

Aix-Marseille Université - CNRS UMR 7376

Laboratoire Chimie Environnement

Adresse postale : 3 Place Victor Hugo

13331 Marseille cedex 03

Case courrier 29

<https://lce.univ-amu.fr>



## Demande de bourse de thèse Ecole Doctorale Sciences de l'Environnement (ED251)

### Sujet de doctorat proposé :

Développement d'un analyseur en ligne pour les sous-produits de désinfection halogénés dans les eaux

### Descriptif :

La chloration des eaux, processus de désinfection de l'eau potable le plus couramment utilisé, produit majoritairement deux classes de sous-produits de désinfection halogénés par réaction du chlore avec des substances organiques naturelles : les trihalométhanes (THMs) et les acides haloacétiques (HAAs). Les THMs comprennent le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), le bromodichlorométhane ( $\text{CHBrCl}_2$ ), le dibromochlorométhane ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) et le bromoforme ( $\text{CHBr}_3$ ). Ces quatre composés sont regroupés collectivement dans le terme THM4 (ou trihalométhanes totaux). Les HAAs totaux (HAA9) comprennent eux neuf composés : acide mono-, di- et tri-chloroacétique, acide mono-, di- et tri-bromoacétique, acide bromochloroacétique, acide bromodichloroacétique et acide dibromochloroacétique. L'exposition aux THMs et HAAs est fortement préoccupante à cause des risques de cancer potentiels et d'autres effets chroniques sur la santé. Ces risques sanitaires ont conduit les législateurs européens à réguler les THMs dans les eaux destinées à la consommation humaines dès 1998, avec une concentration maximale admissible de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour les THMs totaux. Concernant les HAAs, seule l'Agence de Protection Environnementale des Etats-Unis (USEPA) a jusqu'à maintenant défini un niveau de contamination maximale ( $60 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Cependant, une révision de la Directive européenne Eau Potable actuellement en période de consultation prévoit de réglementer également les HAAs totaux au niveau européen avec une concentration maximale admissible de  $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ , tout en augmentant les fréquences d'analyse minimales des différents paramètres chimiques (dont les THMs et HAAs). De plus, la Commission Européenne n'a pour le moment pas établi de législation spécifique pour ces composés dans les eaux de piscine, mais certains pays ont déjà fixé des valeurs limites pour les THM4 ( $20 \mu\text{g.L}^{-1}$  en Allemagne ou  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$  au Danemark), laissant présager une évolution future de la législation également pour ce type d'eaux. Le rejet d'eaux chlorées en eau douce ou eau de mer représente par ailleurs une source importante de THMs et HAAs en milieu naturel, nécessitant également un contrôle significatif des concentrations de ces sous-produits halogénés dans ces milieux.

Ces nouvelles réglementations sur les programmes de mesure des paramètres chimiques vont contraindre les opérateurs de station de production d'eau potable à optimiser leurs procédés afin de minimiser notamment les concentrations en THM4 et HAA9. Des systèmes d'analyse chimique sont requis, afin de fournir des données sur les concentrations en THM4 et HAA9 en temps réel. Le développement de tels analyseurs pour la mesure en ligne permettra d'améliorer la compréhension des concentrations en ces sous-produits de désinfection halogénés dans les stations de traitement ainsi que dans les systèmes de distribution d'eau potable, et les opérateurs pourront ainsi mieux ajuster leurs processus de traitement à la station ou dans le réseau de distribution.

L'analyse des THMs et HAAs en laboratoire a été décrite avec de nombreuses procédures, standardisées ou non. Les THMs sont analysés la plupart du temps par chromatographie en phase gazeuse (GC) avec différentes méthodes de prétraitement de l'échantillon: extraction liquide-liquide, extraction sur phase solide, micro-extraction sur phase solide, techniques headspace, séparation par membranes. L'analyse des HAAs est plus

complexe à cause de leur polarité et de leur faible volatilité. Elle a été décrite par GC, chromatographie liquide, ionique ou électrophorèse capillaire. Ces méthodes chromatographiques de laboratoire permettent toutes d'atteindre le degré de sélectivité et de sensibilité requis, mais elles sont très difficilement applicables pour des applications en ligne et en temps réel à coût modéré (<15 k€). Un groupe de recherche aux Etats-Unis a développé un analyseur en ligne basé sur une réaction de dérivation fluorimétrique pour l'analyse des THMs et HAAs totaux, la séparation des espèces étant réalisée par échantillonnage par membrane capillaire. Le principal inconvénient de ce dispositif réside dans l'utilisation de deux bains thermostatés permettant de chauffer le milieu réactionnel à 95°C puis de le refroidir dans un bain de glace, ceci étant très difficilement applicable pour un analyseur en ligne automatisé fonctionnant en continu.

L'objectif du projet et du travail de thèse sera de développer un analyseur en ligne à bas coût et déployable sur le terrain pour les THM4 et HAA9. La spéciation entre les THMs, HAAs et autres espèces polychlorés pouvant réagir par le protocole (trichloroéthylène, tétrachloroéthylène...) sera réalisée grâce à deux étapes du processus analytique : une réaction de détection sélective et une ou plusieurs étapes de prétraitement de l'échantillon par extraction sur phase solide ou dispositif de séparation par membrane.

L'étape de détection sera basée sur une réaction de type Fujiwara, les composés polyhalogénés réagissant sur un dérivé de la pyridine en milieu basique pour donner un produit fluorescent ou absorbant fortement dans le domaine spectral du visible. Cette réaction nécessite un chauffage poussé lorsqu'elle est effectuée en milieu essentiellement aqueux (cas des analyseurs en ligne proposés jusqu'à maintenant), mais il a été montré que la réaction peut également être mise en œuvre à température ambiante en milieu majoritairement organique (solvant : DMSO, temps réaction : 2-5 min). Cette méthodologie est très intéressante car elle permettrait d'éviter l'étape de chauffage/refroidissement utilisée jusqu'à maintenant, et elle utilise un solvant organique non-toxique, très peu volatil et dissolvant très bien à la fois les espèces polaires et peu polaires. Un grand nombre de paramètres expérimentaux seront étudiés et optimisés afin d'obtenir une sensibilité ( $LQ < 20 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et une sélectivité (réponse préférentielle pour les THMs ou HAAs, interférence des autres espèces polychlorés) optimales: tests de dérivés de la pyridine (grand nombre commerciaux et facilement disponibles), ratio phase organique/phase aqueuse, nature du solvant organique, nature et concentration de la base, lecture en absorbance ou fluorescence, cinétique de la réaction. L'utilisation de plans d'expérience et de microplaques 96 puits pour analyse haut-débit permettra de faciliter cette étape d'optimisation qui sera la base innovante du protocole analytique.

La sélectivité et la sensibilité du protocole seront également optimisées grâce à l'étape de prétraitement de l'échantillon. Les HAAs peuvent être facilement préconcentrés de façon sélective par extraction sur phase solide anionique, les THMs pouvant eux être également extraits par extraction sur phase solide polymérique ou par diffusion en phase gazeuse à travers une membrane. Les besoins analytiques de cette étape (facteur de préconcentration, sélectivité) seront définis à partir des résultats obtenus pour l'étape de détection.

Enfin, un analyseur en ligne sera développé en intégrant les éléments nécessaires pour les deux étapes du protocole d'analyse (prétraitement, mélange des analytes extraits avec les réactifs sélectionnés, lecture optique du produit final). Les protocoles développés devront être sélectifs pour les THMs ou HAAs, avec des limites de quantification inférieures ou égales à 30% de la valeur paramétrique définie par la législation européenne actuelle (THMs) ou à venir (HAAs). Ces protocoles seront appliqués au laboratoire pour l'analyse d'échantillons réels (eaux du robinet, eaux de piscine, eaux naturelles) et comparés à des méthodes de référence afin de permettre leur validation. L'objectif final du projet de thèse sera de développer un analyseur en ligne au niveau de maturité TRL4 (Technology Readiness Level), c'est-à-dire un prototype validé en laboratoire. Des tests en conditions réelles de ce prototype de laboratoire seront par ailleurs effectués dans un site naturel soumis à rejets chlorés (Golfe de Fos) et une usine de potabilisation des eaux (contacts pris avec la ville d'Aix).

**Envoyer CV à Fabien ROBERT-PEILLARD avant le 25 mai 2018**

[fabien.robert-peillard@univ-amu.fr](mailto:fabien.robert-peillard@univ-amu.fr)

Laboratoire: LCE, UMR7376

<http://lce.univ-amu.fr>