

Procédés innovants de traitement de l'eau pour une utilisation soutenable des ressources en eau

Corina Bradu
Research Centre PROTMed.
University of Bucharest
Bucharest, Romania
corina.bradu@g.unibuc.ro

Grégorio Crini
Laboratoire Chrono-Environnement
Université Bourgogne Franche-Comté
Besançon, France
gregorio.crimi@univ-fcomte.fr

Monica Măgureanu
Plasma Physics and Nuclear Fusion
National Institute for Lasers, Plasma and
Radiation Physics
Magurele, Romania
monica.magureanu@inflpr.ro

Dunpin Hong
GREMI, CNRS
Université d'Orléans
Orléans, France
dunpin.hong@univ-orleans.fr

Nadia Morin-Crini
Laboratoire Chrono-Environnement
Université Bourgogne Franche-Comté
Besançon, France
crini.nadia@univ-fcomte.fr

Florin Bilea
Plasma Physics and Nuclear Fusion
National Institute for Lasers, Plasma and
Radiation Physics
Magurele, Romania
florin.bilea@inflpr.ro

Elena-Alina Olaru
Research Centre PROTMed.
University of Bucharest
Bucharest, Romania
alina.olaru@g.unibuc.ro

Sorin Avramescu
Research Centre PROTMed.
University of Bucharest
Bucharest, Romania
sorin.avramescu@g.unibuc.ro

Pascal Brault
GREMI, CNRS
Université d'Orléans
Orléans, France
pascal.brault@univ-orleans.fr

Résumé — Afin de protéger les systèmes aquatiques, de plus en plus affectés par les activités humaines, une priorité majeure est devenue le développement de méthodes de traitement de l'eau efficaces, capables d'éliminer des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles. C'est le domaine dans lequel sont comprises les préoccupations d'une série d'équipes de recherche d'institutions françaises et roumaines (*Université de Franche-Comté ; Université de Bucarest ; Institut National de Physique des Lasers, Plasmas et Radiations Măgurele et Université d'Orléans*). Les résultats obtenus dans le développement et l'application des procédés de traitement de l'eau basés sur l'oxydation avancée, la bio-sorption et la réduction catalytique sélective, pour répondre aux problèmes réelles de pollution, sont à la hauteur de la longue collaboration de ces équipes.

Mots clés — traitement de l'eau, eaux usées industrielles, procédés d'oxydation avancée, bio-sorption, réduction catalytique sélective

I. INTRODUCTION

Un impact significatif des activités humaines sur les systèmes aquatiques est généré par l'utilisation intensive de substances chimiques dangereuses qui se retrouvent dans ces écosystèmes en raison d'un traitement insuffisant des eaux usées. C'est pourquoi l'innovation en vue du développement de méthodes de traitement efficaces, capables d'éliminer ces polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles, est devenue une priorité. De plus, un traitement avancé des eaux usées industrielles pourrait permettre de recycler l'eau et contribuer à une utilisation plus durable de cette ressource.

Le développement et l'application de certaines méthodes non conventionnelles de traitement de l'eau et des eaux usées ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration fructueuse entre quatre institutions françaises et roumaines : Chrono-environnement usc INRA - Université de Franche-Comté -, Besançon ; Centre de Recherche PROTMed - Université de Bucarest ; Institut National de Physique des Lasers, Plasmas et Radiations (INFLPR) Măgurele ; et GREMI, CNRS - Université d'Orléans. Les stages de doctorat et les séjours du professeur invité, financés par des projets nationaux et bilatéraux franco-roumains (projets *Brăcuși*), ont apporté une contribution importante au maintien de cette collaboration.

Les méthodes développées sont basées sur des procédés : (i) d'oxydation avancée (AOP) tels que l'oxydation catalytique, l'ozonation photo activée et le plasma non thermique ; (ii) de bio-sorption ; (iii) de réduction catalytique sélective ; et (iv) couplés, comme l'AOP – procédés d'adsorption ou la réduction catalytique sélective – AOP [1-4]. L'objectif principal était le développement de processus efficaces pour l'élimination des polluants prioritaires et émergents d'eaux présentant une contamination complexe. Les études ont débuté avec des essais sur des solutions synthétiques mono- et poly-composantes, pour finir sur des eaux naturelles ou eaux usées industrielles réelles.

Les résultats obtenus donnent un aperçu de la génération d'espèces oxydantes dans les AOP étudiées et de leur interaction avec les polluants organiques. A partir de l'identification des sous-produits, des voies de réaction pour la dégradation des polluants étudiés ont été proposées. Une évaluation de l'efficacité du procédé peut être réalisée en corroborant ces informations avec celles obtenues à partir du bilan carbone (degré de minéralisation des polluants) et des tests de toxicité.

Dans ce qui suit, l'application des deux procédés combinés de traitement de l'eau est brièvement présentée..

II. PROCÉDES COMBINÉS DE TRAITEMENT DE L'EAU

A. Procédés d'adsorption couplés à des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées industrielles avec une contamination complexes

Lorsqu'il s'agit d'eaux usées industrielles présentant une contamination organique-inorganique complexe, des processus couplés sont nécessaires afin d'éliminer efficacement un large spectre de polluants. Les effluents de l'industrie du traitement de surface contiennent une variété de composés, tels que : (i) des composés organiques volatils (COV) : 1,2-dichlorobenzène, le chloroforme et le toluène ; (ii) chlorophénols (CP) : mono-, di- et trichlorophénols ; (iii) alkylphénols et polyéthoxylates d'alkylphénol : nonylphénol (NP), éthoxylate d'octylphénol et diéthoxylate d'octylphénol ; (iv) hydrocarbures polyaromatiques (HAP) : anthracène,

naphtalène et phénanthrène ; (v) cyanure (CN^-) et (vi) métaux lourds : Cr, Cu, Ni, Sn, Ag. Par conséquent, pour leur traitement, un procédé combiné AOP – bio-sorption a été appliqué. Des polysaccharides réticulés non conventionnels (préparés et caractérisés à l'Université de Franche-Comté) ont été utilisés comme bio-sorbants. La synthèse et la caractérisation sont décrites en détail dans [2,6,7].

Les concentrations en polluants cibles, la demande chimique en oxygène (DCO), le carbone organique total (COT) des effluents avant et après traitement simple (adsorption ou oxydation) et combiné : oxydation par O_3/UV + adsorption sur β -cyclodextrine réticulé (β -CD) sont reportées dans le tableau 1. Les résultats indiquent clairement l'efficacité des traitements couplés sur la diminution de la charge organique (fortes réductions de DCO et COT) et sur les réductions des polluants cibles. En général, l'oxydation seule était plus efficace que l'adsorption seule (à l'exception du toluène et du phénanthrène) [6]. Il a également été observé que l'association d'une oxydation avancée avec une adsorption sur β -CD donnait systématiquement de meilleurs résultats que l'association d'une oxydation avancée avec une adsorption sur amidon (données non présentées). Ceci suggère un rôle clé des cavités du β -CD dans les phénomènes de sorption. De plus, le prétraitement d'oxydation a amélioré les performances des matériaux adsorbants en termes d'élimination des polluants. Les molécules adsorbées peuvent être, dans ce cas, des substances nouvellement formées au cours de l'étape d'oxydation (par exemple 2-CP, 2,3-diCP et 3,4-diCP). De plus, le procédé combiné montre une capacité supérieure, par rapport à la bio-sorption simple, dans l'élimination des métaux lourds présents dans les eaux usées à des niveaux de : 0,15-0,22 mg L^{-1} pour Cr ; 0,86 – 1,15 mg L^{-1} pour Ni ; 0,27 - 1,52 mg L^{-1} pour

Cu ; 0,13 – 0,24 mg L^{-1} pour Sn et 0,14 – 0,19 mg L^{-1} pour Ag. Le traitement combiné a conduit à un abattement supérieur d'environ 10 à 20 %, selon le métal [6].

Ce comportement pourrait s'expliquer par la capacité du prétraitement AOP à dégrader les composés organiques, ce qui entraîne : (i) la génération des molécules organiques mono- ou poly-hydroxylées plus petites qui ont une interaction plus élevée avec le polymère β -CD (inclusion et liaisons hydrogène); (ii) la dégradation des ligands organiques des complexes métalliques, libérant les métaux qui seront capables de complexer davantage avec le polymère β -CD (figure 1); et (iii) une minéralisation partielle de la matière organique qui ne nécessite plus une élimination par sorption [8].

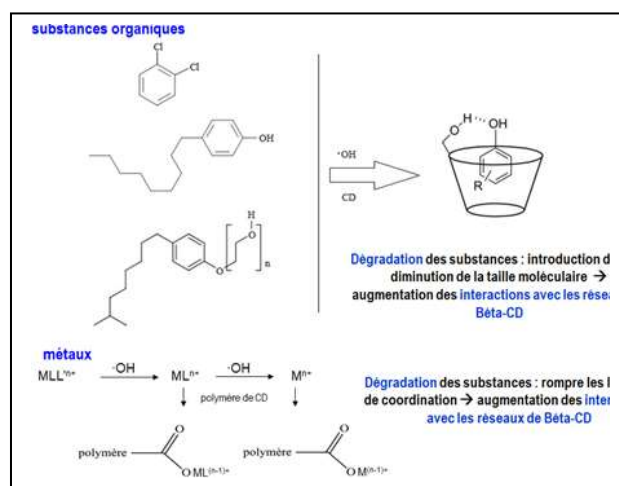


FIGURE 1. Représentation schématique de la contribution de l'AOP dans le processus combiné d'oxydation – adsorption

TABLEAU 1. COMPARAISON DES NIVEAUX DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGÈNE, LE CARBONE ORGANIQUE TOTAL, ET DES POLLUANTS ORGANIQUES CIBLES PRÉSENTS DANS LES EFFLUENTS INDUSTRIELS AVANT ET APRÈS TRAITEMENT (valeurs DCO et COT en mg L^{-1} et polluants organiques en $\mu\text{g L}^{-1}$)

Polluant/Paramètre	Effluent industriel sans traitement	Effluent industriel traité par sorption	Effluent industriel traité par oxydation	Effluent industriel traité par oxydation et sorption
DOC	165-270 (± 41)	50-83 (± 15)	41-83 (± 16)	13-21 (± 3)
COT	30-85 (± 22)	11-37 (± 10)	13-28 (± 10)	4-17 (± 5)
Phénanthrène	2,4 -17,8 ($\pm 6,8$)	0,8 -6,9 ($\pm 2,6$)	1,1 -9,4 ($\pm 3,7$)	0,1 -1,3 ($\pm 0,5$)
Chloroforme	25,0-180,0 ($\pm 68,8$)	2,4-15,3 ($\pm 5,6$)	<0,01-15,3 ($\pm 2,3$)	<0,01
Toluène	3,9-20,2 ($\pm 7,1$)	1,1-5,2 ($\pm 1,8$)	2,6-8,5 ($\pm 2,2$)	0,2-1,6 ($\pm 0,6$)
1,2-DCB	7,2-139,7 ($\pm 57,5$)	2,3-39,8 ($\pm 16,3$)	<0,01-2,3 ($\pm 1,18$)	<0,01
4-CP	<0,01 – 1,1 ($\pm 0,49$)	<0,01	<0,01	<0,01
2,4,6-triCP	<0,01 – 1,9 ($\pm 0,82$)	<0,01	<0,01	<0,01
NP	8.1-30.7 ($\pm 9,3$)	3.1-12.6 ($\pm 3,9$)	2.4-8.8 ($\pm 2,7$)	0.4-1.2 ($\pm 0,33$)
2-CP	<0,01	<0,01	0,2-5,3 ($\pm 2,5$)	<0,01-0,3 ($\pm 0,13$)
2,3-diCP	<0,01	<0,01	<0,01-1,2 ($\pm 0,46$)	<0,01
3,4-diCP	<0,01	<0,01	<0,01-1,4 ($\pm 0,52$)	<0,01

B. Procédé intégré d'élimination des nitrates et des résidus de pesticides des eaux contaminées par les pratiques agricoles

L'objectif principal était le développement d'un modèle expérimental pour une technologie intégrée de traitement de l'eau contenant des nitrates et des résidus de pesticides chlorés résultant des pratiques agricoles.

Le procédé de traitement de l'eau a été conçu pour produire une eau propre à la consommation humaine (eau potable) et comporte deux étapes principales : (i) la première étape concerne la réduction catalytique sélective des ions nitrate et

l'hydrodéchloration des polluants organiques chlorés ; (ii) dans la deuxième étape, un processus d'oxydation avancée est appliqué afin d'éliminer les sous-produits résultant de la première étape. Le premier objectif était d'obtenir un catalyseur très sélectif pour la réduction des nitrates en azote, également actif dans l'hydrodéchloration des polluants organochlorés. Le deuxième défi consistait à abaisser la concentration de NO_2^- et/ou de NH_4^+ , générés comme sous-produits lors de l'étape de réduction, en dessous de la concentration maximale admissible (CMA) pour l'eau potable. Pour les eaux brutes contenant une grande quantité de NO_3^- , même avec une sélectivité élevée en N_2 , les concentrations de NO_2^- ou de NH_4^+ pourraient dépasser

la CMA, étant donné que la limite est très basse pour les nitrites et l'ammoniac (0,5 ppm) par rapport aux nitrates (50 ppm). Pour cette raison, un procédé d'ozonation catalytique a été introduit. Dans cette deuxième étape, les micropolluants organiques pourraient également être oxydés jusqu'à la minéralisation [9].

L'efficacité du procédé combiné, réduction catalytique sélective – oxydation avancée, pour l'élimination des polluants cibles a d'abord été évaluée à l'échelle laboratoire. Des tests ultérieurs à l'échelle micro-pilote ont été effectués dans un système à flux continu. Les catalyseurs (préparés et caractérisés à l'Université de Bucarest) ont été disposés dans deux réacteurs successifs avec lit fixe: Pd-Cu/S-DVB (Pd-Cu supporté sur une résine échangeuse d'ions poly-(styrène di-vinyl benzène) avec des fonctions ammonium quaternaire) et CuO/Al₂O₃. Les temps de contact ont été ajustés en faisant varier le débit d'eau, ainsi que les débits d'agent réducteur (H₂) et d'oxydant (air ozoné). Les tests ont été effectués d'abord sur des solutions synthétiques contenant 100 mg L⁻¹ NO₃⁻ et 1,00 mg L⁻¹ acide 2,4- dichloro phénoxyacétique (2,4-D). Après avoir défini les paramètres optimaux (débits d'eau et de gaz et dose d'ozone), des tests sur de eaux souterraines réelles ont également été effectués.

L'élimination des nitrates est le résultat de deux processus parallèles en cours : la réduction et la rétention par échange d'ions (figure 2). Il faut également considérer que le 2,4-D et ses produits de réduction potentiellement formés sont retenus, au départ, par sorption sur la matrice polymérique du support [10]. C'est ainsi qu'un état stationnaire doit être atteint avant l'évaluation des performances du procédé.

La validation du modèle expérimental a été achevée par des tests sur les eaux souterraines réelles, prélevées à Dascău, dans le département d'Ilfov, Roumanie. Un volume total de 200 L d'eau a été traité et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2. On peut observer que l'eau traitée répond aux normes de qualité de l'eau potable, prouvant l'efficacité du procédé intégré dans le traitement des eaux souterraines polluées.

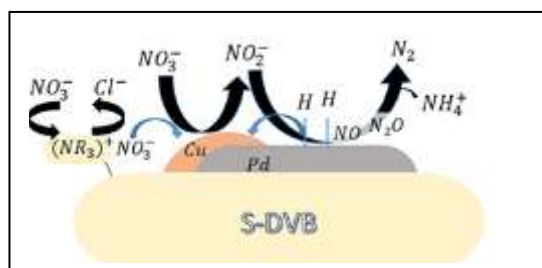


FIGURE 2. Représentation schématique de l'élimination des nitrates sur des catalyseurs Pd-Cu/résine anionique

TABLEAU 2. PARAMETRES DE L'EAU PENDANT LE PROCESSUS DE TRAITEMENT (Volume d'eau traitée = 200 L ; Première étape : débit d'eau = 35 mL·min⁻¹, débit d'H₂ = 0,5 mL·min⁻¹ ; Deuxième étape = 20 mL·min⁻¹, débit d'air ozoné = 0,1 L·min⁻¹, dose d'O₃ = 0,3 mg·min⁻¹)

	eau brute	après étape de réduction	après étape d'oxydation
NO ₃ ⁻ , mg·L ⁻¹	129,2	10,3 - 14,1	13,2 – 16,9
NO ₂ ⁻ , mg·L ⁻¹	0,35	0,31 - 0,79	< 0,1
NH ₄ ⁺ , mg·L ⁻¹	0,11	1,82 - 2,15	0,23 – 0,41
2,4-D, µg·L ⁻¹	53,2	< 0,1	< 0,1
PA, µg·L ⁻¹	-	30,2 - 36,3	< 0,1
COT, mg/L	1,9	1,3 – 2,1	< 1
pH	4,49*	7,32 – 8,13	6,59 – 7,12

*- pH correction avec HCl, PA – acide phénoxyacétique

III. CONCLUSIONS

L'applicabilité des méthodes de traitement combinées est en outre étayée par les résultats obtenus à partir des tests effectués sur des échantillons d'eau réels, à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote. Il est à noter que le procédé intégré de traitement de l'eau pour l'élimination des ions nitrate et des résidus de pesticides de l'eau a été breveté et a fait l'objet d'un projet de transfert de technologie.

On peut ainsi conclure que le développement et l'application de procédés de traitement de l'eau performants peuvent contribuer à la réduction des pressions anthropiques exercées sur les écosystèmes aquatiques et à une utilisation soutenable des ressources en eau.

REMERCIEMENT

Ce travail a été soutenu par des subventions (i) de l'Autorité Nationale Roumaine pour la Recherche scientifique, CNCS—UEFISCDI: projets PNII-PT-PCCA100/2012, BM-PHC 18/2019 et PCE143/2021; (ii) de Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse : Metaldex Program ; (iii) du Conseil Régional de Franche-Comté : NIRHOFEX Program - support pour les déplacement des doctorants (iv) du Ministère de la Recherche, de l'Innovation et de la Numérisation, Roumanie : projet PNRR-15 760010/2022.

REFERENCES

- [1] Bradu C, Frunza L, Mihalache N, Avramescu SM, Neață M, Udrea I Removal of Reactive Black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using CuO/Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃, Appl. Catal. B: Environ. 96 (2010) 548–556
- [2] Magureanu M., Piroi D., Mandache N.B., David V., Medvedovici A., Bradu C., Parvulescu V.I., Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment, Water Res. 45 (2011) 3407-3416.
- [3] Crini G., Bradu C., Fournentin M., Ribeiro A.R.L., Morin-Crini N. Sorption of 4-n-nonylphenol, 4-n-octylphenol, and 4-tert-octylphenol on cyclodextrin polymers, Environ. Sci. Pollut. Res. 29 (2021) 171-181.
- [4] Bradu C., Olaru E.A., Magureanu M., Crini G., Procédes d'oxydation avancée pour le traitement des eaux, in Eaux industrielles contaminées - Réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants, Morin-Crini N., Crini G., Eds. Presses universitaires de Franche-Comte, (2017) p. 417–445.
- [5] Brault P., Bilea F., Magureanu M., Bradu C., Aubry O., Rabat H., Hong D. Plasma degradation of water organic pollutants: Ab initio molecular dynamics simulations and experiments Plasma Processes and Polymers, (2023) doi:10.1002/ppap.202300116
- [6] Charles J., Crini G., Morin-Crini N., Badot P.-M., Trunfio G., Sancey B., De Carvalho M., Bradu C., Avramescu S., Winterton P., Gavaille S., Torri G., Advanced oxidation (UV-ozone) and cyclodextrin sorption: Effects of individual and combined action on the chemical abatement of organic pollutants in industrial effluents, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45 (2014) 603 - 608
- [7] Charles J., Bradu C., Morin-Crini N., Sancey B., Winterton P., Torri G., Badot P.-M., Crini G. Pollutant removal from industrial discharge water using individual and combined effects of adsorption and ion-exchange processes: Chemical abatement, J. Saudi Chem. Soc. 20 (2016) 185-194.
- [8] Bradu C., Morin-Crini N., Crini G., Couplage oxydation avancée/ biosorption sur des cyclodextrines pour traiter des pollutions industrielles de la filière traitement de surface, 19èmes Journées Francophones des Cyclodextrines, 11-12 octobre 2018, Besançon, France.
- [9] Bradu C., Căpăț C., Olaru E.A., Papa F., Balint I., State R., Frunza L., Zgura I. Catalizator și procedeu pentru tratarea apelor impurificate cu azotați și compuși organici clorurați, Patent RO nr. 132035 B1, Int.Cl. B01J23/44, C02F 9/04 (2019).
- [10] Bradu C., Căpăț C., Papa F., Frunza L., Olaru E.A., Crini G., Morin-Crini N., Euvrard E., Balint I., Zgura I., Munteanu C., Pd-Cu catalysts supported on anion exchange resin for the simultaneous catalytic reduction of nitrate ions and reductive dehalogenation of organochlorinated pollutants from water, Appl. Catal. A: Gen. 570 (2019) 120–129.