'ATZ
- ✓ La photocatalyse de l'ATZ est significativement ralentie par la présence d'HCO₃⁻

- T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement

➤ Outils de monitoring mis en place:



- T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement



➤ Validation du CO2mètre:

- ✓ Vérification de la stabilité de la calibration
- ✓ Analyse d'un standard de contrôle 2 fois par mois
- ➔ Analyseur stable durant tout le semestre

- T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement

➤ Validation de l'analyseur CO2mètre:

- ✓ Limites de quantification : 4 ppb* de Carbone organique
- ✓ Gamme dynamique de dosage : de 4 ppb à 1 ppm
- ✓ Excellents taux de recouvrement pour la BTZ et l'ISP
- ✓ L'ATZ n'a pas complètement minéralisée en CO₂ dans l'analyseur

LOQ (ppb)	Taux de recouvrement (%)	
C*	4	-
ATZ	6	76,7 ± 2,1 %
BTZ	8	98,0% ± 0,9 %
ISP	9	101,5 % ± 5,9 %

*(référence fabricant)

T9 : Développement et mise en œuvre d'un photoréacteur de laboratoire

➤ **Photoréacteur de laboratoire (configuration de base):**

Mesure en ligne du COT

Paramètres	Valeurs
Température	10°C
Vitesse d'agitation	Réacteur: 750 rpm Tampon: 400 rpm
Volumes	Réacteur: 1 L Tampon: 2 L
Concentration	~500 ppb
Support photocatalytique « référence »	2 demi-cylindres: Ø: 6 cm H: 15 cm
Outils analytiques	HPLC-PDA COTmètre en ligne CI
Puissance lumineuse (UVC)	25 W
Débit de recirculation	0,66 L.min ⁻¹



Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Juin 2017 – UMONS | 29

T9 : Développement et mise en œuvre d'un photoréacteur de laboratoire

➤ **Différentes configurations possibles:**

Différentes tailles de support

Lampes UVC de 25 W et 40 W

Pompes péristaltiques faible et haut débit



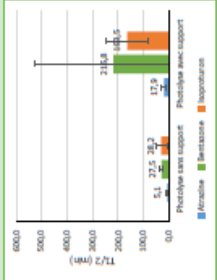


Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Juin 2017 – UMONS | 30

T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des Micropolluants

➤ **Photolyse des pesticides indépendamment avec et sans support (eau ultrapure):**

- ✓ La présence d'un support en verre augmente le temps de demi-vie des pesticides de:
 - 3,5 x (ATZ),
 - 7,8 x (BTZ) et
 - 5,8 x (ISP)
- ✓ Le support (en verre) absorbe une partie du rayonnement → possibilité d'optimisation



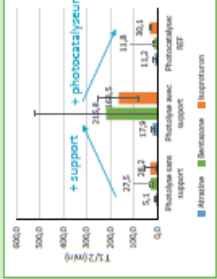
Pesticides	Concentrations (ppb)
ATZ	485-560
BTZ	525-565
ISP	450-485

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Juin 2017 – UMONS | 31

T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des Micropolluants

➤ **Photocatalyse des pesticides indépendamment en solution (eau ultrapure):**

- ✓ Effet photocatalytique mis en évidence par la diminution du temps de demi-vie
- ✓ Rapidité: Photocatalyse > photolyse sans support > photolyse avec support
- ✓ Distance optimale possible lampe/support pour augmenter la vitesse de photodégradation des pesticides



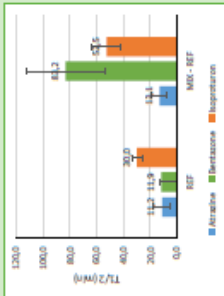
Pesticides	Concentrations (ppb)
ATZ	485-560
BTZ	470-565
ISP	450-560

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Juin 2017 – UMONS | 32

T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des Micropolluants

Photocatalyse des pesticides en mélange en solution (eau ultrapure):

- ✓ La vitesse de photodégradation des pesticides diminue significativement pour la BTZ et l'ISP → concurrence
- ✓ La BTZ est la molécule la plus impactée par la présence des autres pesticides
- ✓ LATZ est moins impactée car n'est pas concernée par une adsorption et est plus sensible à la photolyse



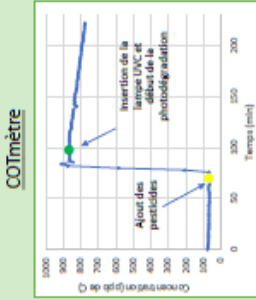
Pesticides	Concentrations/ MIX (ppb)	Concentrations/ MIX - HD (ppb)
ATZ	520-540	470-540
BTZ	470-510	535-605
ISP	540-560	475-570

33

T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des Micropolluants

Photocatalyse des pesticides en mélange:

- ✓ Vitesse de minéralisation: $49 \pm 14 \text{ ppb.h}^{-1}$
- ✓ Temps de demi-vie de 8,4 h
- Minéralisation très lente par rapport à la disparition des molécules de pesticide initiales (diminution de +/6 % de la concentration en C_{org} en 1 heure)
- Preuve d'un mécanisme passant par l'apparition de sous-produits (mécanismes présentés aux semestres précédents)



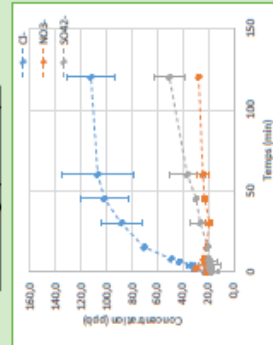
34

T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des Micropolluants

Photocatalyse des pesticides en mélange:

- ✓ Apparition de Cl^- et de SO_4^{2-}
- ✓ Minéralisation après 2h de 100% pour Cl^- et 14% pour SO_4^{2-} (par rapport à la concentration initiale en pesticides)
- ✓ Vitesse d'apparition corrélée à la vitesse de disparition des pesticides pour l'ATZ et la BTZ
- ✓ Pas de formation de NO_3^- lors de la dégradation des pesticides → possibilité de production de NH_4^+

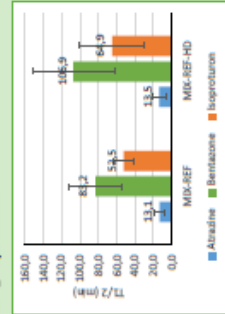
Chromatographie ionique



T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des Micropolluants

Photocatalyse des pesticides en mélange:

- ❖ Débit de recirculation 6 fois plus élevé: $0,86 \rightarrow 5,3 \text{ L.min}^{-1}$
- ✓ En moyenne, $T_{1/2}$ augmente mais non significativement
- ✓ BTZ et l'ISP qui sont les plus influencées



Pesticides	Concentrations/ MIX (ppb)	Concentrations/ MIX - HD (ppb)
ATZ	470-540	450-460
BTZ	535-605	500-505
ISP	475-570	440

35

T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des Micropolluants

Photocatalyse des pesticides en mélange:

- ❖ Puissance lumineuse de 40W
- ✓ Une puissance lumineuse plus importante diminue $T_{1/2}$
- ✓ Il apparaît possible d'optimiser les performances de dégradation en augmentant la puissance à 40W
- ❖ Supports de diamètre supérieur (9cm)
- ✓ Echantillons en cours d'analyse

Pesticide	Concentration/ Concentration/	
	MIX (ppb)	MIX - 40W (ppb)
ATZ	470-540	590-615
BTZ	535-605	590-630
ISP	475-570	565-600

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Juin 2017 – UMONS | 37

T12: Analyse du cycle de vie

Durabilité photocatalytique et mécanique des dépôts:

	Avantages	Inconvénients
Tenue mécanique	<ul style="list-style-type: none"> Bonne tenue face aux contraintes hydrauliques dans les conditions laboratoires 	<ul style="list-style-type: none"> Mauvaise tenue face à l'abrasion (manipulations répétées) → Éviter la présence de résidus solides dans le procédé
Activité photocatalytique	<ul style="list-style-type: none"> Activité constante sur 6 mois d'essais expérimentaux 	<ul style="list-style-type: none"> Photoactivation du photocatalyseur conséquente

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Juin 2017 – UMONS | 38

T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des Micropolluants

Photocatalyse de l'isoproturon:

- ❖ Débit de recirculation: 5,3 L.min⁻¹
- ✓ $T_{1/2}$ est significativement plus élevé
- ❖ Puissance lumineuse de 40 W
- ✓ Légère augmentation non significative de la vitesse de photodégradation
- ❖ Supports de diamètre supérieur (9cm)
- ✓ Echantillons en cours d'analyse

Pesticide	Concentration (ppb)
	ISP

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Juin 2017 – UMONS | 38

T13 : Détermination d'un outil de dimensionnement

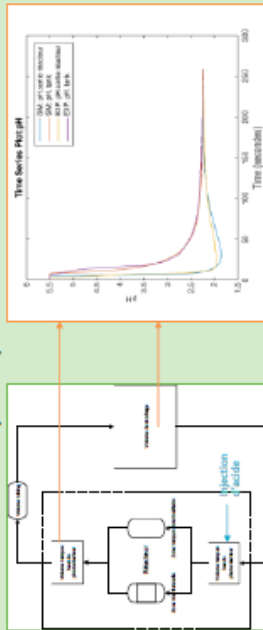
Développement d'un outil de simulation sous le logiciel MATLAB/SIMULINK:

- ✓ Décomposition du photoréacteur en « zones » suivant un écoulement « parfaitement mélangé » ou « tubulaire-piston »

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – Juin 2017 – UMONS | 40

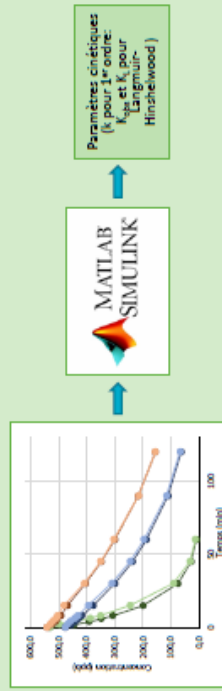
□ T13 : Détermination d'un outil de dimensionnement

- Développement d'un outils de simulation sous le logiciel MATLAB/SIMULINK:
- ✓ Détermination de l'hydrodynamique par des essais de traçage en acidifiant (pulse) de l'eau MilliQ et suivi temporel de pH



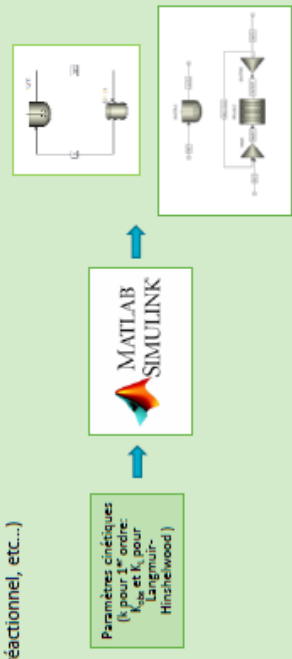
□ T13 : Détermination d'un outil de dimensionnement

- Développement d'un outils de simulation sous le logiciel MATLAB/SIMULINK:
- ✓ Programmation d'une fonction de minimisation pour identifier les paramètres cinétiques en fonction des résultats expérimentaux de photo(cata)lyse



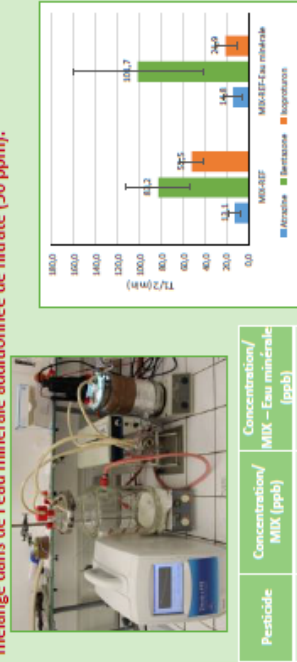
□ T13 : Détermination d'un outil de dimensionnement

- Développement d'un outils de simulation sous le logiciel MATLAB/SIMULINK:
- ✓ Dimensionnement à partir de paramètres cinétiques identifiés en respectant quelques contraintes (distance support-lampe délimitant un certain volume réactionnel, etc....)



□ T14 : Essais de laboratoire en « conditions réelles »

- Photocatalyse dans le photoréacteur à recirculation d'une solution de pesticides en mélange dans de l'eau minérale additionnée de nitrate (50 ppm):



Conclusions et perspectives

Conclusions:

- Tâche 1: Finalisation sur la planification des essais expérimentaux
- Tâches 5 et 6: Finalisation des essais et sélection de la formulation REF pour les essais dans le dispositif final de laboratoire
- Tâche 8: Développement des méthodes d'analyses efficaces pour le suivi de la dégradation des pesticides (HPLC-PDA), de la minéralisation (COTmètre et CI)
- Tâche 9: Conception d'un dispositif expérimental de photocatalyse flexible en débit de recirculation, en puissance lumineuse et pouvant accepter différents types de support

Conclusions et perspectives

Conclusions:

- Tâches 10 et 14: Etude des cinétiques dans le dispositif expérimental final. Etude de l'influence de différents paramètres opératoires (débits, puissance lumineuse). Disparition rapide des pesticides mais minéralisation relativement lente.
- Tâche 12: Aucune perte significative d'activité photocatalytique dans les conditions laboratoires. Faible tenue mécanique des dépôts face à l'abrasion.
- Tâche 13: Développement d'un outil de simulation/dimensionnement permettant la régression de paramètres cinétiques nécessaire au dimensionnement de l'installation.

WaterPop

Réunion du 28.06.2017

Laboratoire de Biologie Humaine & Toxicologie

Objectifs :

- Evaluer l'impact de différents biocides à savoir l'atrazine, le bentazone, l'isoproturon, ainsi qu'un mélange de ceux-ci, sur la maturation ovocytaire chez la souris
- Tester dans ce même modèle les produits de dégradation par photolyse ou photocatalyse de certains de ces composés

Atrazine :

- Aucune des 3 concentrations testées du composé pur (66,5 ; 332,5 ; et 665 ppb) n'a montré d'influence sur la maturation ovocytaire et ce aux 3 temps de dégradation
- Taux de maturation équivalents à ceux observés dans la condition contrôle, contenant uniquement le milieu de culture

L'AMONG - Toxicologie 49

L'AMONG - Toxicologie 50

Bentazone : (échantillons destinés à la photolyse)

- A la concentration de 500 ppb, altération de la maturation ovocytaire normale, caractérisée par l'augmentation de la population d'ovocytes bloqués au stade intermédiaire « GVBD » et la diminution d'ovocytes matures au stade « GP »
- Altération moins drastique pour son produit de dégradation par photolyse, montrant un taux de maturation plus élevé des ovocytes isolés de souris cultivés en sa présence

L'AMONG - Toxicologie 51

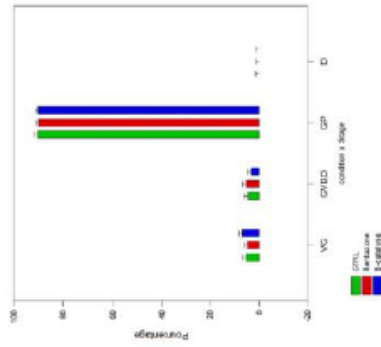
Moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition au bentazone (500 ppb) et au bentazone-photolysé.

Manipulation réalisée en triplicat
N= 20 ovocytes par condition.

L'AMONG - Toxicologie 52

Bentazone : (échantillons destinés à la photocatalyse)

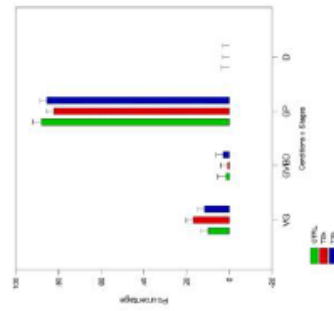
- Analyse du deuxième échantillon de bentazone à la concentration de 500 ppb ne montre pas d'effet sur la maturation ovocytaire ?
- Son produit de photocatalyse sans effet sur le processus de maturation
- Hypothèse : dosage initial incorrect des deux lots? ⇒ redoser les échantillons de départ qui ont été conservés et refaire l'évaluation ovocytaire si discordance des mesures



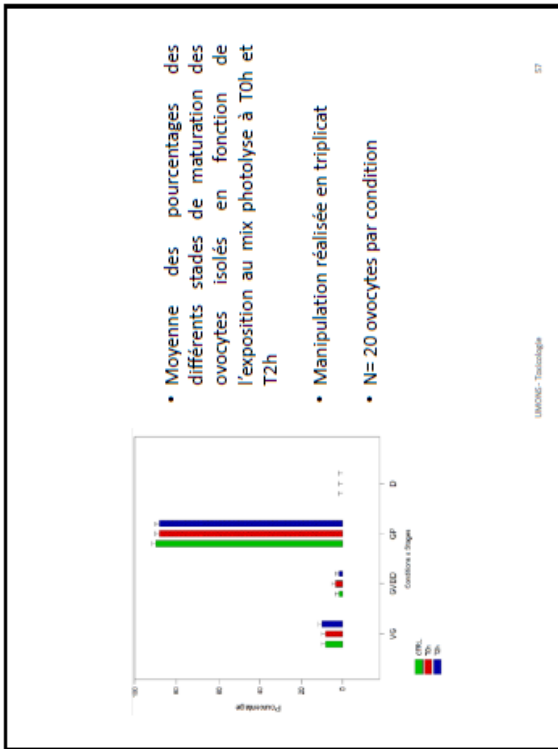
- Moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de la concentration de bentazone 500 ppb ou de bentazone-photocatalysée à compléter
- Manipulation réalisée en triplicat
- N= 20 ovocytes par condition

Mélanges :

- Analyse des mélanges ⇒ aucun effet sur la maturation des ovocytes
- Pas de différence observée après photocatalyse ou photolyse



- Moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition au mix photocatalyse à T0h et T2h
- Manipulation réalisée en triplicat
- N= 20 ovocytes par condition




- Moyenne des pourcentages de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition au mix photolyse à T0h et T2h
- Manipulation réalisée en triplicat
- N= 20 ovocytes par condition


Mélanges :

- Isoprotruron à T₀ ⇒ pas d'effet sur la maturation ovocytaire
- Isoprotruron à T₁ ⇒ signes de défaut de maturation, indiquant l'effet inhibiteur de ce composé sur le paramètre étudié

Nb : Aucune cytotoxicité ovocytaire pour les composés testés, seuls ou en mélange




Faculté Polytechnique




WaterPOP


Conclusions



UMONS
Université de Mons



certech
CENTRE D'ETUDE ET DE RECHERCHE EN TOXICOLOGIE



POLYTECH MONS

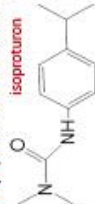
T1 : Coordination et veille technologique (UMONS GPCB)	En Finlisation (BAC/RST)
T2 : Détermination et aspects toxicologiques de 3 substances-cibles (UMONS GPCB & Toxico)	✓
T3 : Dépôt de TiO ₂ sur support transparent (Certech)	✓
T4 : Etude toxicologique in silico des produits de dégradation (UMONS Toxico)	✓
T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports (UMONS GPCB)	✓
T6 : Etude des supports "adsorbants" et "photocatalytiques" (UMONS GPCB, Certech)	✓
T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement (UMONS GPCB, Certech)	✓
T9 : Développement et mise en œuvre d'un photoréacteur de laboratoire (UMONS GPCB, Certech)	✓
T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des micropolluants (UMONS GPCB, Certech)	Interprétation des derniers résultats
T11 : Etude de la stabilité hydrolytique des traitements (Certech)	✓
T12 : Analyse du cycle de vie des supports catalytiques (UMONS GPCB, Certech)	~
T13 : Détermination d'un outil de dimensionnement (UMONS GPCB)	✓
T14 : Essais de laboratoire en « conditions réelles » (UMONS GPCB)	Interprétation des derniers résultats

Résumé – Conclusions

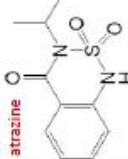
Sélection sur base de la bibliographie de 20 xenobiotiques de forte occurrence dans les eaux de Wallonie

Choix de 3 molécules cibles sur base des aspects toxicologiques

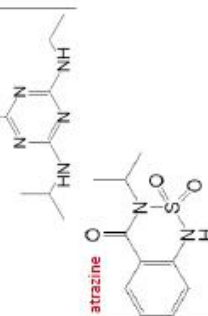
Parmi les 20 composés testés (à des concentrations variant de 10 mM à 0,75 µM) : effets sur la maturation oocytaires



isoproturon



atrazine



bentazone

Caractéristiques (Xenobiotiques)	CAS	Contaminé
isoproturon	54123-54-6	Pesticides
BUTILL	7052-39-6	
MEPA	7052-39-6	
MCPA	54-74-4	
Diaquat	230-54-3	
2,4-D	84-75-3	
glyphosate	1071-83-6	
15-16H-DICHAUX	52218-67-1/102932-15-1/10	
3,3'-DYP-DICHAUX	126-33-8	
Dacthal	604-78-3	
Carboxin	108-08-4	Médicaments
Imazapyr	15682-27-1	
Strobinol	23927-13-4	
Acetaminophène	103-09-2	
Hydroquinone	101-85-3	Métaux
Hydroquinone	101-85-3	
Hydroquinone	52048-83-4	
4-APTD	3115-40-9	Métaux
Bromobenzène	108-90-6	

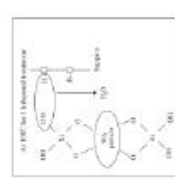
Produit de contamination

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – janvier 2017 – Senette | 61


Résumé – Conclusions

Développement de formulations photocatalytiques déposées par spray


Ajout d'une fonction adsorbante (charbon actif / zéolite)



TiO₂ P25 (P80) (Evonik)



Ludox (silice TEOS) (Evonik)



H₂O

+ Zéolite + Charbon actif

Caractérisation des dépôts : MEB, Profilométrie, EDS, microscope 3D, transmittance, réflectance, BET

Caractérisations multiples de l'efficacité photocatalytique (phase gazeuse/sur base d'un colorant/phase aqueuse (2-CP, pesticides cibles indépendamment/ en mélange))

Caractérisation des propriétés mécaniques (test quadrillage, arrachement, à l'abrasion, à l'écoulement, ...) → sur supports de type verre, quartz, métal

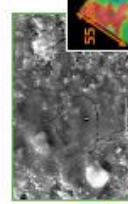
Caractérisation du caractère adsorbant (solution aqueuse de pesticides)

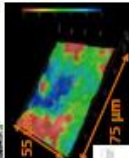
Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – juin 2017 – Monz | 62

Résumé – Conclusions

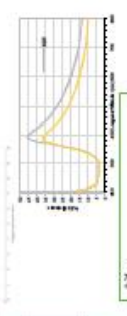
Caractérisation des dépôts

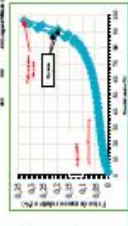
Caractéristiques	Techniques d'analyse
Aspect/structure	MEB (microscopie électronique à balayage)
Epaisseur	Microscopie optique 3D
Surface spécifique	Micronageomètre à contact
Transmittance et réflectance aux UV (254 nm)	Analyse BET (Brunauer-Emmett-Teller)
Capacité d'adsorption	Analyse de la transmittance et de la réflectance par spectrophotométrie
Performances photocatalytiques	Essais d'adsorption d'une molécule de référence Essais de photodégradation catalytique d'une molécule de référence





75 µm





Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – juin 2017 – Monz | 63

Résumé – Conclusions


Quelques dispositifs/protocoles développés pour ces caractérisations



Photocatalyse phase aqueuse



Photocatalyse phase gazeuse



Adsorption


Décoloration



Réf




Zéolite



+ CA

Photocatalyse phase aqueuse





UNIVALE Light
Glas photométrique
Photocatalyseur
ONDA OLIVER

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – juin 2017 – Monz | 64

Résumé – Conclusions

➤ Caractérisation des formulations photocatalytiques développées dans WATERPOP :

Formulations (Aéroxide P25)

- « REF »
- « CA1 » (charbon actif 1)
- « CA2 » (charbon actif 2)

Molécules cibles:

- 4-chlorophénol (1)
- Atrazine (2)
- Isoproturon (3)
- Bentazone (4)

Essais

		Adsorption (Temps d'équilibre)			
		1	2	3	4
Photolyse et Photocatalyse UVC	« REF »	X	X	X	X
	« CA1 »	X	X	X	X
	« CA2 »	X	X	X	X

Université de Mons | WATERPOP – Séminaire semestrielle – Juin 2017 – Mons | 65

Résumé – Conclusions

Développement de supports photocatalytiques en vue de la mise en place dans un photoréacteur

Plaques de verre, supports en quartz (laine de quartz, disque SilPower), supports métalliques

Université de Mons | WATERPOP – Séminaire semestrielle – Juin 2017 – Mons | 66

Résumé – Conclusions

Quelques dispositifs développés pour ces caractérisations

Tenue mécanique Test du quadrillage

Test d'arrachement

3 plaques de verre de 4 x 15 cm² installées dans le système Cintropur® et testées pendant 4 heures sous un débit de 1,2 m³/h

1 plaque d'aluminium de 17,5 x 14 cm² testée pendant 8 heures à 1,2m³/h

Université de Mons | WATERPOP – Séminaire semestrielle – Juin 2017 – Mons | 67

Résumé – Conclusions

Développement de formulations photocatalytiques déposées par spray

- TiO₂ P25 (Evonik)
- Ludox (silice colloïdale)
- TEOS
- H₂O

Ajout d'une fonction adhésive (charbon actif)

Abandon : chétive trop faible

Chétive

Charbon actif

Caractérisation des dépôts : MEB, Profilométrie, EDS, microscopie 2D, transmittance, réflectance, BET

Caractérisations multiples de l'efficacité photosynthétique (phase gazeuse/sur base d'un colorant/phase aqueuse (2-CP, pesticides cibles indépendamment/ en mélange))

Caractérisation des propriétés mécaniques (test quadrillage, arrachement, à l'abrasion, à l'écoulement, ...) → dépendant du substrat (verre, quartz, métal)

Caractérisation du caractère adsorbant (solution aqueuse de pesticides)

Université de Mons | WATERPOP – Séminaire semestrielle – Juin 2017 – Mons | 68

Résumé - Conclusions

Développement d'outils de monitoring

- HPLC-PDA (Quantification des molécules organiques):**
- Optimisation du protocole d'analyse et validation de méthodes analytiques pour toutes les molécules étudiées
 - Utilisée pour le suivi hors ligne des essais d'adsorption et de photodégradation des pesticides



- TOCmètre (Quantification carbone organique et inorganique):**
- Suivi de la minéralisation en ligne / hors ligne (disparition du carbone organique)



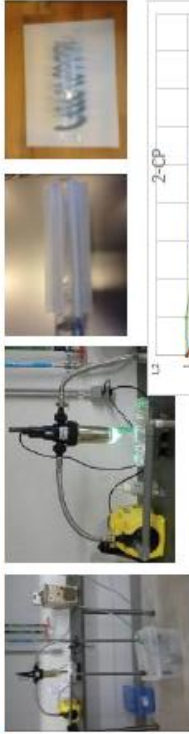
Chromatographie ionique :

- Méthodes analytiques validées pour les anions produits lors des photodégradations tels que Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, ...

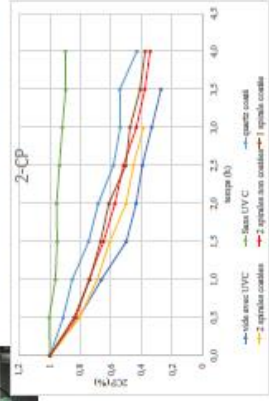
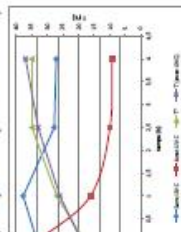


Résumé - Conclusions

Développement de « pilotes » de laboratoire



Débit : 1,2 m³/h - Temps de contact 1,5 s.



Résumé - Conclusions

Développement de « pilotes » 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

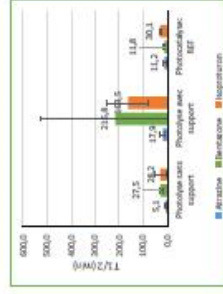
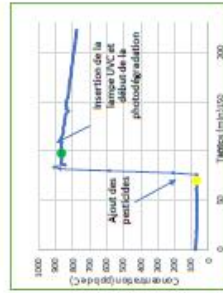


Pompes péristaltiques faible et haut débit



Résumé - Conclusions

Développement de « pilotes » de laboratoire



Exemples de résultats obtenus

Résumé - Conclusions

Essais en matrices réelles (eau de ville et eau minérale)

Pas de pertes d'activité photocatalytique; au contraire pour l'isoprotonur

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – juin 2017 – Mons | 73

Résumé - Conclusions

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)

Identification	Nom chimique
ATZ	2-Chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-s-triazine
DET	2-Chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-2-thiazine
DET	2-Chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-2-thiazine
DET	2-Chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-2-thiazine
DET	2-Chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-2-thiazine
DET	2-Chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-2-thiazine

Jain, S., Yangar, R., & Jayaram, R. V. 2009. Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon. Chemical Engineering Journal, 148, p.340-347

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – juin 2017 – Mons | 74

Résumé - Conclusions

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

Composés de base zébréoniques	Concentration in vitro (après maturation/Cellules germinatives)	Concentration in vivo (après traitement/Cellules germinatives)	Concentration in vitro (après traitement/Cellules germinatives)	Concentration in vivo (après traitement/Cellules germinatives)
Atrazine	Retard de maturation, plus de véhicule germinative après 120' de mise en culture pour une concentration en Atrazine de 50 µM	Aucune liaison avec le récepteur oestrogène	Aucune des 3 concentrations testées du composé par (66,5 (332,5 et 665 µg) n'a exercé d'influence sur la maturation ovocytaire et ce aux 3 temps de dégradation ovocytaire suite à l'exposition à un échantillon de benzazone traité par photocatalyse et photocatalyse	Aucune liaison avec le récepteur oestrogène
Bentazone	Retard de maturation, plus de véhicule germinative après 120' de mise en culture pour une concentration en Bentazone de 10 nM	Aucune liaison avec le récepteur oestrogène	Signes de défaut de maturation, indique l'effet inhibiteur de ce composé sur le paramètre étudié. Aucune cytotoxicité ovocytaire pour les composés testés, mais ce en mélange	Aucune liaison avec le récepteur oestrogène
Isoprotonur	Retard de maturation, plus de véhicule germinative après 120' de mise en culture pour une concentration en Isoprotonur de 1 µM	Aucune liaison avec le récepteur oestrogène		Aucune liaison avec le récepteur oestrogène

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – juin 2017 – Mons | 75

Résumé - Conclusions

Développement de l'outil de dimensionnement

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – janvier 2017 - Seneffe | 76

Résumé - Conclusions

Valorisations (à venir)

- Présentation orale lors du Congrès SFGP 2017 (Nancy, du 11/7 au 13/7)
- Présentation orale lors du Congrès WCEE 2017 (Barcelone, du 1/10 au 5/10)

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – juin 2017 – Mons | 77

Merci

Questions ?

Université de Mons | WaterPOP – Réunion semestrielle – janvier 2017 – Seraing | 78

